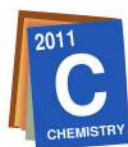


В. А. Резников, А. Я. Тихонов, Т. Д. Федотова

ХИМИЯ В НГУ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

${}^1_1\text{H}$ 1996							${}^4_2\text{He}$ 1997
${}^7_3\text{Li}$ 1998	${}^9_4\text{Be}$ 1999	${}^{11}_5\text{B}$ 2000	${}^{12}_6\text{C}$ 2001	${}^{14}_7\text{N}$ 2002	${}^{16}_8\text{O}$ 2003	${}^{19}_9\text{F}$ 2004	${}^{20}_{10}\text{Ne}$ 2005
${}^{23}_{11}\text{Na}$ 2006	${}^{24}_{12}\text{Mg}$ 2006	${}^{27}_{13}\text{Al}$ 2008	${}^{28}_{14}\text{Si}$ 2009	${}^{31}_{15}\text{P}$ 2010	${}^{32}_{16}\text{S}$ 2011		



International Year of
CHEMISTRY
2011

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук

В. А. Резников, А. Я. Тихонов, Т. Д. Федотова

ХИМИЯ В НГУ
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Новосибирск
2011

УДК 547 (075.4)
ББК Г2я73-1

Р 344 Резников В. А., Тихонов А. Я., Федотова Т. Д. Химия в НГУ. Органическая химия: Учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2011. 195 с.

Учебное пособие состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен химии как важнейшей науке, ее роли в современном обществе. Приведены исторические аспекты развития химии, ее перспективы и связь с другими отраслями науки. Определено значение химии как учебной дисциплины. Дана полная информация о факультете естественных наук и его кафедрах, на которых обучаются также студенты медицинского и геолого-геофизического факультетов НГУ. Второй раздел содержит теоретические основы органической химии, входящие в программу химического образования студентов. В третьем разделе представлено большое количество специально разработанных оригинальных материалов, необходимых для освоения этого курса: вопросов, заданий и расчетных задач с подробными ответами и решениями, а также материалы для самостоятельной работы.

Настоящее издание предназначено прежде всего для студентов младших курсов ФЕН, МФ и ГГФ НГУ, изучающих курс органической химии, а также будет полезно студентам другим вузов. Пособие может быть использовано также школьными учителями химии, абитуриентами, школьниками старших классов, а также всеми интересующимися химией.

Издание подготовлено в рамках реализации Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» на 2009 – 2018 годы.

© Новосибирский государственный университет, 2011
© Резников В. А., Тихонов А. Я., Федотова Т. Д., 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Раздел I. Химия в центре наук	
2011 год – Международный год химии	6
Химия и жизнь	8
ФЕН – значит первый	19
Раздел II. Избранные главы органической химии	26
Глава 1. Электронное строение органических молекул	
Гибридизация	27
Электронные эффекты заместителей. Индуктивный эффект	32
Мезомерный эффект. Сопряженные π -системы	35
Влияние электронных эффектов заместителей на направление химических реакций	44
Радикальные реакции углеводородов	45
Реакции электрофильного присоединения. Карбокатионы	47
Глава 2. Классы органических соединений и их взаимопревращения	
Углеводороды	53
Алканы	53
Циклоалканы	55
Алкены	57
Алкины	61
Ароматические соединения	64
Кислородосодержащие соединения	
Спирты	67
Альдегиды и кетоны	69
Карбоновые кислоты и их производные	74
Амины	76
Гетерофункциональные соединения	
Гидроксикислоты	77
Аминокислоты	79
Углеводы	83
Оптическая изомерия	84
Моносахариды	89
Ди- и полисахариды	95
Гетероциклические соединения	98
Глава 3. Некоторые особенности взаимодействия углеводородов с галогенами и галогеноводородами	103
Раздел III. Вопросы, задания и задачи по органической химии	
Структура и свойства органических соединений	113
Синтез органических соединений	155
Расчетные задачи	162
Материалы для самостоятельной работы	188

.....



*Авторский коллектив пособий «Химия в НГУ» (слева направо):
А. Я. Тихонов, С. В. Коренев, Т. Д. Федотова, В. А. Резников,
Н. Г. Наумов, А. П. Чупахин, В. А. Емельянов*

Настоящее издание призвано помочь студентам систематизировать свои знания по основным разделам «школьной» программы, глубже разобраться в сути базовых химических понятий и механизмов, необходимых для успешного освоения университетского курса

ПРЕДИСЛОВИЕ

Замысел издания. Отдавая заслуженную дань уважения той роли, которую играет химия в современном обществе, Организация Объединенных Наций объявила 2011 год Международным годом химии. В условиях пристального внимания сообщества к достижениям химической науки современный химик должен уметь быстро решать многовариантные задачи и проблемы, предлагая для этого оптимальные решения.

Вузовские стандарты нового поколения требуют перехода от традиционных форм оценки результатов образовательного процесса (приобретенных знаний, умений, навыков) к новым, революционным формам (компетенциям) и усиления креативной составляющей самого процесса образования.

Цикл учебных пособий «Химия в НГУ» призван помочь студентам систематизировать свои знания по основным разделам «школьной» химии, значительно глубже разобраться в сути базовых химических понятий и механизмах ключевых процессов. Оригинальные авторские задачи, задания и вопросы, составленные преподавателями НГУ, требуют от студентов творческой переработки усвоенного материала, что как нельзя лучше способствует переходу на качественно иной уровень его понимания и освоения. Наличие подробных решений к подавляющему большинству заданий позволит пользователю не только проверить собственное решение или узнать правильный ответ, но и понять, каким путем нужно к нему придти.

Для решения некоторых представленных заданий вполне достаточно устойчивых знаний профильного курса школьной химии и умения их творчески осмысливать. Поэтому работа с учебными пособиями «Химия в НГУ» может пробудить интерес к более глубокому познанию химической науки не только у студентов, но и у школьников, готовящихся к химическим олимпиадам или к поступлению в высшие учебные заведения химического профиля. Публикация пособий ставит своей целью не просто существенное улучшение методики преподавания базовых химических курсов в НГУ, но также развитие креативного мышления у студентов и абитуриентов, что должно существенно повысить конкурентоспособность наших выпускников на рынке труда в современных условиях.

Структура издания. Учебные пособия цикла могут быть использованы независимо при изучении курсов физической, неорганической и органической химии. В каждом пособии три раздела.

Раздел I посвящен химии как важнейшей науке, ее роли в развитии современного общества. Приведены исторические аспекты ее развития и перспективы и ее связь с другими отраслями науки. Определено значение химии как учебной дисциплины. Дана полная информация о факультете естественных наук (ФЕН) и его кафедрах, на которых обучаются также студенты медицинского (МФ) и геолого-геофизического (ГГФ) факультетов НГУ. Авторы статей – директор Института неорганической д-р хим. наук проф. В. П. Федин,

заведующий кафедрой неорганической химии; декан ФЕН д-р хим. наук проф. В. А. Резников, заведующий кафедрой органической химии.

В разделе II представлены главы, в которых дается освещение важнейших теоретических основ химии, соответствующее современному уровню этой науки. Этот материал иллюстрирован конкретными примерами, необходимыми для успешного освоения этого раздела.

В разделе III приведено большое количество контрольных вопросов, заданий и задач различного уровня сложности с развернутыми ответами и подробными решениями. Здесь же даны материалы для самостоятельной работы, позволяющие студентам проверить свой уровень освоения курса.

Символика издания. На обложке издания изображена эмблема ФЕН, которая символизирует единство химии и биологии – химическая формула феромона и привлекаемая им бабочка. Эмблема Российского химического общества имени Д. И. Менделеева – отражение его роли в развитии и популяризации химии как науки и дань уважения создателю Периодической системы элементов. Ее фрагмент содержит символы химических элементов, число которых соответствует количеству лет, в течение которых создавались представленные в этих пособиях материалы. Девиз издания «2011 год – Международный год химии».

Авторский коллектив сформировался как коллектив единомышленников за многие годы совместной научной работы в институтах СО РАН, преподавания на кафедрах ФЕН НГУ, а также работы по обеспечению качественного набора студентов на химическую, биологическую, геологическую и медицинскую специальности НГУ. Мы постоянно общаемся со школьниками и преподавателями школ Сибири, а также с СУНЦ НГУ, абитуриентами, организуем и проводим Олимпиады различного уровня как для школьников, так и для студентов. Поэтому не понаслышке знаем все проблемы изучения химии в школе и в полной мере сталкиваемся с ними при обучении студентов на химических кафедрах НГУ. Все мы в первую очередь являемся профессиональными исследователями, руководителями дипломных и диссертационных работ, так что прослеживаем судьбы наших выпускников от школьной скамьи до высокого звания членов Академии. Все это, а также наша глубокая заинтересованность в процветании и развитии ФЕН и НГУ в целом явились стимулом для создания этого цикла учебных пособий.

Благодарности. Все материалы, представленные в издании, носят авторский характер, но в его создании немаловажную роль сыграли другие наши коллеги-химики, которых мы благодарим за плодотворные дискуссии и ценные замечания. Надеемся, что наш скромный труд поможет всеми интересующимся химией и изучающим эту замечательную дисциплину и прежде всего студентам Новосибирского государственного университета, который является *alma mater* для всех авторов этого издания.

*От коллектива авторов
канд. хим. наук, доц. Татьяна Дмитриевна Федотова*

РАЗДЕЛ I. ХИМИЯ В ЦЕНТРЕ НАУК

2011 – МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД ХИМИИ

Прежде всего хочу приветствовать читателей от имени химиков – членов Новосибирского отделения Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. Уже одно то, что Вы заинтересовались этой книгой, несомненно, означает Ваше стремление больше узнать об этой непростой области жизни и деятельности каждого человека. Именно жизни и деятельности. В утверждении, что химия в широком смысле этого понятия присутствует в жизни каждого человека, нет никакого преувеличения. Самым простым примером может быть дыхание человека. С точки зрения химика это процесс переноса молекулярного кислорода в кровь, в которой этот кислород соединяется со сложным веществом, называемым гемоглобин, и в этой форме кислород может переноситься в клетки и участвовать в процессах окисления, протекающих в организме.

Химические процессы в природе не прекращаются никогда. Они многообразны и сложны, но поддаются изучению, и, познавая их, человечество постепенно увеличивает свои возможности в управлении этими процессами. Можно задать вопрос – нужно ли это? Ответ на этот вопрос подсказывает жизнь. В тех природных веществах, которые человечество приспособило для жизнедеятельности, можно не найти тех свойств и качеств, которые оказываются необходимы. Простой пример – пограничнику очень полезно видеть ночью. В природе нет таких оптических материалов, а химики в союзе с физиками создали их (они сделаны на основе сложной комбинации таких химических элементов, как кадмий, ртуть и теллур) и на их основе изготавливаются приборы ночного видения. Другим, очень важным примером может быть использование кремния. Вся современная микроэлектроника, а это телевизоры, мобильные телефоны, компьютеры и многое другое, использует кремний. В природе кремний встречается в самых разных формах, но только не в виде простого вещества. Благодаря химии его ещё в XIX веке научились получать, а впоследствии и очищать до необходимой чистоты, ибо, будучи «чистым» в бытовом смысле, он не имеет тех уникальных свойств, которыми он обладает в «особо чистом» состоянии.

Эти примеры – только очень небольшая часть того, что полезного делает химия, но для того чтобы появилась такая возможность, необходимо было появление химии как науки. Её зачатки возникли давно, в средние века она называлась алхимией, но совсем новый этап развития химии начался с появлением Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Во второй половине XIX века, когда создавалась Периодическая система, химикам было известно о существовании 55 элементов, а к началу 2010 года стало известно 118 химических элементов, из них лишь 94 встречаются в природе (некоторые лишь в следовых количествах), остальные 24 получены искусственно. Если попытаться определить, чем занимается химия как наука, можно ска-

зять: химия изучает формы существования химических элементов, условия и способы перевода этих элементов из одной формы в другую. Такой химический элемент, как кислород, существует в самых различных формах – в виде оксидов почти всех элементов, в виде простых веществ – O_2 и O_3 и еще в целом ряде не поддающихся перечислению форм.

Для изучения современной химии, а в НГУ она преподается химикам, биологам, медикам и геологам, совершенно необходимо знание основ химии – того, что, к сожалению, не всегда достигается в средней школе. Изданное пособие позволит читателям восполнить этот пробел. Примечательно, что пособие издается в 2011 году, который Организация Объединённых Наций объявила Международным годом химии. Инициатива проведения года химии была выдвинута Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК/ IUPAC) и ЮНЕСКО. Год 2011 проходит под девизом «Химия – наша жизнь, наше будущее». Международный год химии стремится улучшить понимание роли химии различными слоями общества и увеличить интерес к химическим наукам среди молодёжи. Год призван способствовать развитию химии и использованию творческого подхода к решению задач в данной области. Хочется надеяться, что данное пособие внесёт свой вклад в решение этих задач.

*Председатель правления Новосибирского отделения
РХО им. Д. И. Менделеева, директор ИНХ СО РАН
д-р хим. наук, проф. Владимир Петрович Федин.*

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ, или почему я люблю химию

Я не знаю иного наслаждения, как познавать.

Франческо Петрарка

Чем больше знакомишься с наукой, тем
больше любишь ее.

Н. Г. Чернышевский

Химия – это удивительная наука, с которой мы сталкиваемся повседневно и плодами которой пользуемся настолько постоянно, что даже не осознаем, что эти плоды – результат определенных превращений веществ, которые предоставляет нам Природа.

Предметно с химией нас пытаются ознакомить в школе. При этом обучающиеся делятся на два класса – первые влюбляются в Химию, ее внешний шарм очаровывает, и привлекательность химии для них сохраняется на всю жизнь. В том случае, если любовь к химическим проявлениям – красивым

химическим превращениям, подкрепляется пониманием законов, являющихся причиной протекания этих превращений, то такой человек становится «химиком». Вторая большая группа («не-химики») не была в свое время заинтригована таинствами химических превращений, и их задача заключалась в том, чтобы «сдать и забыть». Эта категория никогда не понимала, не понимает и не собирается вникать даже в самые простые химические законы.

Практически между этими двумя категориями людей лежит пропасть, препятствующая их взаимному переходу. Удивительно, но практически любой грамотный человек знает, как решить квадратное уравнение, или, например, может вспомнить законы Ньютона. При этом «не-химики» в лучшем случае знают такое заклинание, как «*аидвао*», а, напрягшись, могут ассоциировать его с простой водой. Книга, которую вы читаете, отнюдь не предназначена для того, чтобы «не-химика» сделать «химиком»; авторы понимают, что это невозможно. Назначение этой книги – помочь будущим «химикам» понять, что прекрасная дама по имени химия – это целый мир, живущий по своим законам, причем законы эти естественны, а не придуманы преподавателями, очень гармоничны и по-своему красивы.

* * *

Наука не сводится к сумме фактов, как здание не сводится к груде камней.

Жюль Анри Пуанкаре

Одна из причин, по которой «непосвященный» пугается химии, – это огромный объем информации, который якобы необходимо освоить для того, чтобы понять предмет. В действительности это не вполне адекватное восприятие химии как науки. Да, химия очень разнообразна, она описывает множество различных явлений природы; превращения, которые относятся к химическим, удивительно многолики и, на первый взгляд, совершенно не имеют ничего общего. Но дело в том, что ВСЕ химические явления подчиняются достаточно простым и понятным законам, примером которых служит периодический закон Д.И. Менделеева, и для того чтобы понять предмет, нет необходимости заучивать огромное множество эмпирических фактов. Многие химические превращения «химик», владеящий основами предмета, может предсказать, даже не зная заранее об их существовании.

Профессиональные химики знают, что химия, как и положено настоящей женщине (химия – женского рода!), отличается «капризным характером». Это означает, что запланированное превращение, которое химик собрался осуществить в ходе эксперимента, может происходить совершенно не так, как ему хотелось бы, или не происходить вовсе. Причина этого явления заключается в том, что имеется много факторов, влияющих на протекание химического процесса, причем эти факторы могут действовать в противоположных направлениях.

Химик-экспериментатор, разумеется, знает об их существовании, но количественно оценить их заранее – вычленив самые значимые, не имеет возможности. Именно поэтому результат нового химического превращения может оказаться непредсказуемым. В каком-то смысле результат эксперимента часто является сюрпризом для экспериментатора – приятным или не очень – в зависимости от «настроения» химии. Вот почему у химиков-профессионалов помимо зрения, осязания, обоняния и вкуса вырабатывается еще и специфическое качество – специальное химическое чутье, предсказывающее ему успешность запланированного эксперимента.

В первую очередь это касается химиков-синтетиков, создающих новые вещества, которых до них не существовало в природе. При этом талант синтетика, обладающего интуитивной, хотя и основанной на глубоком понимании законов химии, обостренной чувствительностью к результату эксперимента, сродни музыкальному слуху, либо способности к живописи. Выдающиеся химики-синетики, безусловно, имеют врожденный талант, который можно назвать химическим чутьем. А химия при этом становится не просто наукой, а высоким искусством, от чего еще более привлекает людей, посвятивших свою жизнь служению ей.

И последнее очень важное обстоятельство, которое притягивает все новых адептов в «храм» Химии. Всех нас, по крайней мере, в молодости, а некоторых, которые становятся настоящими учеными, – всю жизнь, интересует вопрос о том, зачем мы, откуда мы взялись, куда мы движемся и почему. И в этом смысле всегда заманчиво выглядела концепция о Творце.

Химик, во всяком случае тот, что посвятил свою жизнь синтезу, отличается от всех живущих в первую очередь тем, что он и есть творец, поскольку он создает новые вещества, которые до него просто не существовали в природе и никогда без его участия не могли бы возникнуть. Разве это не признак творца?! Само по себе осознание своей причастности к когорте демиургов (от гр. *demos* – народ и *ergazesthai* – творить, творящий для народа) способно дать химику ощущение счастья!* На начальном этапе своего становления химик просто создает новые сущности – новые химические соединения. Позже он осознает, что только создавать новые соединения, конечно, интересно, но намного более интересно и к тому же полезно – синтезировать соединения, приносящие пользу. Это могут быть и новые «инструменты» для исследователей в других областях; и новые материалы, которые обладают уникальными и полезными свойствами – например, очень легкие, прочные и устойчивые к различным воздействиям полимеры; и рабочие вещества новых приборов, которые, например, являются магнитами и диэлектриками одновремен-

* В античной философии **демиург** – персонифицированное творческое начало мироздания, создающее мир (космос) из материи сообразно с вечным образцом – эйдосом. Демиург создает низших богов, мировую душу, бессмертную часть человеческой души. Впоследствии демиург отождествлялся с логосом, умом, вкусом. Демиург не всемогущ – стремлению устроить все "как можно лучше" противостоит сопротивление материи в виде "необходимости".

но, проводники электричества, которые являются сверхпроводниками при комнатной температуре; и новые лекарства, и многое-многое другое.

В психологии современного человека, далекого от химии, существует ложное, но очень прочное убеждение, что «химия – плохо, а натуральное (природное) – хорошо». Это убеждение вкладывается в головы средствами массовой информации, причем в подавляющем большинстве случаев без малейшего представления о существе явления. Возникает ощущение, что понимание пытаются подменить приоритетами, продиктованными рекламными соображениями. Вы можете не быть химиком-профессионалом, но для того чтобы выжить под этим прессом СМИ, необходимы базовые познания по химии, для того хотя бы, чтобы грамотно различать возможность потенциального вреда химии и «страшилки» на химические темы. Конечно, такое химическое вещество как вода является опасным – в ней можно утонуть. Такое вещество как гранит обладает биологической активностью – при падении камня на голову можно получить травму.

В принципе все химические вещества являются потенциально опасными, песок например. Другое дело, что следует уметь оценивать риски, грамотно определять причины и следствия, чтобы не прийти к ложному выводу, такому, например, как крайняя токсичность жареной картошки, основываясь на том, что подавляющее большинство умерших ело ее при жизни. В США описывалось коварство химии (это была шутка, но поняли это, увы, не все!), происходящее при попустительстве правительства, заключающееся в том, что население страны ОТРАВЛЯЮТ(!) страшным «бинарным отравляющим веществом», состоящим из газа, который впервые применяли в качестве боевого отравляющего вещества во время первой мировой войны, и металла, который способен самовоспламеняться на воздухе, и особенно страшен при попадании в воду. Хуже того – даже вода после контакта с этим опасным металлом становится настолько опасной, что при попадании ее в глаза человек лишается зрения! Любому мало-мальски знакомому с химией понятно, что речь идет о хлориде натрия – обычной поваренной соли, и повода для истерик (а они были!) нет никакого.

А чего стоят современные «перлы» нашей отечественной рекламы! Возьмем хотя бы «подсолнечное масло без холестерина» (в растениях нет холестерина по определению, так что в масле он может появиться, если его туда специально добавить!). Или «соль поваренная с пониженным содержанием хлора» (вообще говоря, хлора там нет вовсе, есть хлорид-анион, говорить о котором что это хлор – все равно, что считать дрова и золу одним и тем же). Замена же части хлорида натрия на иодид, конечно, снизит содержание «хлора», только и соль станет менее соленой – больше вкладывать придется. Сахар «с повышенной сладостью». Сахар, он же сахароза, не может быть более или менее сладким. Для того чтобы усилить вкус, придется в сахар чего-нибудь более сладкого добавить, и это «что-нибудь» может оказаться отнюдь не безопасным! А зубная паста с «фтором»? А мыло «с пониженным «пэш-фактором» (pH)? Возможно, борцы с химией не знают, что натуральное мыло

изготавливается из натуральных же жиров, и представляет собой, в основном, смесь натриевых солей карбоновых кислот, вследствие чего раствор мыла в воде действительно имеет слабощелочную среду (соль сильного основания и слабой кислоты). Каким же образом делают мыло с pH в нейтральной области? Вспоминая школьный курс химии, можно сделать вывод о том, что в этом случае используются соли сильных кислот с сильным же основанием – это натриевые соли сульфокислот или сульфоновых кислот, которые получают, грубо говоря, сульфированием некоторых фракций нефти. А так ли это здорово и полезно, когда «пэаш-фактор правильный»? А не больше ли вреда будет от остальных, не декларированных свойств этого мыла? И вообще едва ли можно назвать такое «мыло» новейшим достижением – синтетические моющие средства устроены именно таким образом и известны уж никак не менее 50 лет.

Примеры химической безграмотности из средств массовой информации можно продолжать бесконечно. Рекламодателей понять можно – им надо продать товар, но современный человек в целях самосохранения вынужден разбираться в том, что действительно заслуживает внимания, а что является трюком. Для этого не обязательно быть профессиональным химиком, но, увы, без основ химических знаний вы будете потреблять то, что в данный момент времени кому-то выгодно вам продать независимо от того, хорошо или плохо это будет для вашего организма. Поэтому знакомство с основами химии, уважительное к ней отношение – необходимый атрибут современного культурного человека.

Жизнь и химия, или почему человеческий вид и человеческая цивилизация без химии немыслимы

Если принять материалистическую точку зрения, то органическая жизнь произошла в результате ряда случайностей, приведших сначала к появлению достаточно сложных молекул, которые впоследствии сложились в некие сообщества (позже – организмы), способные воспроизводить сами себя, превращая химические молекулы окружения «в своих целях» – для построения самого себя, питания и воспроизводства. При этом с самого начала молекулы, составляющие организм, являлись активными участниками многочисленных химических превращений, направленных на поддержание существования организма, который они составляли. Поэтому сама биологическая жизнь с точки зрения химика – это совокупность различных химических процессов.

Постепенно формы жизни усложнялись, становились более разнообразными, но в основе всегда лежали химические превращения, которые становились все более селективными и эффективными благодаря возникновению сложной ферментативной системы, являющейся, по сути, совершенным химическим комбинатом, превращающим только те молекулы, которые нужны данному организму в другие необходимые организму вещества и заодно про-

изводящим энергию, причем в количествах (и во время!), необходимых организму для поддержания его существования.

Со временем возник человек, который осознал роль химических трансформаций в своем существовании как биологического индивида существенно позже, чем сам начал использовать химические превращения в своих личных интересах. Безусловно, первой химической реакцией, которой овладел человек, было горение органических веществ, в первую очередь древесины. Сначала полученная в результате этой реакции энергия употреблялась для согревания. Несколько позже человек научился термически денатурировать белковые молекулы других организмов, превращая их в более легкоусвояемую форму. Как вы догадались, речь идет о приготовлении пищи. Далее человек научился проводить термическую дегидратацию некоторых природных алюмосиликатов, иначе говоря, изготавливать керамическую посуду. Заметно позже человек научился выплавлять металлы – сначала из самородного золота, меди, железа, позже он освоил реакцию восстановления оксидов железа углеродом (углем). Так возникла металлургия.

Много тысячелетий тому назад человек научился проводить термолит органических остатков (водорослей), в состав которых входило много соединений калия, и производить поташ (карбонат калия), который далее стал использовать для производства мыла путем гидролиза жиров (глицеридов). Последняя реакция уже относится к компетенции органической химии, хотя само это понятие возникло значительно позже. Более того, человек еще на заре своей цивилизации освоил некоторые, как сейчас бы сказали, биотехнологии – имеется в виду брожение углеводов: спиртовое – производство алкоголя, молочнокислое – для консервирования продуктов. И сейчас любая домохозяйка, приготавливая, например квашеную капусту, реализует биотехнологический процесс консервации. То же молочнокислое брожение в доисторические времена породило молочнокислые продукты – творог, сметану, сыр и многое другое.

С возникновением цивилизованных обществ усложнялись и множились реализуемые химические процессы, хотя в основе всегда лежало производство энергии (сжигание угля, позже – нефти, нефтепродуктов, природного газа). Такое химическое изобретение человека, как порох, тоже призвано производить энергию, увы, не во благо цивилизации как таковой, хотя техника взрыва и в настоящее время используется не только для уничтожения себе подобных, но и, например, в строительстве.

Как мы видим, занятие химией во благо (все же преимущественно именно во благо) сопровождало человечество со времен его зарождения, правда, оно не называлось химией, как наукой о взаимопревращениях вещества. В связи с этим полезно отметить роль алхимии. Алхимия [позднелат. *alchymia*, *alchimia*, через араб. альхимия; возможно, от гр. *chymeia*, *cherneia* – искусство выплавки металлов, *chyma* – жидкость, литье, или от Хемия (одно из наименований древнего Египта, хам, хаме – черный, черная страна, страна черной земли), наряду с другими тайными, оккультными науками (астрологией и

каббалой)] – явление культуры, сопутствовавшее на протяжении более 1,5 тыс. лет различным эпохам. Алхимия существовала еще в составе древних восточных культур – в Ассирии, Вавилоне, Персии, Арабском халифате, а также в Китае, Индии и Японии – во времена становления там буддизма. Но наибольшее распространение алхимия получила в средневековой Европе.

Алхимию принято связывать с попытками получения золота или серебра из металлов несовершенных путем «трансмутации» (превращения) металлов с помощью «философского камня». Первый этап развития алхимии связан с деятельностью Александрийской академии (II–IV вв.). В это время алхимия занимает промежуточное положение между ремесленной практикой, направленной на имитацию благородных металлов, и оккультным теоретизированием. Алхимик оперирует с веществом и одновременно размышляет над его природой.

Оснащение лаборатории алхимика и мастерской ремесленника в основном совпадают, совпадает и характер деятельности: открытие, наблюдение и описание веществ и их взаимодействий, препаративные процедуры и технологические операции. Но у алхимика иная цель, чем у ремесленника: построение особой Вселенной, собственной картины мира, представленной в понятиях «философский камень», целительные панацеи, «алкагест» – универсальный растворитель, «гомункул» – искусственный человек.

На втором этапе (XII–XIV вв.) алхимия вступает во взаимоотношения с культурой европейского средневековья, занимая нишу между химией и «естественной философией», основанной на учении Аристотеля о материальном мире, согласно которому мир состоит из сочетаний четырех начал – стихий – земли, воды, воздуха, огня, обладающих соответствующими свойствами – сухостью, влажностью, холодом, теплом. Мысль о всеобщей превращаемости вещества, из которой следует возможность трансмутации металлов, основана на идее первичной материи как совокупности всех свойств – качеств и начал – стихий.

Деятельность алхимиков к концу второго этапа складывается из трех составляющих: 1) ритуально-магический опыт, в котором препаративные процедуры сопровождаются соответствующими заклинаниями; 2) система определенных лабораторных приемов, направленных на недостижимый, как теперь ясно, результат; 3) синтетическое искусство, с помощью которого изготавливают конкретную вещь. Таким образом, на этом этапе в недрах алхимии начала зарождаться химия в современном представлении этого слова.

Расцвет алхимии приходится на VIII–XII вв. в арабском мире, а в Европе на XII–XIV вв. В это время синтезированы серная, соляная и азотная кислоты, винный спирт, эфир. Создано разнообразное лабораторное оборудование – стаканы, колбы, кристаллизаторы, воронки, ступки, песчаная и водяная бани, фильтры, печи. Разработаны основные лабораторные операции – перегонка, возгонка, растворение, осаждение, измельчение, прокаливание. Расширен ассортимент веществ, используемых в лабораторной практике: нашатырь, сулема, селитра, буре, оксиды и соли металлов, сульфиды мышьяка, сурьмы.

Разработаны классификации веществ. Впервые описано взаимодействие кислот со щелочами. Открыты новые элементы: сурьма, цинк, фосфор, изобретен порох, фарфор (в Европе).

Третий этап алхимии (XV–XVII вв.) связан с кризисом европейского средневекового мышления и отмечен новым расцветом оккультных увлечений, за исключением работ Парацельса (XVI в.), ориентированных на лекарственную химию. В эпоху Просвещения (XVII в.) алхимия вообще не принималась как научное мировоззрение.

Как точная наука химия стала развиваться в основном с XVIII в. (основы физической химии, неорганической химии – химии элементов), а в XIX в. – созданы и расцвели органическая химия и химическая термодинамика. Двадцатый век стал веком ускоренного развития всей химической науки, появились самостоятельные разделы этой науки, такие как биохимия.

* * *

Что вы можете доказать себе и своему
времени силою разума, логики, науки, –
того хочет время.

Фердинанд Лассаль

Химия в центре наук

Определение химии как науки о взаимопревращении веществ в принципе правильное, но отнюдь не исчерпывающее, как, например, нельзя представлять живопись как процесс покрытия поверхности краской. И в том, и в другом случае явление намного глубже и многообразнее. Разумеется, с точки зрения классического диалектического материализма существуют разные формы движения материи, в связи с чем химия (химическая форма движения материи) рассматривается как промежуточное звено между физической и биологической формами материи. В действительности мне представляется, что нагляднее говорить не о формах движения материи, а об уровнях описания процессов, происходящих в единой и неделимой Природе. В связи с этим химия – не просто наука о взаимопревращениях вещества.

Если говорить об описании нового химического превращения, обнаруженного, например, химиком-органиком, то зачастую речь идет не только о констатации этого факта. Химик пытается понять причины, по которым происходит данное превращение, для чего использует самые различные подходы – определяет его кинетику и термодинамику с целью выявления пути, по которому происходит химическая реакция (механизма реакции), что, по большому счету, относится к компетенции физической химии. Правда, при этом на начальном этапе химик оценивает, каким именно образом структура молекулы могла бы определять направление реакции с привлечением представлений о свойствах отдельных атомов, составляющих молекулу. Далее, когда сформулирована гипотеза о возможном механизме реакции, следует создание кван-

тово-химической модели переходных состояний, для чего используются приемы квантовой физики (химической физики или физической химии). Причем это имеет отношение к обычной реакции, происходящей «в колбе».

Если же речь идет о химической реакции, происходящей в живом организме, то принято классифицировать это превращение как биохимическое, хотя, по сути, это обычное химическое превращение. Его отличительной особенностью является то, что в действительности эта реакция происходит в «организованной среде», в качестве которой выступают сложные органические молекулы – ферменты. Строение этих ферментов имеет колоссальное влияние на параметры реакции – на ее кинетику, термодинамику, селективность. Но и это специфическое взаимодействие фермента с субстратом (реагирующим веществом), не более чем химическая реакция. В связи с этим в основе большинства биологических процессов (биологической формы движения материи) лежат обычные химические превращения, подчиняющиеся самым общим законам химии, продиктованным строением отдельных атомов, составляющих структуру реагирующих молекул.

С другой стороны, существуют реакции, происходящие в кристаллическом состоянии. В этом случае на их направление также влияет «организованное окружение», которым является кристаллическая решетка. Такие реакции относят к твердофазным, но и здесь, в первую очередь, все определяется строением атомов, а во вторую – строением кристаллической решетки.

Таким образом, разделение химии на различные «специализации» является в значительной мере условным, и занятие в одной из узких областей химии, например физической химии, подразумевает знания в областях, которые формально относятся к другим разделам химии. Более того, грань между современной биологией и химией также достаточно условна, поскольку современная биология подразумевает описание биологических процессов на молекулярном уровне, а в некоторых случаях и с использованием методов квантовой химии, что до некоторой степени роднит ее и с физикой.

И даже современная медицина в значительной степени является продуктом развития химии. И речь здесь идет не о том, что лекарственные препараты, по большей части, являются небольшими органическими молекулами, которые синтезируют химики. Традиционно медицина ориентировалась на симптомы заболевания, и лечение было суть борьба с проявлением этих симптомов – если выросла температура, то ее надо понизить до нормы. Сейчас же становится понятным, что борьба с заболеванием – поиск причин, по которым оно возникло, и борьба с этими причинами. В том случае, когда речь не идет о механических повреждениях (переломах, например), причиной является нарушение определенных биохимических (химических) процессов в организме и, следовательно, лечение должно быть направлено на активацию других биохимических процессов, исключающих протекание нежелательных.

Таким образом, существует сложный симбиоз наук, в котором химия занимает очень значимое место. И этот симбиоз отнюдь не ограничивается упомянутыми областями. Все дело в том, что у любой науки есть свой пред-

мет. Предположим, что для химии это – атомы и молекулы. Для биологии – это живые организмы. Но современная биология использует химию как ИНСТРУМЕНТ для своих исследований. Точно так же математика – это инструмент с точки зрения физика, химика, биолога, геолога, представителей многих других наук. Физика – инструмент для химии и других наук. Термин «инструмент» в данном случае надо понимать не буквально, а как способ описания явлений, являющихся предметом данной науки. В этом определении науки как инструмента для другой науки нет ничего обидного – напротив, такой подход позволяет более глубоко осмыслить изучаемое явление, чем это можно сделать только в рамках данной науки. Каждая из отраслей научных знаний может (и использует) несколько других наук в качестве инструмента. Например, геология невозможна без химии, физики, математики.

* * *

Искусство - это "я"; наука - это "мы".

Клод Бернар

Есть и еще одна сторона взаимодействия различных наук – связь между ними не сводится к определению «инструмент для описания». Эта связь интерактивна, как это принято говорить сейчас. Интерактивность заключается в том, что направленность одной науки может определяться запросом со стороны другой, и напротив, достижения в одной из наук, могут привести к формированию нового запроса. Так, достижения в химии могут явиться причиной создания новых областей научных знаний.

Например, микроэлектроника невозможна без создания материалов, которые являются элементной базой для электронных систем. Открытие физиками явления полупроводимости – совершенно недостаточно само по себе для того, чтобы из него произошли современные компьютеры: для их создания нужны были совершенно новые материалы, которые создали химики. Но для создания этих материалов нужна была появиться потребность в них! Иначе говоря, химику, изучающему свойства вещества, не могла прийти в голову необходимость создания материала именно с такими физическими свойствами, которые необходимы для изготовления полупроводникового прибора. То есть химики с одной стороны выполняли «социальный заказ», а с другой стороны – создание материалов, по свойствам существенно превосходящим самые смелые чаяния физиков, является «вызовом», стимулирующим поиск новых приложений для этих материалов.

В принципе утверждение о взаимопроникновении наук и их взаимное влияние на развитие друг друга можно подтвердить массой примеров. Приведу еще один. Поиск новых лекарственных препаратов в современной медицинской химии осуществляется с помощью компьютерного моделирования. Эта область химии базируется на сочетании знаний в области химии и молекулярной биологии. В том случае, если известно, что за какой-то процесс в организме отвечает определенный фермент, то, зная структуру активного

центра этого фермента (его называют «мишенью»), можно рассчитать параметры небольшой молекулы, которая будет обладать очень высоким сродством к этому центру – эффективно с ним взаимодействовать. Такую молекулу принято называть «лигандом». В случае попадания такой молекулы-лиганда в организм она сама будет «разыскивать» молекулу-мишень (фермент) и эффективно воздействовать на его функционирование, модифицируя тем самым биологический процесс, протекающий в организме с участием фермента.

С использованием такого подхода найдены новые лекарства, которые используются для лечения больных СПИДом. Сразу отметим, что его создание потребовало, во-первых, знания структуры молекул-мишеней, что было совершенно невозможно без синтеза химиками огромного числа молекул, которые с большей или меньшей эффективностью взаимодействуют с активным центром фермента, что позволило установить связь между их строением и структурой активного центра того или иного фермента. В этом проявилась первичная заслуга химии. Далее, необходимо было создание компьютерных баз данных, которые смогли бы по разрозненным данным (биологическая активность – структура) составить детальную «карту» активного центра фермента (работа в области компьютерных технологий!). Далее производится расчет оптимальных свойств молекулы-лиганда, то есть рассчитывается ее размер, геометрия, распределение зарядов и многое другое. Теперь это уже «вызов» химикам-синтетикам, которые должны синтезировать молекулу – «идеальный лиганд» для избранной мишени.

Как мы видим, процесс решения насущных проблем человечества невозможен без интерактивного взаимодействия различных наук, и эта интерактивность, помноженная на развитие каждой из наук в отдельности, является двигателем прогресса. Недаром все современные выдающиеся открытия делаются не учеными-одиночками, а большими авторскими коллективами и, как правило, эти открытия невозможно четко отнести к определенной области научных знаний. О таких выдающихся работах говорят, что они выполнены на стыке наук.

* * *

Открытия приходят лишь к тем,
кто подготовлен к их пониманию.

Луи Пастер

Химия в действительности занимает очень важное место в решении задач, направленных на удовлетворение нужд человечества, одной из которых (возможно, самой насущной) является процесс познания Мироздания. И если у вас есть жгучее желание открывать тайны вселенной, а может быть, даже изменять эту вселенную во благо человечества, то химия как наука – это хороший выбор.

Учебные пособия цикла «Химия в НГУ» которые вы читаете, носят названия «физическая химия», «неорганическая химия» и «органическая химия». Как уже отмечалось выше, деление «химий» на направления достаточно

условно, поскольку, по большому счету, смысл этой науки – научиться понимать закономерности в свойствах вещества, вытекающие из свойств атомов, составляющих это вещество, и на основе этого – научиться создавать вещества с требуемыми свойствами. В каком-то смысле при последовательном ознакомлении с каждым разделом книги читатель переходит от «простого к сложному», но при этом должно складываться четкое представление об единстве законов химии по отношению к любым молекулам.

Понимание предмета означает не знание многочисленных фактов, но умение предсказать их с использованием самых общих представлений о строении атомов и молекул. Для лучшего усвоения предлагаемого материала, в каждой из частей книги содержится задачник в основном по темам, рассматриваемым в данной части. Поправка «в основном» означает условность в разделении задач по типам «химий» и еще раз иллюстрирует то положение, что человек, знающий химию, умеет ориентироваться в любом ее разделе, опираясь на знание фундаментальных закономерностей.

Книги цикла написаны преподавателями факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, информацию о котором можно прочесть ниже. Авторский коллектив не понаслышке знает, что такое химия, поскольку все его члены, в первую очередь, являются профессиональными исследователями. Кроме того, все соавторы долгие годы занимались преподавательской работой, начиная с уровня средней школы и заканчивая руководством диссертационными работами выпускников университета. Все мы искренне любим химию, и это чувство доставляет нам большую радость и гордость за то, что мы – химики. Мы очень надеемся на то, что книга поможет вам понять, что химия – это огромный мир, путешествие в котором очень интересно, и вы сумеете в будущем стать нашим союзником.

Декан ФЕН д-р хим. наук, проф. Владимир Анатольевич Резников

ФЕН – значит первый!

Науки делятся на естественные, неестественные и противоестественные.

Л. Д. Ландау

Факультет естественных наук (ФЕН) был первым и единственным факультетом в составе открывшегося в 1959 г. Новосибирского государственного университета. Тогда он объединял все основные направления естественных наук – математику, физику, химию и геологию. Позже физики, математики и геологи трансформировались в самостоятельные учебно-научные подразделения – факультеты НГУ, а ФЕН в течение уже более 50 лет своей истории сохраняет, развивает и использует плоды всех ветвей естественных наук для подготовки высококвалифицированных химиков и биологов.

Обращаясь к истории ФЕН, следует отметить огромную роль первых деканов факультета – академиков В. В. Воеводского и Д. Г. Кнорре, которые

заложили важнейшие принципы его плодотворного развития на многие десятилетия. В разное время в развитие нашего факультета большой вклад внесли выдающиеся ученые, основоположники научных школ в области химии и биологии, которых уже нет с нами, но память навсегда сохранила их имена. Это академики Н. Н. Ворожцов, А. В. Николаев, Г. К. Боресков, В. А. Коптюг, Д. К. Беляев, К. И. Замараев, чл.-корр. В. П. Мамаев и др. Сейчас активную работу на факультете продолжают их многочисленные ученики.

Развитие ФЕН предусматривает реализацию основополагающего принципа, заложенного в систему образования на факультете: учить студентов должны те, кто активно работает в науке. Следование этому принципу позволило привлечь на преподавательскую работу большое количество сотрудников Сибирского отделения РАН, что обеспечило тесную и неформальную связь ФЕН НГУ и институтов СО РАН. Преподавание на ФЕН ведут ведущие ученые Сибирского отделения РАН и РАМН, а также штатные преподаватели, большинство которых также выпускники ФЕН. В настоящее время на факультете работает более 200 преподавателей, в том числе десять членов Российской академии наук и Российской медицинской академии наук, 80 профессоров и докторов и более 100 кандидатов химических, физико-математических, биологических и медицинских наук. Часто вчерашние выпускники становятся преподавателями, что обеспечивает преемственность поколений.

Отличительной чертой Новосибирского университета всегда являлась тесная связь образования и академической науки. Наш факультет – яркое тому подтверждение. Каждая кафедра ФЕН имеет базовый академический институт, где студенты выполняют курсовые работы и проходят дипломную практику. При этом они используют в своих исследованиях огромный научно-технический потенциал Сибирского отделения Академии наук.

ФЕН состоит из двух отделений, соответствующих двум основным специальностям – *химии и биологии*.

Химическое отделение ФЕН

Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных наук.

Марселен Бергло

Химическое отделение ФЕН включает в свой состав следующие кафедры.

1. *Кафедра неорганической химии* (базовый институт – Институт неорганической химии СО РАН) готовит специалистов в области неорганической химии, включая химию координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений, владеющих самыми современными методами синтеза и анализа неор-

ганических материалов. В ряде случаев исследование студентов, специализирующихся на кафедре, направлено на создание новых материалов со специальными свойствами – рабочих веществ топливных микроэлементов, магнитных материалов и т.п.

2. *Кафедра органической химии* (базовый институт – Новосибирский институт органической химии СО РАН) готовит химиков-органиков широкого профиля, включая специалистов в области тонкого органического синтеза, теоретической органической химии и химии природных соединений. В соответствии с велениями времени и на этой кафедре студенты зачастую не просто изучают определенные классы соединений, но и создают органические вещества, которые могут найти (и находят) применение в смежных отраслях научных знаний, такие как хиральные лиганды для асимметрического синтеза, парамагнитные лиганды, координационные соединения с переходными металлами которые являются предшественниками магнитоактивных материалов, новых биологически активных соединений – предшественников новых лекарственных препаратов.

3. *Кафедра физической химии* (базовые институты – Институт химической кинетики и горения и Институт катализа СО РАН) готовит высококвалифицированных физико-химиков – специалистов в области химической кинетики и термодинамики, а также радиоспектроскопии.

4. *Кафедра катализа и адсорбции* (базовый институт – Институт катализа СО РАН) выпускает специалистов в области создания и исследования катализаторов, изучения каталитических процессов как промышленно-значимых в настоящее время, так и перспективных разработок, связанных, в частности, с такими современными направлениями развития, как водородная энергетика, альтернативные источники энергии и многое другое.

5. *Кафедра химии твердого тела* (базовый институт – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН) осуществляет подготовку специалистов в области химии твердого тела и материаловедения. Выпускники кафедры изучают физико-химические процессы, происходящие в твердом теле, в частности новые «зеленые» технологии – проведение химических превращений без растворителей, создание новых быстроусвояемых форм лекарственных препаратов, создание новых материалов, в том числе и в области нанотехнологий.

6. *Кафедра общей химии* обеспечивает базовую подготовку всех студентов НГУ по физической химии и химии элементов, без которой невозможна подготовка высококвалифицированных специалистов не только в области химии, но и геологии, биологии, медицины.

7. *Кафедра аналитической химии* готовит высококвалифицированных химиков-аналитиков, владеющих широким спектром современных инструментальных методов анализа и способных самостоятельно разрабатывать методики анализа сложных объектов, включая объекты окружающей среды. Дипломные работы выполняются под руководством специалистов химических институтов СО РАН.

8. *Кафедра химии окружающей среды* ведет подготовку специалистов в области мониторинга химических процессов, происходящих в окружающей среде (гидросфере, литосфере, атмосфере, живом организме), способных делать выводы о влиянии различных факторов на экологию и давать рекомендации о методах снижении антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Биологическое отделение ФЕН

Микробы появились на свет
с изобретением микроскопа.

М. Генин

Биологическое отделение ФЕН включает в себя следующие кафедры.

1. *Кафедра цитологии и генетики* (базовый институт – Институт цитологии и генетики СО РАН) осуществляет подготовку специалистов в области генетики, цитологии, клеточной биологии, цитогенетики и онкогенетики.

2. *Кафедра физиологии* (базовый институт – Институт цитологии и генетики СО РАН и институты СО РАМН) выпускает специалистов в области физиологии и морфологии человека и животных.

3. *Кафедра молекулярной биологии* (базовый институт – Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН и Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор») готовит специалистов в области молекулярной биологии, геной инженерии, вирусологии, микробиологии, биотехнологии и биохимии. На кафедре специализируются студенты как биологического, так и химического отделений ФЕН.

4. *Кафедра общей биологии* (базовый институт – Институт систематики и экологии животных и Центральный сибирский ботанический сад СО РАН) выпускает специалистов популяционной, ландшафтной и экосистемной экологии.

5. *Кафедра информационной биологии* (базовый институт – Институт цитологии и генетики СО РАН) готовит специалистов для работы в научно-исследовательских организациях, занимающихся решением фундаментальных биологических проблем, экологии, медицины на стыках биологии и таких наук, как математика, информатика, физика, химия.

Система обучения на обоих отделениях (химия и биология) ориентирована в основном на подготовку специалистов, срок обучения 5 лет. Кроме того, на факультете осуществляется и подготовка бакалавров, срок обучения – 4 года. В течение первых трех лет студенты (будущие специалисты и бакалавры) обучаются по единому учебному плану. В этот период студенты получают базовую подготовку как по специальным предметам, так и по математике, физике. При этом студенты биологического отделения изучают большой блок химических дисциплин, таких как физическая, неорганическая и органическая химия. В свою очередь, студенты-химики изучают такие предметы, как экология, охрана окружающей среды, химические основы жизни, фермента-

тивный катализ и химия метаболизма, молекулярная биология. Такой подход к химико-биологическому образованию совершенно необходим для подготовки высококвалифицированных исследователей современной формации. С одной стороны, современная биология – это наука, изучающая живые организмы на молекулярном уровне, и осмысление жизненно-важных биохимических процессов невозможно без фундаментальной подготовки будущих ученых-биологов без основательной химической базы. С другой стороны, грань между современной химией и биологией настолько условна, что любой квалифицированный химик-исследователь должен разбираться в основах биологических наук.

Настоящий ученый всегда был и остается творцом. В первую очередь это касается исследователей, работающих в области естественных наук, каковыми являются и химия, и биология. А творец должен не просто «знать», но и «уметь». Поэтому изучение теории подкрепляется для студентов обоих отделений большим количеством разнообразных практических работ как в области химии, так и по биологии и физике (для студентов-химиков). Помимо этого, студенты-биологи проходят обязательные летние практики, участвуя в различных экспедициях.

Практические навыки исследователя у студентов развиваются с использованием современного лабораторного оборудования и приборов. Практически студенты работают на приборах исследовательского класса такого уровня, которому могут позавидовать исследовательские институты. У химиков это – ИК-, УФ-, ЯМР-спектрометры, монокристалльные и порошковые дифрактометры, газовые и жидкостные хроматографы, хроматомасс-спектрометр и многое другое. Зачастую курсовые работы студентов младших курсов в рамках практикумов по химии выполняются с применением современных физических методов установления строения и изучения свойств органических и неорганических соединений.

Главный прибор биолога-исследователя (и студента) – это микроскоп. Помимо оптических микроскопов (~200 единиц) различного уровня – от простейших до исследовательского класса – и разного назначения, находящихся в общих биологических практикумах, производства фирмы «Карл Цейсс», в распоряжении студентов имеется комплекс для электронной микроскопии, включающий уникальный трансмиссионный микроскоп Libra 120 и все необходимое современное оборудование для приготовления образцов. Современный электронный микроскоп – это прибор, который позволяет не только увидеть очень мелкие детали биологического объекта, но и получать трехмерное изображение этих «деталей», проводить в автоматическом режиме подсчет интересующих объектов (например, вирусов) в образце и даже исследовать, каким образом изменяется элементный состав образца (биологической ткани), например при тех или иных заболеваниях.

После завершения первых трех лет обучения студенты как химического, так и биологического отделений (будущие специалисты и бакалавры) распределяются по специальностям и получают углубленные знания по выбранной

специализации, одновременно выполняя дипломную работу на одной из кафедр факультета.

Тематика дипломных работ весьма актуальна как в научном, так и в практическом аспектах. Она охватывает широкий спектр вопросов, связанных с разработкой и исследованием новых веществ и материалов, катализаторов и каталитических процессов, биохимией, молекулярной биологией, биоорганической и медицинской химией, генетикой, геной инженерией, физиологией, а также работы по проблемам мониторинга и охраны окружающей среды, в том числе Новосибирского региона.

По сути, каждая дипломная работа является исследованием, выполненным в рамках приоритетных направлений развития страны в соответствии с планами исследовательских работ СО РАН. Как и всякое настоящее научное исследование, каждая такая работа уникальна и является пионерской. Дипломная работа выполняется студентом, как правило, территориально не на кафедре, а в базовом институте с использованием научно-технических возможностей СО РАН. За последние годы в рамках международного научного сотрудничества ряд студенческих дипломных работ выполнялся в лабораториях стран Европы.

Как правило, к окончанию НГУ выпускники ФЕН имеют несколько печатных научных работ в национальных и международных журналах, а также опыт участия в конференциях (в том числе международных). Студенты ФЕН активно участвуют также в выполнении научных работ по российским и международным грантам.

Ежегодно дипломные работы выпускников факультета участвуют во Всероссийских конкурсах на лучшую научную студенческую работу, где завоевывают медали и дипломы. Традиционно выпускники ФЕН НГУ на конкурсах Министерства образования и науки РФ завоевывают наград больше, чем все остальные университеты Новосибирска вместе взятые.

Подавляющее большинство выпускников ФЕН – специалистов химиков и биологов (более 70 %) поступают в аспирантуру НГУ или институтов СО РАН и СО РАМН химического, биологического и медицинского профиля. Спрос на специалистов – выпускников ФЕН в системе СО РАН даже несколько превышает число выпускников ФЕН. В связи с этим распределение выпускников происходит не по воле университета, а в соответствии с интересами самого выпускника. За всю историю существования факультета не было случаев обращения наших выпускников на биржу труда.

Выпускники, получившие степень бакалавра, имеют возможность продолжить обучение в магистратуре факультета. В магистратуру ФЕН могут поступать (и поступают) выпускники и других университетов. Срок обучения в магистратуре составляет 2 года. Обучение происходит на тех же кафедрах факультета, где магистранты прослушивают специальные курсы, направленные на тематику их исследовательской работы, которая проходит, преимущественно, в институтах СО РАН и СО РАМН. Зачастую обучение происходит по индивидуальным планам, в зависимости от подготовленности магистранта

и специфики его исследовательской работы. По завершении обучения выпускник защищает магистерскую диссертацию, подготовленную по результатам своей исследовательской работы, и получает степень магистра. Выпускная магистерская диссертация является, как правило, очень серьезной основой для защиты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата наук. Магистры, так же как и специалисты, имеют возможность продолжить свое обучение в аспирантуре НГУ или институтов СО РАН и СО РАМН.

Высокий уровень подготовки выпускников ФЕН на различных отделениях достигается гармоничным сочетанием глубоких знаний в областях математики, физики, химии и биологии. Серьезные требования к уровню знаний абитуриентов ФЕН обусловлены тем, что обучение на факультете требует от студентов соответствующих базовых знаний и серьезной работы во время всего обучения на факультете. Учиться на ФЕН очень интересно, но нелегко. Однако студенты ФЕН находят время и для разнообразных увлечений, проявляя свои таланты в спорте и искусстве.

Престиж нашего факультета определяется уникальной возможностью получения действительно элитного образования в области естественных наук, что обуславливает высочайшую востребованность наших выпускников как в России, так и за рубежом. Наши выпускники успешно реализуют свой высокий потенциал не только в сфере науки, производства и образования, но и в бизнесе. Связь с факультетом, его традиции и дружбу выпускники ФЕН сохраняют на долгие годы. Надеемся, что в наш дружный коллектив факультета естественных наук всегда будут приходить самые достойные абитуриенты.

Декан ФЕН д-р хим. наук, проф. Владимир Анатольевич Резников
E-mail: decan@fen.nsu.ru

РАЗДЕЛ II

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химики лучше других понимают, как устроен мир.

Л. Полинг, Нобелевский лауреат

Отличительной чертой **органической химии** – химии соединений углерода по сравнению с химией всех других элементов является огромное разнообразие органических молекул. Причиной этого является, в первую очередь, способность атома углерода образовывать прочные ковалентные связи с другими атомами углерода. Это приводит к тому, что в состав одной молекулы могут входить сотни и даже сотни тысяч атомов. Кроме того, в органических молекулах наряду со связями углерод-углерод могут присутствовать связи и с другими атомами – кислородом, галогенами, азотом, серой и т. д. Учитывая тот факт, что свойства каждого атома зависят от его окружения, для того чтобы правильно оценить реакционную способность каждого атома, необходимо учесть влияние его окружения. Это касается не только и даже главным образом не столько исходной молекулы, как и в еще большей степени интермедиатов (промежуточных соединений), образующихся в ходе химических трансформаций органической молекулы.

Учитывая многообразие структур органических молекул, можно представить, какое необозримое, на первый взгляд, множество различных химических превращений могут они претерпевать! Как не утонуть в этом море информации? Разумеется, нет необходимости пытаться выучить все возможные органические реакции, для этого еще будет время. Главное – понять, почему происходят те или иные превращения, и уметь если не предсказать их основное направление, то, по крайней мере, объяснить его. Именно для этого и надо хорошо представлять себе строение органической молекулы, свойства атомов, входящих в ее состав, и факторов, определяющих эти свойства.

Предлагаемые вашему вниманию главы ни в коем случае не являются альтернативой учебника по органической химии. В них кратко изложены основные теоретические основы органической химии и химические превращения различных классов органических соединений, что должно помочь при изучении органической химии.

ГЛАВА 1

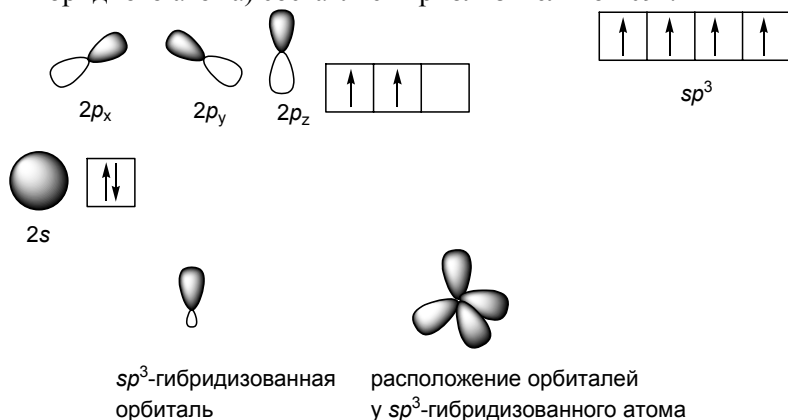
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Теории представляют собой не ответы на загадки, а ответы, на которых мы можем успокоиться.

Уильямс Джеймс

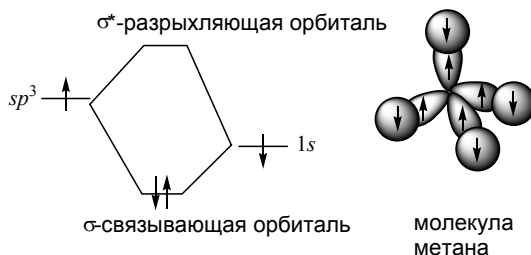
Гибридизация

Для описания пространственного строения органической молекулы и оценки ее реакционной способности полезно использование понятия гибридизации атома углерода, с которым вы уже ознакомились ранее. Напомним, что у атома углерода на втором уровне на одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталях находятся четыре электрона. Учитывая тот факт, что углерод имеет валентность равную 4, то в случае когда он находится в составе молекулы алкана (насыщенного углеводорода), он образует четыре *одинаковых* σ -связи. Данное поведение атома углерода можно представить таким образом, что неодинаковые (s и p) орбитали при образовании молекулы «смешиваются», образуя одинаковые sp^3 -гибридные орбитали. Сколько таких орбиталей может образоваться? Ответ прост – четыре. Причиной этого является то, что у атома углерода именно столько орбиталей, на которых могут размещаться валентные электроны (одна $2s$ - и три $2p - p_x, p_y$ и p_z). Это означает, что в любом состоянии гибридизации у атома углерода *всегда* четыре орбитали, способные участвовать в образовании химических связей. Поскольку гибридные sp^3 -орбитали атома одинаковы, то они стараются расположиться в пространстве максимально далеко друг от друга, так как при образовании химических связей каждая молекулярная орбиталь, образующая связь, содержит пару электронов, и электростатическое взаимодействие приводит к их взаимному отталкиванию. Таким образом, нормальный валентный угол (угол между двумя связями одного sp^3 -гибридного атома) составляет приблизительно 109° .

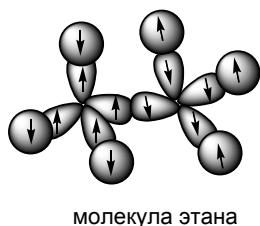


Таким образом, атом углерода в состоянии гибридизации sp^3 можно представить в форме тетраэдра, в центре которого расположен атом, а гибридизованные орбитали направлены к вершинам. Поскольку эти орбитали эквивалентны по энергии, то на каждой из них находится по одному электрону.

Теперь рассмотрим, как образуются химические связи с участием этих гибридных орбиталей при построении молекулы. Начнем с метана, в молекуле которого присутствуют четыре связи С-Н. У атома водорода имеется одна $1s$ -орбиталь, на которой расположен один электрон. При ее взаимодействии с sp^3 -гибридной орбиталью атома углерода образуется σ -связь (sp^3 - s -перекрывание).



На диаграмме представлено взаимодействие атомной орбитали атома водорода с гибридизованной орбиталью атома углерода. Как было сказано, при этом образуется молекулярная орбиталь, соответствующая σ -связи. Важно отметить, что при взаимодействии *двух* атомных орбиталей образуются *две* молекулярные орбитали, одна из которых находится по энергии ниже каждой из исходных орбиталей и является заполненной (оба электрона, которые ранее находились на атомных орбиталях, располагаются на ней). Эта орбиталь называется σ -связывающей. На второй образующейся молекулярной орбитали, находящейся выше по энергии, нет электронов, и она называется σ^* -разрыхляющей. Таким образом, молекула метана описывается восемью молекулярными орбиталями, четыре из которых заняты, а четыре, разрыхляющие, – вакантны. Энергетическая выгодность образования молекулы определяется именно тем, что только связывающие молекулярные орбитали заняты электронами.

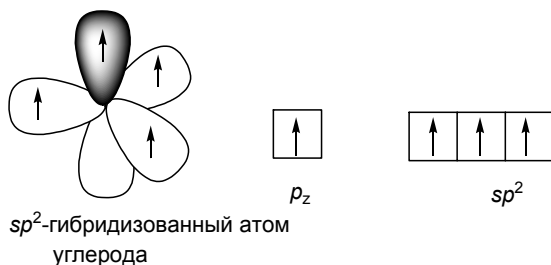


При образовании связи С-С в молекуле, например, этана реализуется несколько иной тип σ -связи за счет перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода (sp^3 - sp^3 -перекрывание). Но и в данном случае – это обычная σ -связь, отличающаяся тем, что максимум электронной плотности находится на оси, соединяющей ядра связанных атомов.



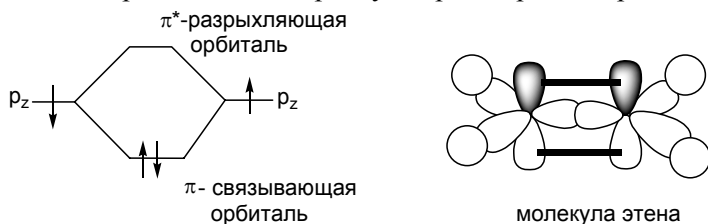
Во всех случаях, когда в молекуле атом углерода соединен с четырьмя заместителями, он находится в состоянии гибридизации sp^3 . В том случае,

когда вокруг атома углерода расположено три заместителя, его строение описывается иным состоянием гибридизации, а именно sp^2 . Индекс «двойка» обозначает, что в процессе гибридизации участвуют две p -орбитали и одна s -орбиталь и соответственно у этого атома имеется три гибридных орбитали и одна негибридная p -орбиталь.

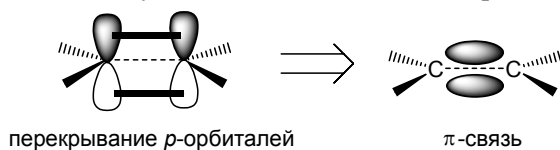


Простейшим представителем органических соединений, в молекуле которого присутствует sp^2 -гибридизованный атом углерода, является этилен. Рассмотрим его строение. Учитывая сказанное выше, гибридные sp^2 - и негибридная p_z -орбитали располагаются в пространстве максимально далеко друг от друга – три эквивалентные гибридные орбитали лежат в одной плоскости, образуя правильный треугольник, а негибридная орбиталь расположена перпендикулярно по отношению к этой плоскости. Гибридные орбитали атома углерода идут на образование σ -связей: двух – с атомами водорода и одной – с другим атомом углерода. Валентный угол в этом случае составляет 120° .

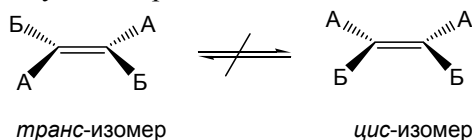
Кроме того, расположенные параллельно негибридные p_z -орбитали соседних атомов углерода взаимодействуют друг с другом, образуя две π -орбитали (см. диаграмму) – связывающую и разрыхляющую. Поскольку на этих негибридных орбиталях находилось всего два электрона, то оба они заселяют расположенную ниже по энергии π -связывающую молекулярную орбиталь, что приводит к выигрышу энергии при ее образовании.



В отличие от σ -связи, π -связь устроена таким образом, что максимумы электронной плотности находятся ниже и выше оси, соединяющей атомы углерода. Это приводит к тому, что данная связь менее прочна, нежели σ -связь.

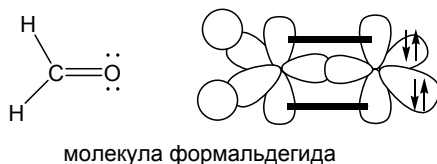


Таким образом, все атомы в молекуле этилена расположены в одной плоскости, а молекулярная орбиталь, составляющая π -связь, ортогональна этой плоскости. Сразу отметим, что вращение молекулы этилена относительно связи углерод-углерод неизбежно должно приводить к тому, что негибридизованные атомные p_z -орбитали перестанут быть параллельными. Это приведет к тому, что они не будут эффективно взаимодействовать (перекрывать-ся), что, по сути, обозначает разрыв π -связи. Хотя π -связь и слабее, чем σ -связь, однако ее разрыв энергетически весьма затруднен, данное обстоятельство и делает практически невозможным вращение вокруг этой связи. Отсюда вытекает важное следствие – в том случае, когда в молекуле алкена у обоих атомов углерода присутствуют разные заместители, то такая молекула способна существовать в виде двух изомеров.



Учитывая, что заместители А и В лежат в одной плоскости, то в том случае когда одинаковые заместители находятся по одну сторону от связи $C=C$, говорят о *цис*-изомере. В случае расположения одинаковых заместителей по разную сторону от связи $C=C$, мы говорим о *транс*-изомере. *Цис*- и *транс*-изомеры являются разными соединениями, которые можно разделить обычными методами.

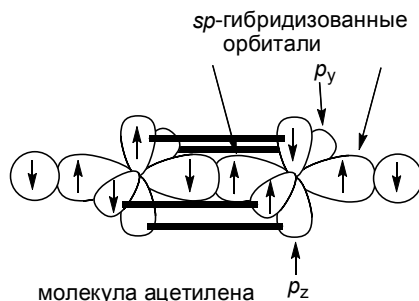
Завершая рассказ об sp^2 -гибридизованном атоме углерода, отметим, что последний может участвовать в образовании π -связи не только с другим атомом углерода, но и с гетероатомом, например с атомом кислорода, как это можно проследить на примере молекулы формальдегида.



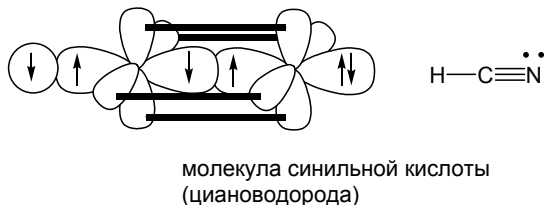
В этом случае sp^2 -гибридизованные орбитали атома углерода участвуют в образовании трех σ -связей: двух – с атомами водорода и одной – с атомом кислорода. Негибридизованная p_z -орбиталь участвует в образовании π -связи, перекрываясь с p_z -орбиталью атома кислорода. Кстати, атом кислорода в этой молекуле можно рассматривать так же как sp^2 -гибридизованный – две гибридные орбитали содержат по паре неподеленных электронов, одна (на которой находится один электрон) участвует в образовании σ -связи, а p_z -орбиталь (один электрон) идет на образование π -связи с атомом углерода. Таким образом, и в данном случае двойная связь углерод-кислород в действительности образуется двумя различными по энергетике связывающими молекулярными орбиталями – σ и π .

Последнее состояние гибридизации атома углерода – sp , реализуется в молекулах, где у атома углерода находится два заместителя. Простейшим представителем таких органических соединений является ацетилен, строение которого рассматривается ниже. Две sp -гибридизованные орбитали находятся на одной прямой и направлены в противоположные стороны друг от друга, что соответствует валентному углу 180° . Две остающиеся негибридизованные p -орбитали находятся в плоскости, перпендикулярной оси гибридизованных орбиталей, и ортогональны по отношению друг к другу.

Как обычно, гибридизованные орбитали образуют σ -связи углерод-водород, перекрываясь с s -орбиталями атомов водорода, и углерод-углерод (sp - sp -перекрывание). Что касается негибридизованных p -орбиталей, то они располагаются в пространстве таким образом, чтобы p_z - и p_y -орбитали соседних атомов углерода были попарно параллельны. Их перекрывание, которое, как видно из рисунка, происходит в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, приводит к образованию двух π -связей. Таким образом, в молекуле ацетилена тройная связь углерод-углерод состоит из одной σ - и двух π -связей.



Как и в случае других состояний гибридизации, sp -гибридизованный атом углерода может участвовать в образовании связи с атомом, отличным от углерода, например с атомом азота, как это происходит в молекуле синильной кислоты, электронное строение которой приведено ниже.



Отметим, что в данном случае атом азота также находится в состоянии гибридизации sp , причем одна из его гибридизованных орбиталей образует σ -связь с атомом углерода, а на второй располагается неподеленная пара электронов.

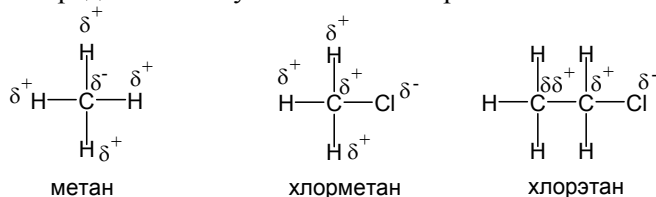
Электронные эффекты заместителей. Индуктивный эффект

Чем фундаментальнее закономерность, тем проще её можно сформулировать.

П. Л. Капица

Подавляющее большинство связей, образуемых атомом углерода в молекулах органических соединений, являются ковалентными и в той или иной степени полярными. Полярность связи, как вы знаете, обусловливается разной величиной электроотрицательности атомов, образующих связь, – более электроотрицательный атом «стягивает» электронную пару, образующую связь, к себе, вследствие чего на нем возникает частичный отрицательный заряд, а на втором атоме – такой же по величине положительный. Частичный заряд обозначается буквой δ (дельта).

Такое перераспределение электронной плотности носит название индуктивного эффекта заместителя. Атом **А** является более электроположительным, атом **В** – более электроотрицательным, и следовательно, если мы рассматриваем атом **В** как заместитель у атома **А**, то он выступает в качестве акцептора электронов, стягивающих их с атома **А**. И наоборот: рассматривая атом **А** как заместитель у атома **В**, его следует классифицировать как донор электронов по индуктивному эффекту. Индуктивный эффект имеет большое значение для оценки распределения электронной плотности в органических молекулах, особенно для не содержащих π -связей. Рассмотрим, например, распределение зарядов в молекуле метана и хлорметана:



Атом углерода является более электроотрицательным по сравнению с атомом водорода, поэтому в молекуле метана электронная плотность смещена к нему. Следует иметь в виду, что обозначение « δ^+ » или « δ^- » не указывает на величину заряда, а только на его знак, а также то, что по абсолютной величине он значительно меньше единицы. Очевидно, в том случае, когда молекула состоит из двух различных атомов, их заряды одинаковы по величине, но противоположны по знаку. Если к одному атому присоединен более чем один атом, абсолютная величина заряда на этом атоме определяется суммой частичных зарядов, образующихся вследствие поляризации каждой из связей. Таким образом, величина частичного отрицательного заряда δ^- на атоме углерода отличается по абсолютной величине от положительного заряда δ^+ на каждом из атомов водорода, но обозначается одним и тем же символом. В це-

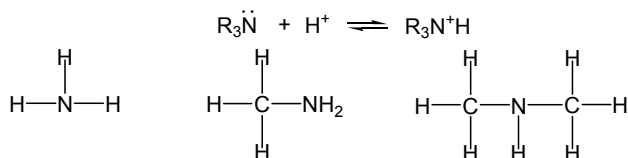
лом молекула метана, естественно, электронейтральна (суммарный заряд равен 0).

В молекуле хлорметана ситуация более сложная: атомы водорода являются донорами электронов по индуктивному эффекту, однако атом хлора является сильным акцептором. Какой из этих двух противоположных эффектов сильнее? Ответ на этот вопрос заключается в том, что атом хлора является сильным акцептором электронов (разница в электроотрицательностях атомов углерода и хлора велика), в то время как электроотрицательности атомов водорода и углерода близки. Следовательно, в данном случае полярностью связей С-Н можно пренебречь и принимать во внимание только индуктивный эффект атома хлора, который и определяет частичный положительный заряд на атоме углерода.

Следует отметить, что индуктивный эффект смещает электронную плотность, находящуюся на σ -связях, и этот эффект быстро угасает при передаче с одной связи на другую. Рассмотрим, например, молекулу хлорэтана. На атоме углерода, связанном с атомом хлора, возникает частичный положительный заряд вследствие индуктивного эффекта атома хлора, он становится более электроотрицательным, чем второй атом углерода, связанный с ним. Связь углерод-углерод в молекуле хлорэтана является ковалентной неполярной, но величина положительного заряда на дальнем от хлора атоме углерода незначительна. Если рассмотреть молекулу 1-хлорпропана, то атом С-3 уже практически «не чувствует» электронного влияния атома хлора.

Подводя итог рассмотрению индуктивного эффекта заместителей в молекулах органических соединений, отметим, что почти все они – атомы галогена, кислорода, азота, серы – являются акцепторами электронов.

Рассмотрим, как индуктивный эффект может влиять на свойства органических соединений. Например, как изменяется сила основания в следующем ряду: аммиак, метиламин, диметиламин. Основность этих соединений связана с наличием неподеленной пары электронов на атоме азота, которая может быть использована на образование донорно-акцепторной связи с протоном согласно уравнению

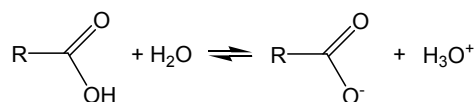


Равновесие сдвинуто вправо настолько, насколько более устойчивым является катион $\text{R}_3\text{N}^+\text{H}$. Устойчивость данного катиона зависит, в свою очередь, от степени локализованности положительного заряда на атоме азота: чем она больше, тем менее устойчив катион. И наоборот, чем больше заряд распределен (делокализован) между несколькими атомами, тем более устойчивым является катион. В том случае когда заместитель R является донором электронов, заряд на атоме азота уменьшается (пропорционально он увеличивается на атомах, образующих заместитель R) и, следовательно, катион

становится более устойчивым. Таким образом, донорные заместители сдвигают рассматриваемое равновесие вправо, т. е. увеличивают основность соединения R_3N . Учитывая разницу в электроотрицательности атомов углерода и водорода (сравните с распределением электронной плотности в молекуле метана), метильная группа является донором электронов по индуктивному эффекту по сравнению с атомом водорода. Таким образом, аммиак является более слабым основанием, чем метиламин, который уступает в основности диметиламину.

Аналогично можно сравнить кислотность указанных соединений, т. е. способность диссоциировать на анион и протон. Очевидно, что в данном случае самой слабой кислотой является диметиламин, затем метиламин и, наконец, аммиак.

Рассмотрим, как индуктивный эффект заместителя влияет на кислотность карбоновых кислот. Сила кислоты тем больше, чем устойчивее соответствующий карбоксилат-анион. Таким образом, донорные заместители, дестабилизирующие анион, снижают кислотность, а акцепторные, напротив, — увеличивают.



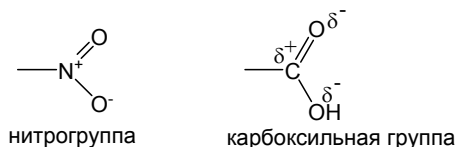
$R = H$ (a), CH_3 (b), CH_2Cl (c), CH_2F (d), CF_3 (e), CH_2NO_2 (f), CO_2H (g)

$R = CH_2CH_2Cl$ (h), $CH_2CH_2CH_2Cl$ (k)

В органической химии величину электронного эффекта заместителя сравнивают с атомом водорода. Следовательно, заместители, которые являются донорами по сравнению с атомом водорода, уменьшают силу кислоты, а те, которые являются акцепторами — увеличивают. Таким образом, муравьиная кислота (a) является более сильной, чем уксусная (b). Если сравнивать силу уксусной (b), хлоруксусной (c) и фторуксусной (d) кислот, то наиболее сильной будет фторуксусная кислота (фтор наиболее электроотрицательный атом), затем идет хлоруксусная кислота, а уксусная кислота является самой слабой. Что касается трифторуксусной кислоты (e), то она близка по силе к минеральным кислотам, так как трифторметильная группа является одним из самых сильных акцепторов, обладающих только индуктивным эффектом.

Рассмотрим влияние более сложных заместителей в составе нитроуксусной (f) и щавелевой (g) кислот. На атоме азота в составе нитрогруппы локализован положительный заряд, и она, разумеется, является сильным акцептором электронов по индуктивному эффекту, поэтому нитроуксусная кислота является более сильной, чем уксусная и даже фторуксусная. Последнее, на первый взгляд, кажется странным, учитывая самую высокую электроотрицательность атома фтора. Однако в данном случае мы рассматриваем не просто атомы азота и фтора, а положительно заряженный атом азота (!), электроотрицательность которого выше, чем у любого электронейтрального атома. Карбоксильная группа в составе щавелевой кислоты также является сильным акцептором по отношению к другой карбоксильной группе, хотя и присоеди-

нена атомом углерода. Это связано с тем, что атом углерода в составе карбоксильной группы соединен с двумя электроотрицательными атомами кислорода, индуктивные эффекты которых «наводят» частичный положительный заряд на этом атоме углерода. Вот почему щавелевая кислота по первой ступени диссоциации является более сильной, чем муравьиная, и значительно более сильной, чем уксусная.



В заключение сравним кислотность хлоруксусной (с), 3-хлорпропионовой (h) и 4-хлорбутановой (k) кислот. Индуктивный эффект быстро уменьшается при увеличении расстояния от заместителя (в данном случае атома хлора) до центра, на который он может оказывать влияние (карбоксильной группы), вследствие этого самой сильной из кислот (с), (h), (k) является хлоруксусная (с). 3-Хлорпропионовая кислота является заметно более слабой, чем хлоруксусная, хотя и несколько более сильной, чем уксусная. 4-Хлорбутановая кислота практически не отличается по силе от уксусной.

Таким образом, учет электронного эффекта заместителя позволяет предсказывать некоторые химические свойства органических соединений.

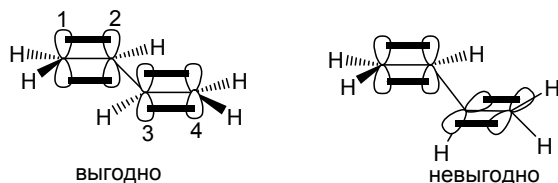
Мезомерный эффект

Мезомерный эффект заместителя часто имеет значительно большее значение, чем индуктивный, и природа его заключается в том, что атом, обладающий неподеленной парой электронов, находящейся в сопряжении с π -системой, способен эффективно подавать электронную плотность в эту π -систему (положительный или +М-мезомерный эффект). И напротив, если группа атомов способна размещать на себе пару электронов, находясь в сопряжении с π -системой, говорят об отрицательном (-М)-эффекте этого заместителя.

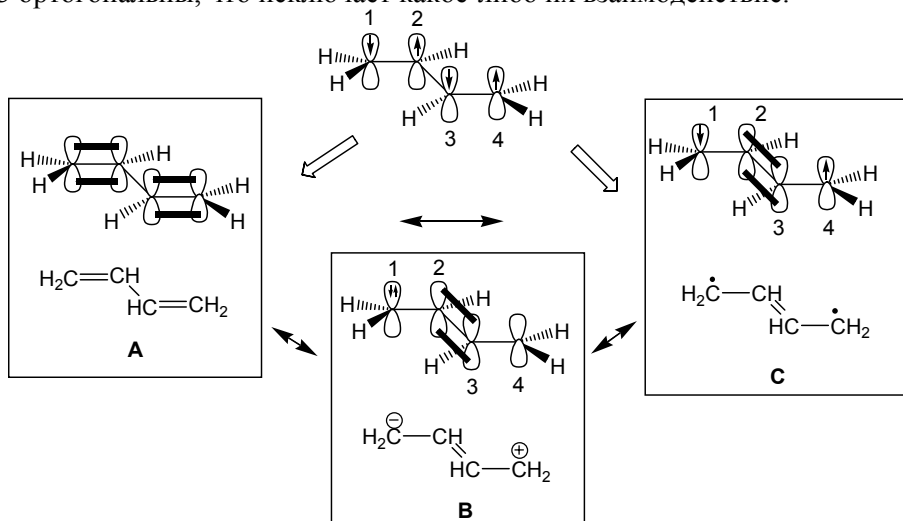
Сопряженные π -системы

Для того чтобы разобраться с понятием «мезомерный эффект» заместителя, объясним термины « π -система» и «сопряжение». Под π -системой обычно понимают один или группу атомов (как правило соседних), у каждого из которых имеется p -орбиталь. Одним из простейших представителей молекул с π -системой является этилен. Выше мы рассмотрели электронное строение этой молекулы и сделали вывод о том, что π -связь образуется за счет перекрывания негибридизованных p -орбиталей соседних атомов углерода. Вообще любой атом в состоянии гибридизации sp^2 или sp может быть частью π -системы. Ниже будет рассказано о простейшем представителе π -системы – карбокатионе.

Кроме того, при обсуждении электронного строения органических молекул было отмечено, что атомные орбитали – гибридные или нет, могут эффективно взаимодействовать двумя путями: либо в том случае, когда они лежат на одной оси (образование σ -связи), либо когда они параллельны друг другу. Последний случай в пределе приводит к образованию π -связи, но совсем не обязательно. В молекуле 1,3-бутадиена, в составе которой присутствуют две сопряженные π -связи, длины кратных связей $C=C$ несколько больше, чем, например, в молекуле этилена, а средняя одинарная связь $C-C$ является несколько короче, чем обычная связь углерод-углерод. Можно сказать, что в молекуле бутадиена кратность одинарной связи несколько больше единицы, а двойных связей – несколько меньше двух. Вокруг одинарной связи $C-C$ возможно вращение, однако оно происходит при затрате большей энергии, чем в случае обычной одинарной связи. Причина этого кроется в том, что каждый из атомов углерода в молекуле бутадиена находится в состоянии гибридизации sp^2 , и на каждом из них имеется негибризованная p -орбиталь.



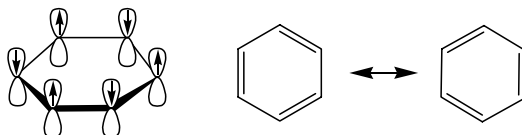
Наиболее выгодная геометрия молекулы такова, что все атомные p -орбитали расположены в одной плоскости (параллельны). Связано это обстоятельство именно с эффектом сопряжения. На рисунке выше изображены две конформации молекулы бутадиена: слева приведена конформация, в которой все p -орбитали параллельны, т.е. находятся в сопряжении, что приводит к дополнительному выигрышу в энергии; справа – p -орбитали у атомов $C-2$ и $C-3$ ортогональны, что исключает какое-либо их взаимодействие.



Помимо того что сопряжение делает наиболее выгодной такую конформацию бутадиена, в которой все атомы (углерода и водорода) лежат в одной плоскости, оно приводит к изменению химических свойств молекулы в целом по сравнению с несопряженной π -системой молекулы этилена. Обе π -связи в составе молекулы «знают» о существовании друг друга и вступают в реакции, сообразуясь с этим обстоятельством. Рассмотрим вопрос о том, каким образом происходит взаимодействие двух сопряженных π -связей. Каждая из π -связей образуется в результате перекрывания двух атомных p -орбиталей, на каждой из которых находится по одному электрону. Однако орбитали в сопряженной π -системе «не знают», где именно надлежит образовываться связи, и между средними p -орбиталями также может происходить перекрывание, приводящее к образованию связи в этом месте.

На самом деле структура, изображенная справа (**C**), энергетически существенно менее выгодна, чем нормальная структура бутадиена (**A**), которую мы изображаем обычно. Ее невыгодность заключается в том, что она является бирадикалом, т.е. частицей с двумя неспаренными электронами, а все радикалы весьма неустойчивы, что проявляется в их исключительно высокой реакционной способности. Энергетически более выгодной по сравнению с бирадикалом **C**, хотя и менее выгодной по сравнению со структурой **A**, является структура **B** с разделенными зарядами, в которой на p -орбитали атома C-1 присутствует пара электронов, а p -орбиталь атома C-4 вакантна. Но если структура **B** менее выгодна, чем структура **A**, то зачем вообще ее обсуждать? Все дело в том, что сумма химических свойств молекулы бутадиена не может быть описана только структурой **A** и для получения адекватного представления об электронной структуре бутадиена необходимо иметь в виду обе (!) структуры. Иначе говоря, реальная молекула бутадиена не существует ни в форме **A**, ни в форме **B**, а является некоторой их суперпозицией (суммой). Можно ли какими-нибудь средствами отличить эти две формы? НЕТ. Это лишь различное, в большей или меньшей степени **приближенное** изображение одной и той же молекулы. Такие две структуры органического соединения, отличающиеся только распределением электронов, называются *резонансными*. При их совместном изображении используют только обоюдоострую стрелочку, но ни в коем случае не знак равновесия, так как ЭТО НЕ РАВНОВЕСИЕ!

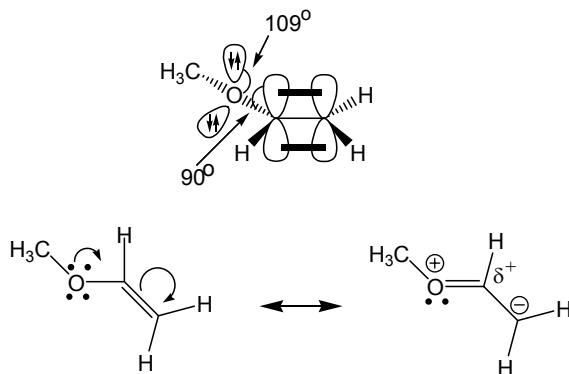
Еще одной сопряженной π -системой является молекула бензола, каждый атом углерода в которой находится в sp^2 -гибридном состоянии, то есть обладает атомной p -орбиталью.



Это означает, что между любыми двумя соседними атомами углерода возможно образование π -связи, причем в любом случае образуется одна и та

же сопряженная π -система. Приведенные на рисунке структуры бензола являются резонансными, т.е. разными изображениями одной и той же молекулы. В данном случае эти резонансные структуры совершенно равноправны и вносят одинаковый вклад в описание молекулы. Именно поэтому в молекуле бензола НЕТ чередующихся одинарных и двойных связей – все они одинаковы, что соответствует действительности.

Посмотрим, каким образом заместитель, содержащий неподеленную электронную пару на атоме, связанном с π -системой, способен взаимодействовать с этой π -системой. Рассмотрим молекулу метилвинилового эфира, в которой у двойной $C=C$ связи расположен атом кислорода, имеющий две неподеленные пары электронов. Можно считать, что атом кислорода находится в состоянии гибридизации sp^3 (у него находится четыре заместителя, включая две заполненные орбитали). Таким образом, неподеленные (несвязывающие) электроны находятся на sp^3 -гибридизованных орбиталях. Учитывая, что вокруг одинарной связи $C-O$ возможно вращение, молекула может принять такую конформацию, в которой π -система кратной связи и sp^3 -гибридная орбиталь атома кислорода с неподеленной парой электронов будут располагаться в одной плоскости. При этом, хотя эти орбитали и не будут строго параллельны, угол между ними невелик, в результате чего возникает сопряжение sp^3 -гибридной орбитали атома кислорода с π -системой (p -орбиталями).

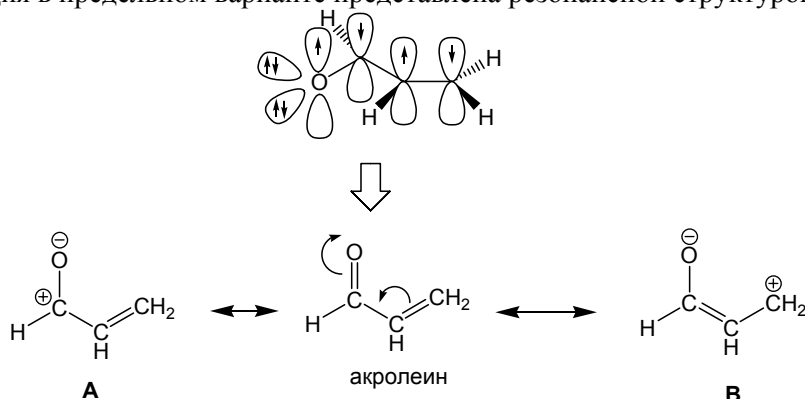


Сопряжение приводит к тому, что электронная плотность с атома кислорода способна смещаться на π -систему $C=C$ связи, что можно представить резонансными структурами, приведенными на рисунке. В результате на *дальнем* от атома кислорода атоме углерода возникает частичный отрицательный заряд, т.е. атом кислорода выступает в качестве донора электронов по мезомерному эффекту. Заметим, что на ближнем к кислороду атоме углерода находится небольшой положительный заряд в результате индуктивного эффекта атома кислорода, по которому последний является акцептором. Какой из эффектов, противоположных по направлению, является преобладающим? Во всех случаях более существенным является мезомерный эффект, в результате чего рассматриваемая π -система оказывается в целом более обогащенной электронной плотностью по сравнению с несопряженной связью $C=C$. Таким

же эффектом обладает любой заместитель, имеющий неподеленную пару электронов, находящуюся в сопряжении с π -системой.

Рассмотрим примеры заместителей, являющихся акцепторами по мезомерному эффекту. Как указывалось ранее, таковыми являются заместители, способные размещать на себе электронную плотность. Это, например, карбонильная, карбоксильная и нитрогруппа, т.е. группы, в состав которых входит «своя» π -система и содержащие атомы с высокой электроотрицательностью (в данном случае это атомы кислорода).

Молекула акролеина, изображенная на рисунке, похожа на молекулу бутадиена, с той разницей, что фрагмент CH_2 в ней заменен на электроотрицательный атом кислорода. Это приводит к тому, что в результате индуктивного влияния атома кислорода на атоме углерода, связанного с ним, возникает частичный положительный заряд. Предельный случай этого эффекта может быть изображен резонансной структурой **A**, которая соответствует полному переносу электронов с π -связи на атом кислорода, на котором возникает отрицательный заряд, а на атоме углерода, связанном с ним, – положительный. Учитывая, что π -система карбонильной группы находится в сопряжении с этиленовой связью $\text{C}=\text{C}$, взаимодействие атомных p -орбиталей приводит к перераспределению электронной плотности таким образом, что на дальнем от кислорода атоме углерода возникает частичный положительный заряд. Эта ситуация в предельном варианте представлена резонансной структурой **B**.



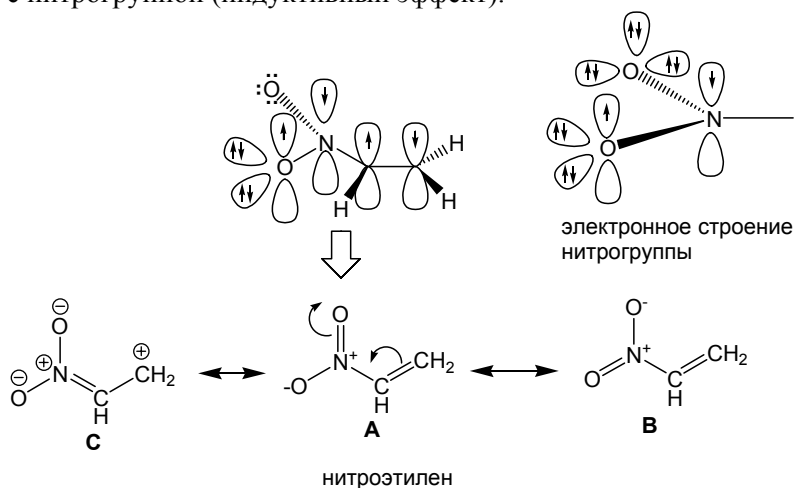
По той же причине карбоксильная группа является акцептором как по индуктивному, так и по мезомерному эффекту.

Теперь рассмотрим, каким образом происходит перераспределение электронной плотности в этиленовой π -системе, в сопряжении с которой находится нитрогруппа.

Начнем с рассмотрения электронного строения нитрогруппы. На sp^2 -гибризованном атоме азота находится одна p -орбиталь, которая может образовывать π -связь при взаимодействии с негибризованной p -орбиталью одного из атомов кислорода, находящегося в sp^2 -гибридном состоянии. Кроме того, атом азота связан σ -связями с двумя атомами кислорода. Если считать, что второй атом кислорода имеет sp^3 -гибридизацию, то p -орбиталь атома азо-

та может взаимодействовать с одной из sp^3 -гибридных орбиталей атома кислорода, в результате чего происходит выравнивание связей N-O в нитрогруппе и атомы кислорода становятся эквивалентными (резонансные структуры **A** и **B**).

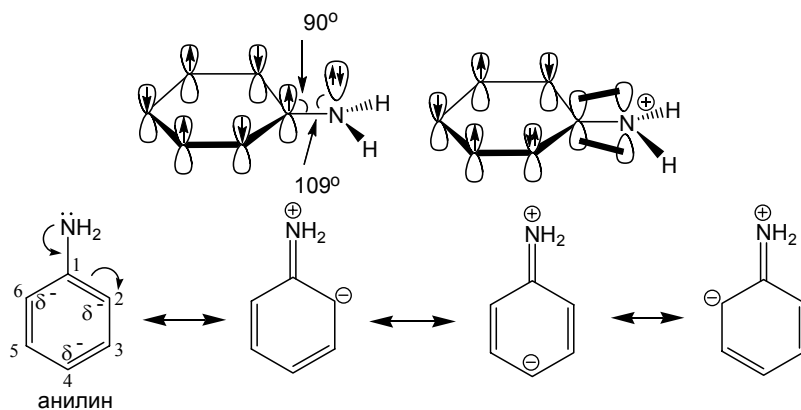
Как уже отмечалось, на атоме азота имеется p -орбиталь, которая находится в сопряжении с π -системой кратной связи C=C. Атом азота в составе нитрогруппы несет положительный заряд, в результате чего электронная плотность с π -системы смещается в его направлении (индуктивное влияние). Поскольку молекула нитроэтилена аналогична по строению молекулам бутадиена и акролеина, то это смещение электронной плотности в пределе приводит к тому, что на обоих атомах кислорода возникает отрицательный заряд, а на атоме углерода, дальнем от нитрогруппы, – положительный (мезомерный эффект, структура **C**). Таким образом, электронное влияние нитрогруппы, сопряженной с этиленовой связью C=C, приводит к тому, что именно на дальнем атоме углерода возникает частичный положительный заряд (мезомерный эффект), причем больший по величине, чем на атоме углерода, связанном с нитрогруппой (индуктивный эффект).



Отличительной особенностью мезомерного эффекта является тот факт, что он распространяется по всей π -системе независимо от ее протяженности. Чтобы проиллюстрировать это положение, рассмотрим молекулы анилина и нитробензола.

Как нитрогруппа, так и аминогруппа являются акцепторами по своему индуктивному эффекту, причем нитрогруппа – более сильным, поскольку она связана с атомом углерода положительно заряженным атомом азота. Следовательно, в обоих случаях на атоме углерода бензольного кольца, связанном с заместителем (и только на нем!), возникает частичный положительный заряд. Однако помимо индуктивного эффекта обе эти группы обладают значительным мезомерным эффектом. Аминогруппа является донором, поскольку на атоме азота имеется неподеленная пара электронов на sp^3 -гибридной орбитали, которая может вступать в сопряжение с π -системой бензольного кольца.

Вследствие взаимодействия этой орбитали с π -системой происходит перераспределение электронной плотности, которая смещается с атома азота в π -систему бензольного кольца. В результате этого на атоме азота возникает положительный заряд, а на следующем атоме углерода (С-2) – отрицательный. Теперь гибридизация атома С-2 становится sp^3 , и на одной из гибридизованных орбиталей появляется пара электронов, причем эта орбиталь находится в сопряжении с оставшейся π -системой, в результате чего заряд может распределяться и дальше – на атомы С-4 и С-6.

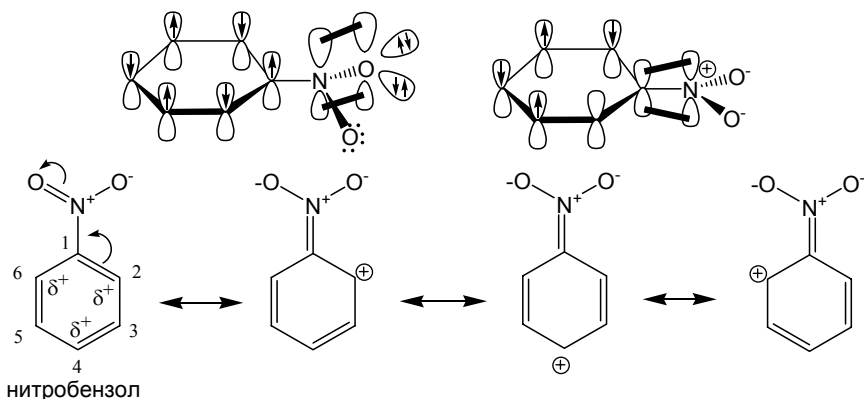


Таким образом, в результате сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -системой бензольного кольца на атомах С-2, С-4 и С-6, т.е. в *орто*- и *пара*-положениях, возникает частичный отрицательный заряд. Одновременно сопряжение приводит к тому, что пара электронов на атоме азота в меньшей степени принадлежит собственно этому атому, чем, например, в молекуле аммиака, поскольку она частично размещена в бензольном кольце. Из этих общих рассуждений об электронном строении анилина можно сделать два практических вывода, касающихся его химических свойств. Во-первых, анилин является более реакционноспособным соединением, чем бензол в реакциях с электрофилами (реакциях электрофильного замещения), поскольку ключевой стадией этой реакции является взаимодействие субстрата (в данном случае анилина или бензола) с электрофильной частицей (молекулой или атомом, способным принять пару электронов, то есть имеющей вакантную орбиталь). Очевидно, такое взаимодействие должно происходить легче в случае дополнительного «насыщения» π -системы субстрата электронной плотностью.

Во-вторых, сопряжение неподеленной пары атома азота с π -системой бензольного кольца приводит к снижению основности анилина по сравнению с аммиаком и, разумеется, алифатическими аминами. Как уже отмечалось, делокализация электронной плотности в молекуле делает молекулу более устойчивой (энергетически более выгодной). Протонирование анилина приводит к тому, что сопряжение нарушается. Возникающий на атоме азота положительный заряд не может быть стабилизирован сопряжением с бензольным

кольцом по той причине, что вокруг атома аммонийного азота уже находится октет электронов, и больше электронов он разместить не способен.

Рассмотрим, как влияет нитрогруппа на распределение электронной плотности в молекуле нитробензола.



В данном случае реализуется ситуация, обратная той, которую мы наблюдали у анилина. Отрицательный мезомерный эффект нитрогруппы, сопряженной с бензольным кольцом, приводит к тому, что π -электронная плотность со связи C_1-C_2 смещается на атом кислорода нитрогруппы. В результате этого возникает положительный заряд на атоме $C-2$ и отрицательный – на атоме кислорода. Атом $C-2$ (карбокатионный центр) sp^2 -гибридизован, и его p -орбиталь, находящаяся в сопряжении с остальной π -системой, вакантна. Вследствие этого происходит перераспределение электронной плотности, представленное резонансными структурами. Таким образом, бензольное кольцо в молекуле нитробензола в целом обеднено электронной плотностью, причем частичный положительный заряд локализован в *орто*- и *пара*-положениях (атомы $C-2$, $C-4$, $C-6$). Можно сделать вывод о том, что нитробензол менее реакционноспособен, чем бензол в реакциях с электрофилами.

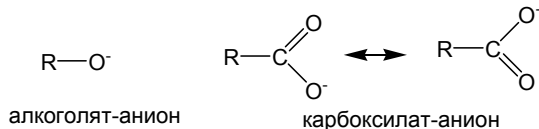
В том случае, когда в бензольном кольце присутствуют два или более заместителей различной природы (доноры и акцепторы), и эти заместители направляют реакцию с электрофилом в разные положения, положение электрофильной атаки определяется донорным заместителем.

Таким образом, мезомерный эффект, как правило, более значим, чем индуктивный и распространяется по всей π -системе независимо от ее протяженности.

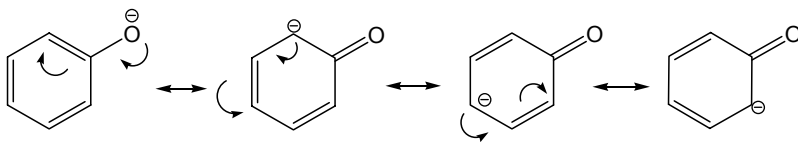
Чтобы проиллюстрировать влияние мезомерного эффекта заместителя на свойства несвязанных с ним функциональных групп, сравним кислотность метанола, фенола, *мета*-нитрофенола и *пара*-нитрофенола.

Как уже отмечалось, сила кислоты определяется устойчивостью соответствующего аниона. В свою очередь, устойчивость заряженной частицы тем выше, чем эффективнее (по большему количеству атомов) делокализован заряд. Поэтому, в частности, карбоновые кислоты обладают более высокой ки-

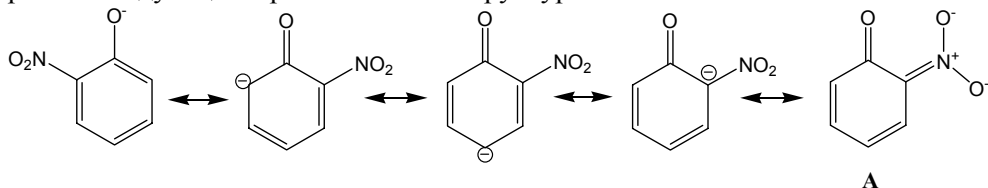
плотностью, чем спирты: в молекуле алкогولات-иона заряд преимущественно локализован на одном атоме кислорода, а в анионе карбоновой кислоты – карбоксилат-анионе, заряд делокализован на двух атомах кислорода.

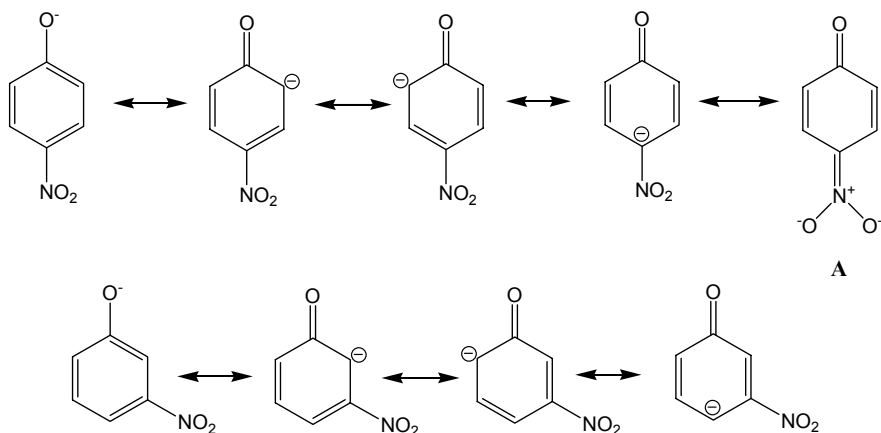


Предположим, что R в молекуле алкогولات-аниона – фенильная группа. В этом случае неподеленная пара электронов, локализованная на орбитали атома кислорода, находится в сопряжении с π -системой бензольного кольца, вследствие чего происходит делокализация заряда по этой π -системе, что можно проиллюстрировать резонансными структурами:



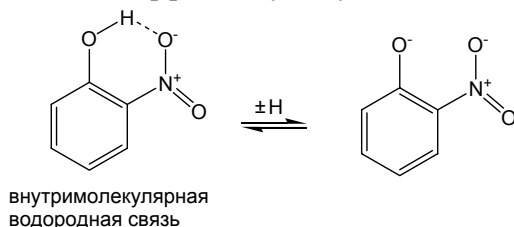
Таким образом, фенол (карболовая кислота) является более сильной кислотой, чем алифатические спирты ($\text{R} = \text{алкил}$) вследствие делокализации заряда по π -системе фенильной группы. Теперь посмотрим, как влияет нитрогруппа, присоединенная к бензольному кольцу, на эффективность делокализации заряда в фенолят-ионе. Поскольку, как мы выяснили, нитрогруппа является акцептором электронов, как по индуктивному, так и по мезомерному эффекту, то ее присоединение должно увеличивать эффективность переноса электронной плотности с атома кислорода в бензольное кольцо, т.е. нитрофенол, независимо от места присоединения нитрогруппы, является более сильной кислотой, чем незамещенный фенол. Однако величина эффекта существенным образом зависит от места присоединения нитрогруппы. Если бы определяющим был индуктивный эффект, то чем ближе находились бы нитрогруппа и атом кислорода фенокислородного аниона, тем более устойчивым был бы соответствующий анион. Действительно, *орто*-нитрофенол является более сильной кислотой, чем *мета*-изомер. В то же время *пара*-нитрофенол также более сильная кислота, чем *мета*-изомер. Причиной этого является преобладающая роль мезомерного эффекта в стабилизации аниона. Действительно, нитрогруппа наиболее эффективно «забирает на себя» заряд из *орто*- и *пара*-положений, и следовательно, стабилизация фенолят-аниона более существенна для *орто*- и *пара*-нитрофенолят-ионов, что можно проиллюстрировать следующими резонансными структурами:





Среди приведенных резонансных структур следует особо отметить структуры **A**, которые демонстрируют делокализацию заряда с атома кислорода фенолят-аниона на нитрогруппе, а именно на ее атомах кислорода. Нитрогруппа, находящаяся в *мета*-положении, не способна на такую стабилизацию отрицательного заряда, поскольку заряд не попадает с атома кислорода в это положение бензольного кольца.

Несмотря на то что в молекуле *орто*-нитробензола нитрогруппа расположена ближе к фенольному атому кислорода, чем в *пара*-изомере, последний является заметно более сильной кислотой. Это объясняется возможностью образования внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей протонированную форму, по сравнению с депротонированной. Очевидно, что для *пара*-изомера подобный эффект отсутствует.



Таким образом, оценка электронного влияния заместителя является очень полезной для предсказания реакционной способности органических соединений, примеры чего будут приведены в следующем разделе.

Влияние электронных эффектов заместителей на направление химических реакций

Радикальные реакции углеводородов

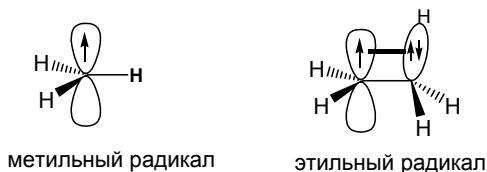
Как вы уже знаете, направление реакции радикального хлорирования или бромирования определяется устойчивостью промежуточно образующегося радикала (гл. 3). При этом устойчивость радикалов изменяется в следующем

ряду: третичные → вторичные → первичные. Особняком стоят аллильный и бензильный радикалы. Разберемся, в чем заключается причина этого явления с точки зрения электронного строения молекулы.

Как отмечалось выше, заряженная частица тем более устойчива, чем эффективнее делокализован заряд. Однако в реакциях радикального галоидирования заряженные частицы не образуются – ключевыми промежуточными частицами (интермедиатами) являются алкильные радикалы. Тем не менее и в этом случае стабильность интермедиатов определяется возможностью делокализации неспаренного электрона внутри молекулы. Радикальный центр в алкильном радикале представляет атом углерода, связанный с тремя заместителями и имеющий орбиталь, на которой находится неспаренный электрон. Считают, что состояние гибридизации такого атома – sp^3 , но отличительной особенностью рассматриваемого центра является то, что его конфигурация может «выворачиваться», подобно зонтику на ветру. Это означает, что в среднем орбиталь, несущая неспаренный электрон, приближается по параметрам к негибридизованной p -орбитали, и соответственно, гибридизация центрального атома углерода близка к sp^2 .

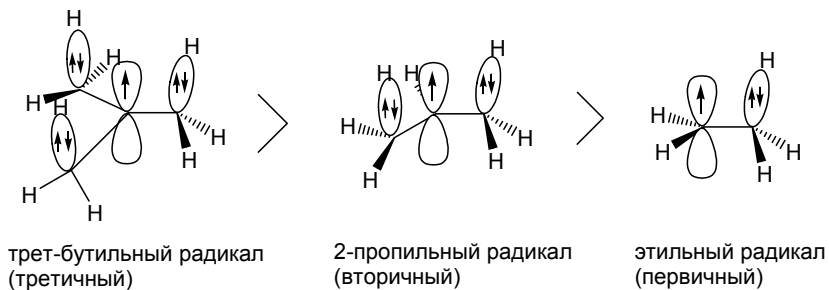


Приняв во внимание эти допущения, рассмотрим, какие факторы способны стабилизировать алкильный радикал, т.е. обеспечивать делокализацию неспаренного электрона. Поскольку молекула радикала электронейтральна, то ни доноры, ни акцепторы электронов не могут существенно ее стабилизировать. В этом случае используется несколько иной, хотя и схожий, механизм стабилизации, основанный на орбитальных взаимодействиях. Для сравнения рассмотрим метильный и этильный радикалы. Орбитали способны взаимодействовать друг с другом только в том случае, когда они либо лежат на одной оси, либо практически параллельны. В метильном радикале нет орбиталей, способных каким-либо образом взаимодействовать с орбиталью, несущей неспаренный электрон.



В случае же этильного радикала, учитывая легкость вращения молекулы относительно связи С-С, возможна и является энергетически выгодной кон-

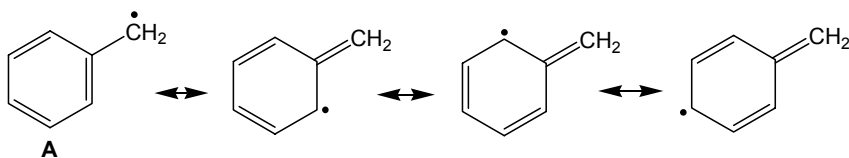
формация молекулы, в которой «полузаполненная» орбиталь находится в одной плоскости с орбиталью, образующей связь С-Н. Угол между этими орбиталями достаточно мал, что позволяет реализовать связывающее взаимодействие этих двух орбиталей (p - σ -взаимодействие). Это взаимодействие можно рассматривать как образование очень слабой связи, носящей характер π -связи. Подобная стабилизация не очень существенна, однако по мере накопления связей С-Н у соседних с радикальным центром атомов углерода она становится все более и более заметной, что и обуславливает известный вам ряд стабильности радикалов.



Причиной повышенной устойчивости аллильного и бензильного радикалов является сопряжение полузаполненной орбитали радикального центра с π -системой – соответственно этиленовой связи $C=C$ и бензольного кольца. Эта стабилизация радикала значительно более эффективна вследствие того, что спиновая плотность (вероятность нахождения неподеленного электрона на том или ином атоме) на радикальном центре в этих системах значительно снижена. Если рассмотреть резонансные структуры этих радикалов, то легко убедиться, что спиновая плотность в случае аллильного радикала поделена точно поровну между двумя центрами – концевыми атомами углерода.



Высокая устойчивость аллильного радикала и объясняет легкость его образования во многих радикальных реакциях. Стабилизация бензильного радикала еще более существенна, поскольку в этом случае неспаренный электрон делокализован на четырех атомах углерода, то есть формально спиновая плотность равна $\frac{1}{4}$, хотя в действительности это не так. Реально эта величина на экзоциклическом атоме углерода лишь немногим меньше $\frac{1}{2}$.

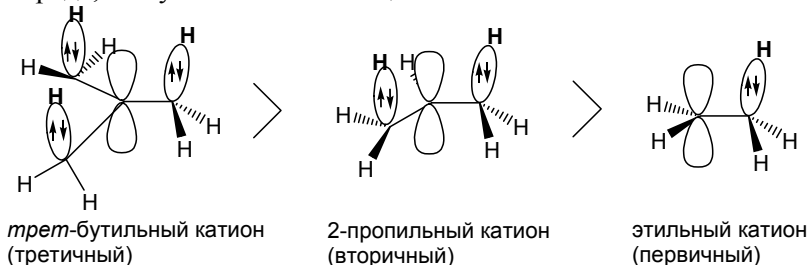


бензильный радикал

Причина этого явления заключается в том, что не все четыре приведенных резонансных структуры равнозначны – наиболее важное значение имеет структура **A**, остальные три менее выгодны энергетически по сравнению с **A** и примерно эквивалентны между собой. Это означает, что в сравнительно большей степени спиновая плотность локализована на группе CH_2 , величина ее в *орто*- и *пара*-положениях равна между собой, но меньше, чем на группе CH_2 . Дело в том, что из приведенных резонансных структур только **A** принадлежит к ароматическим, в остальных трех ароматичность нарушена, а этот фактор очень сильно влияет на устойчивость структуры (см. ниже). Тем не менее даже с учетом этой поправки бензильный радикал несколько более устойчив, чем аллильный. Вообще устойчивость радикалов, сопряженных с π -системой, выше чем у алкильных радикалов потому, что в первом случае делокализация неспаренного электрона происходит путем перераспределения электронов по π -связям, а во втором – по существенно более прочным σ -связям.

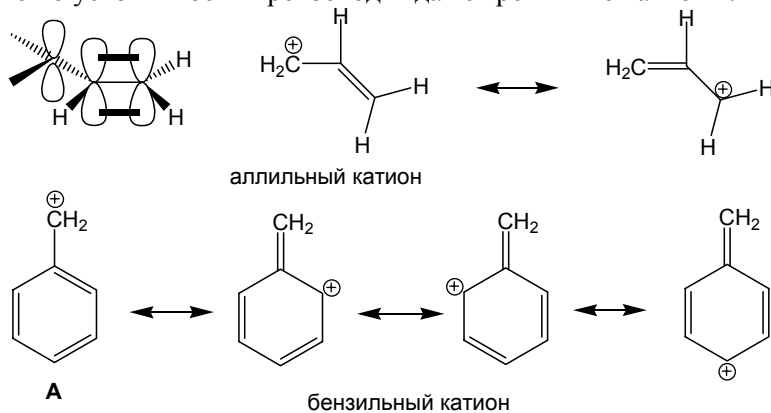
Реакции электрофильного присоединения. Карбокатионы

Правило Марковникова гласит, что присоединение галогеноводородов к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи алкенов происходит таким образом, что водород присоединяется к атому углерода, связанному с большим числом атомов водорода. Как вы уже знаете, причиной этого является тот факт, что реакция происходит через промежуточное образование наиболее устойчивого карбокатиона. Строгая формулировка правила Марковникова и должна звучать именно таким образом: «реакция происходит через стадию образования более устойчивого катиона». Выяснив, какой из возможных катионов является более устойчивым, можно правильно установить основное направление реакции. Причина известного вам ряда устойчивости катионов (третичный > вторичный >> первичный) близка к таковой, объясняющей относительную устойчивость радикалов, и строится на том же принципе: чем больше степень делокализации заряда, тем устойчивее частица.



Гибридизация атома углерода, являющегося карбокатионным центром – sp^2 . Это означает, что с этим атомом связаны посредством sp^2 -гибридизованных орбиталей три заместителя, лежащие в одной плоскости, а перпендикулярно этой плоскости располагается незаполненная (вакантная) p -орбиталь. Аналогично тому, как это наблюдается в случае радикалов, стабилизация катиона происходит путем взаимодействия p -орбитали (вакантной) с орбиталью, образующей σ -связь С-Н, на которой находится два электрона. В результате такого взаимодействия образуется нечто похожее на π -связь, правда, одновременно ослабевает связь С-Н (ведь мы забираем с нее часть электронов!). Такое взаимодействие носит название *гиперконъюгации* (сверхсопряжения) и является механизмом стабилизации катионного центра. Понятно, что чем больше таких взаимодействий может реализоваться в молекуле катиона, т.е. чем больше связей С-Н находится у соседних с карбокатионным центром атомов углерода, тем стабильнее катион. Именно это объясняет известный вам ряд стабильности катионов. Для внесения окончательной ясности в обсуждаемый стабилизационный механизм остается выяснить следующее: если положительный заряд на карбокатионном центре уменьшается, то где он тогда увеличивается, ведь заряд частицы в целом не меняется? Ответ на этот вопрос: частичный положительный заряд возникает на атомах водорода, связанных с соседними атомами углерода, – ведь с них и происходит «скачивание» электронной плотности для погашения положительного заряда.

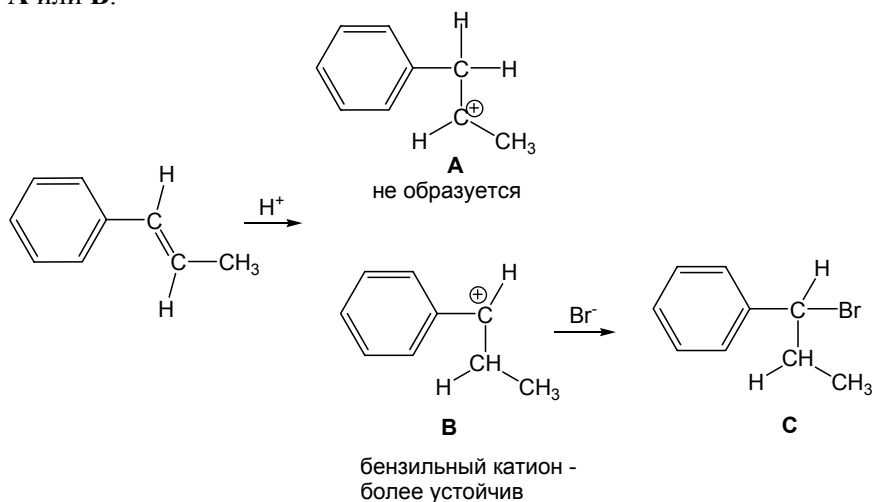
В ряду катионов также особняком стоят аллильные и бензильные катионы, которые по устойчивости превосходят даже третичные катионы.



Сопряжение вакантной p -орбитали с π -системой этиленовой двойной связи или бензольного кольца приводит к эффективной делокализации электронной плотности, вследствие чего величина заряда на концевых атомах аллильного катиона равна $\frac{1}{2}$, а на группе CH_2 бензильного катиона еще ниже. В последнем случае, как и в случае бензильного радикала, заряд делокализован по четырем центрам.

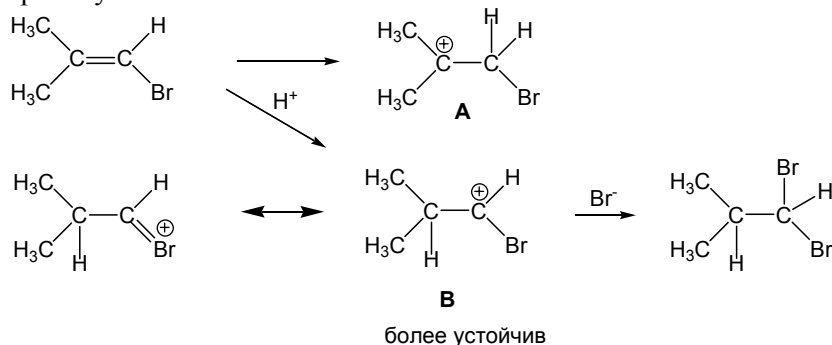
Теперь, когда мы рассмотрели причины устойчивости карбокатионов, попробуем предсказать направление реакции β -метилстирола с бромоводородом. На первой стадии реакции происходит присоединение протона к этиле-

новой π -системе, в результате которого может образоваться один из катионов: **A** или **B**.



С точки зрения «школьного» определения правила Марковникова невозможно отдать предпочтение ни одному из катионов – количество атомов водорода у обоих атомов углерода связи $\text{C}=\text{C}$ одинаково (по одному). Однако катион **B**, разумеется, более устойчив, чем **A**, поскольку он является не просто вторичным (как и **A**), но и бензильным. Вследствие этого реакция происходит с образованием именно этого катиона, и продуктом реакции является соединение **C**.

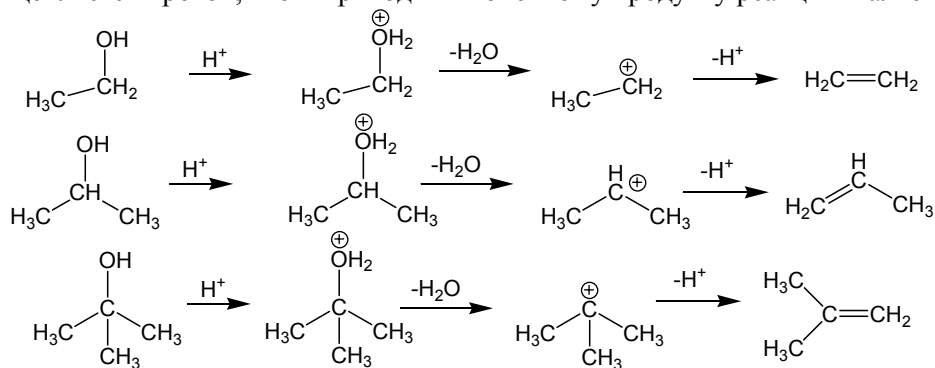
Еще одним примером, показывающим, что количество атомов водорода у атомов углерода, составляющих двойную связь $\text{C}=\text{C}$, как таковое не имеет значения, является реакция присоединения бромоводорода к 1-бром-2-метилпропену-1.



В этом случае также возможно образование двух катионов, причем **A** является третичным, а **B** – вторичным. Вывод, который можно сделать только на этом основании о предпочтительности катиона **A**, является ошибочным. Дело в том, что катион **A** стабилизирован только эффектом гиперконъюгации, в то время как катион **B** стабилизируется значительно более мощным мезомерным эффектом атома брома. Карбокатионный центр можно рассмат-

ривать как простейшую π -систему, поскольку атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и несет вакантную p -орбиталь. Атом брома является акцептором по индуктивному эффекту и в то же время – достаточно сильным донором по мезомерному эффекту, поскольку на нем находится три пары неподеленных электронов, любая из которых может взаимодействовать с вакантной p -орбиталью, поставляя на нее электронную плотность. Таким образом, заряд на карбокатионном центре эффективно делокализован, что и обеспечивает повышенную устойчивость карбокатиона **B**.

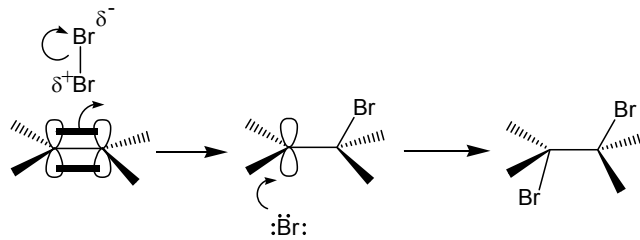
Рассмотрим еще одну из реакций, известную вам с точки зрения электронных эффектов заместителей – реакцию дегидратации спиртов, приводящую к образованию алкенов. Эта реакция происходит при нагревании спиртов в присутствии кислот, причем легче она идет с третичными спиртами, а наиболее тяжело с первичными спиртами. На первой стадии реакции происходит протонирование гидроксигруппы молекулы спирта, после чего отщепляется молекула воды и образуется карбокатион. При этом из первичного спирта должен образовываться первичный катион, из вторичного – вторичный, а из третичного – третичный. Легкость образования катиона, связанная с его устойчивостью, и определяет скорость реакции. Далее от карбокатиона отщепляется протон, что и приводит к конечному продукту реакции – алкену.



Завершая краткий экскурс в органическую химию с точки зрения электронного влияния заместителей на протекание органических реакций, остановимся на реакциях ароматического электрофильного замещения. Начнем с того, что реакционная способность бензола как типичного представителя ароматических соединений по отношению к электрофилам – частицам, способным размещать пару электронов (имеющих вакантную орбиталь), значительно ниже, чем у алкенов.

Как происходит реакция алкена, например с бромом? Молекула брома неполярна, но поляризуется при взаимодействии с π -системой алкена – электронная плотность со связи Br-Br смещается от ближнего к π -системе атома брома к дальнему атому за счет электростатического отталкивания. В результате на ближнем атоме возникает частичный положительный заряд, который атом стремится компенсировать, в результате чего электроны, образующие π -связь, смещаются в сторону этого атома, что завершается образованием связи

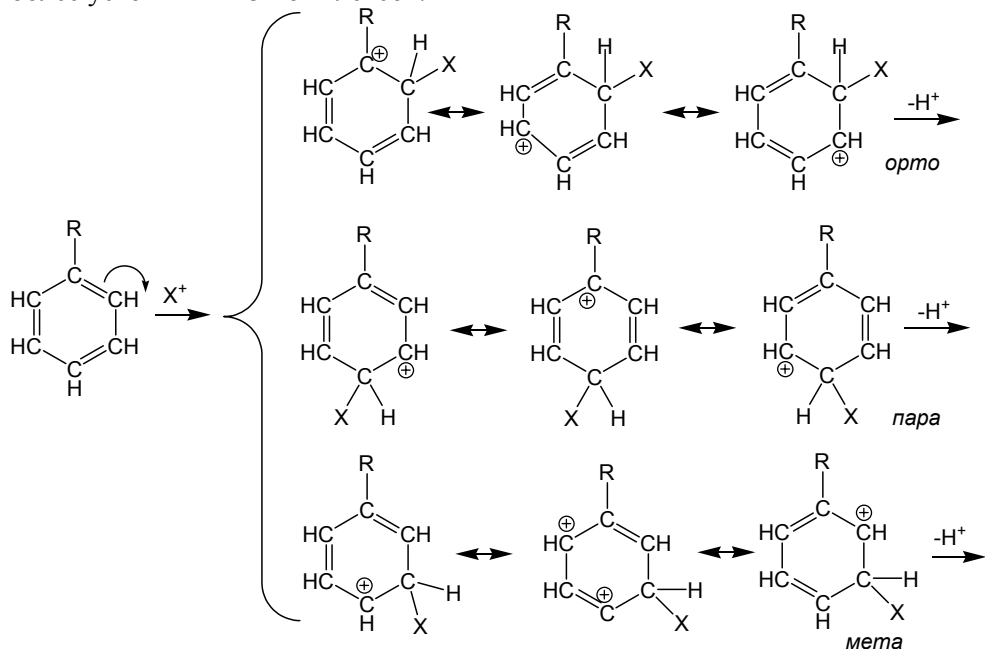
C-Br. На втором углеродном атоме возникает карбокатионный центр, который взаимодействует с бромид-анионом, образующимся на первой стадии реакции, давая конечное дибромпроизводное.



Поскольку в молекуле бензола также имеется π -система, которая могла бы поляризовать связь в молекуле галогена, то на первый взгляд не совсем понятно, почему реакция в этом случае не происходит в аналогичных условиях, а требует катализатора. Напомним, что роль катализатора (кислоты Льюиса) как раз и заключается в поляризации связи в молекуле реагента (например, молекулы галогена) и превращении его в более активный электрофил. Причина относительной инертности бензола объясняется его ароматичностью. Ранее при обсуждении вопросов, связанных с сопряжением, отмечалось, что сопряжение энергетически выгодно, т.е. оно приводит к выигрышу в энергии. В случае бензола реализуется еще один механизм стабилизации молекулы, более эффективный, чем просто сопряжение. Не останавливаясь на его природе, отметим, что ароматическими называются структуры, являющиеся плоскими циклическими сопряженными π -системами, в состав которых входит $4n + 2$ электрона (правило Хюккеля). Поскольку на каждом атоме углерода в молекуле бензола присутствует p -орбиталь, заселенная одним электроном, входящая в общую π -систему, то всего в молекуле бензола присутствует шесть π -электронов ($n = 1$).

Существует много химических подтверждений удивительной устойчивости ароматической системы, сущность которых сводится к тому, что ее очень тяжело нарушить, и после ее нарушения молекула стремится эту систему восстановить. Таким образом, первая стадия взаимодействия бензола с электрофильной частицей, назовем ее X^+ , происходит с большими затратами энергии (нарушение ароматичности!). В таких случаях говорят, что реакция имеет большую энергию активации. Для образования σ -связи с электрофилом ароматическая π -система отдает два электрона, в результате чего образуется катионный σ -комплекс. Этот катион вполне устойчив – значительно устойчивее даже аллильного катиона. Как отмечалось выше, реакционная способность замещенных бензолов в реакциях с электрофилами зависит от природы заместителя – донорные заместители облегчают протекание реакции, а акцепторные – затрудняют или даже делают ее протекание невозможным. В том случае, когда субстратом реакции является монозамещенный бензол, в зависимости от направления электрофильной атаки образуются различные продукты. Если заместитель в бензольном кольце – донор электронов (по индуктив-

ному или мезомерному механизму), атака происходит преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Для того чтобы объяснить эту закономерность, следует рассмотреть структуры образующихся σ -комплексов и определить, какие из них являются более устойчивыми: реакция происходит с образованием более устойчивых σ -комплексов.



Поскольку возникающий положительный заряд находится в сопряжении с остающейся π -системой, происходит его делокализация в *орто*- и *пара*-положения относительно места присоединения электрофила. При этом в случае атаки электрофила в *орто*- и *пара*-положения относительно имевшегося в кольце заместителя заряд частично локализован и на атоме углерода, соединенным с заместителем R. В том случае когда R – донор, происходит эффективная компенсация этого заряда, что стабилизирует данный σ -комплекс. То есть в случае донорно-замещенных производных бензола реакция электрофильного замещения облегчается, и электрофил направляется в *орто*- и *пара*-положения. Важно отметить, что в случае электрофильной атаки в *мета*-положение заряд на атоме углерода, связанном с заместителем, практически равен нулю и, следовательно, донорные заместители R не способны к эффективной стабилизации образующегося в этом случае σ -комплекса.

Напротив, в том случае когда R – акцепторный заместитель, при атаке электрофила в *орто*- и *пара*-положения возникает его неблагоприятное (дестабилизирующее) влияние на устойчивость σ -комплекса. Как уже отмечалось, акцепторный заместитель вообще снижает реакционную способность замещенного производного бензола, но наиболее сильно его неблагоприятное влияние проявляется при атаке в *орто*- и *пара*-положения. Поэтому при

взаимодействии акцепторно-замещенных бензолов реакция происходит с большим трудом и почти исключительно в *мета*-положение.

На последней стадии реакции происходит отщепление протона от σ -комплекса, приводящее к образованию продукта реакции. Если сравнить реакцию электрофильного присоединения к алкенам с реакцией электрофильного замещения производных бензола, то еще одним принципиальным отличием является то, что в первом случае первоначально образующийся катион присоединяет молекулу аниона, а во втором – отщепляет протон, что приводит к восстановлению ароматической системы. Причиной этого различия является энергетическая выгодность ароматической структуры.

ГЛАВА 2

КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ

Грызите молодыми зубами гранит науки!

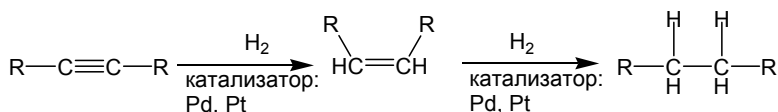
Л. Троцкий

Углеводороды

Алканы

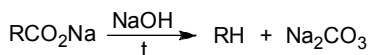
а) Методы получения

1. Гидрирование алкенов и алкинов.



Гидрирование алкина происходит легче, чем алкена, поэтому его можно остановить на первой стадии.

2. Пиролиз солей карбоновых кислот.



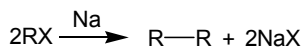
Реакция происходит при высокой температуре и поэтому может быть использована для синтеза только простейших алканов.

3. Гидролиз магнийорганических соединений.



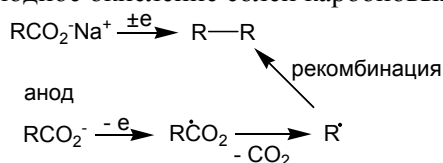
Поскольку магнийорганические соединения синтезируют взаимодействием магния с алкилгалогенидами, то эта реакция позволяет превращать алкилгалогениды в алканы (X – хлор, бром, в некоторых случаях – иод).

4. Реакция Вюрца.



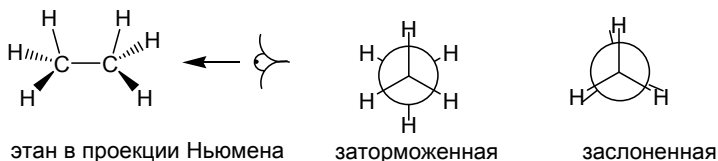
Реакцию обычно проводят с алкилбромидами, которые более реакционноспособны, чем хлориды. Наиболее высокие выходы продуктов могут быть получены в случае первичных алкилгалогенидов (бромидов). Третичные алкилгалогениды в эту реакцию не вступают (происходят другие превращения!). Метод может быть использован для синтеза только алканов, имеющих симметричное строение.

5. Реакция Кольбе (анодное окисление солей карбоновых кислот).



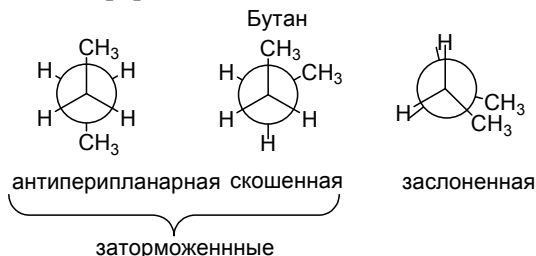
б) Строение

Как отмечалось в гл. 1, атомы углерода в молекуле алкана находятся в sp^3 -гибризованном состоянии и имеют тетраэдрическое окружение. На рисунке приведено пространственное изображение молекулы этана.



Вокруг связи C-C возможно легкое вращение, причем структуры, отличающиеся углом поворота, называются конформерами. Понятно, что одна молекула может иметь бесконечное множество конформеров, но они не являются энергетически эквивалентными. Объяснение этого факта удобнее сделать с помощью так называемой проекции Ньюмена как способа изображения пространственного строения молекулы. Для того чтобы изобразить молекулу этана в проекции Ньюмена, необходимо мысленно посмотреть на нее вдоль связи C-C. Заторможенная конформация является энергетически предпочтительной по сравнению с заслоненной, поскольку в последней орбитали образующие связи C-H у соседних атомов углерода сближены в пространстве и между ними возникает взаимное отталкивание, вызванное электростатическим взаимодействием. Кроме того, если заместители у соседних атомов углерода больше по объему, чем атом водорода, например метильные группы в молекуле бутана, то в случае заслоненной конформации между ними возни-

кает ван-дер-ваальсовское взаимодействие, вызывающее дополнительную дестабилизацию этой конформации.



Кроме того, у бутана существуют две неравноценные заторможенные конформации, в одной из которых связи С-С с метильными группами составляют угол 180° (антиперипланарная конформация), а во второй – 60° (скошенная конформация). Сближение в пространстве объемных заместителей невыгодно, поэтому из этих двух конформаций предпочтительной является антиперипланарная.

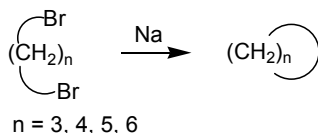
в) Свойства

Низкая полярность связей С-Н и С-С приводит к тому, что для алканов характерны только свободнорадикальные реакции, такие как горение и галогенирование, с которыми вы подробно ознакомитесь в гл. 3.

Циклоалканы

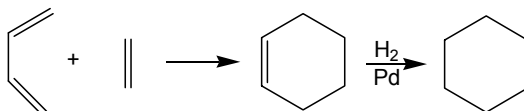
а) Методы получения

1. Реакция Вюрца.



В реакцию вступают алкилдигалогениды, атомы галогена в молекуле которых расположены у концевых атомов углерода. Реакция может быть использована для получения циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана.

2. Реакция Дильса–Альдера (циклоприсоединение, диеновый синтез).



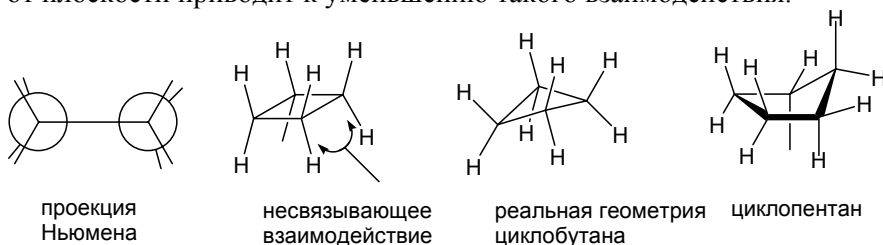
На первой стадии (это и есть реакция Дильса–Альдера) при взаимодействии бутадиена с алкеном происходит образование циклогексена, который да-

лее можно превратить в циклогексан гидрированием. Этот метод пригоден только для получения производных циклогексана.

б) Пространственное строение

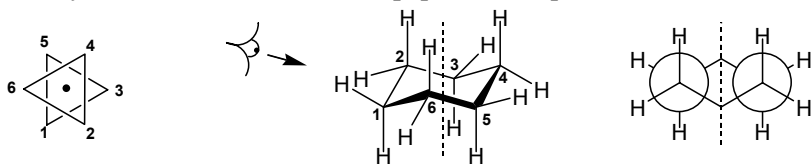
Молекула циклопропана является плоской и представляет собой правильный треугольник. Вследствие этого валентные углы С-С-С в ней составляют всего 60° , что заметно меньше нормального валентного угла sp^3 -гибридизованного атома углерода. Следствием этого является низкая устойчивость циклопропанового кольца, которое раскрывается при действии различных реагентов.

Молекула циклобутана не является плоской – она изогнута «по диагонали». Понятно, что такое искажение геометрии квадрата приводит к тому, что одна пара валентных углов С-С-С больше 90° , а вторая – меньше. С точки зрения значительного отклонения этих величин от нормального угла в 109° такая геометрия представляется странной и причина ее заключается в том, что в случае плоской молекулы возникает сильное несвязывающее взаимодействие (отталкивание) связей С-Н, расположенных у соседних атомов углерода, они находятся в невыгодной – заслоненной конформации. Отклонение от плоскости приводит к уменьшению такого взаимодействия.



По тем же причинам и молекула циклопентана не является плоской – четыре атома углерода расположены в одной плоскости, а один выведен из нее. Причем каждый из атомов по очереди выходит из плоскости, что носит название псевдовращения, а сама конформация циклопентанового кольца носит название конформации «конверта».

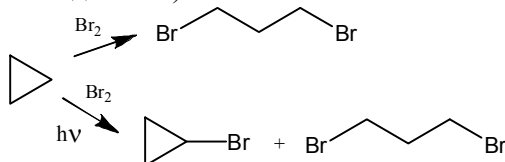
Молекула циклогексана также не является плоской – угол в правильном шестиугольнике 120° , что уже больше нормальной величины. Кроме того, в плоской конформации очень велики несвязывающие взаимодействия связей С-Н у соседних атомов углерода, как это уже указывалось для циклобутана и циклопентана. Совокупность этих факторов приводит к тому, что циклогексан существует в так называемой конформации «кресла».



Три атома углерода С-2, 4, 6 лежат в одной плоскости, а три других С-1, 3, 5 – в другой, параллельной плоскости. Если посмотреть на молекулу сверху, перпендикулярно этим плоскостям, то видно, что в целом эта молекула имеет ось симметрии третьего порядка, т.е. при повороте на 120° вокруг этой оси молекула совпадает сама с собой. Можно видеть, что связи С-Н расположены в пространстве неодинаково относительно этой оси – шесть параллельны ей (такое положение называется аксиальным), а другие шесть расположены под углом (экваториальное расположение). Это не означает, что в молекуле циклогексана есть два «сорта» атомов водорода – она находится в быстром равновесии конформеров, где атомы поочередно занимают либо аксиальное, либо экваториальное положение. То есть все шесть атомов, имеющих аксиальное расположение в одной конформации, в другой расположены экваториально, и наоборот. Энергетическая предпочтительность конформации «кресло» обусловлена тем фактом, что все атомы водорода в ней находятся в заторможенном положении, в результате чего несвязывающее взаимодействие связей С-Н, расположенных у соседних атомов углерода, сведено к минимуму. Это положение можно проиллюстрировать проекцией Ньюмена молекулы циклогексана, для изображения которой следует посмотреть на молекулу так, чтобы ось зрения была параллельна связям C_2-C_3 и C_6-C_5 .

в) Свойства

Химические свойства циклоалканов с размером цикла больше четырех углеродных атомов практически ничем не отличаются от свойств алканов. Циклопропан и циклобутан (малые циклы) представляют собой исключение, причиной которого является напряженность этих молекул, обусловленная значительным отклонением валентных углов от нормального угла в 109° , присущего sp^3 -гибридному атому углерода. В результате этого циклопропан может подобно алкенам обесцвечивать бромную воду, т.е. реагировать с бромом (правда, заметно медленнее).

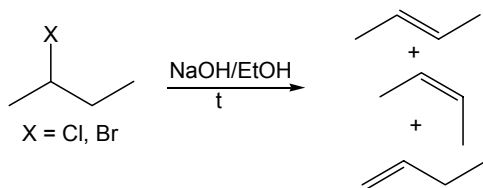


Взаимодействие циклопропана с галогенами, например с бромом, в условиях свободнорадикальной реакции наряду с продуктами радикального замещения, аналогичными тем, которые образуются при радикальном галогенировании алканов, образуются и продукты раскрытия циклопропанового кольца.

Алкены

а) Методы получения

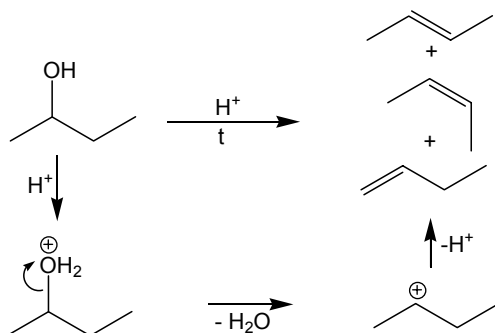
1. Реакция элиминирования алкилгалогенидов.



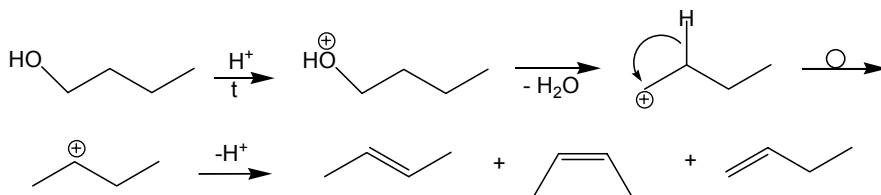
В реакции образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров (*транс*- больше, чем *цис*-), а также регио-изомеров (различное положение кратной связи). Изомеры с более замещенной кратной связью обычно образуются в большем количестве (правило Зайцева).

2. Дегидратация спиртов.

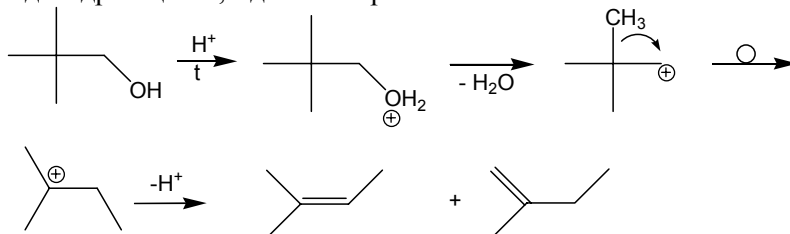
Реакция происходит при нагревании спиртов в присутствии кислот, которые выступают в роли катализатора. На первой стадии происходит протонирование атома кислорода, далее отщепляется молекула воды и образуется карбокатион. Последняя стадия процесса – отщепление протона от одного из соседнего с карбокатионным центром атома углерода, в результате чего образуется один из изомерных алкенов. В качестве основного продукта обычно выступает *транс*-изомер наиболее замещенного алкена (правило Зайцева). Лимитирующей (определяющей скорость, самой медленной) стадией процесса является образование карбокатиона. Учитывая порядок устойчивости карбокатионов, можно сделать вывод о том, что чем более устойчивый катион образуется в ходе реакции, тем легче (и быстрее) она происходит. Так, третичные спирты дегидратируются легче вторичных, а последние – легче первичных.



Важной особенностью карбокатионов является их способность претерпевать перегруппировки, которые происходят всегда, когда в результате может образоваться более устойчивый катион. Например, при дегидратации бутанола-1 основным продуктом реакции является бутен-2. Это происходит вследствие того, что первоначально образующийся первичный катион изомеризуется во вторичный. Перегруппировка происходит путем миграции атома водорода с парой электронов (гидрид-иона), составляющих связь C-H с соседним атомом углерода, к карбокатионному центру.

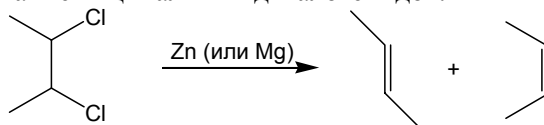


Мигрировать может не только гидрид-ион, но и метильная группа, если в результате образуется более устойчивый катион, что можно проследить на примере дегидратации 2,2-диметилпропанола-1.

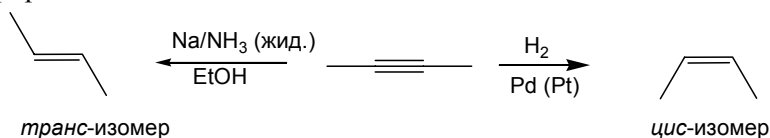


Первоначально образующийся первичный катион изомеризуется в третичный катион, который далее, теряя протон, превращается в 2-метилбутен-2 (основной продукт реакции) с небольшой примесью 2-метилбутена-1. В заключение отметим, что *независимо от того, каким образом образуется в реакции карбокатион, он всегда будет перегруппировываться в более устойчивый быстрее, чем вступать в какие-либо иные превращения.*

3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов.



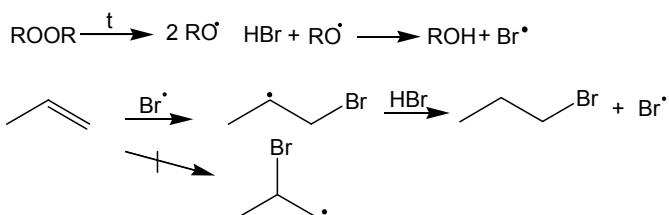
4. Гидрирование алкинов.



в) Свойства

1. Отличительным свойством алкенов является легкое присоединение электрофильных реагентов, таких как галогены и галогеноводороды по кратной связи C=C. Реакция следует правилу Марковникова (гл. 3).

2. Иной тип реакции – радикальное присоединение бромоводорода, инициируемое органическими пероксидами. В этом случае на первой стадии реакции происходит присоединение не электрофила (например, протона), а радикала по следующей схеме:

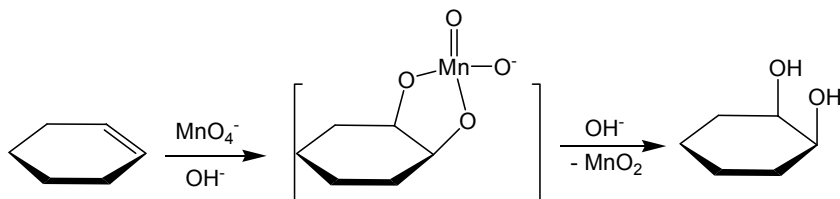


Пероксид разлагается на свободные радикалы, которые при взаимодействии с бромоводородом образуют молекулу спирта и атом брома, который присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$, давая радикал. При этом образуется более устойчивый (в приведенном примере – вторичный) из возможных радикалов. Далее этот радикал отрывает атом водорода от молекулы бромоводорода с образованием продукта – алкилбромид и атома (радикала) брома. Таким образом, эта реакция происходит по цепному свободнорадикальному механизму, аналогично реакции свободнорадикального галогенирования алканов. Направление реакции присоединения в целом противоположно тому, которое соответствует правилу Марковникова (присоединение против правила Марковникова). Из галогеноводородов в эту реакцию способен вступать только бромоводород. Инициаторы этой реакции – пероксиды, могут быть любыми, кроме пероксида водорода.

3. Еще одна разновидность взаимодействия алкенов со свободными радикалами – аллильное галогенирование – обсуждается в гл. 3.

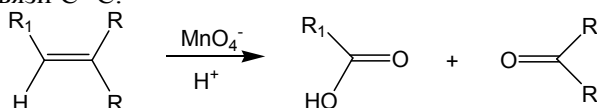
4. Реакции окисления

а) Окисление перманганатом в щелочной среде.

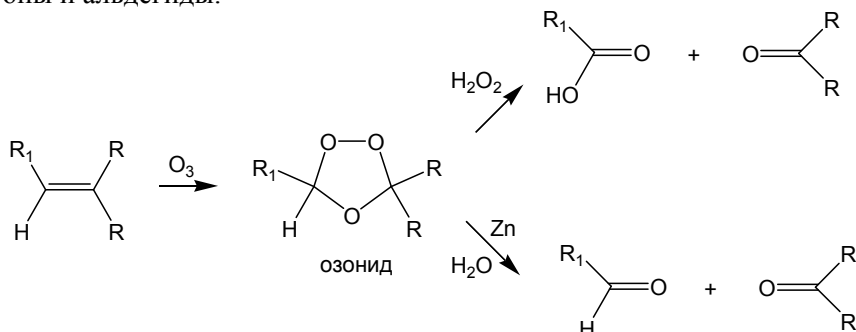


На первой стадии образуется циклический эфир, который далее гидролизуется с образованием *цис*-гликоля. Эта реакция является качественной на присутствие в молекуле связи $\text{C}=\text{C}$, поскольку в ходе нее исчезает характерная окраска перманганат-аниона и появляется бурый осадок диоксида марганца. Аналогично происходит реакция с пероксидом водорода в присутствии тетраоксида осмия.

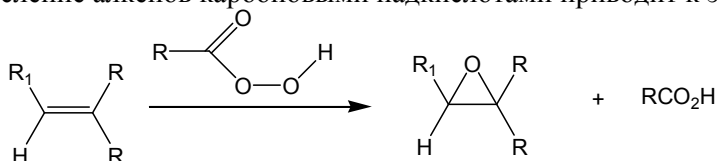
б) Перманганат в кислой среде окисляет алкены в карбоновые кислоты или (и) кетоны в зависимости от количества углеродных заместителей у атомов углерода связи $\text{C}=\text{C}$.



в) При действии на алкены озона (озонолиз) образуются так называемые озониды, которые в зависимости от условий последующей обработки и их строения могут быть превращены либо в карбоновые кислоты и кетоны, либо в кетоны и альдегиды.



г) Окисление алкенов карбоновыми надкислотами приводит к эпоксидам.



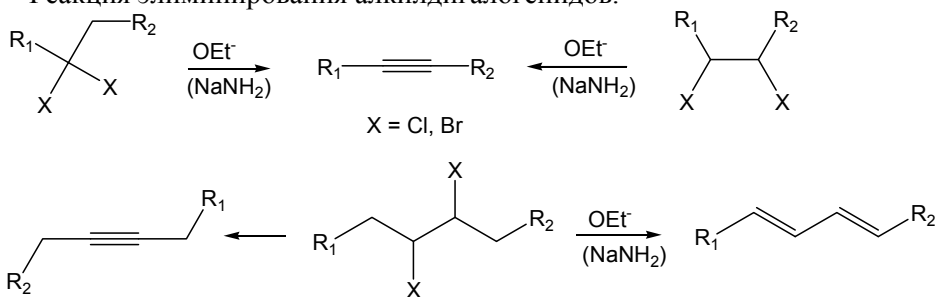
Алкины

а) Методы получения

1. Простейший алкин – этин (ацетилен) может быть получен либо взаимодействием карбида кальция с водой (лабораторный метод получения), либо высокотемпературным окислением метана (промышленный способ).



2. Реакция элиминирования алкилдигалогенидов.

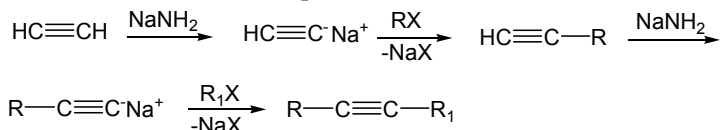


В реакцию, которая происходит при действии сильных оснований, могут вступать как геминальные, так и вицинальные дигалогенпроизводные (атомы галогена расположены у одного или соседних атомов углерода). Следует помнить, что во втором случае при наличии атомов водорода у соседних атомов углерода наряду с алкинами могут образовываться сопряженные диены.

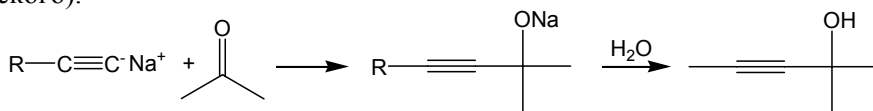
3. Модификация углеродного скелета молекулы алкина.

а) Алкилирование ацетиленов.

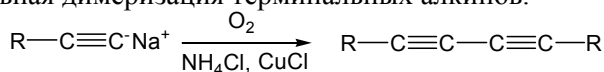
При взаимодействии ацетиленов с кратной связью на конце цепи (терминальных ацетиленов) с сильными основаниями образуются соли – ацетилениды, которые реагируют с первичными и (хуже) вторичными алкилгалогенидами с образованием замещенных производных.



б) Реакция ацетиленидов с карбонильными соединениями (реакция Фаворского).

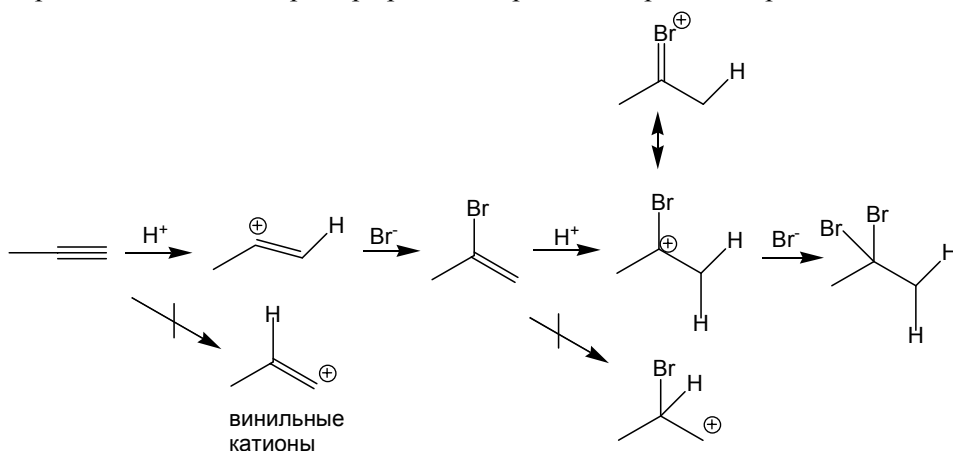


4. Окислительная димеризация терминальных алкинов.



б) Свойства

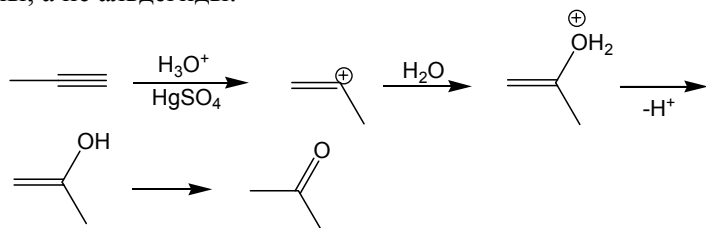
1. Реакции электрофильного присоединения – галогенов, галогеноводородов к тройной углерод-углеродной связи обсуждены выше. Здесь рассмотрим только присоединение двух молей галогеноводорода к одному молю несимметричного алкина на примере реакции пропина с бромоводородом.



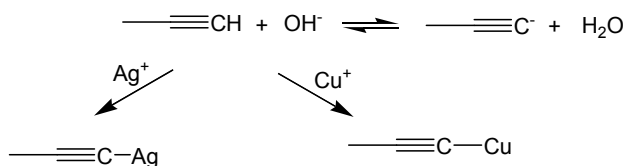
На первой стадии присоединение протона приводит к образованию сравнительно малоустойчивого вторичного винильного катиона. Низкая устойчивость этого катиона является, в частности, причиной меньшей реакционной способности алкинов по сравнению с алкенами в реакциях с электрофилами. Из двух возможных катионов образуется только один – вторичный, как более

устойчивый. Далее происходит присоединение бромид-аниона, приводящее к винилбромиду. Второй протон присоединяется также по концевому атому углерода с образованием катиона, стабилизированного мезомерным влиянием атома брома. Этот катион устойчивее, чем обычный третичный карбокатион, поэтому вторая стадия реакции происходит гораздо легче, чем первая. Таким образом, в продукте оба атома брома оказываются у одного атома углерода.

Присоединение воды к алкинам в присутствии кислотного катализатора и солей ртути (реакция Кучерова) происходит по тому же механизму, и, следовательно, в случае пропина образуется не альдегид, а кетон – ацетон. Следует отметить, что кислота в этой реакции не расходуется – на первой стадии происходит присоединение протона, а на предпоследней стадии – его отщепление, т.е. кислота выступает в роли катализатора. Поскольку реакция Кучерова происходит через более стабильный из двух возможных винильных катионов, то во всех случаях кроме одного (самого ацетилена) в этой реакции образуются кетоны, а не альдегиды.



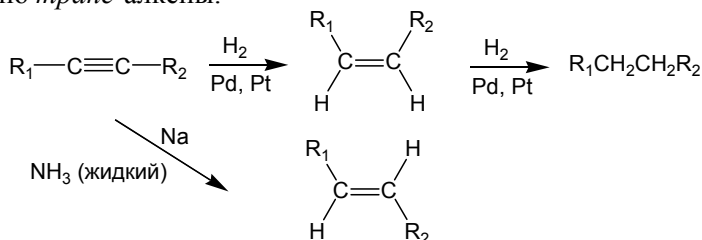
2. Кислотные свойства алкинов. Алкины с концевой кратной связью являются слабыми кислотами, способными депротонироваться при действии сильных оснований, таких как, например, амид натрия (NaNH_2) с образованием солей – ацетиленидов. Это их свойство, как было указано в п. 4 (методы получения), используется для модификации углеродной цепи молекулы алкина. Алкины значительно более слабые кислоты, чем вода, поэтому равновесие, приведенное ниже, полностью смещено влево.



В то же время при взаимодействии терминальных ацетиленов с ионами некоторых металлов, например меди или серебра, в щелочной среде даже в воде образуются нерастворимые ацетилениды. Их устойчивость по отношению к гидролизу объясняется именно их низкой растворимостью. Эта реакция является качественной, т.е. позволяющей отличить алкины с тройной связью на конце цепи от таковых с тройной связью в середине цепи.

3. Гидрирование. Алкины взаимодействуют с водородом в присутствии катализатора (платина, палладий) с образованием в зависимости от соотноше-

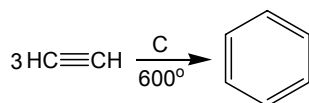
ния реагентов либо алкенов (*цис*-изомер), либо алканов. В отличие от этого реакция восстановления металлическим натрием в жидком аммиаке, который в данном случае выступает в качестве растворителя, позволяет получать исключительно *транс*-алкены.



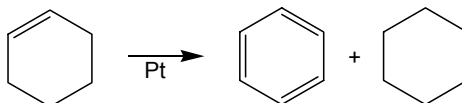
Ароматические соединения

а) Методы получения

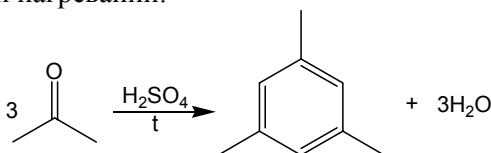
1. Бензол может быть получен тримеризацией ацетилена, которая происходит в присутствии активированного угля (катализатор) при нагревании.



2. Бензол образуется (наряду с циклогексаном) при выдерживании циклогексена с платиной.



3. Ацетон превращается в мезитилен (1,3,5-триметилбензол) в присутствии серной кислоты при нагревании.



б) Строение

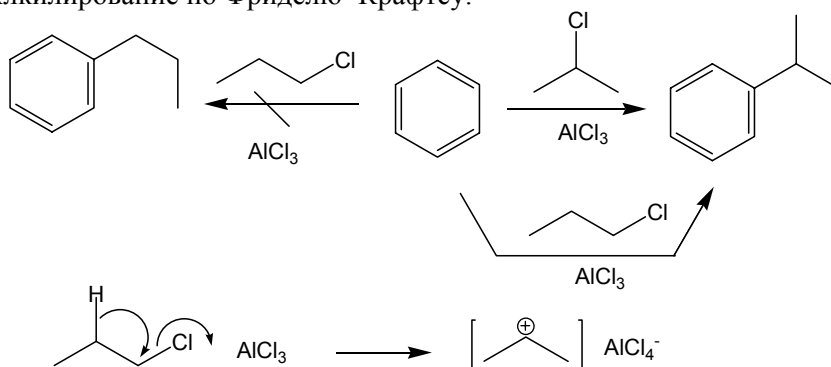
Как отмечалось в гл. 1, молекула бензола является сопряженной циклической π -системой, все связи углерод-углерод в которой одинаковы. Таким образом, молекула бензола является плоским правильным шестиугольником. Эта молекула является типичным представителем так называемых ароматических соединений. Ароматичность в данном случае обозначает не приятный запах, хотя бензол действительно обладает сильным своеобразным запахом, а устойчивость. Можно определить ароматическую систему как плоскую сопряженную циклическую π -систему, в состав которой входит $4n + 2$ (где n –

любое натуральное число, включая 0) электрона (правило Хюккеля). Бензол соответствует случаю $n = 1$ (шесть π -электронов).

в) Свойства

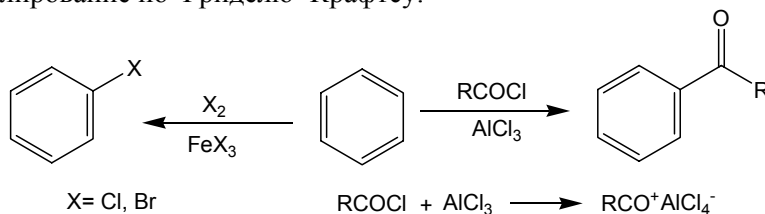
Отличительной особенностью ароматической системы является существенно менее выраженная реакционная способность по отношению к электрофильным реагентам (по сравнению с алкенами) с одной стороны и тенденция к восстановлению ароматической системы при ее нарушении в ходе реакций – с другой. Эта совокупность факторов приводит к тому, что наиболее характерными реакциями ароматических соединений являются реакции электрофильного замещения, некоторые примеры которых приведены ниже. О механизме реакции вы можете прочесть в гл. 1 и 3.

1. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу.



Реакция происходит при взаимодействии ароматических соединений с алкилгалогенидами в присутствии катализатора – кислоты Льюиса, в качестве которой часто используют безводный хлорид алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации связи углерод-галоген, что приводит в пределе к образованию карбокатиона. Как следствие при алкилировании алкилгалогенидами нормального строения (с неразветвленной алкильной цепью) образуются не n -алкилбензолы, а продукты с изомеризованным алкильным заместителем. Реакция алкилирования не происходит при наличии в составе ароматического кольца акцепторных заместителей.

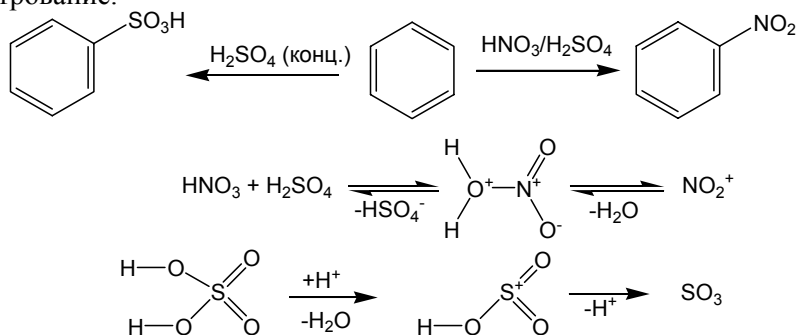
2. Ацилирование по Фриделю–Крафтсу.



Реакция происходит при взаимодействии с галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот в присутствии безводного хлорида алюминия при отсутствии акцепторных заместителей в бензольном кольце.

3. Галоидирование (хлорирование, бромирование). Катализаторами реакции являются кислоты Льюиса, чаще безводные галогениды железа, или просто железо, превращающееся в галогениды в процессе реакции.

4. Нитрование.



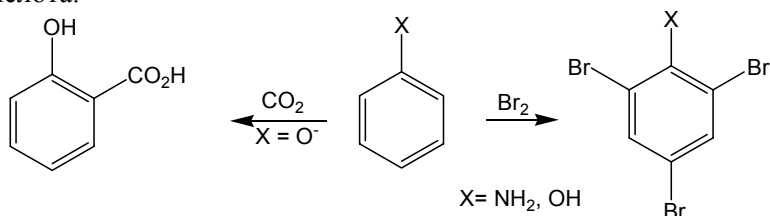
Реакцию проводят действием смеси азотной и серной кислот (нитрующей смеси). Роль серной кислоты сводится к протонированию азотной кислоты, которая в данном случае выступает в качестве основания. После протонирования происходит отщепление молекулы воды и образуется нитроний-катион (NO_2^+), который играет роль электрофила.

5. Сульфирование происходит при действии концентрированной серной кислоты (или олеума), электрофильной частицей является SO_3 .

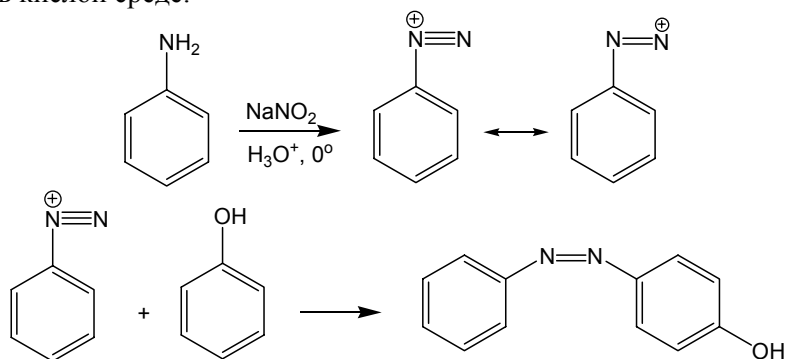
6. Некоторые реакции ароматических соединений с донорными (активирующими) заместителями.

К наиболее сильным активирующим заместителям относятся амино- и гидроксигруппы. Галоидирование, например бромирование, таких соединений (анилина, фенола) происходит без катализатора. При проведении реакции с бромной водой для этих соединений невозможно получить продукт монозамещения – образуются только 2,4,6-трибромпроизводные.

Кроме того, фенол в щелочной среде (фенолят натрия) реагирует даже с таким слабым электрофилом, как CO_2 , в результате чего образуется салициловая кислота.



Еще одна важная реакция, которая протекает только с донорно-замещенными производными бензола, – азосочетание. В качестве электрофила выступают соли арилдiazония – неустойчивые соединения, образующиеся при взаимодействии ароматических аминов, например анилина, с нитритом натрия в кислой среде.



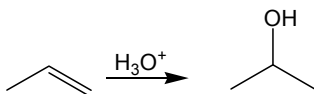
Продукты этой реакции, называемые азосоединениями, используют в качестве синтетических красителей.

Кислородсодержащие соединения

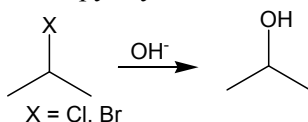
Спирты

а) Методы получения

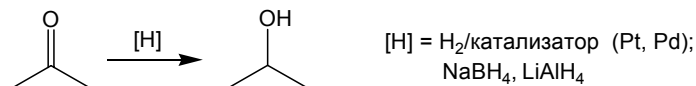
1. Гидратация алкенов.



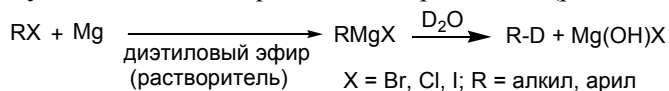
2. Замещение галогена на OH-группу.

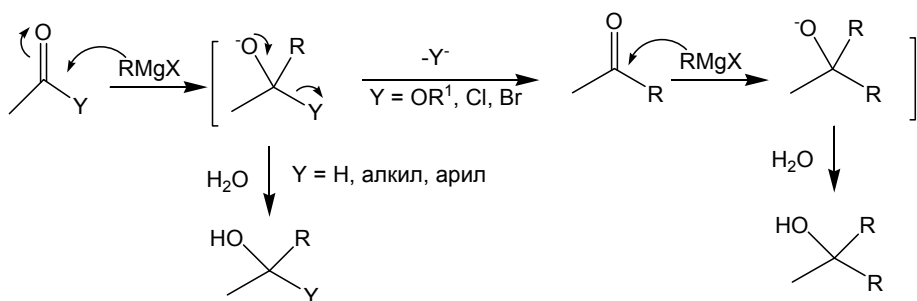


3. Восстановление карбонильных соединений (альдегидов и кетонов).



4. Реакции с участием магнийорганических реагентов (реактивов Гриньяра).

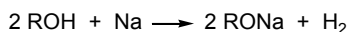




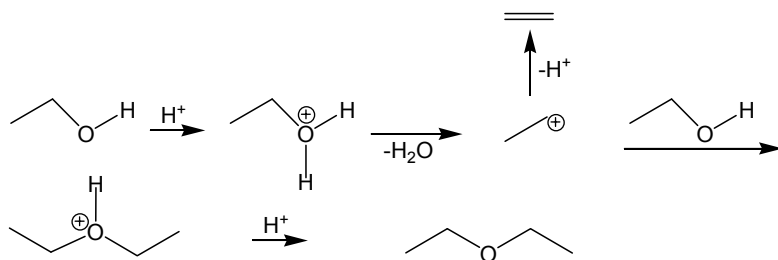
Реактивы Гриньяра синтезируют взаимодействием алкил- или арилгалогенидов с магнием в безводном диэтиловом эфире в качестве растворителя. Водой реактивы Гриньяра разлагаются с образованием углеводорода, что является, в частности, методом введения изотопной метки – атома дейтерия к тому атому углерода, с которым ранее был связан атом галогена, если использовать вместо обычной воды «тяжелую» воду – оксид дейтерия. При взаимодействии реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями – альдегидами и кетонами, и последующей обработке водой образуются спирты. Реакция с производными карбоновых кислот – эфирами и галогенангидридами на первой стадии приводит к кетонам, которые выделить обычно не удастся – реакция идет дальше, давая третичные спирты с двумя заместителями, которые ранее входили в состав молекулы реактива Гриньяра.

в) Свойства

1. Спирты имеют относительно высокую температуру кипения, низшие спирты – метиловый, этиловый, пропиловый и изопропиловый – смешиваются с водой в результате способности спиртов образовывать прочные водородные связи, подобно тому как это происходит в воде.
2. Спирты являются слабыми кислотами (более слабыми, чем вода), способными реагировать со щелочными металлами с образованием солей – алкоголятов. Алкоголяты, в свою очередь, являются сильными основаниями (попробуйте установить ряд основности различных алкоголятов, учитывая индуктивный эффект заместителя).

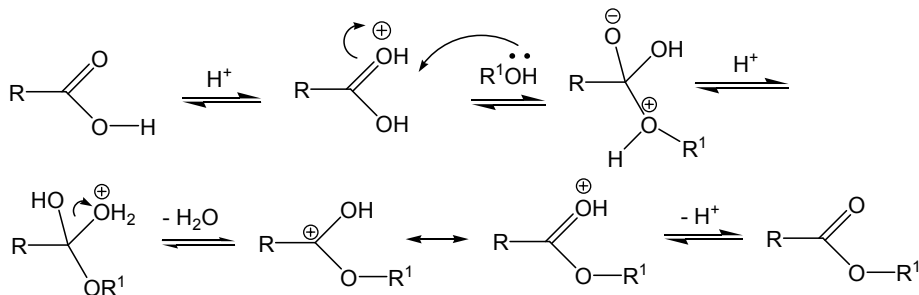


3. При взаимодействии с сильными кислотами спирты образуют простые эфиры. Ниже приведен механизм этой реакции на примере этилового спирта.

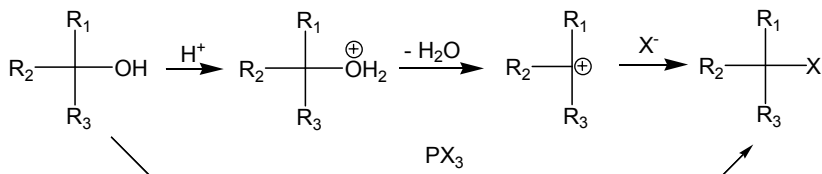


Конкурирующей в этом процессе реакцией является дегидратация с образованием алкена, в приведенном примере – этена (этилена).

4. При взаимодействии спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии минеральной кислоты в качестве катализатора образуются сложные эфиры. Следует иметь в виду, что все стадии реакции обратимы и, следовательно, гидролиз сложных эфиров, катализируемый кислотами, происходит по тому же механизму, только в обратную сторону. Положение равновесия определяется соотношением воды и спирта: если из реакционной смеси удалять воду, то равновесие сдвигается в сторону эфира, а в избытке воды – наоборот.



5. Превращение спиртов в алкилгалогениды может быть осуществлено либо действием галогеноводородных кислот (третичные спирты), либо некоторых галогенангидридов неорганических кислот – галогенидами фосфора(3+) или хлористым тионилем (SOCl_2).

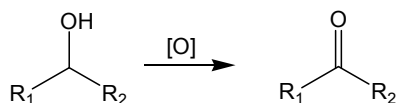


Поскольку в случае взаимодействия с галогеноводородами реакция происходит через карбокатион, то она идет тем легче, чем устойчивее промежуточный карбокатион, т.е. третичные спирты превращаются в алкилгалогениды легче вторичных, первичные спирты в этих условиях алкилгалогениды не образуют.

Альдегиды и кетоны

а) Методы получения

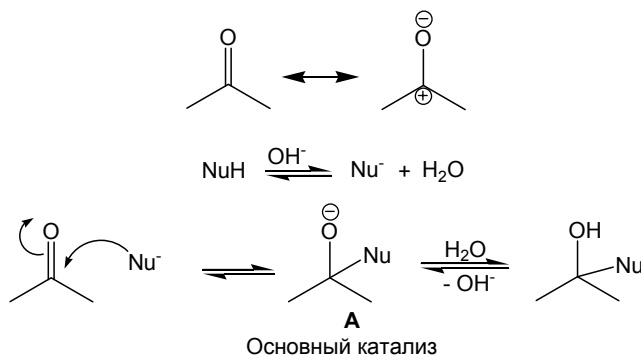
1. Озонолиз алкенов (см. свойства алкенов).
2. Гидратация алкинов (см. свойства алкинов).
3. Окисление алкенов перманганатом в кислой среде (см. свойства алкенов).
4. Окисление спиртов.



Вторичные спирты легко окисляются в кетоны различными реагентами: перманганатом калия в кислой среде, солями Cr(6+) в кислой среде, оксидом меди(2+) при высокой температуре. Третичные спирты не окисляются в этих условиях. При окислении первичных спиртов солями Cr(6+) в кислой среде могут быть получены альдегиды, если продукт реакции непрерывно удалять из реакционной смеси. В противном случае окисление происходит дальше с образованием карбоновых кислот.

б) Свойства

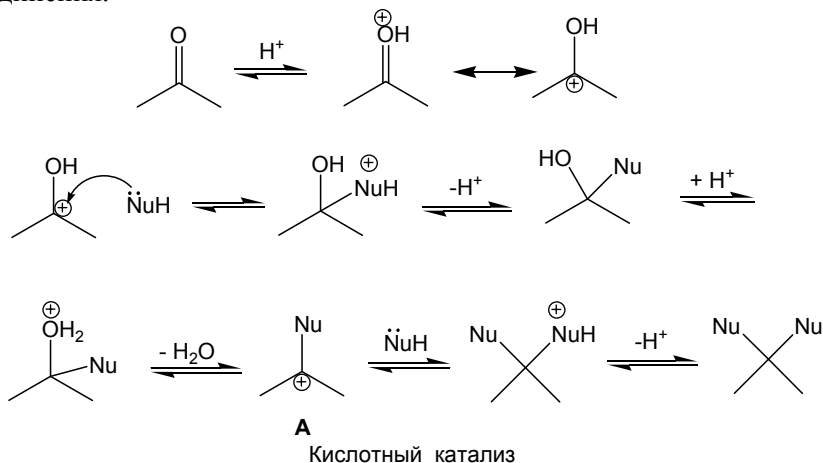
1. Атом углерода в составе карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет частичный положительный заряд вследствие более высокой электроотрицательности атома кислорода. В связи с этим характерным свойством карбонильных соединений является их взаимодействие с нуклеофильными реагентами, которое происходит по этому атому углерода.



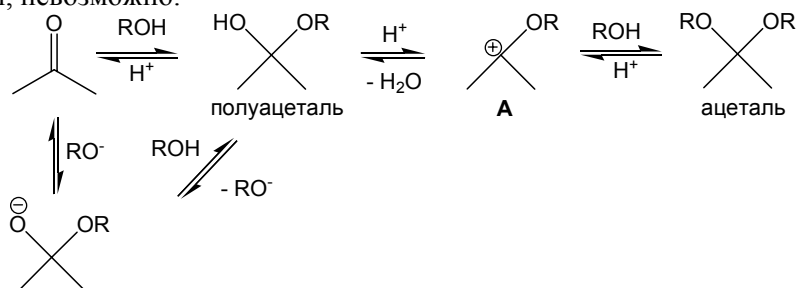
Реакция может катализироваться как основаниями, так и кислотами. В первом случае под действием основания происходит депротонирование нуклеофила, что приводит к увеличению его активности. На второй стадии идет присоединение нуклеофила по атому углерода карбонильной группы. Завершает реакцию перенос протона от молекулы воды (растворителя) к аниону А.

При катализе кислотами диссоциация NuH не происходит, и, следовательно, сила нуклеофила в данном случае меньше, чем в условиях основного катализа. Однако в кислой среде возможно протонирование атома кислорода карбонильной группы, что увеличивает положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы и, как следствие, его сродство по отношению к нуклеофилу. В результате на первой стадии образуется тот же продукт, что и в случае основного катализа. Однако в кислой среде, возможно, и происходит в действительности повторное протонирование атома кислорода, в результате чего далее отщепляется молекула воды и образуется катион А, который способен взаимодействовать с еще одним эквивалентом нуклеофила. Таким об-

разом, кислотно-катализируемая реакция может завершаться образованием продукта присоединения двух молекул нуклеофила к молекуле карбонильного соединения.

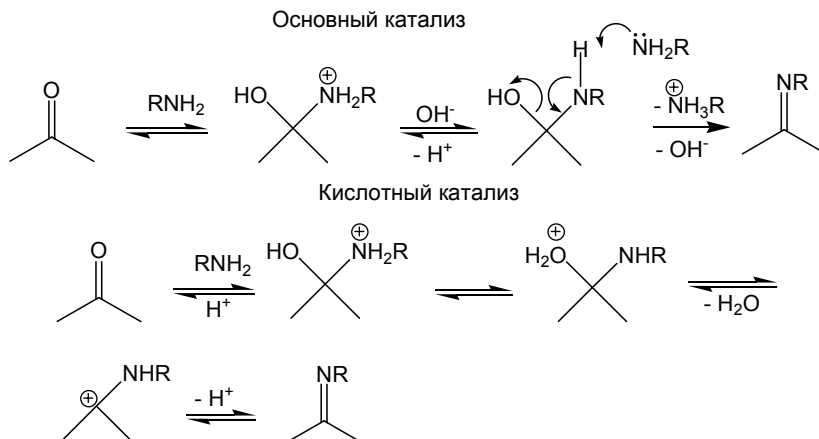


Рассмотрим эти реакции на примере взаимодействия карбонильных соединений со спиртами в разных условиях. При катализе основаниями нуклеофилом является алкоголят-анион, и в результате реакции образуется так называемый полуацеталь – продукт присоединения одной молекулы спирта к молекуле карбонильного соединения. В случае катализа кислотами происходит последующее протонирование гидроксильного атома кислорода в молекуле полуацетала, отщепление молекулы воды и образование катиона **A**, который далее реагирует с еще одной молекулой спирта с образованием ацетала. Образование катиона типа **A** при катализе основаниями и, как следствие, ацетала, невозможно.



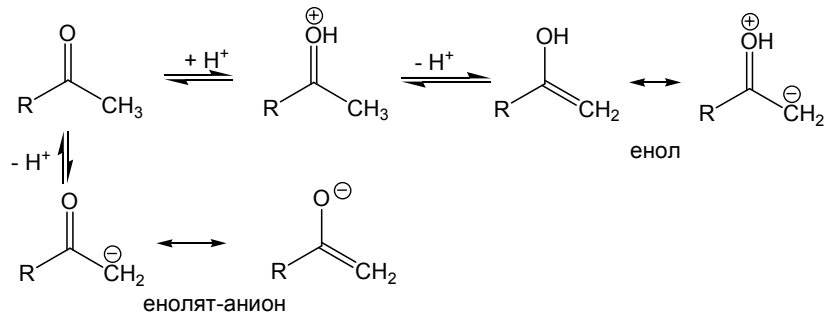
Другой возможностью завершения реакции как в кислой, так и в щелочной среде является отщепление протона, если он имеется, из фрагмента нуклеофила в катионе **A**. Примером такой реакции является взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком и аминами. Отметим завершающую стадию в реакции, протекающей в основной среде. Основание, в данном случае еще одна молекула амина, атакует протон, связанный с атомом азота, в результате чего происходит образование катиона аммония, а «излишек» электронов, возникающий на атоме азота, смещается к атому углерода с образо-

ванием кратной связи C=N. Одновременно электроны со связи C-O смещаются на атом кислорода и отщепляется гидроксид-анион.



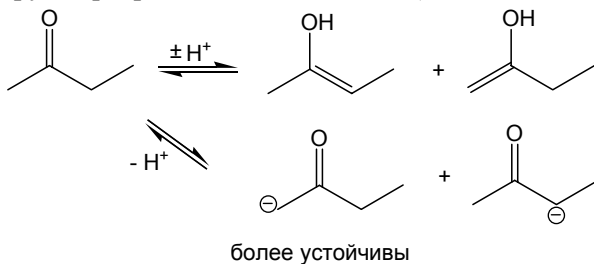
Реактивы Гриньяра реагируют с альдегидами и кетонами без катализатора (см. методы получения спиртов).

2. Вторая большая группа реакций карбонильных соединений связана с возможностью их обратимого превращения в *енолы* или *енолят-анионы* (енолизацией) соответственно в кислой или щелочной среде.

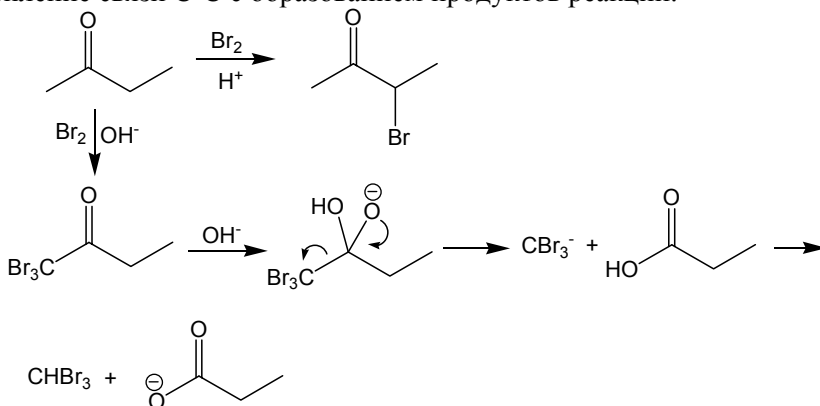


Как енолят-анион, так и енол являются нуклеофилами, на атомах углерода которых, расположенных рядом с карбонильной группой, имеется частичный отрицательный заряд. Следовательно, эти частицы могут реагировать с электрофильными реагентами, например галогенами. В случае несимметрично замещенных кетонов возможно два направления енолизации, однако в действительности преимущественно реализуется одно направление, определяемое устойчивостью енолят-аниона или енола. Поскольку алкильная группа как заместитель является донором электронов, она дестабилизирует рядом расположенный анионный центр, вследствие чего более устойчивым является менее замещенный енолят-ион. И наоборот, более устойчивыми являются более замещенные алкены, в том числе енолы. Таким образом, направление электрофильной атаки определяется тем, в какой среде проводится реакция. Так, при бромировании бутанона-2 в кислой среде образуется преимущественно 3-бромбутанон-2. Отметим, что эта реакция является автокаталитиче-

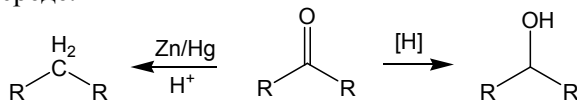
ской, т.е. один из продуктов реакции – бромоводород, является ее катализатором (катализирует превращение кетона в енол).



В щелочной среде реакция происходит по метильной группе, однако ее невозможно остановить на стадии монобром- и даже трибромпроизводных – продуктами реакции являются пропионовая кислота и бромформ. Такое превращение называется реакцией галоформного распада. Вначале образуется трибромметильное производное, после чего следует атака нуклеофила (гидроксид-иона) по атому углерода карбонильной группы. Далее происходит расщепление связи C-C с образованием продуктов реакции.

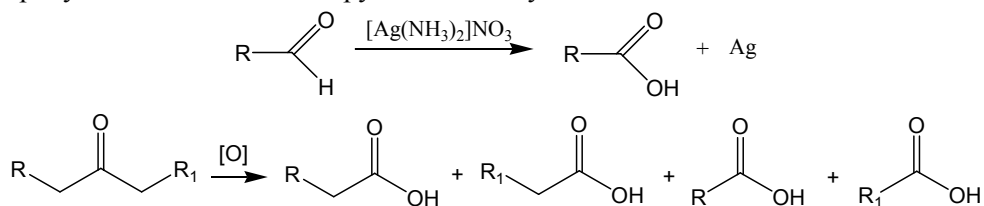


3. Реакции восстановления. Карбонильные соединения можно восстановить в спирты гидрированием водородом на катализаторе (Pt, Pd) в жестких условиях или так называемыми комплексными гидридами металлов – NaBH_4 и LiAlH_4 . В случае комплексных гидридов можно говорить о том, что происходит реакция нуклеофильного присоединения гидрид-иона по полярной связи $\text{C}=\text{O}$. Кроме того, кетоны восстанавливаются в углеводороды амальгамой цинка в кислой среде.



4. Реакции окисления. Альдегиды окисляются в карбоновые кислоты теми же реагентами, что и спирты в карбонильные соединения, причем даже в более мягких условиях. Кроме того, в качестве окислителя альдегидов может быть использован аммиачный раствор нитрата серебра (реактив Толленса). При этом серебро восстанавливается до металла и может образовывать зер-

кальную поверхность на стенке реакционного сосуда. Это превращение называется реакцией «серебряного зеркала» и является качественной пробой на присутствие альдегидной группы в молекуле.

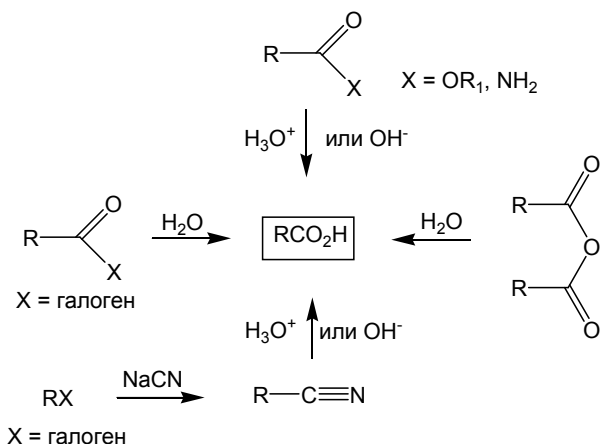


В отличие от этого кетоны окисляются в жестких условиях, например при кипячении с перманганатом калия в кислой среде. При этом в случае несимметрично-замещенных кетонов образуется смесь четырех карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты и их производные

а) Методы получения карбоновых кислот

1. Озонолиз алкенов (см. свойства алкенов).
2. Окисление алкенов перманганатом в кислой среде (см. свойства алкенов).
3. Окисление спиртов в жестких условиях (см. свойства спиртов).
4. Окисление альдегидов в мягких условиях или кетонов в жестких (см. свойства карбонильных соединений).
5. Гидролиз производных карбоновых кислот (сложных эфиров, амидов, галогенангидридов, ангидридов, нитрилов).



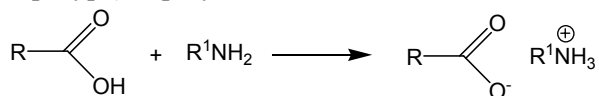
Важно отметить, что нитрилы могут быть легко получены взаимодействием алкилгалогенидов с цианидами, например цианидом натрия.

6. Взаимодействие реактивов Гриньяра с диоксидом углерода.



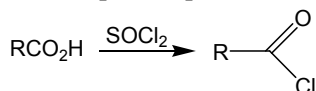
б) Свойства

1. Карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами и образуют соли при действии оснований (подробнее об этом см. гл 1). Например, при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком или аминами в мягких условиях (комнатная температура) образуются соли аммония.

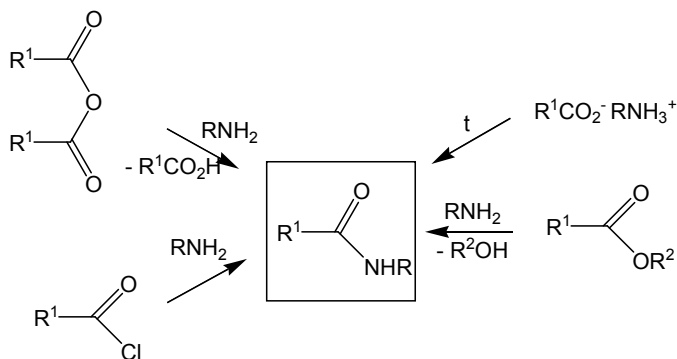


2. При взаимодействии со спиртами в присутствии кислотного катализатора кислоты образуют сложные эфиры (подробнее об этом см. свойства спиртов).

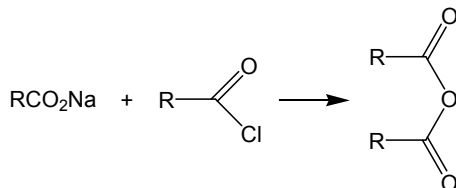
3. Реакция карбоновых кислот с хлорангидридами неорганических кислот (SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5) приводит к хлорангидридам.



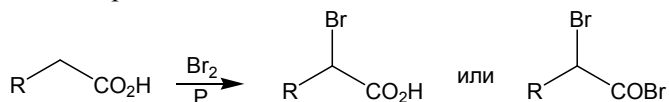
4. Реакция хлорангидридов, эфиров и ангидридов карбоновых кислот с аммиаком или аминами, а также нагревание при высокой температуре аммонийных солей карбоновых кислот приводит к амидам.



5. При взаимодействии солей карбоновых кислот с хлорангидридами образуются ангидриды.



6. Бромирование карбоновых кислот.

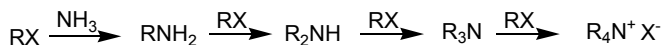


Реакция происходит только в присутствии фосфора и в зависимости от мольного соотношения последнего и кислоты может приводить либо к α -бромкарбоновым кислотам (каталитическое количество фосфора), либо их бромангидридам (0,3 моль фосфора на один моль кислоты).

Амины

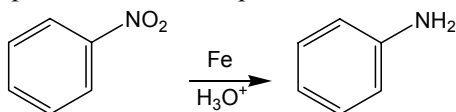
а) Методы получения

1. Взаимодействие аммиака с алкилгалогенидами.



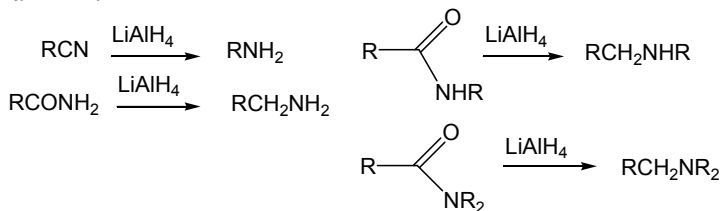
Реакция неселективна, продуктами всегда является смесь первичных, вторичных и третичных аминов, а также аммонийные соли.

2. Восстановление ароматических нитросоединений.

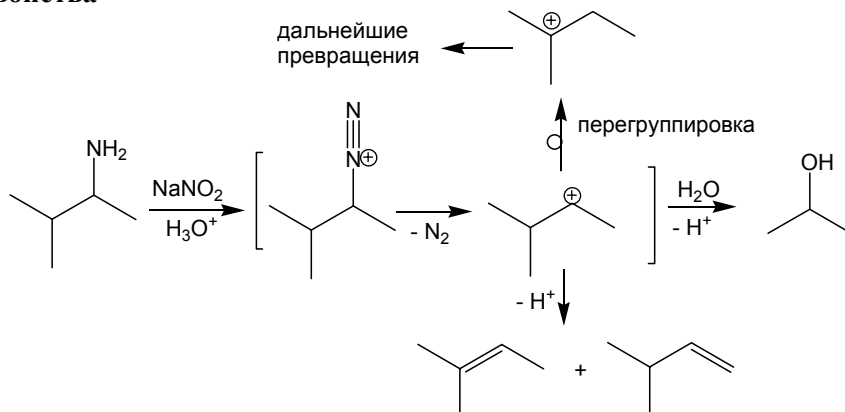


3. Восстановление амидов и нитрилов.

Эти реакции позволяют селективно получать первичные, вторичные и третичные амины.



б) Свойства

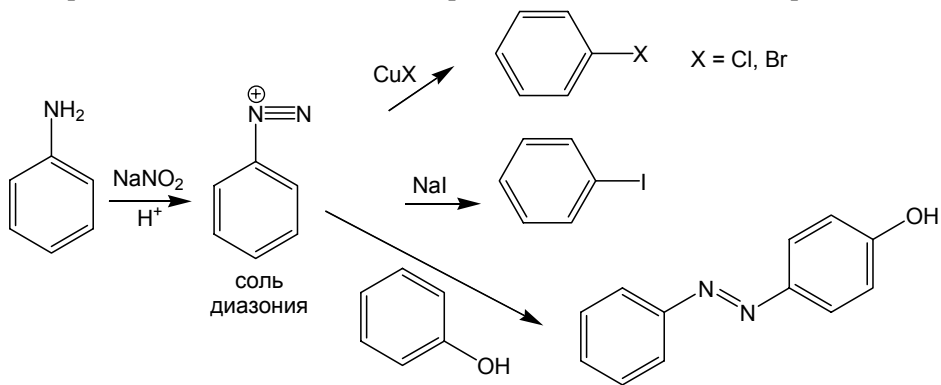


1. Амины являются основаниями вследствие наличия неподеленной пары электронов на атоме азота и способны образовывать соли при взаимодействии с кислотами. О влиянии строения амина на его основность см. гл. 1.

2. Реакция с алкилгалогенидами (см. методы получения).
3. Реакция с производными карбоновых кислот (см. свойства карбоновых кислот).
4. Реакция алифатических аминов с азотистой кислотой.

В отличие от ароматических солей диазония их алифатические аналоги неустойчивы и в момент образования разлагаются с отщеплением молекулы азота и образованием соответствующего карбокатиона. Карбокатион далее может либо перегруппироваться в более устойчивый (см. гл. 1), либо отщепить протон с образованием алкена, либо присоединить нуклеофил, например молекулу воды (если реакция проводилась в воде) с образованием спирта.

5. Образование солей диазония из ароматических аминов и их реакции.

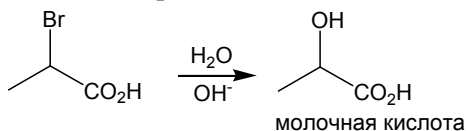


Гетерофункциональные соединения

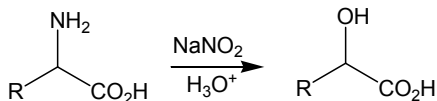
Гидроксикислоты

а) Методы получения

1. Взаимодействие α -галогенкарбоновых кислот с водной щелочью.

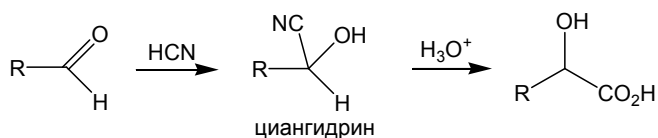


2. Взаимодействие α -аминокислот с NaNO_2 в кислой среде.



Реакция происходит через промежуточное образование соли диазония (см. выше), которая далее разлагается с выделением азота, а образующийся катион реагирует с молекулой воды.

3. Гидролиз циангидринов.

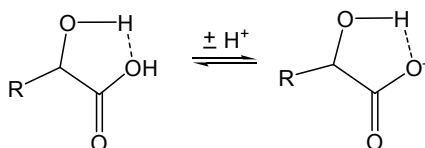


Циангидрины – продукты нуклеофильного присоединения синильной кислоты по карбонильной группе альдегидов и кетонов.

б) Свойства

Наличие двух функциональных групп у α -гидроксикарбоновых кислот обуславливает их свойства как спиртов, так и карбоновых кислот.

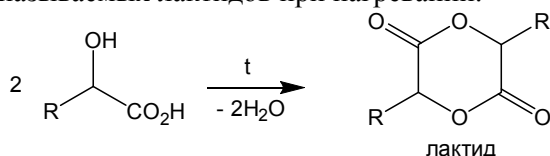
1. α -Гидроксикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем соответствующие алканкарбоновые кислоты, вследствие того что образующийся при их диссоциации анион стабилизирован внутримолекулярной водородной связью.



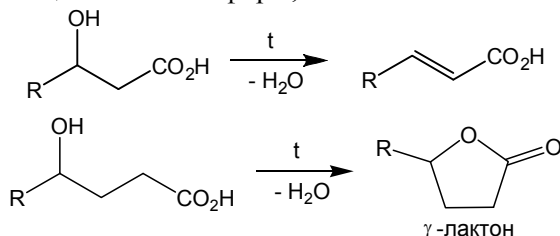
Внутримолекулярная водородная связь существует и в не депротонированной форме, но она более слабая, поскольку в первом случае атом водорода координирован с заряженным отрицательно карбоксилат-анионом, а во втором – с нейтральным атомом кислорода.

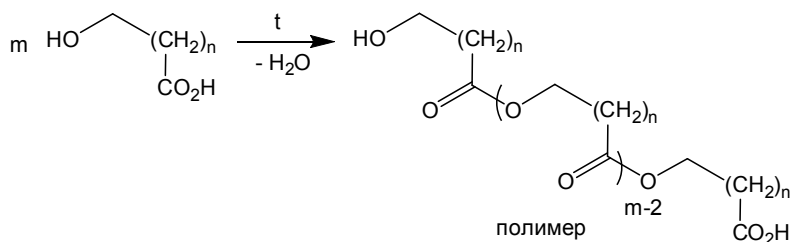
2. В зависимости от силы основания α -гидроксикарбоновые кислоты могут быть превращены в моно- или дианион; первой, разумеется, депротонируется карбоксильная группа.

3. Отличительной особенностью α -гидроксикарбоновых кислот является образование так называемых лактидов при нагревании.



4. При нагревании β -гидроксикислот образуются α,β -ненасыщенные карбоновые кислоты (ср. с дегидратацией спиртов), а γ -гидроксикислоты в этих условиях образуют циклические эфиры, называемые лактонами.



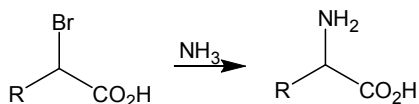


При нагревании гидроксикислот, в молекулах которых гидроксильная и карбоксильная группы разделены мостиком из более чем трех метиленовых звеньев, образуются полиэфиры.

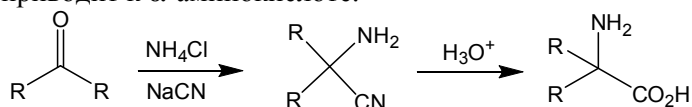
Аминокислоты

а) Методы получения

1. Взаимодействие α -бромкарбоновых кислот с аммиаком.

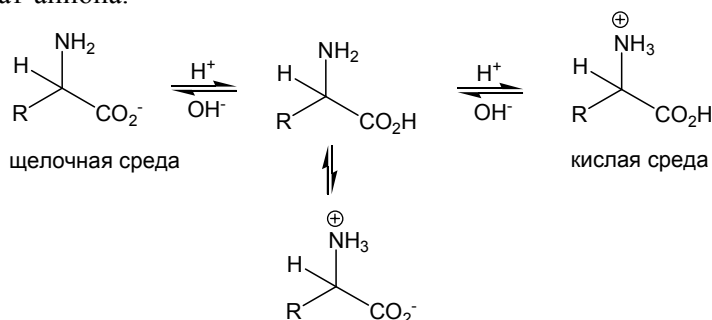


2. Взаимодействие карбонильных соединений с хлоридом аммония и цианидом натрия. Реакция происходит через стадию α -аминонитрила, гидролиз которого и приводит к α -аминокислоте.



б) Свойства

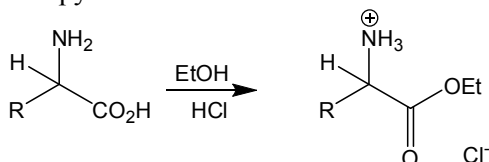
1. Аминокислоты – амфотерные соединения, поскольку в состав их молекулы входит как кислотная – карбоксильная группа, так и основная – аминогруппа. В сильнокислой среде карбоксильная группа недиссоциирована, а аминогруппа протонирована. Наоборот, в сильнощелочной среде аминогруппа находится в виде свободного основания, а карбоксильная группа – в виде карбоксилат-аниона.



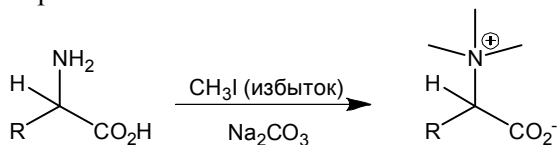
В кристаллическом состоянии аминокислоты существуют в виде цвиттер-иона (или бетаина), где протон карбоксильной группы координирован с аминогруппой.

Если через водный раствор аминокислоты пропускать постоянный электрический ток, то в зависимости от pH среды молекулы аминокислоты будут двигаться либо к аноду, либо к катоду в соответствии со степенью их протонирования-депротонирования. Если величина pH такова, что аминокислота существует преимущественно в виде цвиттер-иона, а концентрации протонированной и депротонированной форм равны, то она не будет перемещаться ни к аноду, ни к катоду. Это, разумеется, не обязательно должно происходить при pH = 7, поскольку константа диссоциации карбоксильной группы (константа кислотности) чаще всего не совпадает с константой основности аминогруппы (или константой диссоциации аммониевой группы). Такое значение pH среды является характеристичным для каждой аминокислоты и называется ее изoeлектрической точкой (pI).

2. Химические свойства α -аминокислот определяются наличием в составе их молекулы двух функциональных групп – аминогруппы и карбоксильной группы. Поэтому для них характерны свойства карбоновых кислот и аминов. Например, при взаимодействии со спиртами в кислой среде образуются сложные эфиры. При этом образуется соль эфира аминокислоты в результате протонирования аминогруппы.

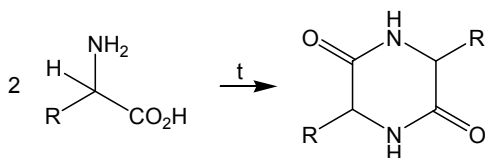


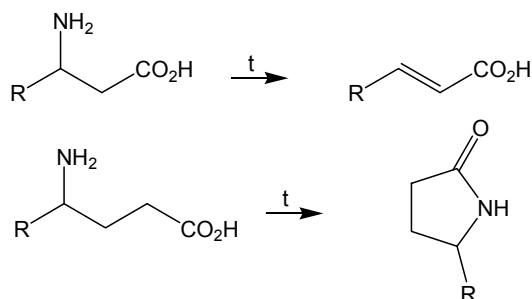
3. Реакция алкилирования.



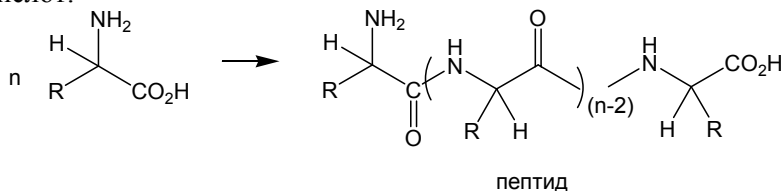
При действии избытка иодистого метила образуется четвертичная аммонийная соль, анионом в составе которой является карбоксилат-анион, находящийся в той же молекуле (бетаин).

4. Нагревание α -аминокислот приводит к образованию дикетопиперазинов – соединений, похожих по структуре на лактиды, образующиеся при нагревании α -гидроксикислот. Эта аналогия имеет продолжение: при нагревании β -аминокислот образуются α,β -ненасыщенные карбоновые кислоты, а при нагревании γ -аминокислот – циклические амиды, называемые лактамами.





5. Пептиды и белки. Наличие двух функциональных групп в составе молекулы аминокислоты – аминогруппы и карбоксильной группы – обуславливает возможность их межмолекулярного взаимодействия с образованием амида. Формирующаяся при этом амидная связь называется пептидной, а образующиеся по этому принципу амиды называют пептидами или полипептидами. Соответственно пептид, образованный из двух молекул аминокислоты, называется дипептидом, из трех молекул – трипептидом, и т.д. Разумеется, цепь полипептида может образовываться как из одинаковых, так и различных аминокислот.



Природные биологически активные полипептиды – это сложные гетерополимеры, различающиеся последовательностью аминокислотных фрагментов, и даже небольшие изменения этой последовательности приводят к изменению их биологической активности. Белки – тоже полипептиды, молекулярная масса которых не ниже определенной величины, например 5000, т.е. граница между понятиями «полипептид» и «белок» достаточно условна. Различия между белками и иными полипептидами заключены не только в химическом, но и в пространственном строении молекулы.

Выделяют различные уровни организации белковой молекулы, определяемой, в конечном счете, ее первичной структурой. Так, под вторичной и третичной структурами белковой молекулы понимают ее пространственное строение. Благодаря наличию большого числа связей N-H в молекуле полипептида образуются многочисленные водородные связи, в которых в качестве донорных центров выступают атомы кислорода карбонильных групп. При этом по пространственным соображениям энергетически выгодным оказывается образование водородных связей между атомами кислорода и водорода амидных групп, разделенных тремя аминокислотными остатками. Это приводит к тому, что молекула полипептида принимает форму правовращающей спирали. Любая пептидная спираль состоит из подобных повторяющихся фрагментов, и следовательно, ее геометрические параметры примерно одинаковы для всех белков. Линейное расстояние между двумя топологически од-

народными атомами (шаг спирали) составляет 1,5 Å. Один виток спирали включает в среднем 3,6 аминокислотных остатка, что соответствует линейному расстоянию между соседними витками вдоль оси спирали (шагу), равному 5,4 Å.

Если бы все белки были устроены таким образом, то они были бы жесткими цилиндрическими структурами, однако на практике это не так. Причин этого явления довольно много, и одна из них наличие в пептидной цепи фрагментов таких аминокислот, в молекуле которых атом азота является вторичным, и после образования пептидной связи при таком атоме азота не остается атома водорода. Следовательно, этот атом азота не может участвовать в формировании спирали.

Другим типом организации вторичной структуры является так называемая складчатая β-структура. При этом пептидные цепи располагаются параллельно (параллельная складчатая β-структура) или антипараллельно (антипараллельная складчатая β-структура).

Таким образом, для каждого белка гибкая цепь полипептида имеет характерную трехмерную пространственную структуру, например в виде клубка с определенным образом устроенной поверхностью, на которой имеются выступы или впадины. Причем функции белков в организме обуславливаются в значительной степени именно этой трехмерной структурой. Последовательность аминокислотных фрагментов в пептидной цепи белка называется его первичной структурой. Этим не заканчивается описание структуры белковой молекулы, поскольку белок обладает сложной макроструктурой, которая и обеспечивает его функционирование в живом организме.

Для удобства описания структур белковых молекул их делят на две группы – фибриллярные и глобулярные. Любая молекула занимает в пространстве некоторый объем, и если отношение длины к ширине белковой молекулы больше 10, то ее считают фибриллярной, в противном случае – глобулярной. Эти термины относятся к третичной структуре белков. Фиброин шелка и β-форма (развернутая форма) кератина относятся к группе фибриллярных белков, у которых полипептидные цепи организованы в складчатую структуру. В состав коллагена – другого фибриллярного белка – входит много фрагментов глицина и пролина, вследствие чего он не способен образовывать ни спираль, ни складчатую β-структуру. Этот белок построен из трех спиралей, каждая из которых левовращающая, навитых друг на друга в правовращающую спираль. Две из трех полипептидных цепей коллагена имеют одинаковую первичную структуру. Коллаген – наиболее распространенный белок позвоночных животных, на его долю приходится около половины сухого веса хрящей и около 30 % твердого вещества кости. В биологических системах коллаген встречается обычно в виде пучков линейных волокон исключительно высокой прочности.

Практически все превращения органических молекул в живом организме происходят при участии биологических катализаторов – ферментов, которые представляют собой глобулярные белки. Высокая селективность химических

превращений, катализируемых ферментами, связана с их уникальной и очень сложной макроструктурой. Архитектура молекулы фермента определяется не только наличием водородных связей, но и дополнительных химических связей – например дисульфидных связей между фрагментами цистина из разных пептидных цепей, электростатических взаимодействий между протонированными аминогруппами и карбоксилат-анионами. Кроме того, на геометрию столь сложной и большой молекулы, которую она принимает в биологической среде, влияет гидрофобность или гидрофильность ее отдельных фрагментов.

И, наконец, для того чтобы фермент мог выполнять свои функции в качестве катализатора, часто требуется не один, а несколько белков, образующих комплекс. В этом случае любой из входящих в него белков (белковых субъединиц) можно рассматривать как мономер, а способ организации этих “мономеров” в биологически активный комплекс называется четвертичной структурой белка.

Учитывая сложность четвертичной структуры белка, многочисленность формирующих ее довольно слабых взаимодействий, таких, например, как сольватационные эффекты (взаимодействие с молекулами растворителя), можно сделать вывод, что полная структура белка, включая все уровни организации, за исключением первичной структуры, жестко определяется условиями, в которых она формируется. При малейшем изменении условий все уровни организации, кроме первичной структуры, изменяются или полностью разрушаются. Полное разрушение называется денатурацией. Например, при варке яиц происходит тепловая денатурация яичного белка – альбумина. Вообще денатурация может происходить под влиянием различных факторов: повышения температуры, изменения рН среды, действия окислителей или восстановителей, разрушающих дисульфидные связи, детергентов (поверхностно-активных веществ), которые изменяют величину поверхностного натяжения и могут нарушить гидрофильные и гидрофобные взаимодействия между отдельными фрагментами молекулы белка или взаимодействие молекулы в целом с окружающей водной средой. Денатурация происходит также при действии веществ, способных к образованию сильных водородных связей (например, мочевины), и даже в результате механического воздействия (ультразвук). Таким образом, чтобы установить полную структуру белка (а не первичную структуру одной из его субъединиц), с молекулой белка придется работать в исключительно мягких условиях, близких к биологическим и естественным для данного белка.

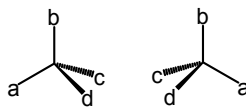
Углеводы

Углеводы (сахариды) – природные соединения, состав которых чаще всего отвечает общей формуле $C_m(H_2O)_n$. Различают два типа углеводов – моносахариды и полисахариды. Моносахаридами являются соединения с $m = n$, а полисахаридам отвечает соотношение $m > n$, поскольку их молекулы по-

строены из фрагментов моносахаридов, сочлененных по принципу образования простого эфира. В свою очередь, полисахариды могут быть условно разделены на две группы. К первой относятся олигосахариды, молекулы которых состоят из небольшого числа фрагментов моносахаридов. Их простейшие представители – дисахариды ($n = m-1$), наиболее важными из которых являются мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Вторую группу составляют высокомолекулярные полисахариды, состав которых приближается к общей формуле $(C_6H_{10}O_5)_x$, например, такие важнейшие природные полисахариды, как крахмал и целлюлоза.

Оптическая изомерия

Прежде чем приступить к описанию углеводов, необходимо ознакомиться с одним очень важным понятием, касающимся строения органических молекул вообще – оптической изомерией. Представим себе молекулу типа Cabcd – в которой центральный атом углерода, находящийся в состоянии гибридизации sp^3 , связан с четырьмя различными заместителями. Мы помним, что эта молекула представляет собой тетраэдр, в вершинах которых размещаются заместители, и в этой молекуле отсутствуют плоскости симметрии. Вследствие этого молекула и ее зеркальное изображение не совпадают друг с другом, как, например, правая рука не совпадает с левой. Такие молекулы являются оптическими антиподами, называемыми **энантиомерами**. О соединении, которое может быть разделено на энантиомеры, говорят, что оно является **хиральным**. Атом углерода, который обеспечивает хиральность молекулы, называют асимметрическим центром.

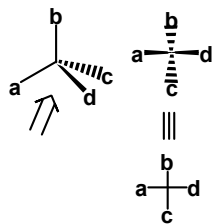


энантиомеры

Поскольку молекулы энантиомеров не отличаются друг от друга ничем, кроме пространственного расположения заместителей, они обладают совершенно одинаковыми физическими и химическими свойствами, когда речь не идет о взаимодействии с другими хиральными молекулами. То есть у энантиомеров одинаковы теплоты образования, температуры плавления, кипения, плотность, растворимость в нехиральных растворителях и т.д. Единственное различие в физических свойствах связано с тем, что при пропускании плоскополяризованного света через раствор одного энантиомера происходит вращение плоскости поляризации, причем различные энантиомеры вращают плоскость света в различные стороны и на одну и ту же величину. Обычно хиральные молекулы в органическом синтезе образуются в виде смеси обоих энантиомеров в соотношении 1:1 (у них одинаковые теплоты образования!) и такая смесь энантиомеров называется рацематом (рацемической смесью). Рацемат не способен вращать плоскость поляризованного света,

поскольку каждый из энантиомеров «норовит» сделать это в противоположном направлении и на одинаковый же угол.

Для того чтобы не рисовать хиральные молекулы в виде пирамидок, используются, так называемые, проекции Фишера. Для того чтобы построить проекцию Фишера, необходимо посмотреть на молекулу со стороны одной из граней тетраэдра таким образом, чтобы ближайшая к вам грань (на рисунке это *a-d*) располагалась горизонтально. Тогда дальняя грань (*b-c*) будет располагаться вертикально, а атом углерода, образующий этот тетраэдр – в центре, дальше от ближайшей грани и ближе дальней.



проекция Фишера

таких изображений возможно 12 для одного энантиомера!

перестановка двух заместителей = переход к другому энантиомеру

поворот на 90° = переход к другому энантиомеру

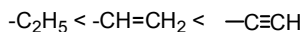
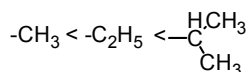
поворот на 180° = тот же самый энантиомер

Рисуем полученную проекцию в виде креста, имея в виду, что заместители *a*, *d* «смотрят на нас», а *b*, *c* – «от нас». Это и есть одна из 12 возможных проекций Фишера для рассматриваемого соединения.

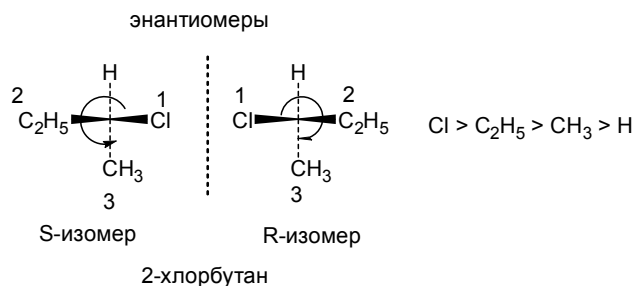
Для того чтобы различить энантиомеры, существует номенклатура Кана–Ингольда–Прелога, или, иначе, *R,S*-номенклатура. Для любого соединения с одним асимметрическим центром есть всего два энантиомера – «он сам и его зеркальное отражение», поэтому каждый из энантиомеров относят либо к ряду *R*, либо *S*. Для того чтобы это сделать, определяют старшинство заместителей, руководствуясь простыми правилами – заместитель тем старше, чем у первого атома, связанного с асимметрическим центром:

- больше атомный номер;
- больше атомная масса;
- в случае если первые два пункта одинаковы для первого атома, рассматриваем следующий атом.

$H < D < C < N < O$ и т.д.



Далее, пронумеровав заместители по старшинству (1 – старший, 4 – младший), мысленно смотрим на молекулу вдоль связи асимметрический центр – младший заместитель таким образом, чтобы младший заместитель находился дальше от нас. Смотрим, как уменьшается старшинство оставшихся заместителей. В случае если оно уменьшается по часовой стрелке, то энантиомер относится к ряду *R*, в противоположном случае – *S*.



В том случае, если в молекуле больше одного асимметрического центра, у нее большее число оптических изомеров. Рассмотрим случай, когда таких центра два, причем заместители у этих двух центров попарно одинаковы, как, например, в молекуле винной кислоты.



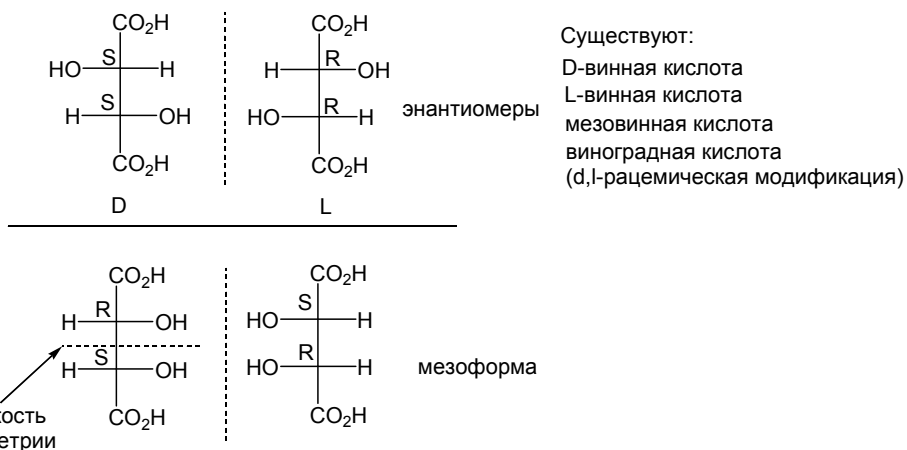
Тогда возможны следующие комбинации конфигураций асимметрических центров:

R	R	S	S	первый центр
⋮	⋮	⋮	⋮	
R	S	R	S	второй центр
A	B	C	D	
<hr/>				
R	S			
⋮	≡	⋮		
S	R			в случае одинаковых центров, то есть эта молекула совпадает со своим зеркальным отображением
<hr/>				
мезоформа				

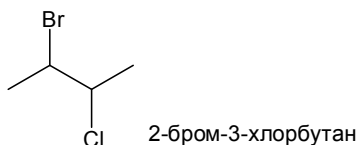
Молекулы **В** и **С** одинаковы, поскольку природа каждого из асимметрических центров одинакова. Такая молекула совпадает со своим зеркальным изображением и, следовательно, она не является оптически активной. Молекулы, в которых более одного асимметрического центра и при этом они оптически неактивны (совпадают со своим изображением), называются **мезоформой**.

Молекулы **А** и **Д** являются зеркальным изображением друг друга и, следовательно – энантиомерны (**А** – энантиомер **Д** и наоборот).

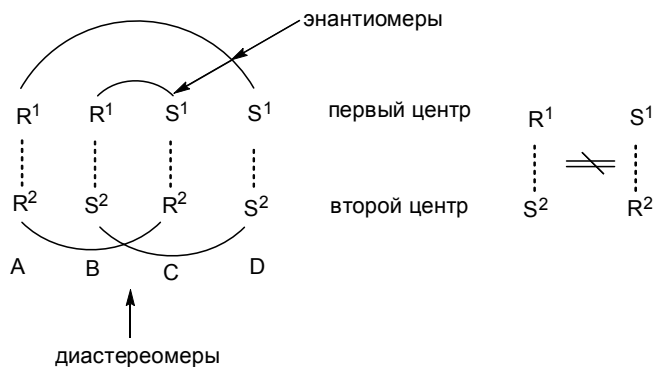
Пары **А, С** и **В, Д** – являются оптическими изомерами, но не являются зеркальными изображениями друг друга. Такие «взаимоотношения» называются **диастереомерией**, а молекулы в этих парах – **диастереомерами**. В отличие от энантиомеров диастереомеры – соединения с отличающимися физико-химическими свойствами. Их оптическое вращение также отлично, причем оно может отличаться и величиной, и направлением.



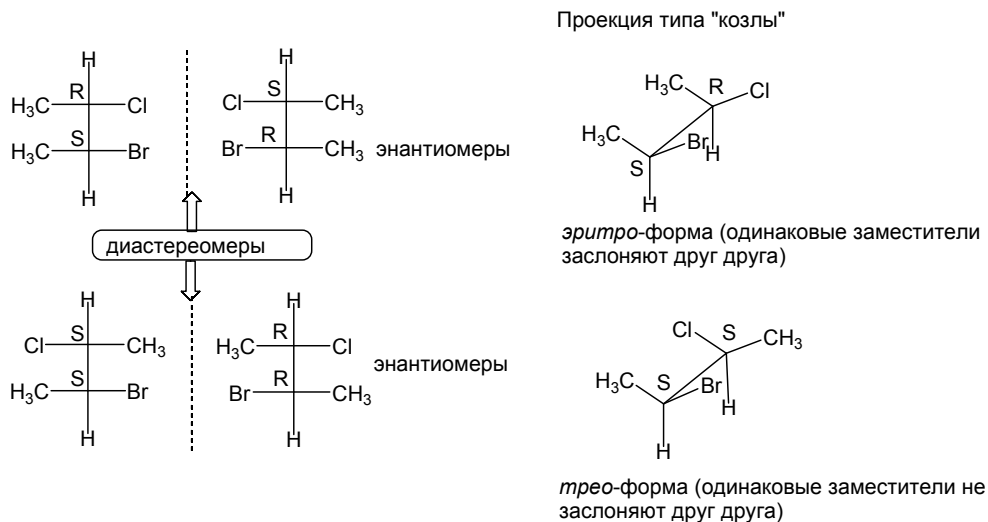
Теперь рассмотрим случай, когда в молекуле есть два асимметрических центра, заместители при которых попарно различны, например 2-бром-3-хлорбутан.



В этом случае возможны следующие конфигурации асимметрических центров:



Как видно из рисунка, в данном случае возможно существование четырех оптических изомеров, причем «взаимоотношения» у них различны с точки зрения оптической изомерии. Пары **A, D** и **B, C** являются энантиомерами (зеркальными отражениями друг друга), а пары **A, C** и **B, D** – диастереомерами. Ниже представлены проекции Фишера рассматриваемого соединения.



Из пар диастереомеров выделяют *трео*-форму и *эритро*-форму. В первой из них одинаковые заместители не заслоняют друг друга, а во второй – заслоняют. Ясно, что и *трео*- и *эритро*-формы представлены двумя энантиомерами (на рисунке справа изображено только по одному энантиомеру).

В общем случае при наличии n асимметрических центров молекула может существовать в виде 2^n оптических изомеров, хотя некоторые из них могут быть мезоформами.

Явление оптической изомерии имеет очень большое значение для процессов, протекающих в живой природе. Хиральные молекулы, встречающиеся в живой природе, проявляют активность (участвуют в метаболизме) только в виде одного определенного энантиомера. Причина этого явления в том, что так сложилось, что ферменты – катализаторы, на которых происходит подавляющее большинство биохимических реакций в организме, хиральны, и представлены только одним энантиомером. В связи с этим, если в организм попадает рацемическая смесь соединения, которое является субстратом фермента (претерпевает превращения с участием фермента), то при взаимодействии его с ферментом должно образовываться два активированных комплекса, являющихся диастереомерами (не энантиомерами!). Конфигурация этих активированных комплексов отличается конфигурацией асимметрического центра молекулы – субстрата. А как мы знаем, диастереомеры отличаются по физико-химическим свойствам. Вследствие этого активированные комплексы для различных энантиомеров субстрата имеют разную энергетику и образуются с различными скоростями. А поскольку селективность фермента очень высока, то и скорость его взаимодействия с одним из энантиомеров несравненно выше, чем с другим. «Несъедобный» для фермента энантиомер практически не участвует в биохимических превращениях. Так в организме постоянно поддерживается хиральность, и причина этого – чисто термодинамическая.

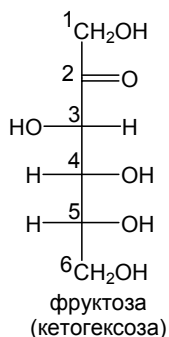
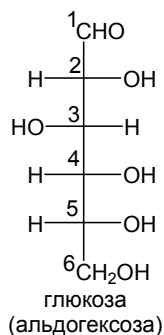
Подводя итог обсуждения понятия «оптическая изомерия», поясним, почему оно было предпослано именно разделу по углеводам. Все дело в том, что углеводы имеют биологическое происхождение. К тому же в молекуле этих соединений присутствует некоторое количество асимметрических центров, и различные углеводы зачастую являются диастереомерами.

Моносахариды

Классификация и номенклатура

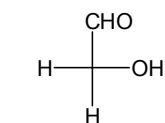
Поскольку углеводы известны давно как соединения природного происхождения, многие из них имеют тривиальные названия. Они, хотя и не отражают строение молекулы, существенно более компактны и соответственно более удобны для употребления, чем систематические названия.

В функциональном отношении моносахариды разделяются на два типа: полигидроксиальдегиды, или **альдозы**, и полигидроксикетоны, или **кетозы**. Кроме того, моносахариды классифицируют по количеству атомов углерода в молекуле. Например, в том случае, когда их шесть, моносахарид называется гексозой, если пять – пентозой, четыре – тетрозой, три – триозой. Часто используют названия, определяющие углевод по обоим признакам – типу карбонильной функции и числу углеродных атомов. Так, глюкоза, в молекуле которой шесть углеродных атомов и альдегидная группа, относится к альдогексозам, а фруктоза – к кетогексозам.

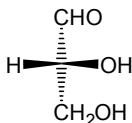


На рисунке представлены фишеровские проекции глюкозы и фруктозы, как их принято изображать, т. е. атом углерода с номером 1 располагается сверху.

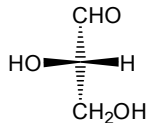
Обычно родоначальником ряда альдоз считают альдотриозу – глицириновый альдегид, поскольку в составе его молекулы присутствует асимметрический атом углерода, конфигурация которого используется как стандарт для классификации углеводов по стереохимическому признаку. Простейшей кетозой является дигидроксиацетон (кетотриоза), который оптически неактивен.



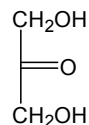
гидроксиуксусный альдегид



(+)-D-глицириновый альдегид
(R)-глицириновый альдегид

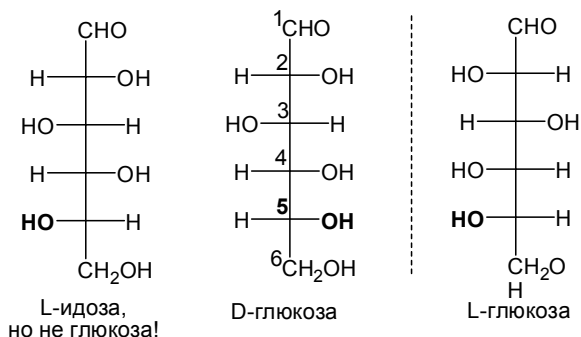


(-)-L-глицириновый альдегид
(S)-глицириновый альдегид

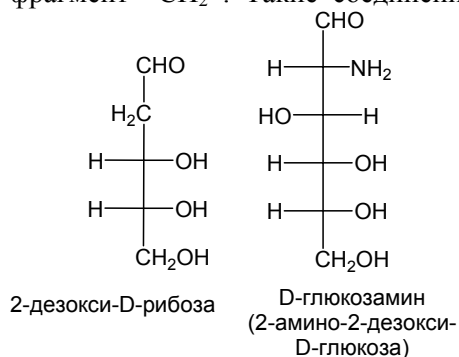


дигидроксиацетон

Принадлежность к D- или L-ряду определяется конфигурацией нижнего асимметрического атома углерода: если гидроксигруппа у этого атома (на рисунке она выделена жирным шрифтом) находится в проекции Фишера слева, то моносахарид относят к L-ряду, если справа, то к D-ряду. Природные моносахариды, например глюкоза и фруктоза, обычно относятся к D-ряду. Важно иметь в виду, что альдогексоза, отличающаяся от D-глюкозы противоположной конфигурацией только этого атома углерода (C-5), хотя и принадлежит к L-ряду, не является L-глюкозой. Последняя – энантиомер D-глюкозы, а это означает, что все асимметрические атомы углерода в молекулах L- и D-глюкоз имеют противоположные конфигурации.



К сахарам обычно относят также полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны, отличающиеся от соединений с общей формулой $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ тем, что в их молекулах вместо одного из фрагментов $-\text{CHOH}-$ присутствует фрагмент $-\text{CH}_2-$. Такие соединения называют дезоксисахарами. Примером является 2-дезоксид-Д-рибоза, фрагмент которой входит в состав дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).



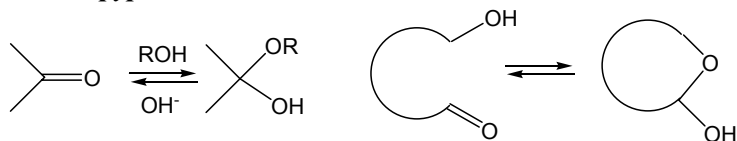
В том случае, когда одна из гидроксильных групп в молекуле сахара замещена аминогруппой, подобные соединения называют аминасахарами. Примером аминасахара является Д-глюкозамин или 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкоза.

Мутаротация. Циклические формы моносахаридов

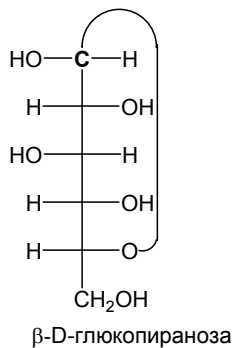
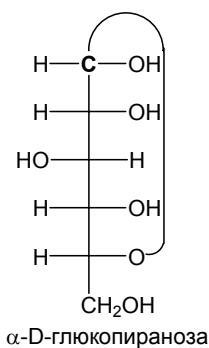
В соответствии с приведенными выше данными природные моносахариды являются оптически активными соединениями. Однако было обнаружено, что даже при фиксированных условиях они могут не иметь определенных значений величин удельного вращения. Так, при кристаллизации Д-глюкозы из воды или метанола получают образец вещества, свежеприготовленный раствор которого в воде имеет удельное оптическое вращение $+112,2^\circ$. В то

же время при кристаллизации из уксусной кислоты или пиридина получают D-глюкозу с величиной удельного вращения свежеприготовленного раствора в воде $+18,7^\circ$. Эти два образца D-глюкозы были названы α - и β -формами соответственно. Однако при выдерживании водных растворов каждой из форм величина удельного вращения изменяется до достижения в обоих случаях одной и той же величины $+52,7^\circ$. Это явление было названо **мутаротацией**, которая является общим свойством альдоз и кетоз. Логично предположить, что суть его заключается в установлении равновесия между α - и β -формами.

Природа мутаротации может быть понята, если учесть, что карбонильные соединения при обратимом взаимодействии со спиртами в присутствии щелочного катализатора образуют полуацетали. Если гидроксильная и карбонильная группы входят в состав одной молекулы, как это имеет место в случае моносахаридов, эта реакция может осуществляться внутримолекулярно с формированием пяти- или шестичленного цикла, а потому происходит особенно легко и не требует катализатора. Подвижное равновесие между нециклической (карбонильной) и циклической (полуацетальной) формами и называется мутаротацией. Поскольку в молекуле моносахарида присутствуют карбонильная и несколько гидроксильных групп, возможно образование различных по размеру цикла полуацеталей. Если образуется шестичленный цикл, такая форма называется **пиранозной**, а пятичленный полуацетальный цикл называется **фуранозным**.



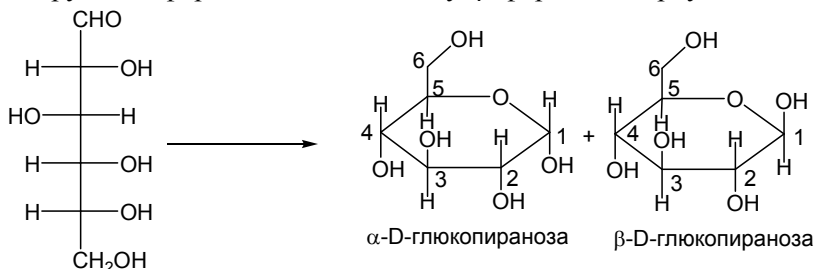
Глюкоза образует практически исключительно пиранозный цикл с участием гидроксильной группы у атома C-5. Важно отметить, что при образовании полуацетального цикла атом углерода, входивший в карбонильную группу нециклической формы, становится асимметрическим. Поскольку для него возможны две конфигурации, а остальные асимметрические атомы при образовании полуацетала сохраняют свою конфигурацию, образуется два **эпимера** – диастереомера, отличающихся конфигурацией только одного асимметрического центра. В ряду моносахаридов они называются **аномерами**, а вновь возникший асимметрический атом углерода – **аномерным** (на рисунке он выделен жирным шрифтом). Это и есть упомянутые выше α - и β -формы. Для сахаров D-ряда в проекции Фишера α -формы гидроксильная группа при аномерном атоме уг-



группа при аномерном атоме уг-

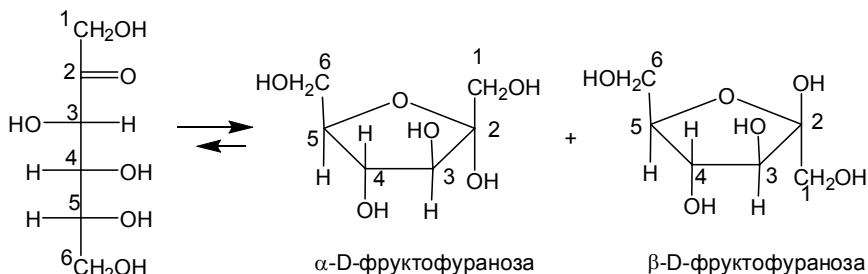
лерода находится справа, а в случае ее аномера – β -формы – слева.

Поскольку изображение циклических структур в виде проекций Фишера не очень наглядно, используют структуры *Хеурса*, в которых полуацетальные формы моносахаридов выглядят как плоские шестиугольники (для пираноз) или пятиугольники (фуранозы). При этом аномерный атом углерода (C-1) размещают в углу справа, а атом кислорода в составе цикла – в верхнем правом углу для пираноз или в верхнем углу в случае фураноз. У D-сахаров атом углерода C-6 располагается над плоскостью кольца, аномерная гидроксильная группа α -формы находится снизу, β -формы – сверху.



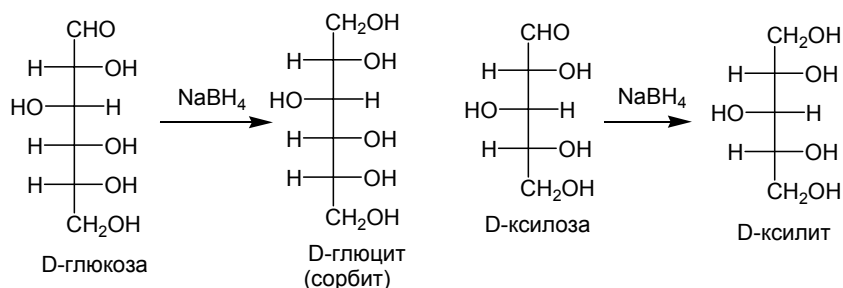
Следует отметить, что в соответствии с предложенным способом заместители, которые находились в проекции Фишера слева, в проекции Хеурса будут располагаться сверху.

Подобно альдогексозам, кетозы также могут существовать в циклической полуацетальной форме. Так, D-фруктоза существует в виде смеси двух фуранозных форм:

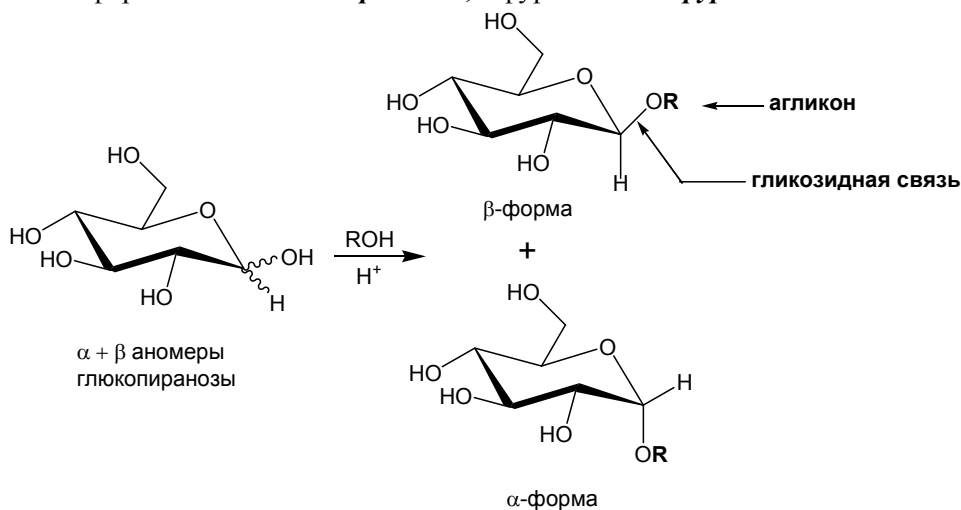


Некоторые реакции моносахаридов

Карбонильная группа в составе молекулы моносахарида восстанавливается в спиртовую при действии боргидрида натрия с образованием полигидроксисоединений, которые называются *глицитами*.



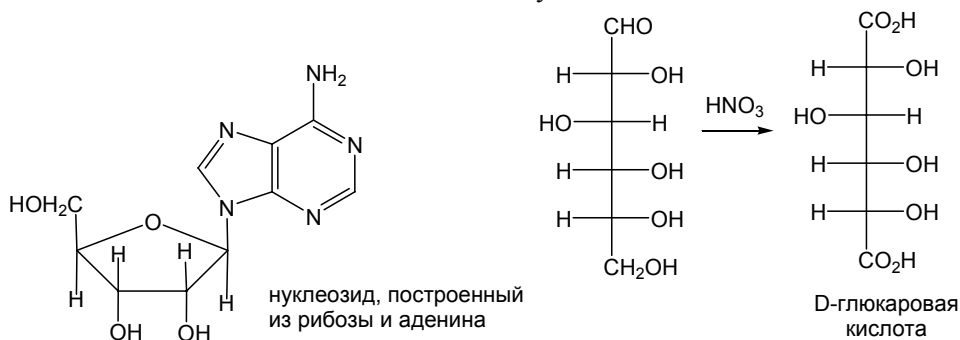
Наглядно циклическое полуацетальное строение моносахаридов проявляется в различии условий образования простых эфиров по спиртовым и полуацетальному гидроксилам, а также в различии свойств обычных простых эфиров и образующихся в последнем случае ацеталей. Известно, что при взаимодействии карбонильных соединений со спиртами в присутствии кислотного катализатора возможно образование ацеталей (см. выше), которое происходит через стадию полуацеталей. Поскольку циклические формы сахаров являются полуацеталами, они также реагируют со спиртами в кислой среде с образованием ацеталей, которые в химии углеводов называются **гликозидами**. В общем случае к гликозидам относят не только ацетали, но и любые производные, отвечающие замещению водорода в аномерной гидроксильной группе. Заместитель у атома кислорода называется **агликоном** (не содержащий сахара), а соответствующая эфирная связь, образуемая аномерным атомом углерода, – **гликозидной** связью. Соответственно ацеталь пиранозной формы называется **пиранозид**, а фуранозной – **фуранозид**.



Процесс образования гликозида обратим, и в кислой среде происходит гидролиз в исходный сахар.

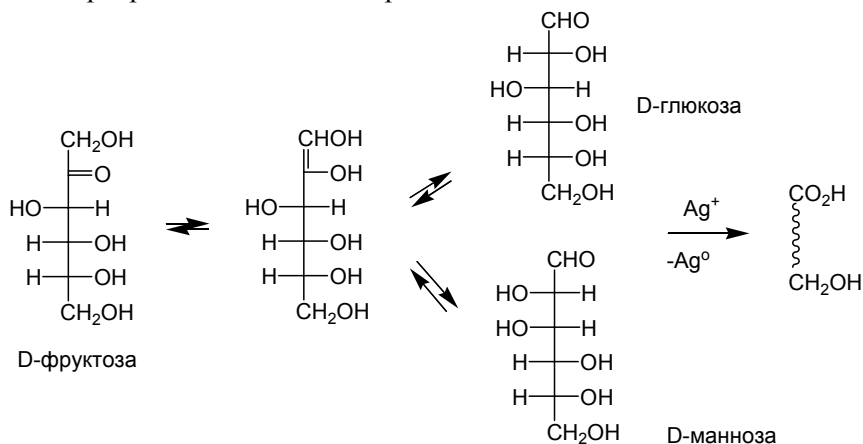
Гликозиды широко распространены в природе. Вспомним хотя бы нуклеиновые кислоты, в состав которых входят остатки рибозы, соединенные

гликозидной связью с азотистым основанием в качестве агликона, например с аденином. Такие соединения называются нуклеозидами.



При действии на моносахариды – альдозы и кетозы – азотной кислотой затрагиваются обе концевые группы, в результате чего образуются дикарбоновые кислоты, которые называются *гликаровыми (сахарными)*. Так, при окислении D-глюкозы азотной кислотой образуется D-глюкаровая кислота.

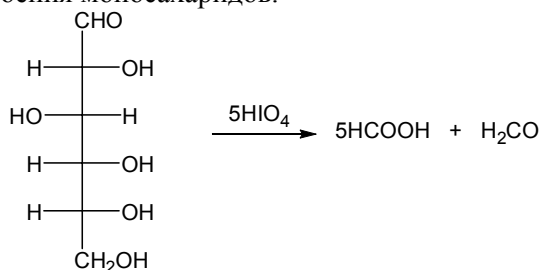
По своему отношению к окислителям сахара делят на два типа – **восстанавливающие** и **невосстанавливающие**. При действии реактива Толленса восстанавливающие сахара окисляются в соответствующие им гликоновые (альдоновые) кислоты. При его взаимодействии с альдозой альдегидная группа окисляется в карбоксильную, а катион серебра восстанавливается до металлического серебра (реакция серебряного зеркала). Кстати, лучшие зеркала получают именно с использованием этой реакции, проводя восстановление соли серебра глюкозой на поверхности стекла.



Как известно, кетоны, в отличие от альдегидов, не окисляются ионами одновалентного серебра. Тем не менее, кетозы, например фруктоза, также являются восстанавливающими сахарами. Дело в том, что в щелочной среде реализуется равновесие между фруктозой, глюкозой и маннозой.

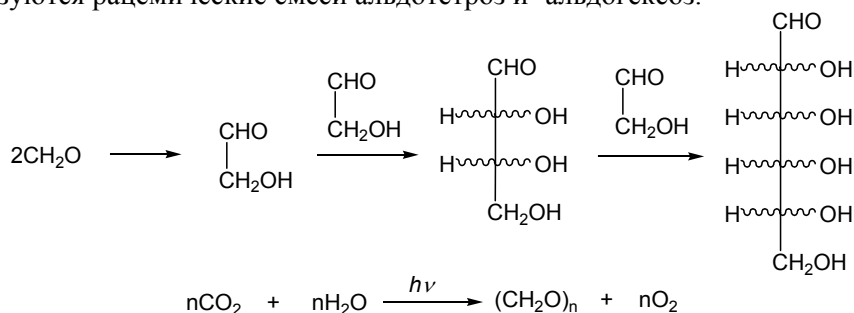
Альдозы, кетозы, а также их разнообразные производные окисляются периодат-ионом с расщеплением связи C–C. Расход окислителя и состав продуктов этой окислительной фрагментации характеристичны в отношении

строения исходного соединения, благодаря чему она нашла применение для установления строения моносахаридов.



Так, на окисление глюкозы расходуется 5 молей периодата, и образуется 5 молей муравьиной кислоты и 1 моль формальдегида.

А. М. Бутлеров показал, что в слабощелочном растворе формальдегида образуются рацемические смеси альдотетроз и -альдогексоз.

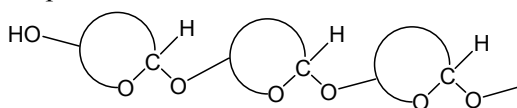


В природе моносахариды образуются при ассимиляции углекислоты в сложном процессе фотосинтеза, протекающем с участием хлорофилла и ферментов.

Большое значение имеют превращения, претерпеваемые моносахаридами в ходе биохимических процессов. При этом моносахариды образуются, как правило, в результате ферментативного гидролиза полисахаридов, проходящего через стадию образования дисахаридов (см. ниже). Эти превращения могут происходить двояким образом: в отсутствие кислорода (*анаэробные процессы*) и в его присутствии (*аэробные процессы*). Типичным анаэробным процессом является спиртовое брожение.

Ди- и полисахариды

В природе углеводы встречаются обычно в виде олиго- и полисахаридов – полиэфиров, образованных моносахаридами. По крайней мере, со стороны одного из двух фрагментов моносахарида, образующих эфирную связь, она формируется с участием аномерной гидроксильной группы, стоящей у атома С-1, а со стороны другого, как правило, с участием гидроксильной группы, стоящей у атома С-4, реже какой-либо иной, в том числе и аномерной.



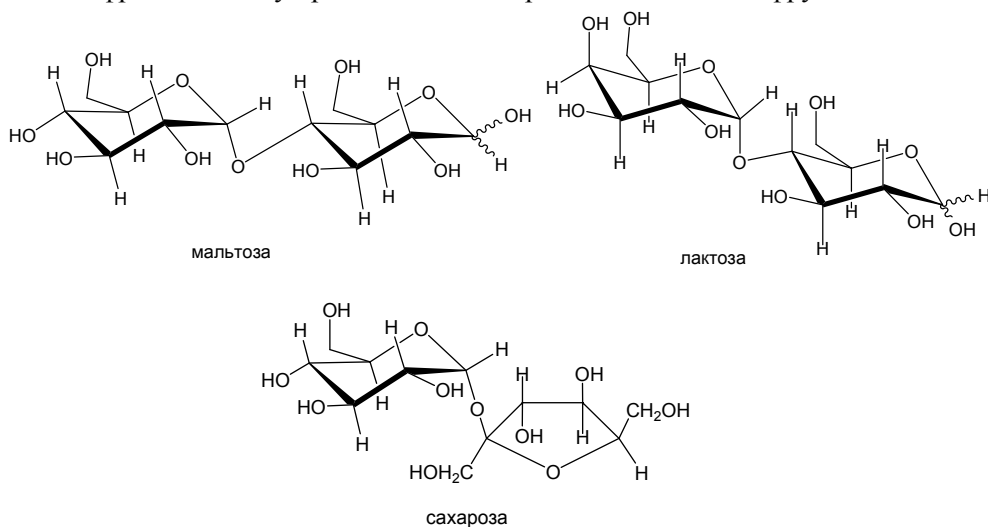
Растения и животные обычно запасают углеводы в виде полисахаридов.

Дисахариды

Мальтоза представляет собой дисахарид, молекула которого состоит из двух одинаковых фрагментов – остатков глюкозы.

Лактоза, или молочный сахар, – дисахарид, содержащийся в молоке млекопитающих. В состав молекулы лактозы входят остатки двух различных гексоз – галактозы и глюкозы.

Сахароза, О- α -D-глюкопиранозил-(1,2)- β -D-фруктофураноза, она же свекловичный или тростниковый сахар – дисахарид, в состав молекулы которого входят фрагменты двух разных моносахаридов – глюкозы и фруктозы.

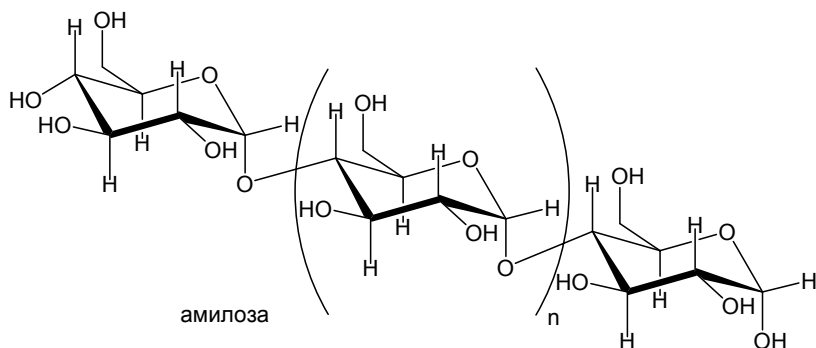


Особенностью сахарозы, отличающей ее от рассмотренных выше дисахаридов, является то, что фрагменты моносахаридов соединены гликозидной связью, сформированной двумя аномерными гидроксильными группами, т. е. оба остатка моносахарида – и фруктофураноза, являются *гликозидами*. Отсюда ясно, что не может существовать α - и β -форм сахарозы – есть только одна форма, не подверженная мутаротации, и, следовательно, сахароза не относится к восстанавливающим сахарам, т. е. не окисляется реактивом Толенса.

Полисахариды

Природные полисахариды могут содержать тысячи фрагментов моносахаридных остатков. Их наиболее важными представителями являются крахмал и целлюлоза.

Крахмал представляет собой основной источник резервной энергии в растительных клетках, в которых он присутствует в виде гранул, содержащих две основные фракции – *амилозу* (около 20 %) и *амилопектин* (80 %). Кислотный гидролиз как амилозы, так и амилопектина приводит к единственному моносахариду – D-глюкозе, т. е. оба эти соединения являются гомополиэфирами, образованными фрагментами D-глюкозы.



Длина амилозной цепи составляет примерно 200 моносахаридных единиц, что соответствует молекулярной массе $\sim 40\,000$.

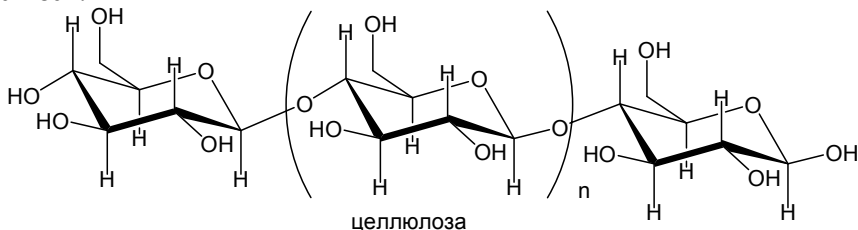
Макромолекула амилозы свернута в спираль, и хорошо известная реакция иода с крахмалом (иодкрахмальная проба) – появление интенсивно синей окраски – связана с образованием молекулярного комплекса, в котором молекула иода размещается внутри спирали амилозы.

Молекула амилопектина также построена из остатков D-глюкозы, однако, в отличие от амилозы, это не линейный, а разветвленный полимер, разветвления в котором обусловлены образованием 1,6-гликозидной связи.

Цепи в молекуле амилопектина до точек разветвления имеют достаточную длину для того, чтобы образовывать на этих участках спиральную структуру, благодаря чему амилопектин также дает цветную реакцию с иодом. При частичном гидролизе амилопектина образуется смесь олигосахаридов, которые называются **декстринами**. Одно из применений декстринов – использование их в качестве загустителей, например в типографских красках.

В организме животных вырабатывается аналог амилопектина – **гликоген**, отличающийся большей разветвленностью молекулы. Гликоген является источником резервной энергии, поскольку при физических нагрузках он превращается в глюкозу. Накапливание гликогена происходит преимущественно в печени и в мускулатуре.

Целлюлоза – линейный полимер, образованный 1,4-сочлененными фрагментами D-глюкозы и отличающийся от амилозы β -ориентацией гликозидных связей.



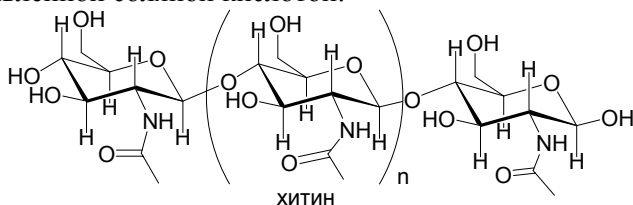
Целлюлоза содержится в большинстве растений и, в отличие от крахмала, не гидролизуеться в организме большинства животных и человека. В отличие от этого, многие микроорганизмы способны расщеплять β -гликозидные связи, превращая целлюлозу в D-глюкозу. Именно благодаря этому жвачные

животные способны питаться целлюлозой, а поверхность планеты очищается от остатков погибших растений. Применение ферментативного расщепления позволяет использовать целлюлозу и как доступное сырье, например, для производства технического (гидролизного) этилового спирта.

Хлопковое волокно представляет собой практически чистую целлюлозу, отличающуюся тем, что она сформирована в виде волокон, пригодных для непосредственного использования в производстве ткани. Из целлюлозы древесины невозможно изготовить волокна физическим воздействием и значительная ее часть используется после очистки в производстве бумаги.

Волокно хлопчатника используют для изготовления не только непосредственно хлопчатобумажных тканей, но также и ацетатного шелка, киноплёнки и некоторых других материалов. Для этого целлюлозу превращают в триацетат (в расчете на фрагмент глюкозы) взаимодействием с уксусным ангидридом – термопластичный полимер, из которого можно формировать плёнки или волокна. При нитровании целлюлозы нитрующей смесью образуется тринитрат, который называется **пироксилином** или бездымным порохом. Твёрдый раствор в камфоре нитроцеллюлозы, отвечающий меньшей, чем в предыдущем случае, степени нитрования, называется **целлулоидом**. Он используется для изготовления игрушек, мячей для настольного тенниса и т. п. Недостатком целлулоида является его высокая горючесть. В свое время из него изготавливали фото- и киноплёнку, однако по указанной причине в настоящее время для этих целей используют ацетат целлюлозы.

Ракообразные и многие насекомые (например, тараканы) имеют панцирь – наружный скелет, состоящий преимущественно из **хитина** – полимера 2-ацетамидо-2-дезоксид-Д-глюкозы. Кроме хитина в состав материала панциря входит некоторое количество неорганических солей, которые могут быть отмыты разбавленной соляной кислотой.

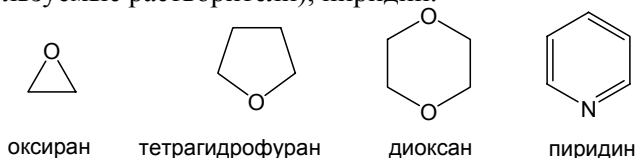


Хитиновый панцирь не растет в процессе развития организма, поэтому насекомые и ракообразные время от времени по мере роста линяют – меняют панцирь. При нагревании хитина в щелочном растворе происходит гидролиз ацетамидных групп с сохранением полимерной углеводной цепи. Полученный при этом полимер называется хитазаном. Хитин также является доступным сырьем для получения 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозы, которая образуется при его кислотном гидролизе.

Гетероциклические соединения

Гетероциклическими называются соединения, в которых один или несколько атомов углерода в составе цикла заменены атомом другого элемента

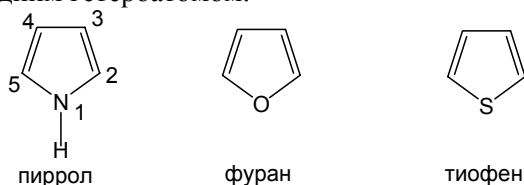
– гетероатомом. С некоторыми такими соединениями вы уже встречались ранее. Это, например, этиленоксид или оксиран, тетрагидрофуран и диоксан (широко используемые растворители), пиридин.



Классификация гетероциклических соединений основана на величине цикла, числе и характере гетероатомов.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

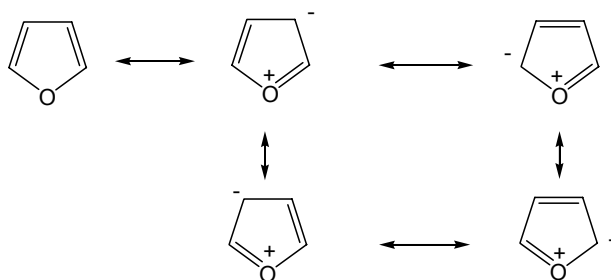
Пиррол, фуран и тиофен являются пятичленными гетероциклическими соединениями с одним гетероатомом.



Нумерация атомов в составе гетероцикла начинается с гетероатома и идет против часовой стрелки. Положения 2- и 5- называют α -положениями, 3- и 4- – β -положениями.

Эти соединения относятся к ароматическим, так как они представляют собой сопряженные циклические π -системы, в состав которых входит шесть π -электронов – четыре электрона диеновой системы и пара электронов гетероатома. Цикл является практически плоским, из чего следует, что состояние гибридизации гетероатома близко к sp^2 .

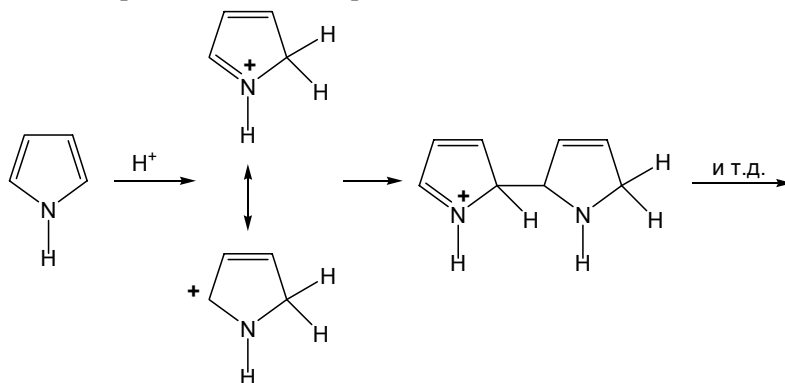
Ниже представлены резонансные структуры, иллюстрирующие делокализацию электронов гетероатома по гетероциклическому кольцу на примере фурана.



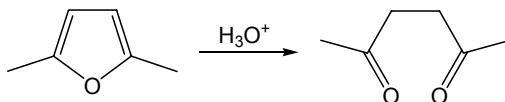
Приведенные резонансные структуры показывают, что гетероатом (в данном случае атом кислорода) в результате мезомерного взаимодействия с диеновой π -системой передает электронную плотность в кольцо, вследствие чего на атомах углерода в составе гетероцикла возникает некоторый отрицательный заряд, а на атоме кислорода, соответственно, положительный заряд.

Атом кислорода, разумеется, кроме положительного мезомерного эффекта проявляет и отрицательный индуктивный эффект. Однако его проявление в свойствах рассматриваемых соединений менее выражено, в связи с чем пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом относят к π -избыточным ароматическим гетероциклическим соединениям. Резонанс приводит к некоторой выравненности длин связей в составе гетероцикла, что также говорит об определенной ароматичности системы.

Поскольку пара электронов гетероатома в большой степени делокализована по π -системе гетероцикла, пиррол является значительно более слабым N-основанием, чем обычные амины. Протонирование пиррола осуществляется преимущественно по α -углеродному атому с образованием неароматического соединения. Образующийся катион атакует другую молекулу пиррола, в результате чего происходит полимеризация.

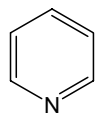


Фуран и его производные бурно реагируют с сильными кислотами, при проведении же реакции с разбавленной минеральной кислотой происходит гидролитическое расщепление цикла с образованием 1,4-дикарбонильных соединений с хорошим выходом.



Тиофен намного более устойчив в кислых средах, чем пиррол и фуран.

Пиридин



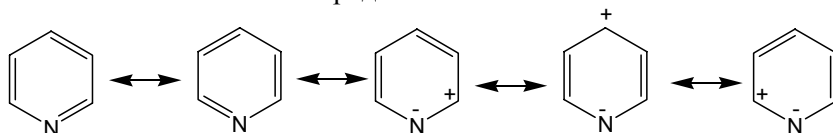
пиридин

Из всех ароматических гетероциклических соединений пиридин ближе всего к бензолу. π -Система пиридина включает 6 электронов, она плоская, длины связей в значительной мере выровнены. Орбиталь, на которой находится неподеленная пара электронов атома азота, лежит в плоскости, перпендикулярной π -системе, и не участвует в сопряжении, вследствие чего пиридин является достаточно сильным основанием. Нумерация атомов в пиридиновом кольце начинается от атома азота, положения 2- и 6- называются α -положениями, 3- и 5- — β -положениями, 4- — γ -положением.

В небольших количествах пиридин и его гомологи содержатся в каменноугольной смоле, откуда их выделяют вначале перегонкой, затем экстракцией из дистиллята кислотой, подщелачиванием экстракта и последующей дистилляцией. Именно так обычно получают пиридин и его гомологи в промышленности.

Пиридин смешивается с водой в любых соотношениях, очень устойчив к действию кислот и окислителей.

Принципиальным отличием пиридина от бензола является то, что в силу большей электроотрицательности азота по сравнению с углеродом в случае пиридина в наборе предельных структур, описывающих распределение π -электронной плотности, значителен вклад структур с разделенными отрицательным и положительным зарядами:



Из рассмотрения резонансных структур видно, что отрицательный заряд локализован на атоме азота, а положительный распределен в основном между атомами углерода в положениях 2-, 4- и 6- (α - и γ -положениях). В связи с этим пиридин относят к электронодефицитным ароматическим гетероциклам, в отличие от рассмотренных выше фурана, пиррола и тиюфена. Это означает, что ядро пиридина как ароматическая система дезактивировано по отношению к электрофильной атаке по сравнению с бензолом.

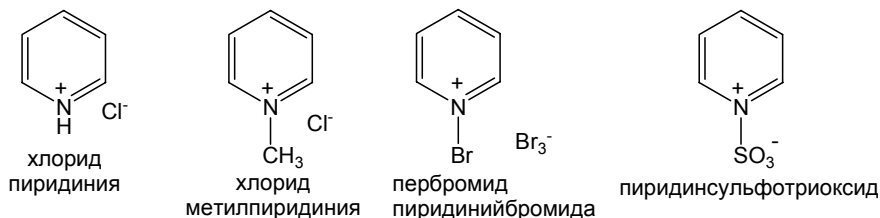
Однако наличие у атома азота неподеленной пары электронов и избыточной π -электронной плотности делает его весьма активным центром атаки электрофилом, тем более что формирование при этом σ -связи не затрагивает ароматическую систему.

Другие возможные направления реакции – электрофильная атака по атомам углерода, – крайне затруднены, и для их реализации требуются весьма жесткие условия. Помимо указанного выше электронодефицитного характера π -электронной системы это следует связать с тем, что присутствие в составе цикла азота, более электроотрицательного, чем атом углерода, дестабилизирует промежуточно образующийся катионный σ -комплекс. Как будет видно из приведенных ниже примеров, продукт, легко образующийся в результате электрофильной атаки по атому азота, часто неустойчив и его образование является хотя и кинетически предпочтительным, но обратимым процессом. В отличие от этого электрофильная атака по атомам углерода протекает намного труднее, но приводит к образованию более устойчивых продуктов замещения, термодинамически предпочтительных. Вследствие этого многие реакции производных пиридина удается проводить по гетероатому или по атомам углерода кольца.

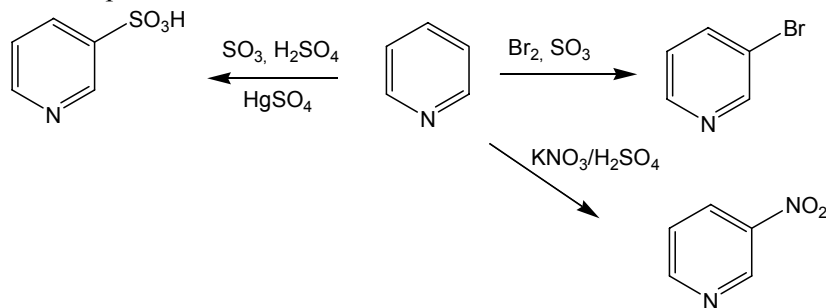
Как уже отмечалось ранее, пиридин является основанием и протонируется с образованием устойчивых пиридиновых солей. Аналогично происходит

алкилирование пиридина галоидными алкилами, приводящее к алкилпиридиниевым солям.

Подобным образом осуществляется взаимодействие пиридина с бромом с образованием N-бромпиридиниевой соли – пербромид пиридинийбромид, и с олеумом при охлаждении с образованием пиридинсульфотриоксида. Хотя эти соединения вполне устойчивы, они являются, соответственно, бромлирующим и сульфирующим реагентами.



Для осуществления электрофильного замещения по кольцевому атому углерода требуются, как отмечалось ранее, существенно более жесткие условия. При этом электрофильная атака происходит преимущественно в β -положение. Пиридиновое кольцо в целом дезактивировано по отношению к электрофильной атаке, однако к β -положениям это относится в меньшей степени, чем к α - и γ -положениям. Это позволяет считать, что по реакционной способности, проявляемой в реакциях электрофильного замещения, пиридин сходен с нитробензолом. Поскольку реакции электрофильного замещения обычно проводят в сильноокислой среде, первоначально происходит протонирование пиридина с образованием еще менее реакционноспособного пиридиниевого катиона, что сильно затрудняет протекание реакции. Пиридиниевый катион менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем бензол примерно в $10^{12} - 10^{18}$ раз.



Нитрование пиридина происходит при действии нитрата калия и серной кислоты при 370 °С, приводя к β -нитропиридину. Сульфирование пиридина проводят олеумом в присутствии сульфата ртути при 220 °С, бромирование можно осуществить действием раствора брома в олеуме при 300 °С. Ввести второй заместитель в кольцо таким способом не удастся.

ГЛАВА 3

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С ГАЛОГЕНАМИ И ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ

Истинный химик должен уметь доказывать
познанное, т. е. давать ему объяснение.

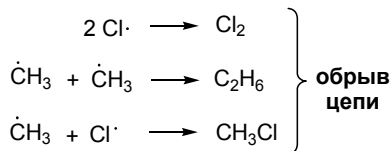
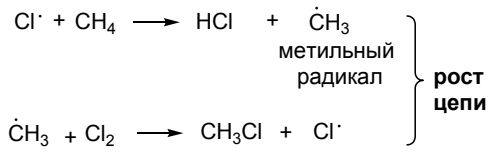
М. В. Ломоносов

В настоящей главе рассмотрены реакции галогенов и галогеноводородов с углеводородами: алканами, алкенами, алкинами, бензолом и алкилбензолами. Обычно при описании реакций галогенов и галогеноводородов с углеводородами не конкретизируются эти реагенты, хотя между ними есть большие различия, на что мы и хотим обратить Ваше внимание.

Алканы, которые являются важным исходным материалом для промышленного синтеза алкилгалогенидов, отличаются низкой реакционной способностью и вступают в относительно небольшое число химических реакций. Обычно реакции с алканами идут по свободнорадикальному цепному механизму.

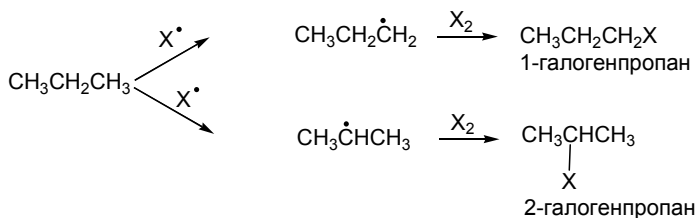
Рассмотрим механизм галогенирования алканов на примере хлорирования метана с образованием хлорметана. При этом сразу следует отметить, что под галогенированием подразумевается проведение реакции хлорирования и бромирования, так как фтор и иод при галогенировании алканов используют редко. Фтор слишком реакционноспособен, и реакцию трудно контролировать. Однако водород может быть замещен на фтор при использовании более мягких фторирующих реагентов, например фторида кобальта(III). Иодирование протекает очень медленно, а образующийся при этом иодистый водород способен восстанавливать алкилиодид, поэтому эту реакцию считают практически неосуществимой.

Радикальный цепной механизм галогенирования метана (алканов) предполагает следующие стадии: 1) инициирование цепи; 2) рост цепи; 3) обрыв цепи. Реакция роста цепи доминирует над реакцией обрыва цепи по той причине, что радикалы – исключительно высокореакционноспособные частицы, вступающие в реакции при первом же столкновении с молекулой или другим радикалом. Именно поэтому вероятность встречи двух радикалов (обрыв цепи) гораздо меньше, чем вероятность встречи радикалов с молекулами, присутствующими в относительно большей концентрации (рост цепи).



Хлорирование (галогенирование) может продолжаться дальше аналогичным путем с образованием дихлорметана (CH_2Cl_2 , хлористого метилена), трихлорметана (CHCl_3 , хлороформа), тетрахлорметана (CCl_4 , четыреххлористого углерода).

При моногалогенировании алканов образуются смеси всех возможных изомерных соединений, что свидетельствует о способности всех водородных атомов подвергаться замещению. Соотношение изомерных соединений зависит как от строения алкана, так и от природы галогена. Например, из этана образуется только один моногалогенид; пропан, бутан и изобутан дают по два изомерных соединения. Как и в случае метана, после инициирования цепи атом галогена отщепляет атом водорода от алкана с образованием алкильного радикала (R^\bullet), который при взаимодействии с галогеном дает соответствующий галогеналкан.

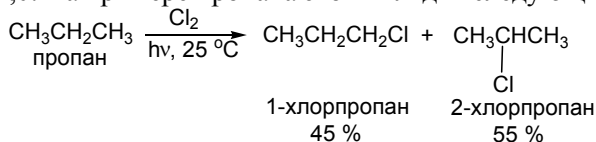


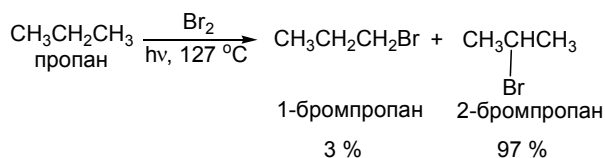
Реакция замещения легче всего происходит у третичного ($\text{R}_3\text{C-H}$), затем у вторичного ($\text{R}_2\text{CH-H}$) и первичного ($\text{RCH}_2\text{-H}$) атомов углерода как при бромировании, так и при хлорировании алканов.

Эта закономерность обусловлена большей стабильностью третичных радикалов по сравнению с вторичными радикалами, а вторичных радикалов по сравнению с первичными радикалами (см. гл. 1). Чем устойчивее свободный радикал, тем легче он образуется. Устойчивость свободных радикалов уменьшается в следующем порядке:

третичный > вторичный > первичный > CH_3 .

Бромирование и хлорирование алканов обычно приводят к смеси изомеров, относительные количества которых зависят от природы используемого галогена. Хлорирование приводит к смеси, в которой ни один из изомеров не преобладает; при бромировании, например, содержание одного из изомеров может составить более 90 %. Бромирование протекает с высокой степенью селективности в отношении того, какой атом водорода замещается. Например, при 127°C и освещении относительные скорости бромирования на один атом водорода третичный : вторичный : первичный составляют 1600 : 82 : 1. В то же время при комнатной температуре и освещении относительные скорости хлорирования на один атом водорода третичный : вторичный : первичный составляют 5,0 : 3,8 : 1,0. На примере пропана это выглядит следующим образом:

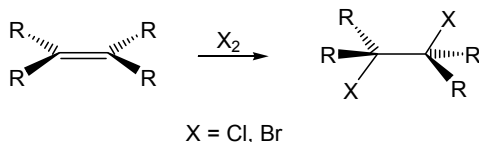




Галогенирование алканов может быть осуществлено как при иницировании светом, так и при нагревании. Вместо хлора при хлорировании алканов может быть использован хлористый сульфурил (SO_2Cl_2), реакция проходит по свободнорадикальному цепному механизму.

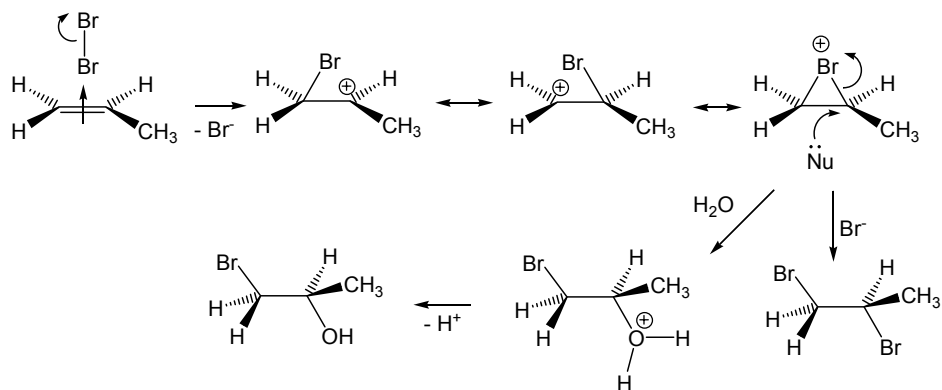
Алкены (олефины) – непредельные углеводороды, и их химия – прежде всего химия двойной углерод-углеродной связи. Двойная связь состоит из прочной σ -связи и менее прочной легко поляризуемой π -связи. Именно поэтому типичными реакциями алкенов являются реакции присоединения по π -связи. Кроме реакций присоединения, характерных для двойной углерод-углеродной связи, алкены могут вступать в реакции свободно-радикального замещения, характерные для алканов. Хорошо известны реакции присоединения к алкенам галогенов, галогеноводородов, воды в присутствии кислот.

Алкены легко реагируют с хлором и бромом с образованием дигалогенидов; с иодом алкены обычно не реагируют. Есть данные, что примерно при -80°C происходит «нормальное» электрофильное присоединение молекулярного фтора к простым олефинам.



Присоединение к алкенам протекает быстро при комнатной или более низкой температуре, не требует освещения ультрафиолетом и приводит к продукту *транс*-присоединения галогена. Присоединение брома часто используется для обнаружения двойной углерод-углеродной связи. Поскольку раствор брома в CCl_4 окрашен в красный цвет, а дигалогениды, как и алкены, бесцветны, то исчезновение окраски при взаимодействии углеводорода с бромом может свидетельствовать о наличии в составе молекулы углеводорода связи $\text{C}=\text{C}$.

Молекула брома поляризуется при взаимодействии с π -системой алкена, в результате этого на атоме брома, взаимодействующего с π -системой алкена, возникает частичный положительный заряд, который атом брома стремится компенсировать, вследствие чего электроны, образующие π -связь, смещаются в сторону этого атома брома, что завершается образованием связи $\text{C}-\text{Br}$ и, следовательно, карбокатиона или бромониевого иона. Взаимодействие нуклеофила (бромид-аниона или молекулы воды) с бромониевым ионом возможно только с противоположной стороны, что и приводит к образованию продукта *транс*-присоединения.

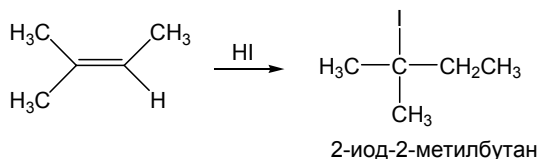


Взаимодействие алкенов с хлором и бромом в присутствии воды приводит, наряду с дигаленалканами, к соединениям, содержащим галоген и гидроксильную группу – галогенгидринам. Механизм этой реакции такой же, как и при взаимодействии с галогенами, но в качестве нуклеофильной частицы выступает не бромид-анион, а молекула воды.

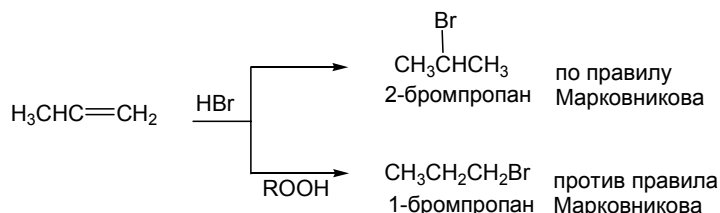
Алкены реагируют со всеми галогеноводородами (фтороводородом, хлороводородом, бромоводородом и иодоводородом) с образованием соответствующих галогеналканов. Однако следует отметить, что для успешного проведения реакции алкенов с фтороводородом необходимо присутствие основания, например пиридина. Реакцию присоединения галогеноводородов к алкенам можно использовать для получения алкилгалогенидов, не содержащих примесей региоизомеров (атом галогена располагается строго в определенном месте) и полигалогенированных производных, что является преимуществом этой реакции по сравнению с радикальным галогенированием алканов.



Водные растворы галогеноводородов, как правило, не применяют, чтобы исключить побочную реакцию – присоединение воды к алкену. Присоединение галогеноводородов к алкенам происходит в соответствии с правилом **Марковникова**, согласно которому при присоединении кислоты к двойной углерод-углеродной связи алкена водород кислоты присоединяется к атому углерода, который связан с наибольшим числом атомов водорода.



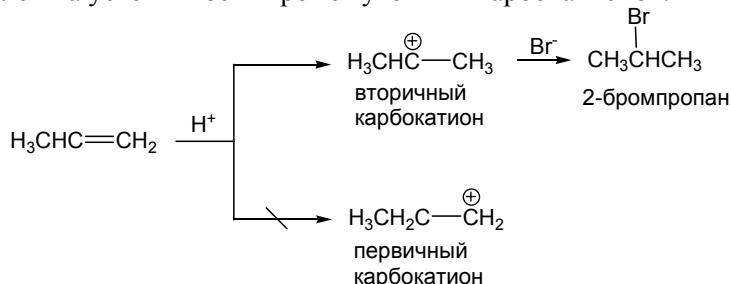
В то же время в присутствии органических пероксидов присоединение бромоводорода дает изомерное соединение, которое отвечает присоединению этой кислоты против правила Марковникова.



Это изменение направления присоединения в присутствии пероксидов называют «перекисным эффектом». Перекисный эффект характерен только для бромоводорода. Пероксиды не влияют на направление присоединения хлороводорода, иодоводорода, серной кислоты, воды. В случае хлороводорода процесс энергетически невыгоден вследствие прочности связи H-Cl, препятствующей стадии роста цепи, а для иодоводорода процесс невыгоден из-за высокой энергии активации присоединения атома иода к π -связи алкена. Присоединение галогеноводородов по правилу Марковникова происходит по ионному механизму, а присоединение против правила Марковникова – по свободнорадикальному (для бромоводорода).

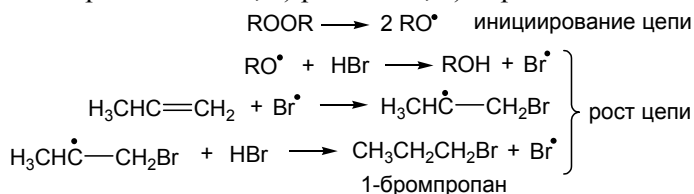
Противоречия в образовании изомерных соединений здесь нет. В случае ионного механизма первоначально к π -связи алкена присоединяется протон с образованием наиболее устойчивого карбокатиона. Алкильная группа, связанная с атомом углерода, несущим положительный заряд, «стремится» подать электроны на этот атом углерода и, таким образом, уменьшить его положительный заряд, что стабилизирует карбокатион. Устойчивость карбокатионов уменьшается в следующем ряду: третичный > вторичный > первичный. Следовательно, наиболее устойчивый карбокатион образуется при присоединении протона к наиболее гидрогенизированному атому углерода π -связи алкена. Затем происходит присоединение аниона галогена по карбокатионному атому углерода с образованием галоидного алкила.

Более строгая формулировка правила Марковникова гласит: «...реакция электрофильного присоединения к двойной углерод-углеродной связи проходит через стадию образования наиболее устойчивого карбокатиона». Это важное замечание, так как возможны перегруппировки при электрофильном присоединении к алкенам более сложного строения и влияние определенных заместителей на устойчивость промежуточных карбокатионов.



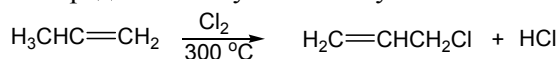
В случае присоединения бромоводорода в присутствии пероксидов первоначально происходит образование атома брома, присоединение которого к

атому углерода π -связи алкена приводит к образованию наиболее устойчивого радикала. Легкость образования свободных радикалов из алкенов изменяется в том же порядке, что и их устойчивость. Устойчивость свободных радикалов: третичный > вторичный > первичный. Так же как и галогенирование алканов, это цепная радикальная реакция, которая предполагает следующие стадии: 1) инициирование цепи; 2) рост цепи; 3) обрыв цепи.

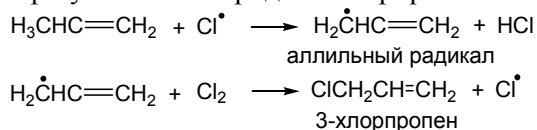


В схеме не приведены реакции, приводящие к обрыву цепи, которые аналогичны приведенным выше реакциям обрыва цепи (гибели радикалов) при галогенировании алканов.

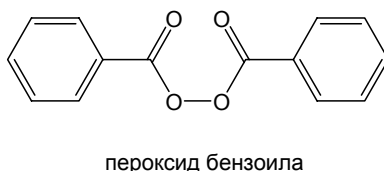
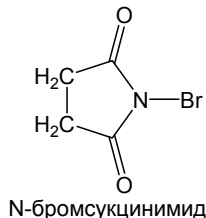
При высоких температурах (около 300 °C) пропен реагирует с хлором с образованием 3-хлорпропена (аллилхлорида), т. е. в этих условиях происходит реакция замещения, а не присоединения. sp^3 -Гибридный атом углерода, присоединенный к sp^2 -углеродному атому π -системы кратной связи, называется аллильным, как и атомы водорода, связанные с этим атомом углерода. Реакция протекает по радикальному механизму.



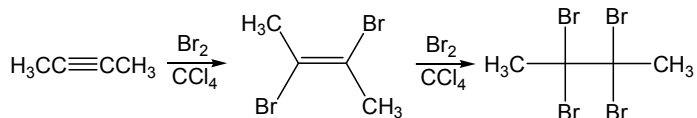
Реакция начинается с образования атомов хлора – инициирование цепи. Далее происходит отрыв атомом хлора аллильного атома водорода с образованием устойчивого аллильного радикала, который при взаимодействии с молекулой хлора образует аллилхлорид – 3-хлорпропен.



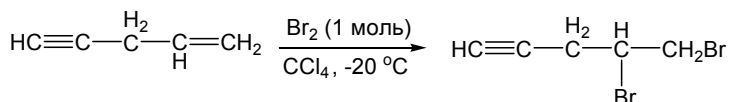
Атом хлора присоединяется и к атому углерода π -связи алкена, однако эта реакция присоединения при высокой температуре обратима, в результате чего двойная связь сохраняется, а аллильный атом углерода хлорируется. Данная реакция с бромом протекает так же хорошо, как и с хлором. Реакцию «аллильного галогенирования» можно провести в лабораторных условиях, используя, например, N-бромсукцинимид в качестве бромлирующего реагента и пероксид бензоила как инициатор.



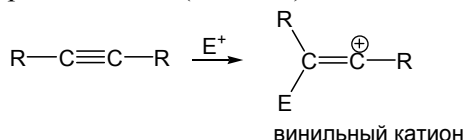
Алкины, подобно алкенам, присоединяют хлор и бром с тем отличием, что алкин может присоединить две молекулы галогена, а алкен – только одну. Реакцию присоединения галогена к алкину можно осуществить постадийно, она протекает преимущественно как *транс*-присоединение.



Реакции присоединения галогенов к алкинам, как и другие реакции электрофильного присоединения, происходят медленнее, чем аналогичные реакции присоединения к алкенам.

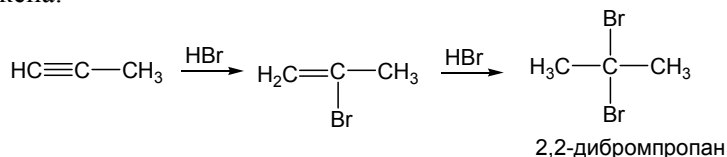


Такое различие в реакционной способности алкенов и алкинов объясняется тем, что при присоединении к алкену электрофильной частицы образуется карбокатион, более устойчивая частица по сравнению с так называемым винильным катионом, образующимся в результате присоединения электрофильной частицы к тройной связи (см. гл. 1).

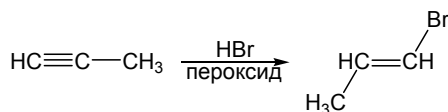


Для образования менее устойчивого винильного катиона требуется больше энергии, чем для алкильного карбокатиона, поэтому присоединение к алкину идет медленнее.

Присоединение хлороводорода, бромоводорода и иодоводорода к алкинам протекает так же, как и к алкенам. Алкины способны присоединять одну или две молекулы галогеноводорода в зависимости от соотношения реагентов, которое проходит по правилу Марковникова (ионный механизм присоединения). Таким образом, при взаимодействии бромоводорода с алкином с концевой тройной связью (пропину-1) на обеих стадиях реакции протон присоединяется к концевому углеродному атому, что приводит к образованию 2,2-дибромпропана. Как и в случае реакции с галогенами, возможно присоединение одной молекулы галогеноводорода с получением соответствующего галогеналкена.

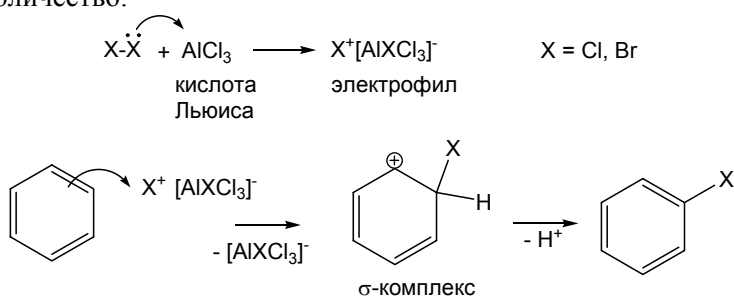


Присоединение бромоводорода в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов (например, пероксидов) происходит, как и в случае алкенов, против правила Марковникова по радикальному механизму.

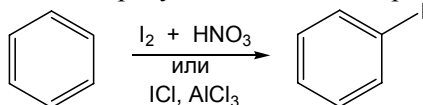


Бензол и его алкилпроизводные тоже являются углеводородами, но относятся к классу ароматических соединений, им присущи свойства, отличающие их от алифатических углеводородов. Так, бензол не проявляет способности к реакциям присоединения, характерным для алкенов и алкинов. Однако бензол вступает с бромом и хлором в реакцию электрофильного (ионного) замещения с образованием соответствующих галогензамещенных бензолов только в присутствии катализатора – кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3).

Роль катализатора, например безводного хлорида алюминия, в этой реакции заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы, взаимодействие которой с π -системой бензольного кольца приводит к образованию аренииевого катиона (σ -комплекса). При отрыве протона от аренииевого иона происходит реароматизация системы и образуется галогензамещенный бензол. Путь, ведущий к реароматизации системы, имеет более низкую энергию активации (является энергетически предпочтительным), чем путь, который ведет к присоединению нуклеофила, и поэтому отщепление протона происходит быстрее. Отщепление протона и его взаимодействие с $[\text{AlCl}_4]^-$ приводит к образованию хлороводорода и регенерированию катализатора – хлорида алюминия, вследствие чего для галогенирования бензола необходимо его небольшое (каталитическое) количество.

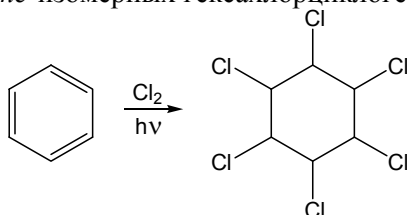


Фтор не используют в этой реакции из-за трудностей контролирования процесса. Иод, напротив, слишком мало реакционноспособен, чтобы образовать иодбензол в этих условиях. Иодирование проводят применяя иод в присутствии окислителей, например азотной кислоты, или используя более реакционноспособный моноклорид иода ICl в присутствии катализатора – кислоты Льюиса.

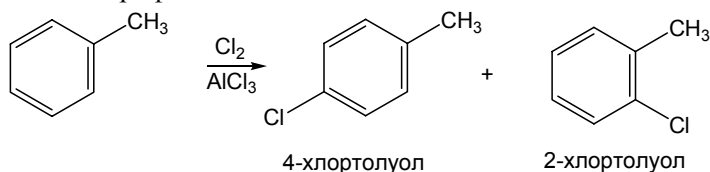


Радикальное галогенирование бензола происходит только при взаимодействии его паров с хлором или бромом при жестком ультрафиолетовом облучении.

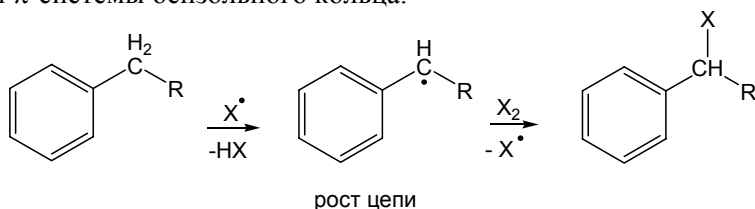
чении, при этом присоединяются, например, три молекулы хлора с образованием смеси *цис*- и *транс*-изомерных гексахлорциклогексанов.



Алкилбензолы также отличаются от бензола по поведению в рассматриваемых реакциях. Галогенирование алкилбензолов (например, толуола) в присутствии катализаторов – кислот Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3), приводит к продуктам замещения в бензольном кольце с преимущественным образованием *орто*- и *пара*-галогензамещенных бензолов. В этом случае решающим является влияние заместителя в бензольном кольце на направление и скорость реакции электрофильного замещения.



В отличие от этого, свободнорадикальное галогенирование приводит к замещению в боковой цепи. Общий механизм свободнорадикального галогенирования такой же, как при галогенировании алканов. При этом на стадии роста цепи атом галогена отрывает преимущественно атом водорода от углерода, находящийся у бензольного кольца. Это происходит потому, что при этом образуется более устойчивый бензильный радикал. Устойчивость бензильного радикала обусловлена делокализацией неспаренного электрона с участием π -системы бензольного кольца.



Следует отметить, что при свободнорадикальном бромировании этилбензола практически образуется только 1-бром-1-фенилэтан, тогда как при хлорировании этилбензола образуется 91 % 1-хлор-1-фенилэтана и 9 % 2-хлор-1-фенилэтана, что еще раз подчеркивает меньшую селективность реакции галогенирования при использовании хлора по сравнению с бромом.

При галогенировании алкилбензолов по свободнорадикальному пути, как и при галогенировании алканов, возможно образование полигалогеналкилбензолов. Так, при хлорировании толуола можно получить моно-, ди- и три-

хлорпроизводные: хлорметилбензол (бензилхлорид), дихлорметилбензол и трихлорметилбензол.

Таким образом, алифатические углеводороды вступают главным образом в реакции присоединения и свободнорадикального замещения. Присоединение происходит по кратным связям, а свободнорадикальное замещение – в другие положения алифатической цепи. Однако для ароматических углеводородов характерны реакции электрофильного (ионного) замещения с участием бензольного кольца и реакции свободнорадикального замещения для алкильных заместителей.

* * *

Материал по органической химии, представленный выше в главах 1-3, показывает, что, хотя способность к протеканию определенного типа реакций определяется прежде всего электронным строением молекулы, огромное влияние на направление реакций органических соединений различных классов оказывают условия их проведения. Это, в свою очередь, позволяет управлять их реакционной способностью и направлять превращения в нужную сторону. Выявление закономерностей химических реакций позволяет не только объяснить и связать между собой уже известные факты, но и предвидеть результаты изменения условий протекания уже изученных реакций, а также предсказать, образование каких продуктов можно ожидать в новых условиях.

В современной органической химии активно продолжается изучение закономерностей протекания химических реакций с привлечением современных методов исследования. Это является основой развития новых методов органического синтеза, с помощью которых получают множество необходимых для человечества органических соединений с самыми разнообразными свойствами. Если Вас заинтересовал изложенный выше материал, можно надеяться, что и Вы в профессиональной химической деятельности внесете свой вклад в эту интереснейшую область химии.

РАЗДЕЛ III

ВОПРОСЫ, ЗАДАНИЯ И ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Структура и свойства органических соединений

1. Какой тип гибридизации в молекуле углеводорода имеют атомы углерода, определяющие его принадлежность к классам: а) алкенов; б) алкинов? Какие химические связи в них имеются? С помощью каких реакций можно отличить эти углеводороды, содержащие по три атома углерода в молекуле, друг от друга? Напишите уравнения реакций.

2. Какие из указанных молекул способны к образованию межмолекулярной водородной связи: HF, HBr, NH₃, (CH₃)₂O, H₂O₂, C₆H₆, C₂H₅NH₂? Ответ обоснуйте.

3. Как наличие межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи влияет на свойства следующих соединений: HF, H₂O?

4. Расположите следующие вещества в порядке возрастания температуры их кипения: этиловый спирт, уксусная кислота, уксусный альдегид. Объясните причину наблюдающейся закономерности.

5. Опишите строение алифатических аминов, их классификацию и химические свойства. Как основные свойства этих соединений связаны с их строением? Приведите структурные формулы, названия, уравнения реакций.

6. Напишите структурные формулы следующих соединений: анилин, диэтиламин, этиламин, дифениламин. Сравните основные свойства этих соединений между собой и с аммиаком, объясните наблюдающуюся зависимость. Для любого из указанных органических соединений напишите два уравнения реакций, характеризующие их химические свойства, и назовите получающиеся продукты.

7. Какие из перечисленных соединений проявляют свойства кислоты или основания: метилацетат, дифениламин, *n*-аминофенол, пропаналь, бутин-2, циклогексанол, пиридин, пропин? Приведите структурные формулы всех соединений и уравнения реакций, которые подтверждают ваш ответ.

8. Установите и объясните последовательность изменения основных свойств в ряду следующих соединений: анилин, бензиламин, метиламин и этиламин. Для любого из них напишите уравнения реакций, характеризующих его основные свойства. Приведите два примера органических соедине-

ний других классов, также проявляющих свойства оснований (структурные формулы и названия).

9. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения их кислотных свойств: уксусная кислота, 4-хлорбутановая кислота, 3-хлорпропионовая кислота и хлоруксусная кислота. Объясните указанную Вами последовательность. Для любого из этих соединений приведите уравнения реакций, показывающие его кислотные свойства.

10. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их кислотных свойств: фенол, бензиловый спирт, *n*-нитрофенол, и объясните эту закономерность.

11. Расположите водные растворы с одинаковой молярной концентрацией следующих соединений в ряд по возрастанию значений pH: метиламин, дифениламин, хлорид калия, аммиак, гидроксид натрия, хлорид аммония, хлорид триэтиламмония. Объясните эту зависимость.

12. Какие из указанных веществ будут реагировать с а) гидроксидом натрия; б) натрием: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$? Напишите уравнения реакций и дайте объяснение.

13. В чем состоит сходство и различие химических свойств уксусной и муравьиной кислот (уравнения реакций)?

14. Какие равновесия существуют в водных растворах аминокислот? Какие частицы преобладают в растворе аминокислоты в зависимости от pH? Приведите уравнения реакций.

15. Предложите химический способ очистки метана от примесей диоксида углерода и триметиламина (уравнения реакций).

16. Сравните степень гидролиза и pH (качественно) в водных растворах:
а) 0,1 М ацетата натрия и 0,4 М ацетата натрия;
б) 0,1 М ацетата натрия и 0,1 М формиата натрия;
в) 0,1 М хлорида аммония и 0,1 М хлорида диэтиламмония;
Напишите уравнения реакций, происходящих в растворах. Указание:
а) сравнить только $\alpha_{\text{гидролиза}}$ б) муравьиная кислота сильнее уксусной.

17. Из перечисленных соединений составьте максимально возможное число пар а) изомеров; б) гомологов: циклобутан, бутин, ацетилен, бутен, триметилбутан, бутадиен, гептан, циклогексан. Укажите тип гибридизации для всех атомов углерода и число σ - и π -связей в молекулах бутадиена, бутена и бутина.

18. Нарисуйте структурные формулы всех изомеров дибромциклобутана и назовите их.

19. Приведите структурные формулы и названия одноатомных спиртов с 7 атомами углерода, среди которых должны быть первичные, вторичные, третичные (предельные и непредельные) и ароматические (по одному примеру). Напишите уравнение реакции с нитрующей смесью (смесь концентрированной азотной и серной кислот) для одного из предельных спиртов с указанием названия продукта.

20. Нарисуйте структурные формулы всех возможных изомеров ароматического углеводорода, содержащего 8 атомов углерода, и назовите их. Укажите тип гибридизации для всех атомов углерода.

21. Приведите структурные формулы всех производных бензола состава C_7H_8O и назовите их.

22. Приведите структурные формулы для всех изомерных аминокислот состава $C_4H_9NO_2$ и назовите их. Укажите, какие из приведенных Вами соединений могут проявлять оптическую активность (существовать в виде энантиомеров).

23. Приведите структурные формулы двух первых членов гомологического ряда алкинов и укажите типы гибридизации всех атомов углерода в них. Напишите уравнения реакций, характеризующие их химические свойства. Какие органические соединения можно синтезировать из ацетилена (уравнения реакций с условиями проведения)?

24. Сколько различных видов молекул ацетилена можно получить из изотопа углерода ^{12}C и всех известных изотопов водорода? Напишите их формулы и приведите молярные массы.

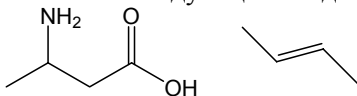
25. Приведите структурные формулы и названия: а) двух простейших изомерных углеводородов, в которых имеются атомы углерода со всеми возможными для них состояниями гибридизации; б) углеводорода разветвленного строения, в котором имеется одна π -связь и 11 σ -связей.

26. Изобразите структурные формулы следующих соединений: а) 2,2,5-триметилгексен-3; б) 2-амино-2-гидроксипропановая кислота; в) 3-гидроксипентаналь; г) 2,4-динитроанилин; д) 1,2-*цис*-дибромциклобутан; е) *м*-нитробензойная кислота; ж) 4-метилпентин-2.

27. К каким классам относятся следующие соединения: 1-бром-4-метоксибензол; 3-этинилгептатриен-1,4,6; 3-гидроксиметилпентен-2; *п*-

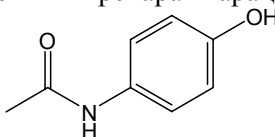
нитрофенол; 3-хлорпропаналь; 2-гидроксibenзойная кислота. Приведите структурные формулы этих соединений.

28. К каким классам относятся следующие соединения? Назовите их.



Какие изомеры для них возможны? Укажите характерные реакции для этих соединений.

29. Известный лекарственный препарат парацетамол имеет формулу



К какому классу соединений можно его отнести? Назовите его по химической номенклатуре и дайте характеристику его химических свойств. Напишите по одному уравнению реакций для каждой функциональной группы и ароматической системы (с условиями реакций и названиями продуктов).

30. Приведите все возможные структурные формулы для соединений состава C_3H_8O , отнесите их к определенному классу соединений и назовите.

31. Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава $C_4H_{10}O$ и назовите их. К каким классам они относятся? Есть ли среди этих соединений такие, которые существуют в виде оптических изомеров?

32. Приведите строение молекулы простейшего представителя ароматических углеводородов. Нарисуйте структурные формулы всех изомеров для ароматического углеводорода состава C_8H_{10} и назовите их.

33. Приведите по одному примеру простых и сложных эфиров (структурные формулы и названия). Напишите реакции их синтеза с указанием условий проведения.

34. К каким классам соединений можно отнести пчелиный аттрактант (вещество привлекающее насекомых), который имеет следующее строение: $CH_3CO(CH_2)_5CH=CHCOOH$? Попробуйте назвать его. Напишите две характерные для него химические реакции. Существуют ли для него геометрические и оптические изомеры?

35. Приведите структурные формулы и названия двух соединений, относящихся к различным классам, но имеющих одинаковую молекулярную формулу $C_3H_7O_2N$? Как отличить эти соединения по их физическим и химическим свойствам? Напишите уравнения реакций.

36. Опишите электронное строение функциональной группы, входящей в состав альдегидов. Какие виды изомерии возможны для альдегидов (структурные формулы и названия)? Какие типы реакций характерны для альдегидов (уравнения реакций с указанием условий и названием продуктов реакции). Чем отличаются эти реакции от подобных реакций кетонов?

37. Какие типы реакций используются для синтеза галогензамещенных предельных алифатических углеводородов? По какому механизму они протекают? Приведите три уравнения реакций с указанием условий их проведения и названием продуктов.

38. Не имея в своем распоряжении никаких реагентов, различите этиловый спирт, воду, водный раствор гидрокарбоната кальция и бензол, находящиеся в четырех сосудах без этикеток. Опишите Ваши действия. Нюхать и пробовать на вкус растворы запрещено.

39. Предложите химический способ разделения смеси метана, пропена и триметиламина на отдельные компоненты с использованием только неорганических реагентов. Напишите все уравнения реакций.

40. В четырех разных пробирках находятся водные растворы уксусной кислоты, муравьиной кислоты, фенола и этилового спирта. Различите их с помощью химических реакций.

41. Выделите в чистом виде все компоненты из смеси бензойной кислоты, бензилового спирта и бензиламина. Напишите уравнения реакций.

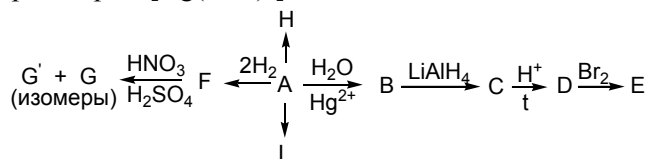
42. Пропилен, ацетилен, этилацетат, толуол. Какие из этих веществ а) взаимодействуют с водой в обычных условиях (комнатная температура, атмосферное давление, отсутствие катализаторов); б) взаимодействуют с водой только при определенных (каких) условиях; в) вообще не реагируют с водой? Напишите уравнения всех химических реакций и назовите продукты реакций.

43. Приведите структурные формулы и названия алкадиенов различного строения. Какие типы химических реакций характерны для алкадиенов, в чем отличие сопряженных алкадиенов (уравнения реакций с названиями продуктов)? В каких важнейших химических производствах используются алкадиены? Приведите уравнения реакций.

44. Напишите реакции винилбензола (стирола) с избытком газообразного бромистого водорода, протекающие в различных условиях: а) без катализатора; б) в присутствии каталического количества органического пероксида. Дайте объяснение, назовите продукты реакции.

45. Напишите уравнения реакций бензола и толуола с хлором, протекающие в различных условиях, и назовите образующиеся продукты. Объясните причины различия в протекании (механизме) этих реакций.

46. Приведите структурные формулы и названия всех обозначенных буквами органических соединений в схеме превращения вещества А (C_8H_6), которое обесцвечивает бромную воду с образованием продукта Н и при взаимодействии с раствором $[Ag(NH_3)_2]OH$ дает осадок L:



47. С какими из следующих веществ будет реагировать бромистый водород: бутен-1, бензол, анилин? Приведите структурные формулы указанных соединений, напишите уравнения реакций, назовите продукты реакций.

48. Приведите формулы и названия непредельных углеводородов, принадлежащих разным гомологическим рядам и имеющих в составе молекулы 3 атома углерода. Укажите гибридизацию атомов углерода и число σ - и π -связей в молекулах этих углеводородов. В чем различие указанных типов химической связи? Приведите уравнения реакций, характеризующие химические свойства этих углеводородов (с указанием условий реакций и названием продуктов). В чем сходство и различие их химических свойств?

49. Вспомните известные вам способы лабораторного и промышленного получения алкенов и напишите соответствующие уравнения реакций для алкена, содержащего три атома углерода.

50. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать бромоводород: пентен-2, циклогексан, фенол, ацетилен, диметиламин, толуол? Приведите структурные формулы всех указанных соединений и продуктов реакций и назовите их.

51. Чем объясняется высокая реакционная способность галогенуглеводородов по сравнению с предельными углеводородами? Укажите известные Вам методы получения галогенуглеводородов. Какие классы органических соединений можно синтезировать из галогенуглеводородов (два примера)? Напишите все уравнения реакций с указанием условий и названием исходных и конечных продуктов.

52. Нарисуйте структурные формулы всех одноатомных предельных спиртов, содержащих в молекуле четыре атома углерода, и назовите их. Ка-

кими общими химическими свойствами они обладают? В чём их отличие? Ответ обоснуйте химическими реакциями с указанием их условий и названиями продуктов.

53. Какие классы органических соединений образуются при дегидратации одноатомных спиртов? Как состав продуктов зависит от условий проведения реакции? Приведите уравнения реакций, структурные формулы и названия продуктов на примере дегидратации пропанола-1.

54. Нарисуйте структурные формулы всех изомерных соединений, образующихся при дегидратации бутанола-2. Назовите их.

55. В чем состоит различие реакций получения бромпроизводных бензола и фенола? Укажите условия их проведения и назовите образующиеся соединения.

56. Представьте структурную формулу соединения, содержащего одно бензольное кольцо с двумя заместителями – гидрокси- и нитрогруппами, назовите его и напишите уравнения реакций, характеризующие его химические свойства (с указанием условий и названиями продуктов). Какой вид изомерии возможен для этого соединения (названия и структурные формулы)?

57. Сравните химические свойства фенола и одноатомных спиртов (уравнения реакций с условиями проведения). Объясните причину различия, исходя из электронного строения молекул.

58. Изомерные соединения А и Б состава C_3H_6O при гидрировании превращаются в один и тот же спирт. Соединение А в отличие от Б обесцвечивает бромную воду. Приведите структурные формулы и названия соединений А и Б. Напишите уравнения указанных химических реакций и назовите продукты реакций.

59. Какие химические реакции характерны для функциональной группы в одноатомных предельных спиртах? В чем различие протекания этих реакций для первичных, вторичных и третичных спиртов? В ответах приведите уравнения реакций с условиями проведения и названиями продуктов.

60. Напишите формулу и название одноосновной предельной карбоновой кислоты, которая существует только в виде двух изомеров. Приведите уравнения реакций, характеризующие ее химические свойства (с указанием условий и названий образующихся продуктов). В чем сходство и различие со свойствами минеральных кислот? Предложите не менее четырех различных способов получения этой кислоты (уравнения реакций с указанием условий).

61. Как и почему меняются свойства карбоксильной группы в одноосновных карбоновых кислотах при введении атомов галогена в α -положение? Получите известным вам способом любую моногалогенкарбоновую кислоту и используйте ее для получения других производных – гидрокси-, amino-, двухосновной, непредельной кислот (уравнения реакций с условиями и названиями продуктов).

62. Карбоновые кислоты, содержащие ароматические группы, находят широкое применение в медицине, парфюмерии, пищевой промышленности, где допустимы их тривиальные названия. Используя их названия по химической номенклатуре, приведите структурные формулы антраниловой (*o*-аминобензойной), миндальной (2-гидрокси-2-фенилэтановой) и коричной (3-фенилпропеновой) кислот. В чем сходство и различие их химических свойств (уравнения реакций)? Для каких из этих кислот существуют оптические и геометрические (*цис*-, *транс*-изомеры)?

63. Представьте структурные формулы и названия соединений, образующихся в результате дегидратации: а) γ -аминобутановой кислоты; б) муравьиной кислоты; в) изопропанола (в разных условиях!); г) β -гидроксипропановой кислоты.

64. Что такое реакция этерификации, каков ее механизм и условия протекания? К какому классу относятся вещества, получающиеся в результате этой реакции? Напишите уравнения реакций этерификации и назовите продукты реакции. Какие практически важные продукты могут быть получены с помощью реакции этерификации?

65. Приведите структурные формулы и названия изомеров для соединения состава $C_8H_7NO_2$, которое обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде, а при окислении перманганатом калия в кислой среде образует соединение состава $C_7H_5NO_4$, реагирующее с гидрокарбонатом натрия с выделением газа. Напишите уравнения реакций.

66. Никотиновая (пиридин-3-карбоновая) кислота и ее производные используются как лекарственные препараты. Приведите структурную формулу кислоты и напишите по одной характерной реакции для карбоксигруппы, гетероатома и ароматического кольца (с указанием условий реакций и названиями продуктов).

67. Салициловая (*o*-гидроксибензойная) и сорбиновая (*транс*-, *транс*-2,4-гексадиеновая) кислоты используются как консерванты. Приведите их структурные формулы. В чем сходство и различие их химических свойств (уравнения реакций)? С помощью каких химических реакций можно различить эти кислоты?

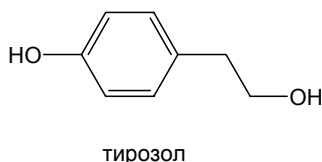
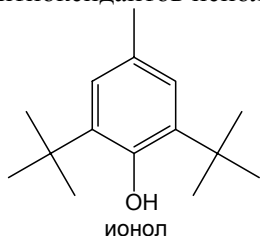
68. Приведите по одной качественной реакции на функциональные группы в органических соединениях, содержащих три атома углерода в молекуле и относящихся к следующим классам: спирты, альдегиды, кислоты. Назовите продукты реакций.

69. Соединение состава $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, которое называется тирозином (2-амино-3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота или β -(*n*-гидроксифенил)аланин), в организме человека участвует в важнейших биохимических процессах. Так, из его диодпроизводного образуется гормон щитовидной железы тироксин. Нарисуйте развернутую структурную формулу диодпроизводного тирозина (замещение происходит в положения 3 и 5 бензольного кольца). Приведите реакции, характерные для функциональных групп, входящих в состав молекулы тирозина.

70. Что такое пептидная связь, как она образуется? Приведите уравнения реакций с указанием условий и названием продуктов. К каким классам относятся соединения с пептидной связью? С помощью каких реакций можно определить их химический состав? Объясните значение соединений с пептидной связью в процессах жизнедеятельности организмов.

71. В чем сходство и различие пептидов и белков как химических соединений? Какие факторы определяют структуру белка (кратко!)? Приведите пример одной из реакций синтеза пептида, назовите исходные соединения.

72. Назовите по химической номенклатуре соединения, которые в качестве антиоксидантов используются в промышленности под названиями:



Укажите продукты их взаимодействия с: а) раствором гидроксида натрия; б) металлическим натрием. Объясните причину различий.

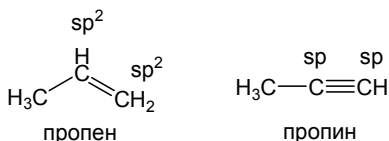
73. Какие факторы способствуют смещению равновесия в реакции $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{газ})} + 74,9 \text{ кДж}$ в сторону образования метана? Свой ответ обоснуйте. Как из метана получить метанол?

74. В медэкспертизе на содержание алкоголя у водителей используют окисление ацетальдегида (продукта метаболизма этанола) до уксусной кислоты при взаимодействии в кислой среде с дихроматом калия, который меняет свою окраску на зеленую окраску ионов Cr^{3+} . Напишите уравнение реакции.

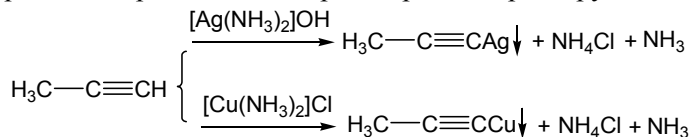
75. Прогорклый вкус сливочного масла обусловлен гидролизом жира с образованием масляной (бутановой) кислоты. Для его устранения масло обрабатывают раствором пищевой соды. Опишите эти процессы химическими реакциями.

Ответы и решения

1. В алкенах атомы углерода, которые определяют его принадлежность к указанному классу, имеют sp^2 -гибридизацию, в алкинах – sp -гибридизацию. Атомы углерода в алкенах связаны углерод-углеродной двойной связью, состоящей из σ -связи и менее прочной π -связи, в алкинах – атомы углерода связаны углерод-углеродной тройной связью, состоящей из σ -связи и двух менее прочных π -связей. Заместители как в алкенах, так и в алкинах связаны с атомами углерода, которые определяют его принадлежность к указанному классу, σ -связями.

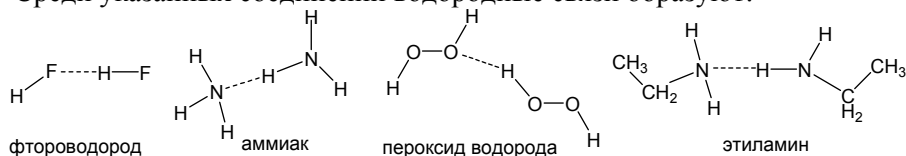


Пропин (метилацетилен) образует с аммиачными растворами оксида серебра(I) или хлорида меди(I) нерастворимые метилацетилениды серебра или меди, в то время как пропен с этими растворами не реагирует:



2. Водородная связь – это связь между атомом водорода, связанным с электроотрицательным атомом 2-го периода (N, O, F), с электроотрицательным атомом второй молекулы (межмолекулярная связь), имеющим неподеленную пару электронов, или той же молекулы (внутримолекулярная связь).

Среди указанных соединений водородные связи образуют:



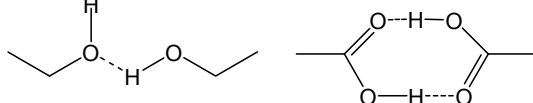
Бромоводород образует слабую межмолекулярную водородную связь, поскольку атом брома обладает сравнительно невысокой электроотрицательностью. Диметиловый эфир и бензол межмолекулярные водородные связи не образуют вследствие практической неполярности связи C-H.

3. Вследствие образования прочных межмолекулярных водородных связей повышается температура кипения. Так, H_2O при н. у. – жидкость, хотя в

ряду газов H_2E ($E = Te, Se, S$) температуры кипения понижаются по подгруппе снизу вверх.

Такое же явление характерно для HF в ряду $H\Gamma$ ($\Gamma = F, Cl, Br, I$). Водородные связи обуславливают не только широкий интервал существования жидкой фазы фтороводорода, но и присутствие в газовой фазе олигомерных молекул состава $(HF)_x$.

4. Температура кипения возрастает в следующем ряду: $CH_3CHO < C_2H_5OH < CH_3COOH$. Молекулы C_2H_5OH , где связи $O-H$ полярны, образуют межмолекулярные водородные связи. Молекулы уксусной кислоты образуют более прочные H -связи, так как связь $O-H$ в большей степени поляризована. Даже в газообразном состоянии часть молекул кислоты существует в виде димеров. Уксусный альдегид водородные связи не образует, так как связь $C-H$ практически неполярна.



5. Первичные амины $R-NH_2$; вторичные $R-NH-R_1$; третичные $R-N(R_1)-R_2$.

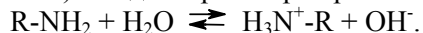
Примеры: CH_3-NH_2 – метиламин; $CH_3-CH_2-NH_2$ – этиламин; $(CH_3)_2NH$ – диметиламин; $(CH_3)_2CH-N(CH_3)-CH_2-CH_3$ – метилэтилизопропиламин и т. д.

Химические свойства:

а) реакция горения



б) в водном растворе проявляют свойства слабого основания:



Если вещество содержит две и более аминогрупп, его соответственно называют диамином, триамином:

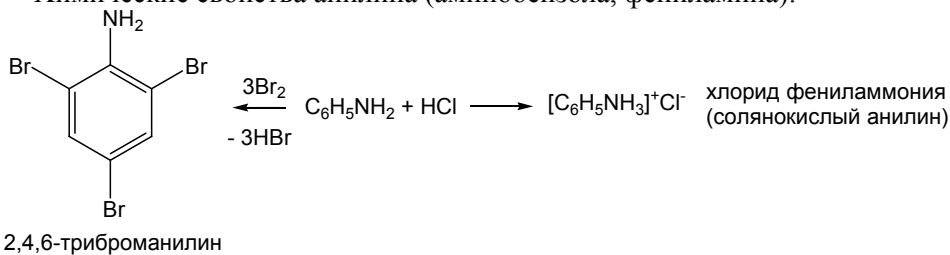
$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ – этилендиамин (1,2-диаминоэтан).

Чем больше электронодонорный эффект заместителей, тем сильнее основные свойства амина. Так как для всех алкильных R он выше, чем у H – все амины более сильные основания, чем NH_3 . Диамины более сильные основания, чем моноамины.

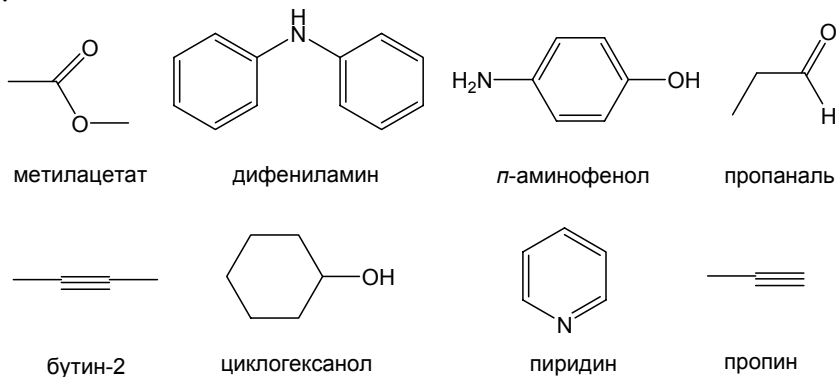
6. Все названные органические соединения можно рассматривать как производные аммиака, проявляющие свойства оснований за счет наличия в их молекулах атома азота со свободной (неподеленной) парой электронов. Донорные заместители увеличивают устойчивость аммонийного катиона и тем самым сдвигают положение кислотно-основного равновесия (повышают основность). В молекулах анилина и дифениламина пара электронов на атоме азота находится в сопряжении с бензольными кольцами. Протонирование приводит к нарушению этого сопряжения, что невыгодно энергетически, вследствие чего ароматические амины имеют более низкую основность, чем алифатические.

Ряд основности: $(C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH$

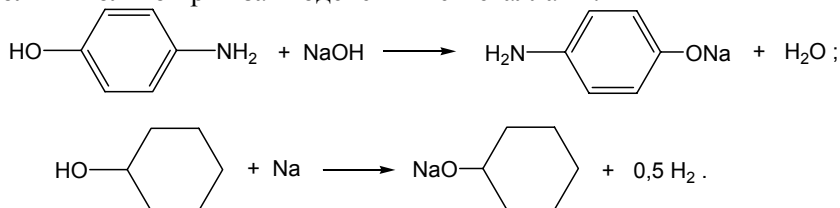
Химические свойства анилина (аминобензола, фениламина):



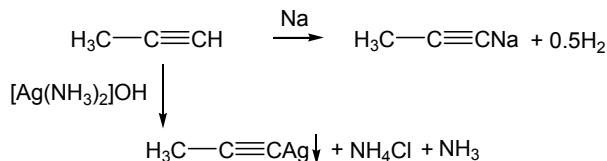
7.



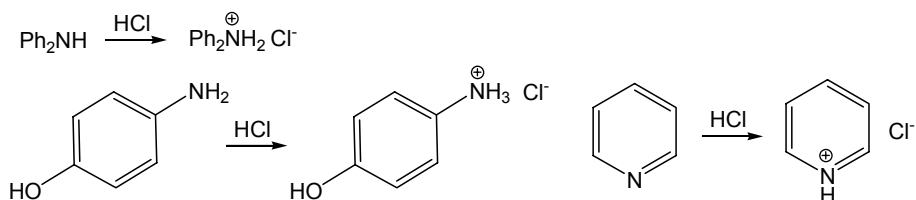
Свойства кислот проявляют *p*-аминофенол, циклогексанол и пропин. *p*-Аминофенол обладает более сильными кислотными свойствами, чем циклогексанол и реагирует со щелочами, в то время как циклогексанол образует алкоголяты только при взаимодействии с металлами:



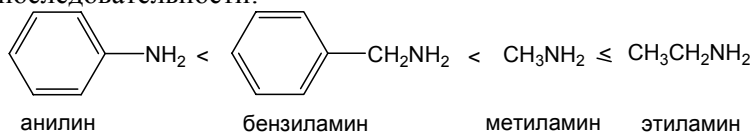
Кислые свойства пропина проявляются в реакции с металлическим натрием с образованием соли и при его взаимодействии с водными растворами аммиаков тяжелых металлов (медь, серебро), которые осаждаются в виде ацетиленидов:



Основаниями являются дифениламин, *p*-аминофенол и пиридин. Все соединения реагируют с минеральными кислотами с образованием солей:



8. Основные свойства приведенных соединений увеличиваются в следующей последовательности:



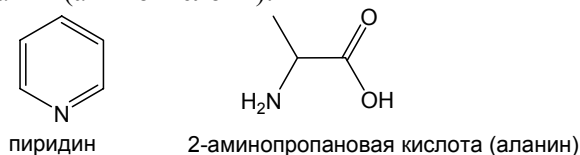
Замена атома водорода в аммиаке на электронодонорную метильную группу приводит к более основному метиламину. Метильная группа стабилизирует ион метиламмония, образующегося при протонировании метиламина. Замещение атома водорода в метильной группе на метильную группу приводит к этиламину, который чуть более основен, чем метиламин.

Замена одного из атомов водорода в метильной группе метиламина на фенильную группу, которая является слабой электроакцепторной группой по сравнению с алкильной группой и атомом водорода, приводит к снижению основности по сравнению с метиламином. Самым слабым основанием в этом ряду является анилин, вследствие того что неподеленная пара электронов атома азота сопряжена с π -системой бензольного кольца, а протонирование это сопряжение уничтожает, что энергетически невыгодно.

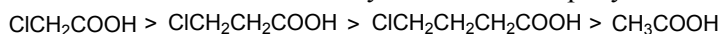
Уравнения реакций, характеризующих основные свойства:



В качестве примеров органических соединений других классов, проявляющих свойства оснований, можно привести пиридин (гетероциклические соединения) и аланин (аминокислоты):



9. Кислотные свойства соединений уменьшаются в ряду:

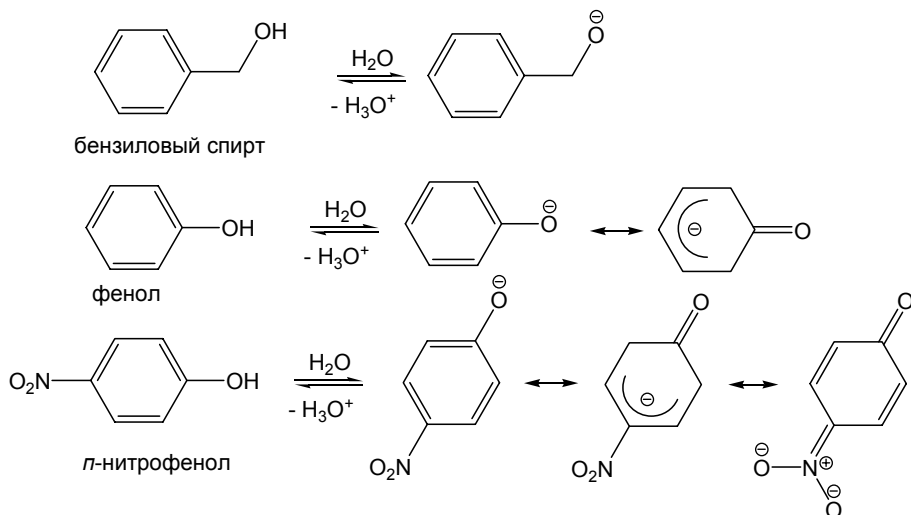


Сила кислоты тем больше, чем устойчивее соответствующий карбоксилат-анион. Хлоруксусная кислота является наиболее сильной кислотой, поскольку у α -углеродного атома находится электроакцепторный атом хлора, который по индуктивному эффекту оттягивает электронную плотность на себя и стабилизирует карбоксилат-анион по сравнению с ацетат-анионом.

По мере удаления атома хлора от карбоксильной группы влияние индуктивного эффекта на стабильность карбоксилат-аниона уменьшается. Следовательно, 3-хлорпропионовая кислота заметно слабее хлоруксусной кислоты, а

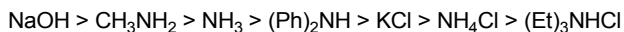
4-хлорбутановая уже мало отличается по силе кислоты от уксусной кислоты, хотя и несколько превосходит ее по силе.

10. Кислотные свойства (по Бренстеду) – перенос протона от кислоты к растворителю (обычно – воде) с образованием аниона. Положение равновесия определяется устойчивостью аниона – чем он устойчивее, тем более сильной кислотой является соответствующее соединение.



При депротонировании бензилового спирта отрицательный заряд локализован только на атоме кислорода в отличие от фенола и нитрофенола, в которых благодаря сопряжению происходит делокализация заряда в бензольном кольце, приводящая к стабилизации аниона. Поэтому фенолы являются более сильными кислотами, чем алифатические спирты. *Para*-нитрофенол является более сильной кислотой, чем фенол, поскольку мезомерный эффект нитрогруппы существенным образом стабилизирует анион вследствие эффективной делокализации заряда.

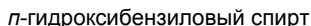
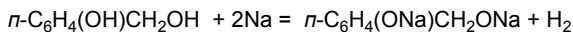
11. Наибольшим значением pH будет обладать раствор щелочи NaOH, наименьшим раствор хлорида триэтиламмония. В случае органических аминов наличие алифатического заместителя увеличивает основные свойства (по сравнению с аммиаком), в случае ароматических заместителей основные свойства уменьшаются:



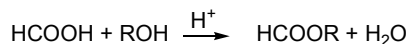
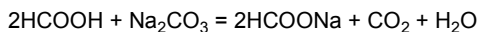
12. а) С гидроксидом натрия взаимодействуют с образованием солей соединения, которые являются более сильными кислотами, чем вода: 3-гидроксипропановая кислота (по карбоксильной группе), фенол, *para*-замещенный фенол (последние два соединения за счет влияния ароматического кольца на кислотные свойства непосредственно связанной с ним гидроксигруппы).



(карболовая кислота)


$$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{Na} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{ONa})\text{CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2$$


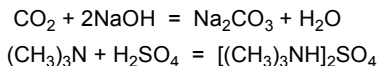
Общие реакции – обменные реакции, основанные на кислых свойствах группы COOH ; образование сложных эфиров:


$$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HCOOH} \xrightarrow{2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3$$

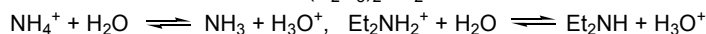
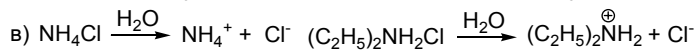
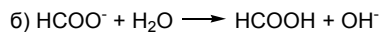
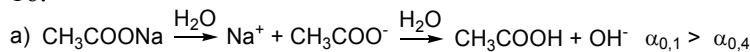
$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{R}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\
 \updownarrow \\
 \begin{array}{ccccc}
 \text{NH}_2 & & \text{NH}_3^+ & & \text{NH}_3^+ \\
 | & & | & & | \\
 \text{R}-\text{CH}-\text{CO}_2^- & \xrightleftharpoons{+\text{H}^+} & \text{R}-\text{CH}-\text{CO}_2^- & \xrightleftharpoons{+\text{H}^+} & \text{R}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\
 & & & & | \\
 & & & & \text{NH}_3^+
 \end{array}
 \end{array}$$

$\longleftarrow \text{pH}$

15. Метан не реагирует с водой, щелочами, кислотами и не растворяется в них. Углекислый газ поглощают раствором щелочи, триметиламин – раствором кислоты:



16.



Диэтиламин является более сильным основанием (донорный эффект этильных групп!), чем аммиак, и его соли гидролизуются в меньшей степени.

17.

Изомеры:

бутен и циклобутан C_4H_8 ;

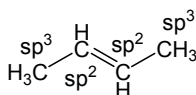
бутин и бутадиен C_4H_6 ;

гептан и триметилбутан C_7H_{16} .

Гомологи:

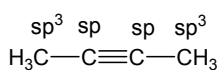
циклобутан C_4H_8 и циклогексан C_6H_{12} ;

ацетилен C_2H_2 и бутин C_4H_6 .



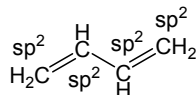
Бутен-2

(11 σ -связей и 1 π -связь)



Бутин-2

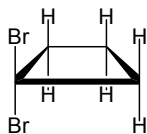
(9 σ -связей и 2 π -связи)



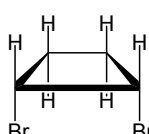
Бутадиен

(9 σ -связей и 2 π -связи)

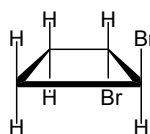
18.



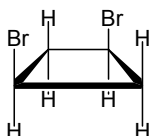
1,1-дибромциклобутан



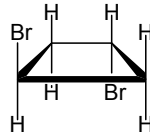
1,2-цис-дибромциклобутан



1,2-транс-дибромциклобутан
(два энантиомера)

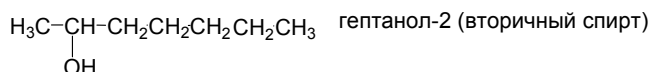
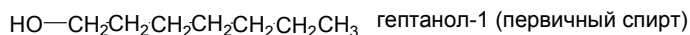


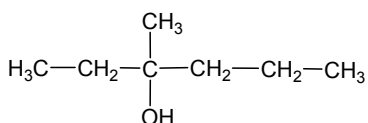
1,3-цис-дибромциклобутан



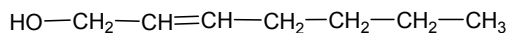
1,3-транс-дибромциклобутан

19.

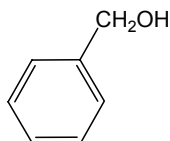




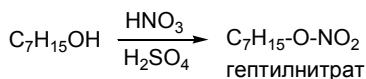
3-метилгексанол-3 (третичный спирт)



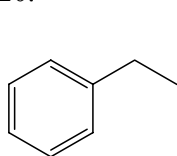
2-гептен-1-ол
(первичный спирт, непредельный)



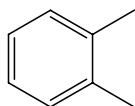
бензиловый спирт
(ароматический спирт)



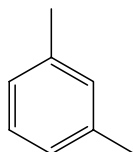
20.



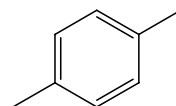
этилбензол



1,2-диметилбензол
(о-ксилол)



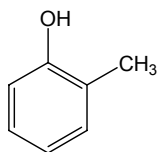
1,3-диметилбензол
(м-ксилол)



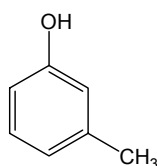
1,4-диметилбензол
(п-ксилол)

Все атомы углерода в ароматическом кольце имеют sp^2 -гибридизацию, атомы углерода боковых цепей – sp^3 .

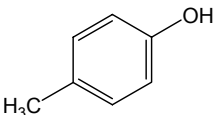
21. Составу $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ соответствуют производные фенола и бензиловый спирт:



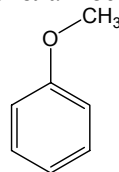
2-метилфенол
(о-крезол)



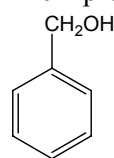
3-метилфенол
(м-крезол)



4-метилфенол
(п-крезол)

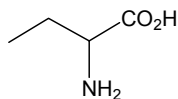


метилфениловый
эфир (анизол,
метоксибензол)

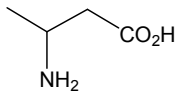


бензиловый
спирт

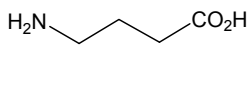
22. Аминокислоты состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$:



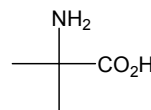
а



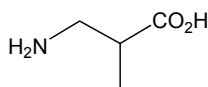
б



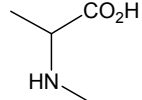
в



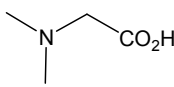
г



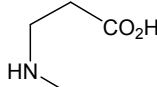
д



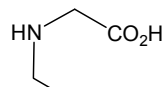
е



ж



з

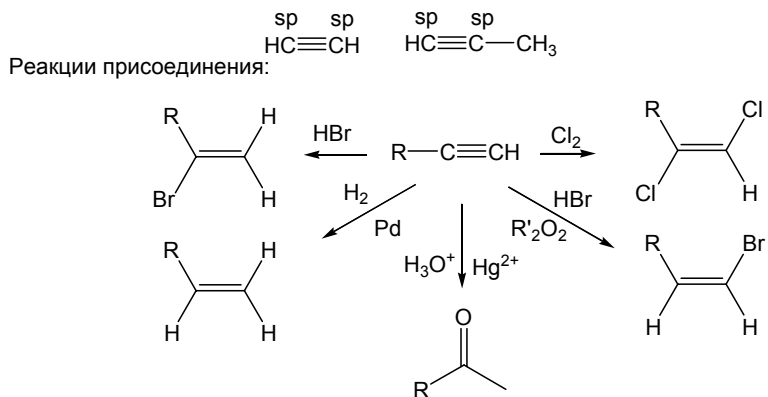


и

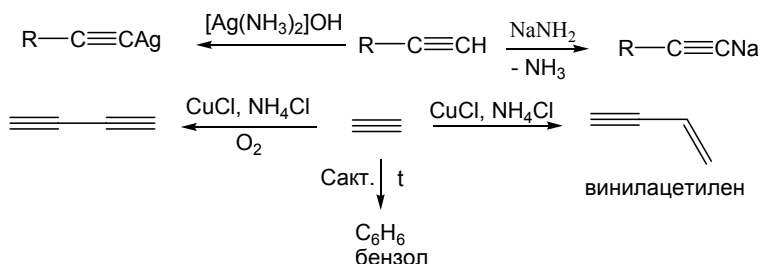
Названия: а – 2-аминобутановая кислота; б – 3-аминобутановая кислота; в – 4-аминобутановая кислота; г – 2-амино-2-метилпропановая кислота; д – 3-амино-2-метилпропановая кислота; е – 2-метиламинопропановая кислота; ж – 2-диметиламиноэтановая кислота; з – 3-метиламинопропановая кислота; и – этиламиноэтановая кислота.

Из приведенных аминокислот в виде энантиомеров могут существовать аминокислоты а, б, д, е поскольку в молекулах этих соединений присутствует асимметрический атом углерода (четыре различных заместителя у одного атома углерода).

23.



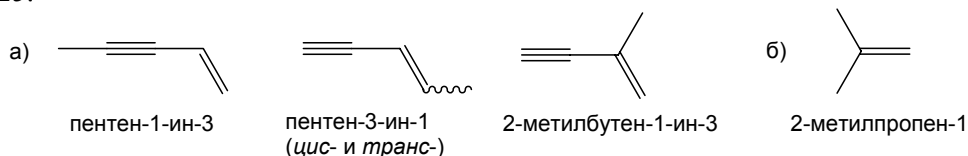
Реакции, основанные на кислотности H при тройной связи:



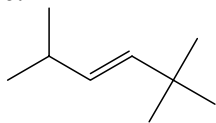
24.

	C_2H_2	C_2HD	C_2D_2	C_2HT	C_2T_2	C_2DT
М (г/моль)	26	27	28	28	30	29

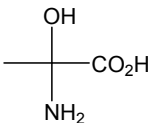
25.



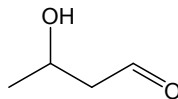
26.



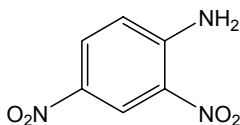
2,2,5-триметилгексен-3 (а)



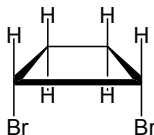
2-амино-2-гидрокси-
пропановая кислота (б)



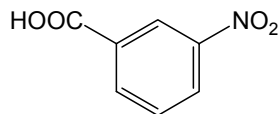
3-гидроксибутаналь (в)



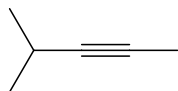
2,4-динитроанилин (г)



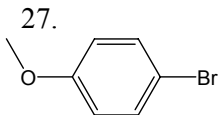
1,2-цис-дибромциклобутан (д)



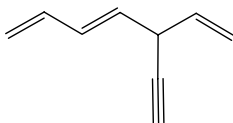
м-нитробензойная
кислота (е)



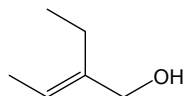
4-метилпентин-2 (ж)



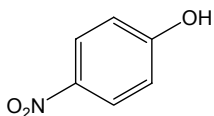
1-бром-4-метоксибензол
(п-броманизол) - арилгалогенид,
простой эфир, ароматическое
соединение, производное фенола



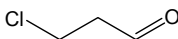
3-этинилгептатриен-1,4,6 -
алкен, алкин, сопряженный диен



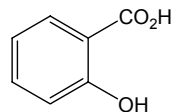
3-гидроксиметилпентен-2 -
спирт, алкен



п-нитрофенол -
фенол, нитросоединение,
ароматическое соединение

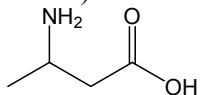


3-хлорпропаналь -
альдегид, алкилгалогенид



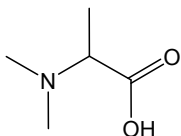
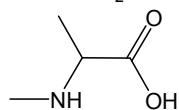
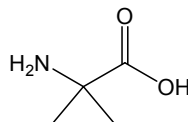
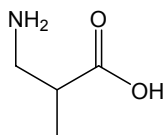
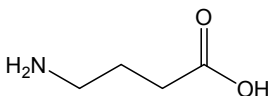
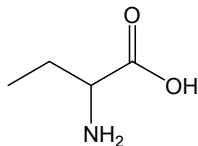
2-гидроксibenзойная кислота -
фенол, карбоновая кислота

28. а)



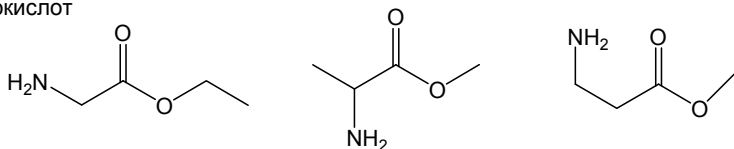
Аминокислота:
3-аминобутановая кислота

Некоторые изомеры:
аминокислоты



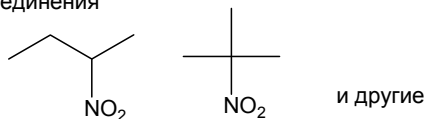
и другие

эфиры аминокислот



и другие

нитросоединения

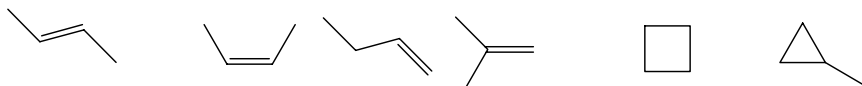


и другие

Для аминокислот и их эфиров в случае наличия в молекуле атома углерода с четырьмя разными заместителями, возможны также пары оптических изомеров.

Для аминокислот характерны реакции образования солей при взаимодействии с кислотами (по аминогруппе) и щелочами (по карбоксильной группе), а также реакции, характерные для аминов и органических кислот. Со спиртами аминокислоты вступают в реакции этерификации. Аминокислоты при растворении в воде образуют внутренние соли. Реакции поликонденсации приводят к образованию пептидов.

Алкен: *транс*-бутен-2. Изомеры:



цис-бутен-2

бутен-1

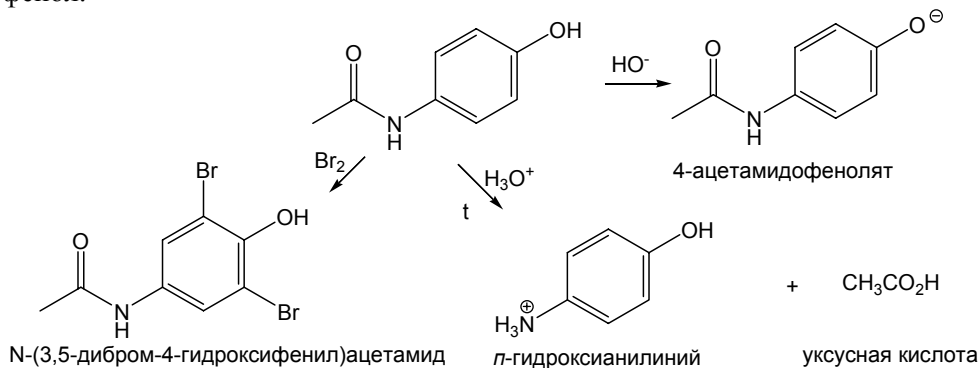
2-метилпропен

циклобутан

метилциклопропан

Для алкенов характерны реакции присоединения водорода (каталитическое гидрирование), воды, галогенов и галогеноводородов (по двойной связи), дегидрирования, окисления, полимеризации.

29. Это соединение можно отнести к классу амидов и фенолов. Как амид имеет название N-(4-гидроксифенил)ацетамид, а как фенол – 4-ацетидафенол.



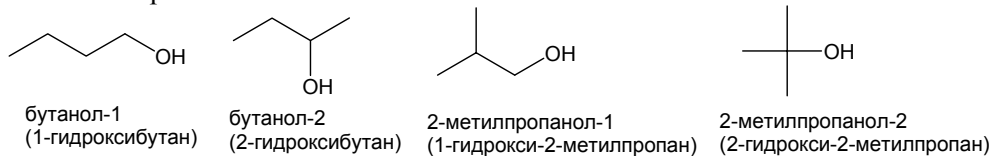
30. Все возможные соединения:

первичный спирт
пропанол-1

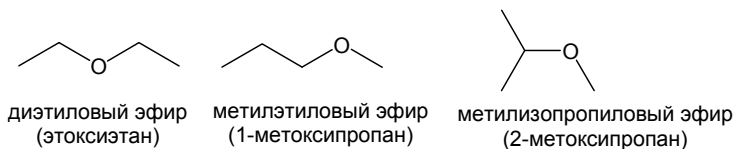
вторичный спирт
пропанол-2

метилэтиловый
эфир

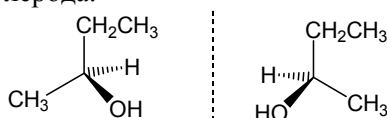
31. Спирты:



Эфиры:

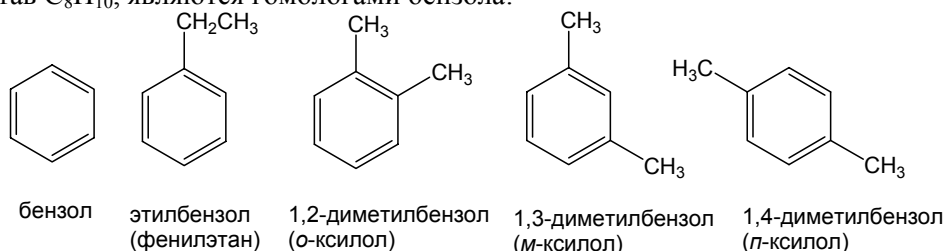


Из приведенных соединений только бутанол-2 может существовать в виде двух оптически активных изомеров – энантиомеров, так как у него имеется асимметрический атом углерода.

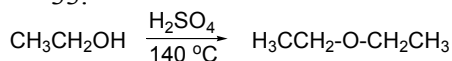


Энантиомеры имеют одинаковые температуры кипения, плотность, растворимость, показатель преломления. Удельное вращение плоскости поляризованного света у них одинаково, но один из них вращает вправо, другой влево на один и тот же угол.

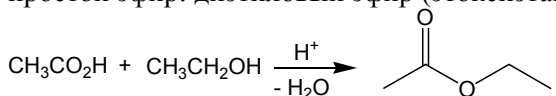
32. Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол. Изомерные соединения ароматического углеводорода, имеющие состав C_8H_{10} , являются гомологами бензола:



33.



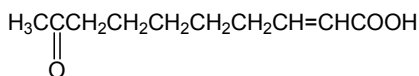
простой эфир: диэтиловый эфир (этоксипутан)



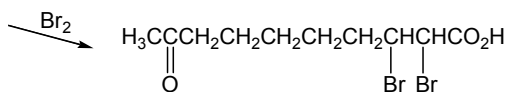
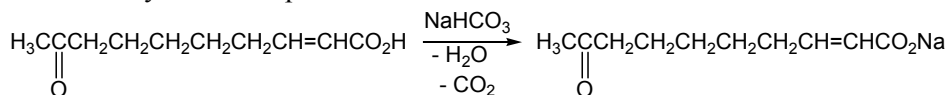
сложный эфир: этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)

Диэтиловый эфир можно также получить взаимодействием бромэтана с этилатом натрия, а этилацетат – взаимодействием бромэтана с ацетатом натрия.

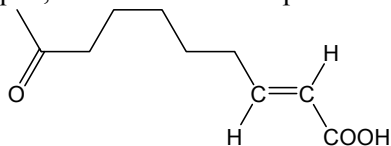
34. Пчелиный аттрактант является карбоновой кислотой, кетоном и алкеном, его название: 9-оксодец-2-еновая кислота:



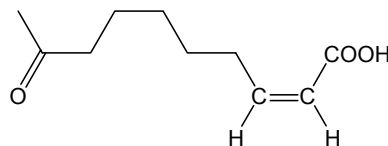
Как карбоновая кислота, соединение реагирует с гидрокарбонатом натрия с образованием соли натрия и выделением оксида углерода(IV), а как алкен, обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде с образованием соответствующей дибромкислоты.



Соединение существует в виде двух геометрических *цис*- и *транс*-изомеров, оптических изомеров нет.

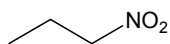


транс-9-оксодец-2-еновая кислота

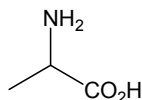


цис-9-оксодец-2-еновая кислота

35.



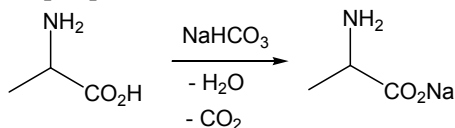
1-нитропропан



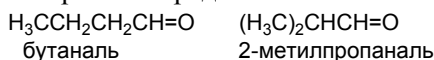
2-аминопропановая кислота (аланин)

1-Нитропропан – жидкость, растворимая в органических растворителях, но плохо растворимая в воде.

2-Аминопропановая кислота (аланин) – кристаллическое вещество с высокой температурой плавления, плохо растворимое в органических растворителях, хорошо растворимое в воде. Как кислота она вступает в реакцию нейтрализации с гидрокарбонатом натрия, при этом выделяется углекислый газ, что отличает ее от 1-нитропропана:

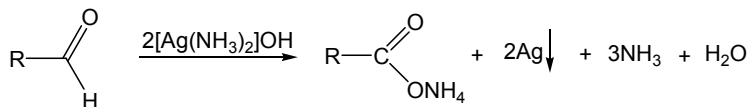


36. Атом углерода альдегидной группы связан с заместителями тремя σ -связями и одной π -связью с атомом кислорода. Большая электроотрицательность кислорода обуславливает постоянную поляризацию альдегидной группы с частичным отрицательным зарядом на кислороде. Изомерия альдегидов связана только со строением радикалов:

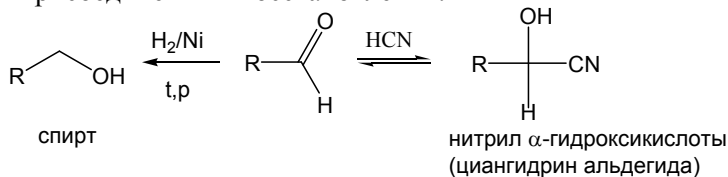


Для альдегидов характерны реакции окисления и присоединения, а для низших гомологов – реакции полимеризации.

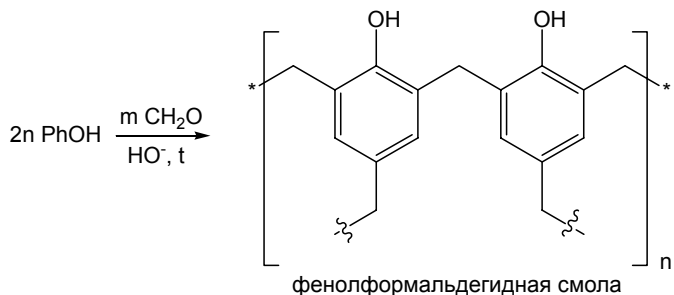
Альдегиды, в отличие от кетонов, окисляются аммиачным раствором оксида серебра(I) – реакция «серебряного зеркала» и гидроксидом меди(II). Эти реакции используются для обнаружения альдегидов:



б) Реакции присоединения и восстановления:

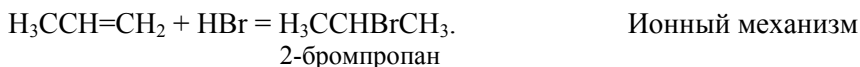
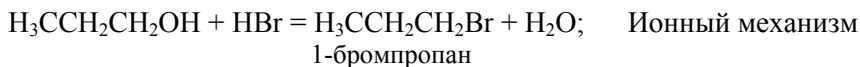
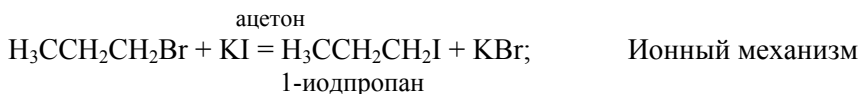
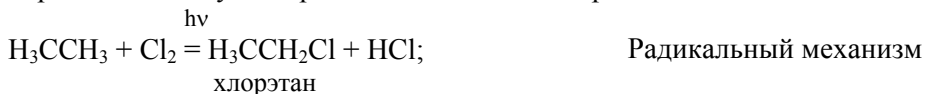


в) Реакция поликонденсации:



Кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды. Они не окисляются аммиачным раствором оксида серебра(I) и гидроксидом меди(II).

37. Для синтеза галогензамещенных предельных алифатических углеводородов используются реакции замещения и присоединения:



38. Для идентификации жидкостей можно использовать их смешение в отдельных пробирках. Так, при добавлении спирта к воде или бензолу обра-

зуется раствор, а при добавлении его к раствору гидрокарбоната кальция наблюдается помутнение смеси, так как гидрокарбонат кальция не растворим в спирте. При смешении бензола с водой и раствором $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ происходит расслоение, причем более легкий бензол находится сверху.

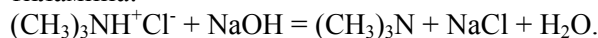
	Спирт	Вода	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Бензол
Спирт		Раствор	Осадок	Раствор
Вода	Раствор		Раствор	Расслоение
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Осадок	Раствор		Расслоение
Бензол	Раствор	Расслоение	Расслоение	

Дополнительно можно использовать нагревание жидкостей до кипения. При кипячении гидрокарбонат кальция постепенно превращается в нерастворимый карбонат, что легко позволяет его идентифицировать.

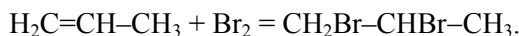


39. Пропустив смесь через раствор соляной кислоты, выделяем триметиламин, который образует соль: $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{HCl} = (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$.

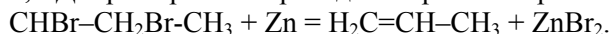
Обработка этой соли основанием приводит к выделению свободного триметиламина:



При пропускании оставшейся смеси через бромную воду в реакцию вступает только пропен, образуя 1,2-дибромпропан, а метан остается в газовой фазе:



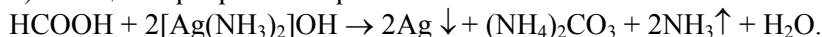
1,2-Дибромпропан переводим обратно в пропен:



40. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

а) В растворах первых трех веществ $\text{pH} < 7$ (по индикаторной бумаге).

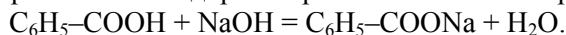
б) Реакция серебряного зеркала:



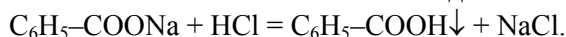
в) Образование белого осадка 2,4,6-трибромфенола при действии бромной воды:



41. Обрабатываем смесь водным раствором щелочи. Из трех соединений лишь бензойная кислота реагирует в этих условиях, переходя в водную фазу с образованием водорастворимого бензоата натрия:

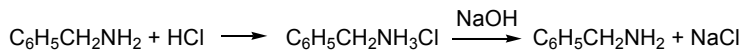


Обработка водного раствора бензоата натрия кислотой приводит к выделению бензойной кислоты в чистом виде:



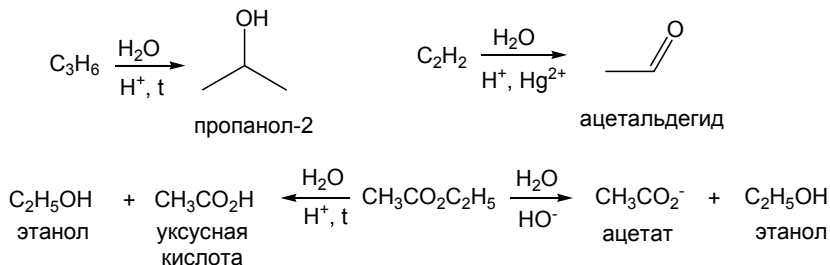
Оставшуюся смесь промываем разбавленным водным раствором кислоты, в водную фазу в виде соли переходит бензиламин, в органической фазе оста-

ется бензиловый спирт. Бензиламин выделяем из водного раствора подщелачиванием.



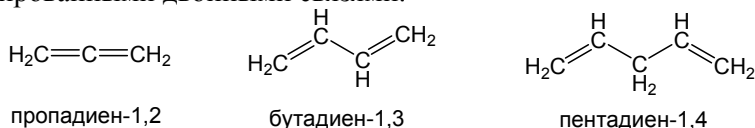
42. а) Таких соединений нет.

б)



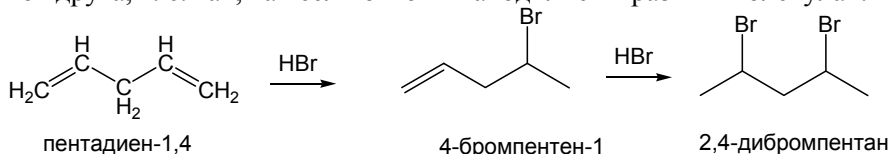
43. В зависимости от взаимного расположения двойных связей алкадиены делятся на три класса:

- а) с кумулированными двойными связями (аллены);
- б) с сопряженными двойными связями (сопряженные диены);
- в) с изолированными двойными связями.

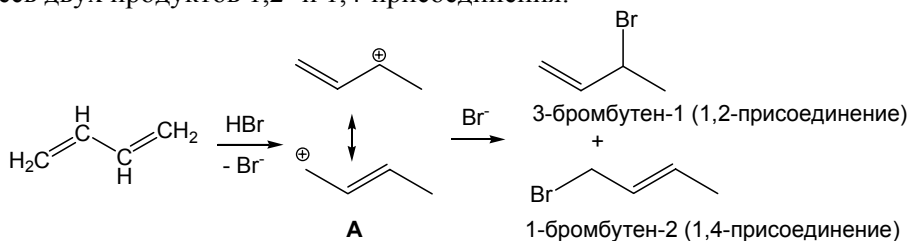


Для всех алкадиенов характерны реакции присоединения электрофильного и свободнорадикального типа.

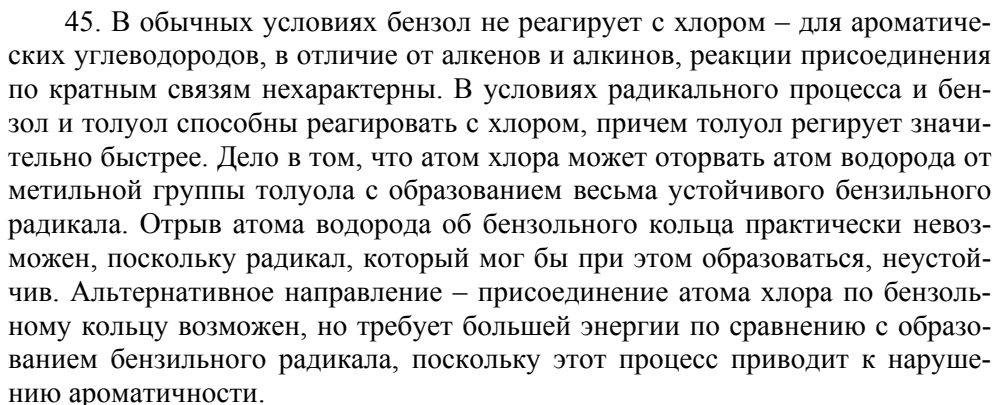
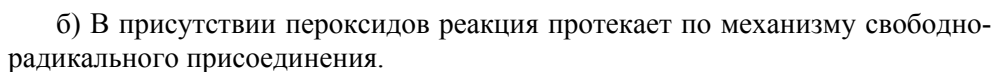
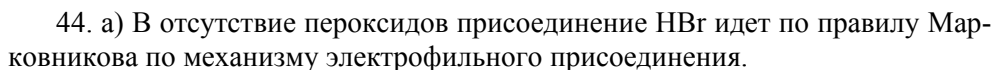
Изолированные двойные связи в пентадиене-1,4 реагируют независимо друг от друга, т. е. так, как если бы они находились в разных молекулах.

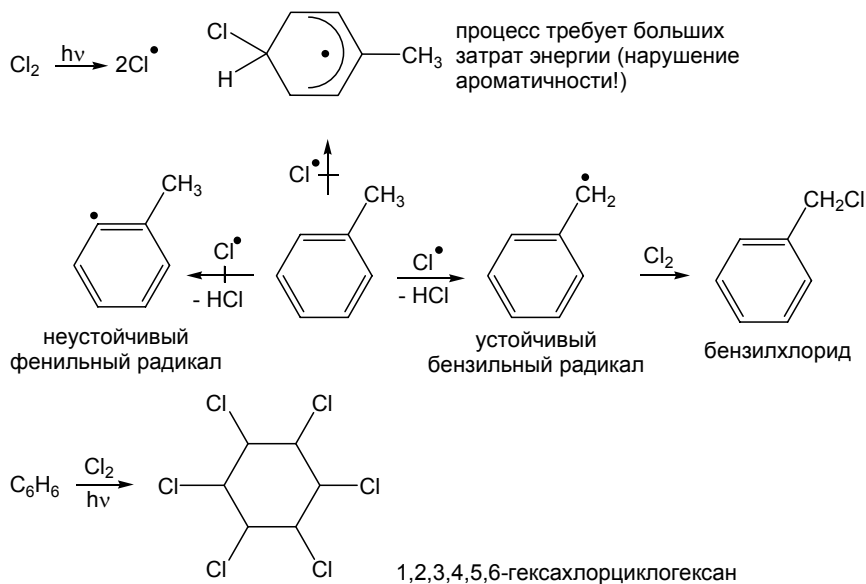


При взаимодействии бутадиена-1,3 с HBr на первой ступени образуется происходит образование аллильного катиона А, в котором заряд локализован на двух атомах углерода, и последующее присоединение нуклеофила – бромид-аниона может происходить по каждому из них. В результате образуется смесь двух продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.



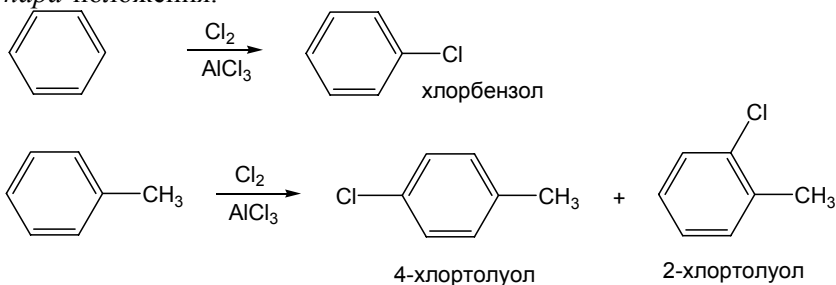
Одной из наиболее важных областей применения сопряженных диенов является полимерная промышленность, где они являются сырьем для каучуков:



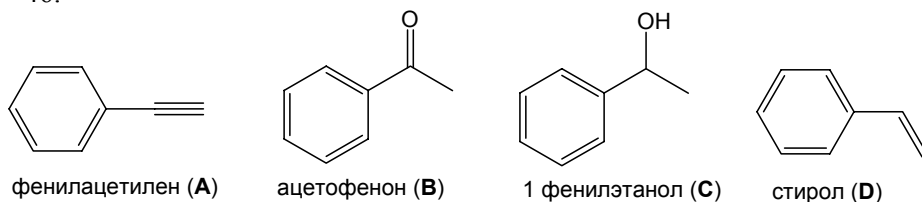


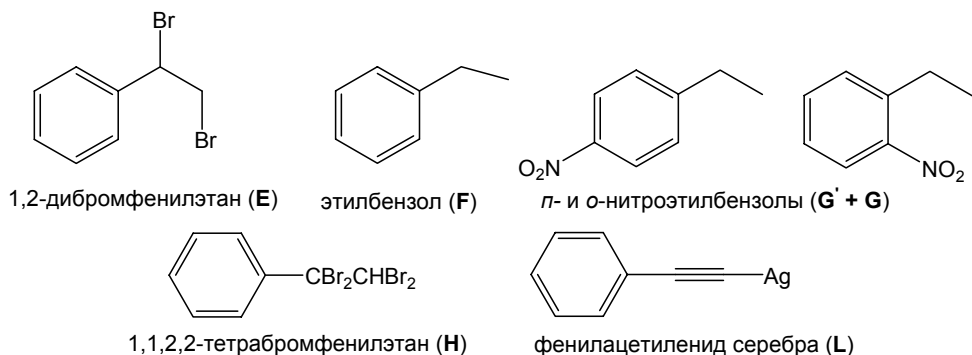
В связи с этим радикальная реакция с толуолом в первую очередь приводит именно к замещению атома водорода в бензильном положении с образованием бензилхлорида. Бензол в аналогичных, но несколько более жестких условиях при радикальном хлорировании образует гексахлорциклогексан (смесь *цис*- и *транс*-изомеров).

В присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 и др.) ароматические углеводороды (включая бензол и толуол) вступают с хлором в реакцию замещения связанных с ароматическим кольцом атомов водорода. При этом обладающая (+I)-эффектом CH_3 -группа облегчает реакцию и направляет ее (как и любое другое электрофильное замещение) преимущественно в *орто*- и *пара*-положения.



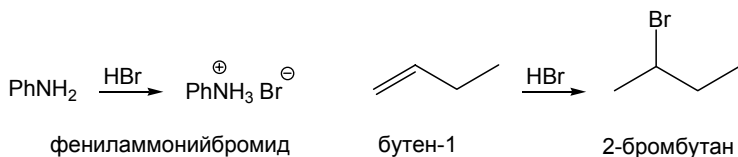
46.



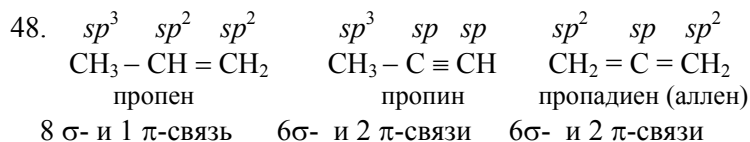


Обесцвечивание соединением **A** бромной воды наряду с присоединением 2 моль H_2 позволяет предположить наличие в **A** двух кратных связей, осадок **L** может быть только продуктом замещения серебром протона у тройной связи – таким образом, в **A** имеется одна тройная связь, $HC\equiv C-R$, где $R = C_6H_5$. Образование двух изомеров (*орто*- и *пара*-) при условиях нитрования ароматических углеводородов позволяет установить ароматический характер R – это фенил.

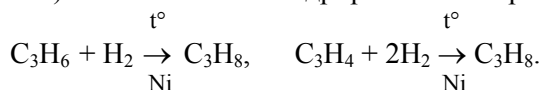
47.



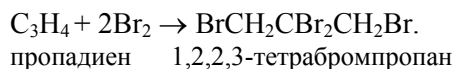
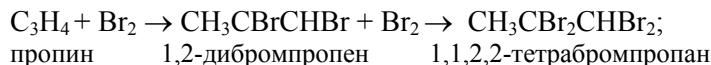
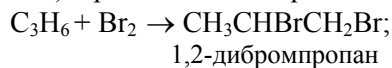
Бензол C_6H_6 с HBr не взаимодействует.



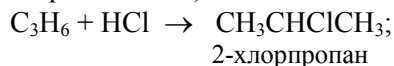
а) Каталитическое гидрирование с образованием пропана:



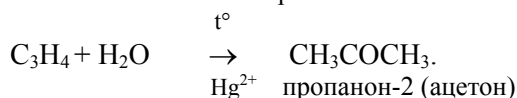
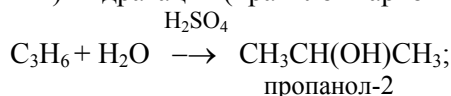
б) Присоединение брома:



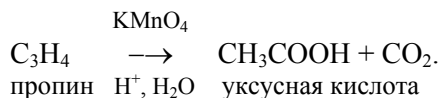
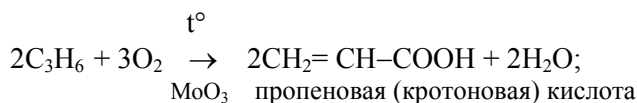
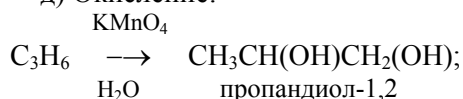
в) Гидрогалогенирование (электрофильное присоединение по правилу Марковникова):



г) Гидратация (правило Марковникова):



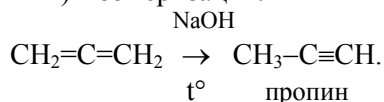
д) Окисление:



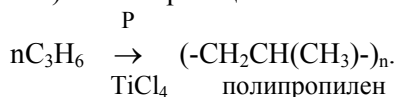
е) Горение:



ж) Изомеризация:

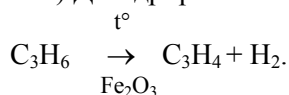


з) Полимеризация:

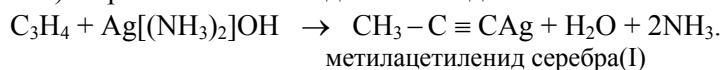


Полимеризация пропина также приводит к образованию полимерных продуктов различного состава в зависимости от условий.

и) Дегидрирование пропена:



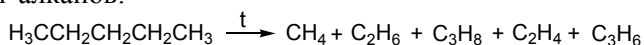
к) Образование солеподобных соединений:



Для пропена, пропина и пропадиена характерны реакции присоединения по двойной и тройной связям, но для пропена и пропадиена они протекают легче. Отличие наблюдается и в продуктах реакций окисления и гидратации. Образование солеподобных соединений с серебром(I) и медью(I) характерно только для пропина.

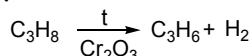
49. Промышленными способами получения алкенов являются:

а) крекинг алканов:



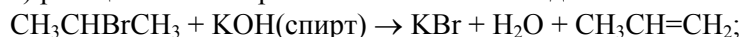
При термическом распаде (крекинге) в углеводородах связи разрываются в любом месте, поэтому образуются смеси различных алкенов и алканов;

б) дегидрирование алканов:

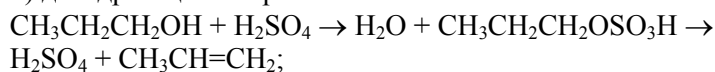


Лабораторными способами получения алкенов являются:

а) реакции элиминирования алкилгалогенидов:

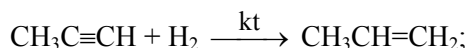


б) дегидратация спиртов:

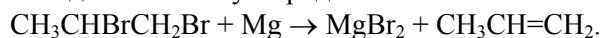


Дегидратация спиртов происходит при нагревании спиртов с серной кислотой, причем реакция идет через промежуточное образование и последующий распад сложного эфира с серной кислотой;

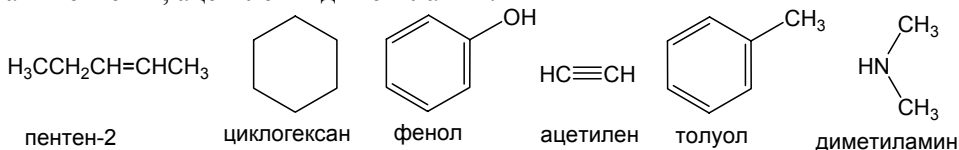
в) Гидрирование алкинов. Для того чтобы гидрирование было неполным, т. е. реакция останавливалась на стадии образования алкенов, используют так называемый катализатор Линдлара – «отравленный» сульфатами бария или свинца металлический палладий.



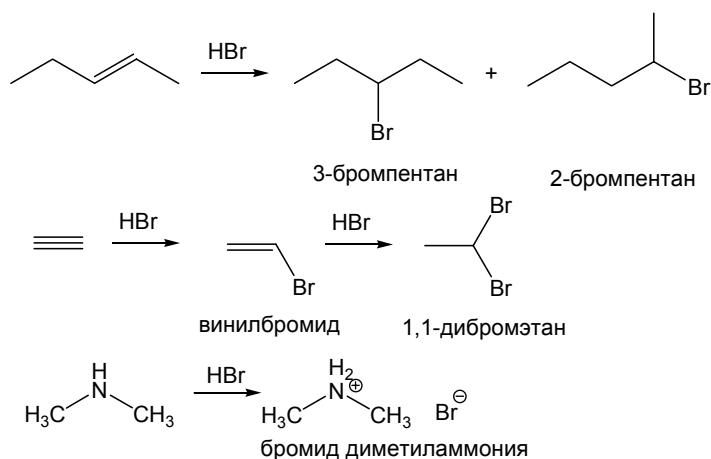
г) дегалогенирование дигалогеналканов, содержащих атомы галогенов при соседних атомах углерода:



50. Из указанных соединений с бромоводородом будут взаимодействовать пентен-2, ацетилен и диметиламин.

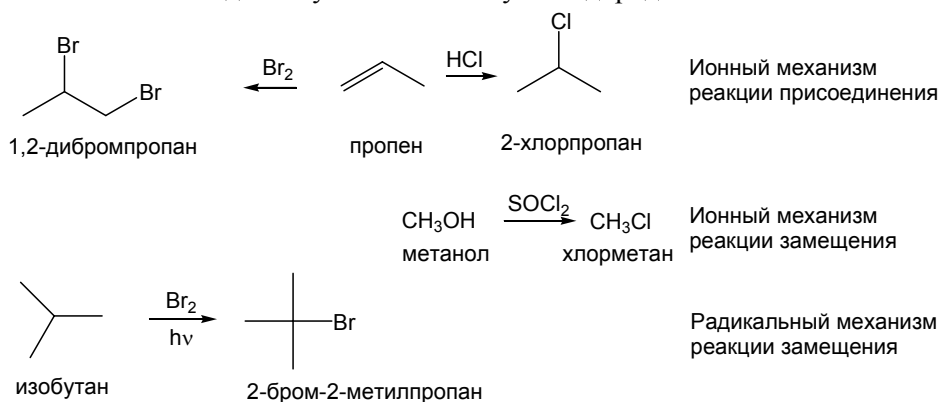


При взаимодействии пентена-2 с HBr получается смесь бромпроизводных.

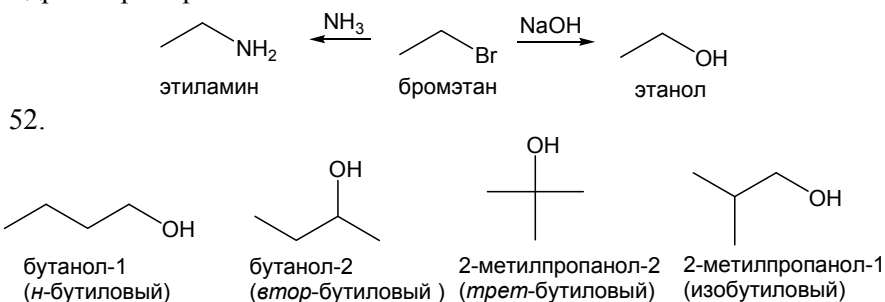


51. Высокая реакционная способность галогенуглеводородов вызвана высокой полярностью и поляризуемостью связи C-X. Более высокая электроотрицательность атомов галогена приводит к способности к ионному (гетеролитическому) разрыву связи C-X в процессе реакции ионного замещения атома галогена X.

Основные методы получения галогенуглеводородов.



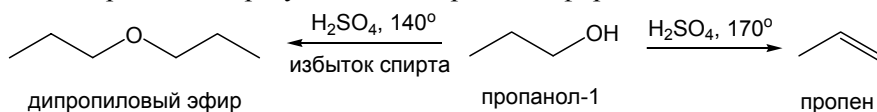
Галогенуглеводороды используются для получения различных классов органических соединений: спиртов, тиолов, простых и сложных эфиров, аминов и др. Например:



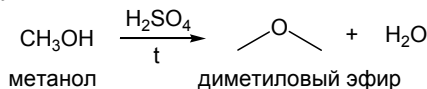
Общими для всех приведенных спиртов являются реакции образования алколюлятов при взаимодействии со щелочными металлами, образование простых и сложных эфиров, обмен гидроксильной группы на галоген и др.

Отличаются реакции дегидратации и окисления. Дегидратация легче протекает для третичных спиртов. При окислении достаточно сильными окислителями ($K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$) первичные спирты (здесь – бутанол-1 и 2-метил-пропанол-1) окисляются до альдегидов и далее до карбоновых кислот; вторичные (здесь – бутанол-2) – до кетонов; а третичные (здесь – *трет*-бутанол) окисляются в более жестких условиях, и окисление идет с разрывом связи C–C. Отличаются также кислотность первичных, вторичных и третичных спиртов (уменьшается в этом ряду), скорости (и соответственно условия проведения) некоторых реакций с их участием.

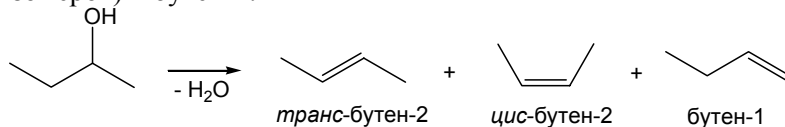
53. При дегидратации одноатомных спиртов в зависимости от условий проведения реакции образуются либо простые эфиры, либо алкены.



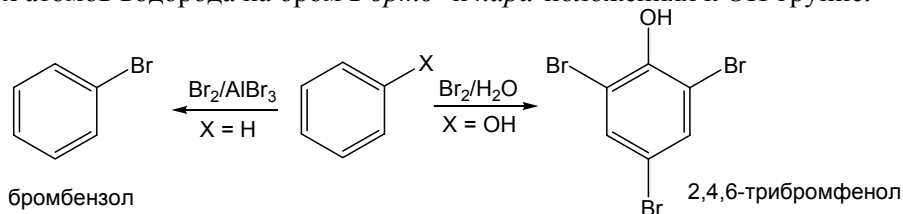
Состав продуктов зависит и от структуры спирта. При дегидратации метанола алкен не образуется.



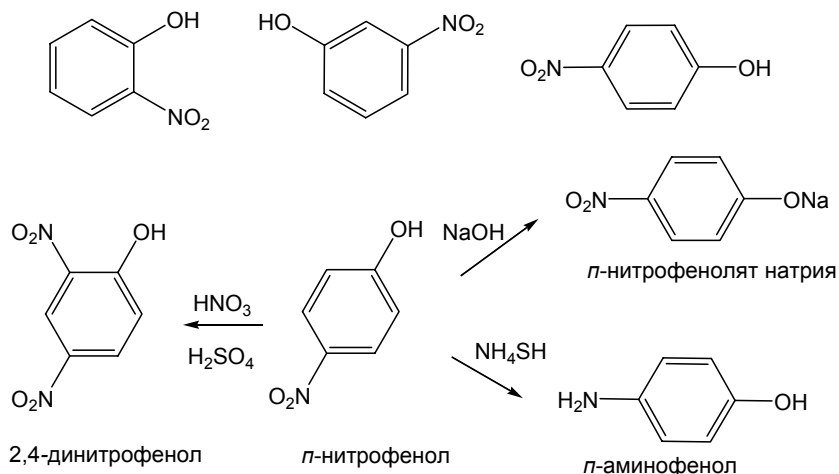
54. При дегидратации бутанола-2 образуются бутен-2 (в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров) и бутен-1:



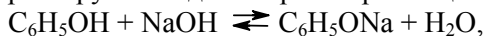
55. Бензол реагирует с бромом только в присутствии катализатора – кислоты Льюиса. Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы брома с образованием электрофильной частицы. Для фенола характерна более высокая реакционная способность в реакциях электрофильного замещения. При обработке фенола бромной водой происходит замещение всех атомов водорода на бром в *орто*- и *пара*-положениях к OH-группе.



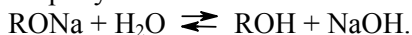
56.



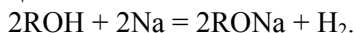
57. Фенол C_6H_5OH обладает более сильными кислотными свойствами, чем одноатомные спирты. Это обусловлено стабилизацией фенолят-иона за счет сопряжения с π -системой бензольного кольца. Вследствие этого фенол реагирует с водными растворами щелочей с образованием фенолятов:



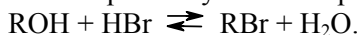
Одноатомные спирты являются более слабыми кислотами, чем вода (индуктивное влияние алкильной группы) и равновесие смещено в обратную сторону:



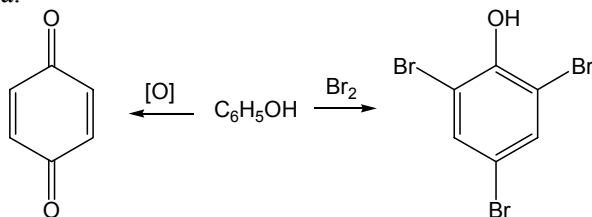
Алкоголяты щелочных металлов могут быть получены только при реакции с металлами:



Спирты вступают в обратимые реакции с галогеноводородами:

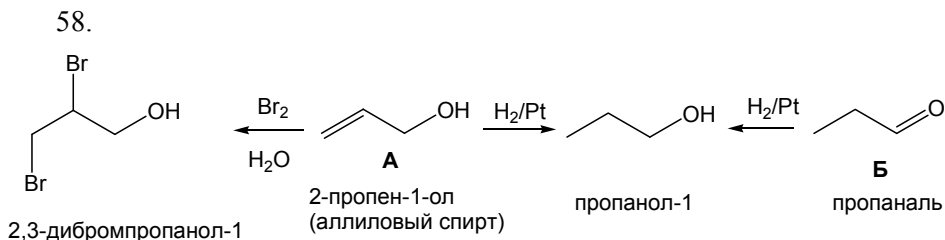


Наличие гидроксигруппы способствует реакциям электрофильного замещения (галогенирования, нитрования и т. д.) в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца.

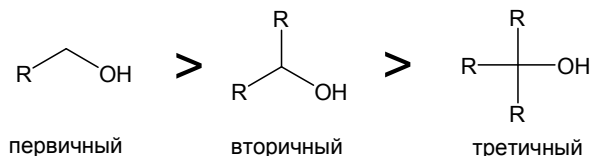


В отличие от одноатомных спиртов, фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них карбоновых кислот.

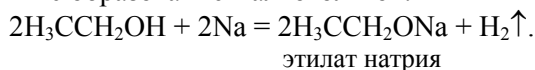
Фенол, в отличие от спиртов, окисляется даже на воздухе, давая в качестве одного из продуктов *пара*-бензохинон.



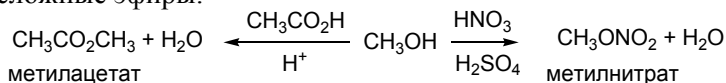
59. Кислотность спиртов в растворах убывает в ряду (индуктивный эффект алкильной группы R дестабилизирует соответствующий алкогولات-анион):



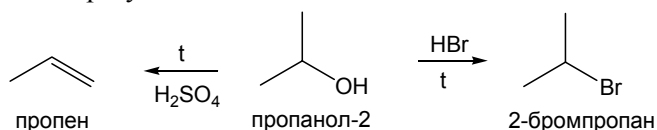
Спирты реагируют с металлами, такими как натрий, калий, магний, алюминий с образованием алкогولات:



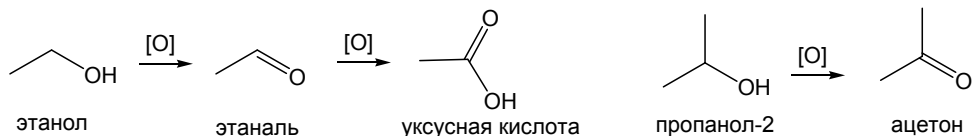
При взаимодействии с неорганическими кислородсодержащими и органическими кислотами, а также с их ангидридами и хлорангидридами спирты образуют сложные эфиры.



При действии на спирты галогеноводородов или галогенидов фосфора происходит замещение гидроксигруппы на галоген, при нагревании спиртов с серной кислотой образуются алкены.

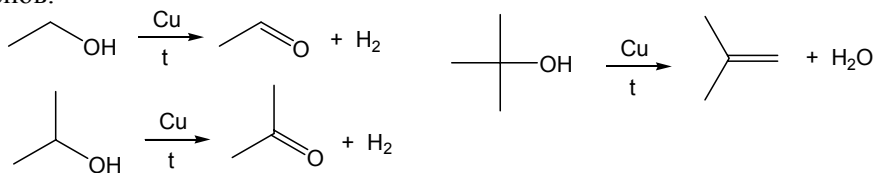


Первичные спирты окисляются до альдегидов, которые далее в тех же условиях могут превратиться под действием окислителей в кислоту. Вторичные спирты окисляются до кетонов, причем дальнейшее окисление происходит с трудом. Третичные спирты устойчивы к окислению в мягких условиях.

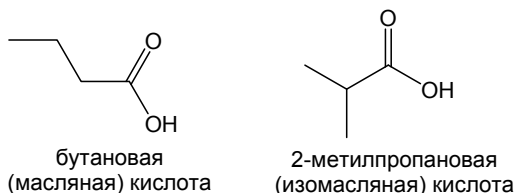


Различно ведут себя спирты при пропускании их паров при 300 °C над медным катализатором. Первичные спирты превращаются в альдегиды, вто-

ричные спирты – в кетоны, тогда как третичные спирты дегидратируются до алкенов.

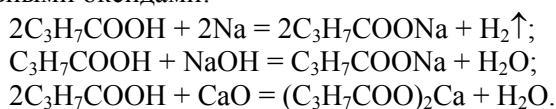


60.

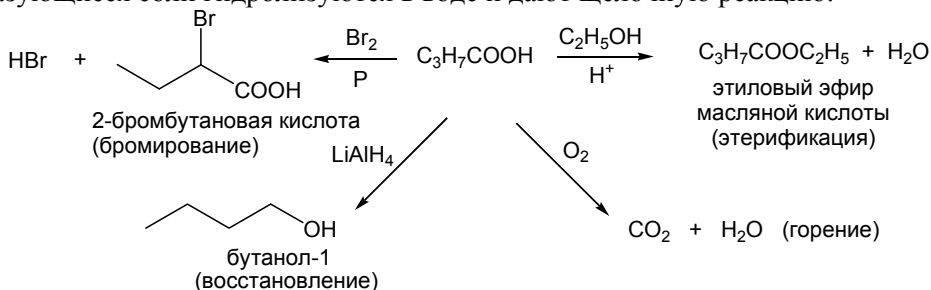


Химические свойства.

а) Образование солей при взаимодействии с металлами, щелочами и основными оксидами:

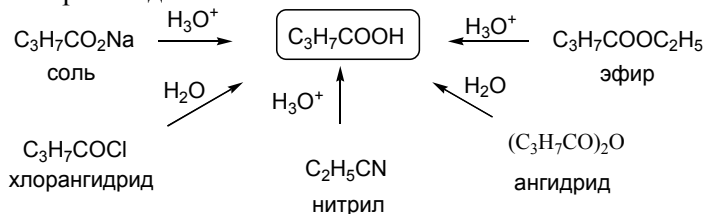


Эти реакции подобны реакциям минеральных кислот, но так как масляная кислота слабая, взаимодействие с металлами протекает менее активно, а образующиеся соли гидролизуются в воде и дают щелочную реакцию.

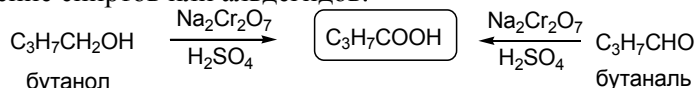


Способы получения.

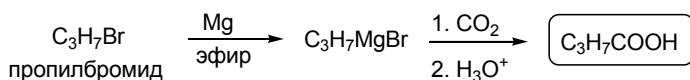
а) Гидролиз производных кислот.



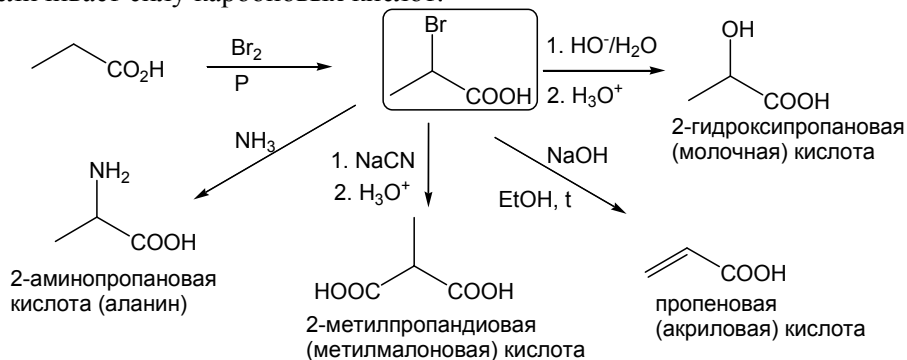
б) Окисление спиртов или альдегидов.



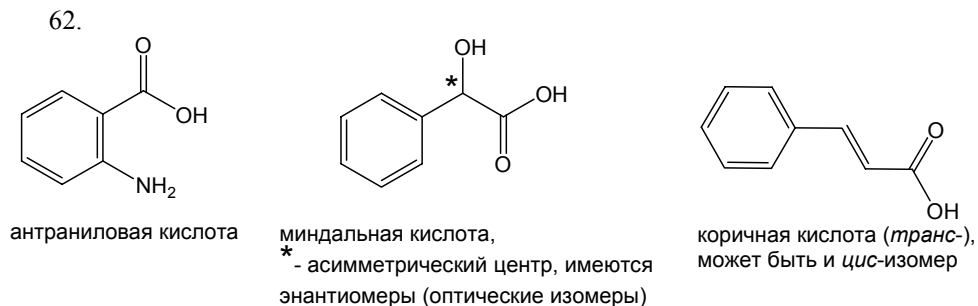
в) Реакция Гриньяра:



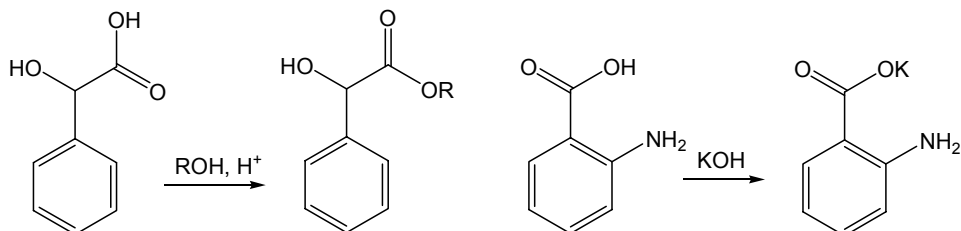
61. Атомы галогена за счет высокой электроотрицательности являются акцепторами электронов, поэтому введение атомов галогенов в α -положение увеличивает силу карбоновых кислот.



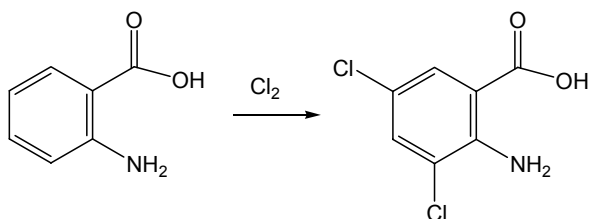
Для получения галогенкарбоновых кислот используют реакцию с галогенами в присутствии каталитических количеств красного фосфора. Атом галогена в α -галогенкарбоновых кислотах подвижен и участвует в реакциях замещения и отщепления.



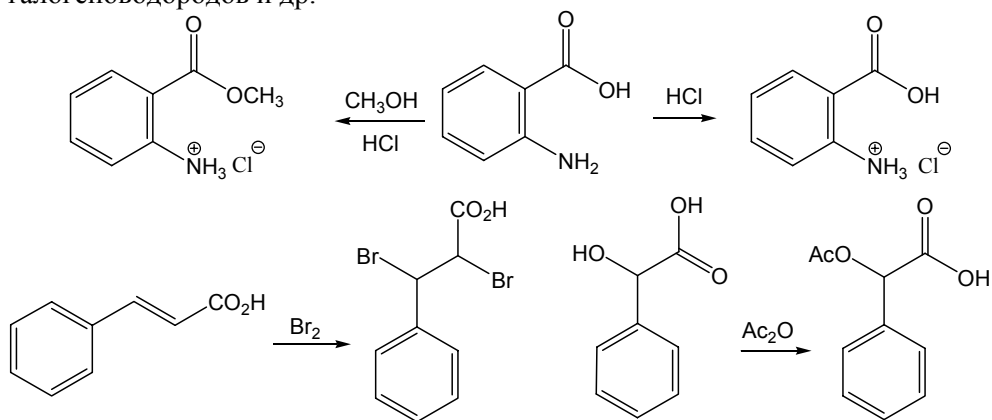
Общие свойства этих кислот (кроме такого тривиального свойства всех органических соединений, как горение в кислороде до CO_2 и H_2O) связаны с наличием карбоксильной группы и ароматического кольца. По карбоксильной группе кислоты реагируют с основаниями и основными оксидами с образованием солей, с активными металлами – с выделением водорода, со спиртами – с образованием сложных эфиров и др.; например:



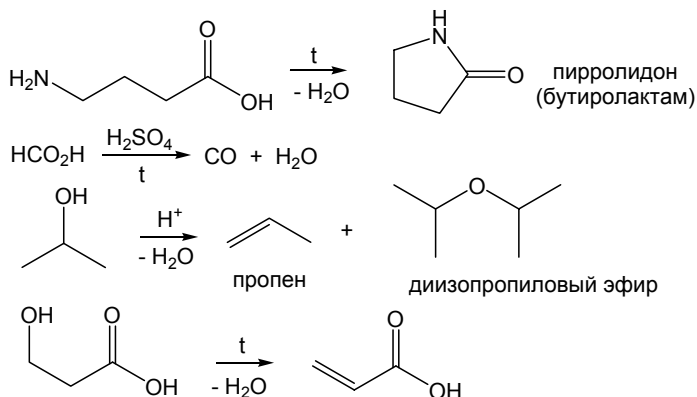
По ароматическому кольцу в принципе возможны реакции электрофильного замещения:



Отличия связаны с наличием других функциональных групп. При горении антралиновой кислоты кроме CO_2 и H_2O выделяются азотсодержащие продукты (оксиды). Для нее возможны реакции, связанные с протонированием аминогруппы (образование солей, цвиттер-иона и др.); реакции комплексообразования, где молекула кислоты выступает в качестве лиганда, используя для образования донорно-акцепторной связи неподеленную пару атома азота аминогруппы и / или неподеленную пару кислорода карбоксильной группы; образование амидной связи и др. Для миндальной кислоты возможны реакции по гидроксильной группе – образование эфиров и др. Для коричной возможно присоединение по двойной связи водорода, воды, галогенов, галогеноводородов и др.

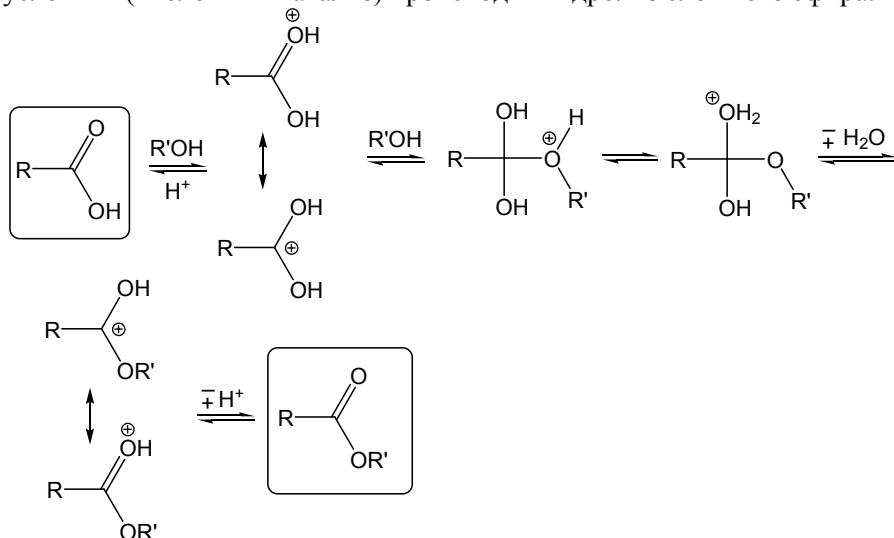


63.



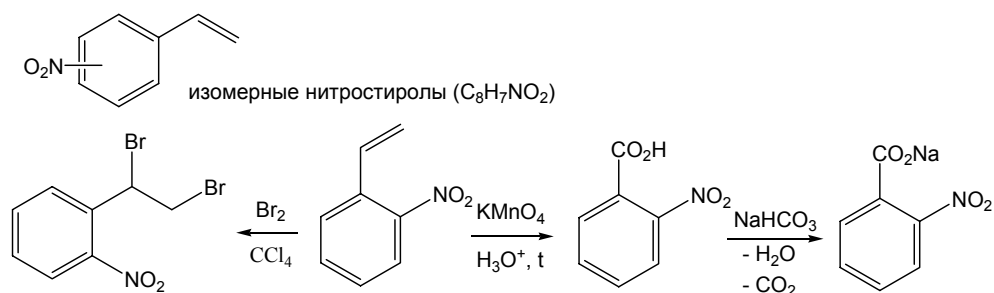
Направление дегидратации спиртов зависит от ряда факторов, таких как строение спирта, природа кислотного катализатора, температура. Как правило, эти реакции идут одновременно и изменяя условия, можно только сделать то или иное направление преобладающим. Основное направление дегидратации третичных спиртов – образование алкена, первичных – образование простых эфиров. Высокая концентрация кислоты благоприятствует образованию эфира, в водной кислоте (например 40% H_2SO_4) в большей степени образуются алкены.


64. Этерификация – реакция спиртов с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров. Реакция обратима, скорость без катализаторов, как правило, низкая, возрастает при катализе небольшими количествами сильных кислот. Для смещения положения равновесия в сторону эфира из реакционной смеси удаляют воду. Если же вода находится в смеси в избытке, то в тех же условиях (кислотный катализ) происходит гидролиз сложного эфира.




Сложные эфиры карбоновых кислот применяются в пищевой, парфюмерной промышленности и как растворители. Сложные эфиры глицерина (глицериды) и высших алифатических кислот – жиры.

65.





салициловая кислота



сорбиновая кислота

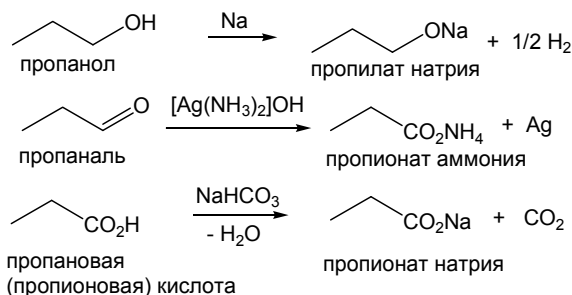
The first reaction shows the hydrolysis of acetylsalicylic acid (aspirin) to salicylic acid using acetic anhydride (Ac_2O). The second reaction shows the reaction of salicylic acid with ammonia (NH_3) to form salicylamide.

The second reaction scheme shows the bromination of penta-2,4-dienoic acid using Br_2 and CCl_4 to form 2,3,4,5-tetrabromopentanoic acid.

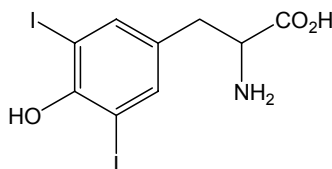
[illegible]

Один из способов, позволяющих различить указанные кислоты, – образование салициловой кислотой фиолетового комплекса с FeCl_3 , аналогично фенолу, тогда как сорбиновая с водным раствором FeCl_3 окрашенных соединений не образует. Другой вариант – взаимодействие с разбавленным водным раствором перманганата калия (качественная реакция на кратную связь $\text{C}=\text{C}$).

68.

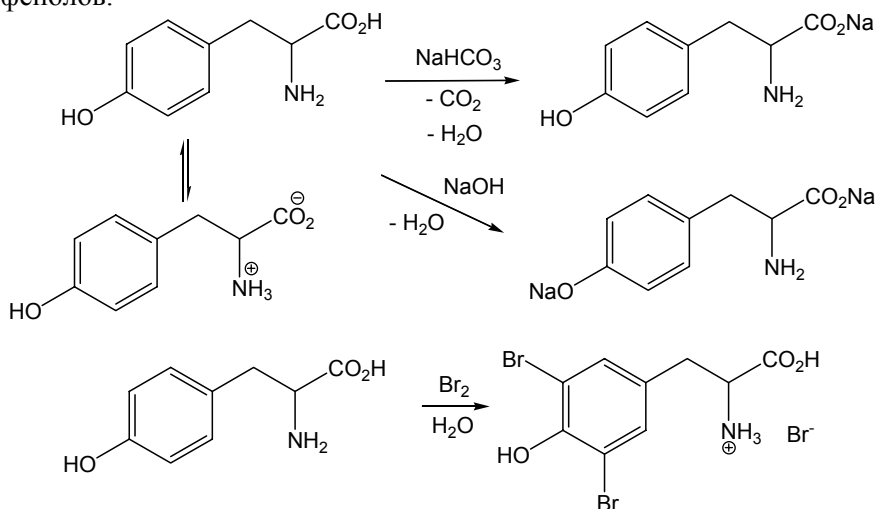


69.



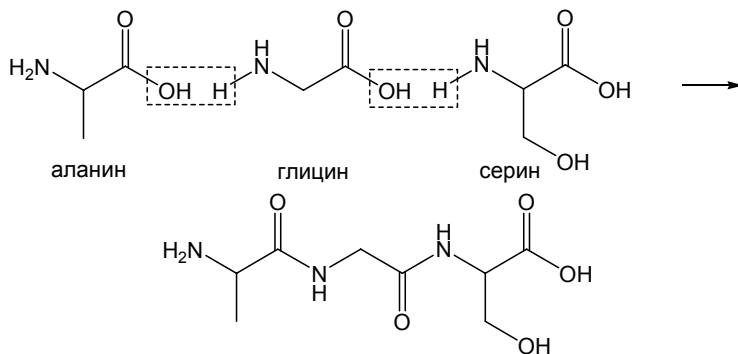
2-амино-3-(4-гидрокси-3,5-диодфенил)пропионовая кислота

Для тирозина характерны реакции с кислотами и основаниями, как для всех α -аминокислот, в водном растворе тирозин существует в виде цвиттер-ионного соединения. Кроме того, тирозин вступает в реакции, характерные для фенолов.

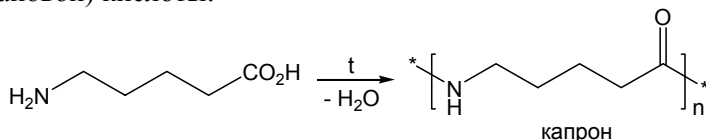


70. Амидная (пептидная) связь образуется в результате реакций конденсации аминокислот (продукты реакции – пептиды). Провести синтез реального пептида путем смешивания отдельных аминокислот невозможно. В дейст-

вительности пептидный синтез – достаточно сложная процедура, включающая «защиту» аминогруппы в молекуле аминокислоты (превращение ее в не-реакционноспособную) для того, чтобы только одна аминогруппа (из второй молекулы другой аминокислоты) могла бы участвовать в образовании пептидной связи. Далее защиту аминогруппы необходимо селективно удалить так, чтобы при этом не разрушить построенную пептидную связь. Подробно-сти стратегии синтеза пептидов мы здесь рассматривать не будем. Ниже представлена не реакция, приводящая к пептиду, а схема «сборки».

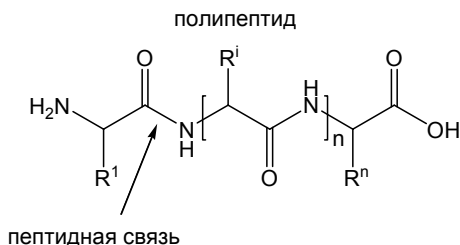


б) Получение синтетического полиамида (капрона) из ϵ -аминокапроновой (6-аминогексановой) кислоты:



Последовательность аминокислотных остатков в цепи полипептида определяет первичную структуру белка. Гидролиз пептида под действием кислоты, щелочи или ферментов позволяет определить входящие в его состав аминокислоты.

71. Пептиды – природные или синтетические полиамиды, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными (амидными) связями:



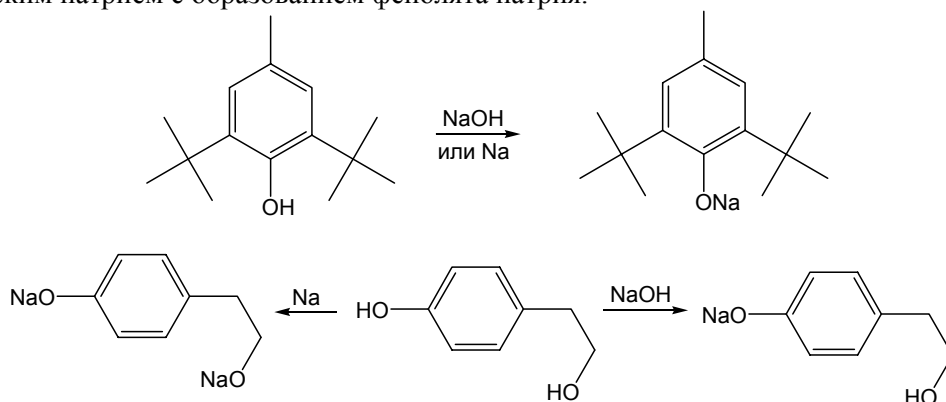
Белки (протеины) – природные макромолекулы с молярной массой более 5 000–10 000 г/моль (т. е. содержащие более 100 аминокислотных остатков), структурную основу которых составляют полипептидные цепи, включающие остатки α -аминокислот, соединённых пептидными связями.

Однозначной границы между полипептидами и белками нет; пептиды с не слишком большой молярной массой образуют цепочки или замкнутые циклы; с большой – способны упорядочиваться, образуя вторичную структуру (например, спиральную). Полипептиды могут быть построены как из остатков одной аминокислоты, образуя полимер регулярного строения, так и из разных, регулярного или нерегулярного строения (природные). Под действием кислой среды в достаточно жестких условиях полипептиды гидролизуются до исходных аминокислот.

Простые белки состоят только из аминокислотных остатков, чередующихся нерегулярно; сложные – это комплексы или ковалентные соединения полипептидов с нуклеиновыми кислотами, полисахаридами, липидами, фосфат-ионами и др. Белки непременно имеют присущую каждому конкретному белку пространственную структуру. Выделяют четыре уровня этой структурной организации: первичную – последовательность аминокислотных остатков; вторичную – пространственную укладку атомов главной цепи, обусловленную водородными связями; третичную – пространственное распределение всех атомов всей белковой глобулы (сверхмолекулы); четвертичную – размещение в пространстве самих глобул.

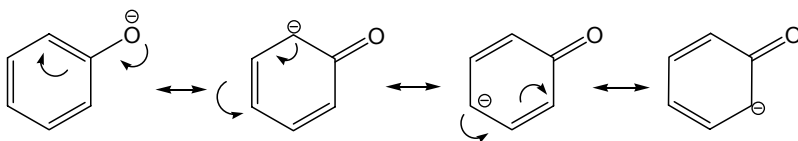
72. Ионол – (2,6-бис(*трет*-бутил)-4-метилфенол), тирозол – (4-(2-гидроксиэтил)фенол или 2-(4-гидроксифенил)этанол).

Ионол реагирует как с раствором гидроксида натрия, так и с металлическим натрием с образованием фенолята натрия.



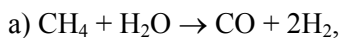
При взаимодействии тирозола с гидроксидом натрия образуется соответствующий фенолят натрия, при этом спиртовая группа не участвует в этой реакции. С металлическим натрием реагирует как фенольная, так и спиртовая гидроксильная группа.

Фенолы являются более сильными кислотами, чем вода, а спирты – более слабыми кислотами, чем вода. Вследствие этого в водных растворах щелочей фенолы превращаются в соответствующие соли. Более высокая кислотность фенолов объясняется тем, что бензольное кольцо участвует в стабилизации фенолят-аниона за счет делокализации отрицательного заряда.

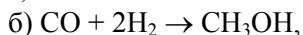


73. Реакция образования метана экзотермична и протекает с уменьшением объема, поэтому для смещения равновесия вправо нужно уменьшить температуру и повысить давление (по принципу Ле Шателье).

Синтез метанола:

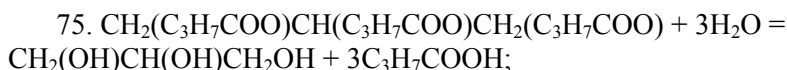
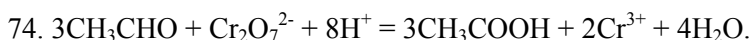


$t = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}3\text{ МПа}$;



$t = 250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10\text{ МПа}$.

Катализатор – оксиды Zn , Cr , Cu .

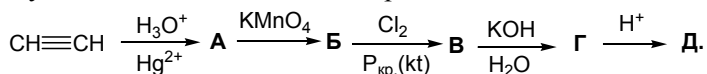


Натриевая соль масляной кислоты – бутират натрия, растворяется в воде и, таким образом, удаляется с промывными водами.

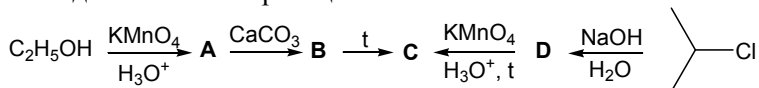
Синтез органических соединений

1. Используя в качестве углеродсодержащего вещества только карбид алюминия, синтезируйте ацетон.

2. Приведите структурные формулы и названия соединений, образующихся в следующей последовательности реакций:

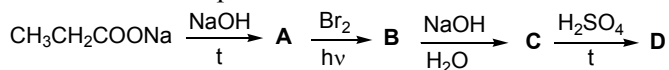


3. Приведите структурные формулы и названия всех соединений в следующей последовательности реакций:



Подсказка: С – распространенный растворитель.

4. Приведите структурные формулы и названия всех соединений в следующей последовательности реакций:



5. Предложите способ синтеза глицина (аминоуксусной кислоты), используя только карбид кальция в качестве углеродсодержащего соединения. Напишите все уравнения реакций с указанием условий и названиями соединений.

6. Проведите синтез любой α -аминокислоты (с числом углеродных атомов больше 3) из карбоновой кислоты (уравнения реакций с условиями проведения). Нарисуйте ее структурную формулу и назовите. Почему физиологическое действие этой синтетической аминокислоты может отличаться от действия природной? Какой важный фактор их строения объясняет это различие?

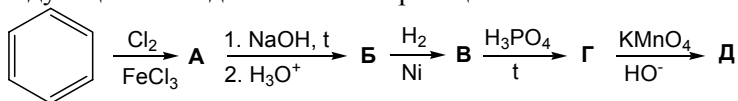
7. Приведите структурную формулу соединения (тривиальное название – глутамат натрия), которое применяется в пищевой промышленности как усилитель вкуса и имеет название: натриевая соль 2-аминопентандиовой кислоты. Предложите простой способ его получения из глutarовой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ (уравнения реакций с условиями).

8. Для получения стирола (винилбензол или фенилэтилен) разрешается использовать в качестве исходного органического соединения только глюкозу и любые неорганические реагенты. Напишите все уравнения реакций с указанием условий их проведения и названиями продуктов.

9. Для получения фенола вы можете использовать любые неорганические соединения, а из органических – в вашем распоряжении только уксусная кислота. Напишите уравнения реакций, необходимых для решения этой задачи (с указанием условий их проведения).

10. Напишите уравнения реакций всех стадий процесса получения фенола, используя в качестве единственного исходного углеродсодержащего соединения карбид кальция (укажите условия реакций). Рассчитайте массу полученного конечного продукта, если для этого взято 160 кг технического карбида кальция с содержанием примесей 20 мас. %, а выход продукта на каждой стадии процесса составляет 80 % от теоретического.

11. Приведите структурные формулы и названия соединений, образующихся в следующей последовательности реакций:



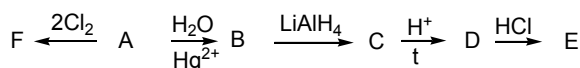
12. Напишите уравнения реакций всех стадий процесса получения нитробензола, используя в качестве единственного исходного углеродсодержащего соединения карбид кальция (укажите условия реакций). Рассчитайте массу полученного конечного продукта, если для этого взято 160 кг технического

карбида кальция с содержанием примесей 20 мас. %, а выход продукта на каждой стадии процесса составляет 80 % от теоретического.

13. Предложите способ синтеза анилина из циклогексанола без использования других органических реагентов. Напишите все уравнения реакций с указанием условий и названиями продуктов.

14. Напишите уравнения реакций (с указанием условий) для всех стадий синтеза анилина, исходя из единственного углеродсодержащего вещества – метана.

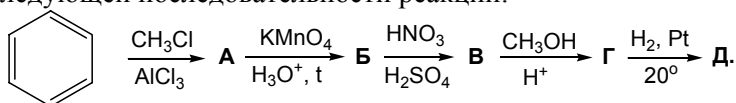
15. Приведите структурные формулы и названия для всех обозначенных буквами органических соединений в схеме превращений с участием фенил-ацетилена (А):



16. Предложите способ синтеза фенилуксусной кислоты, применяемой в фармацевтической промышленности, используя только метан в качестве исходного углеродсодержащего соединения. Напишите все уравнения реакций с указанием условий и названиями соединений.

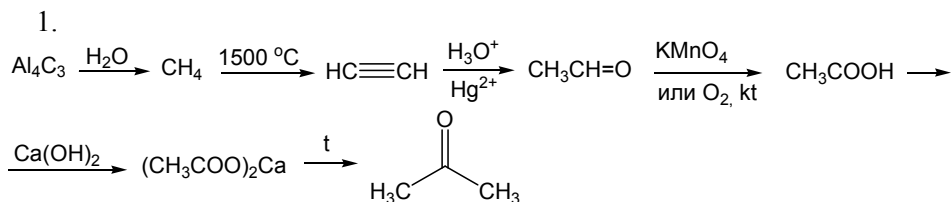
17. Используя в качестве исходного органического соединения только метан, синтезируйте кислоты, используемые как консерванты и антисептики: бензойную и салициловую (2-гидроксибензойную). Напишите уравнения реакций с условиями проведения.

18. Приведите структурные формулы и названия соединений, образующихся в следующей последовательности реакций:

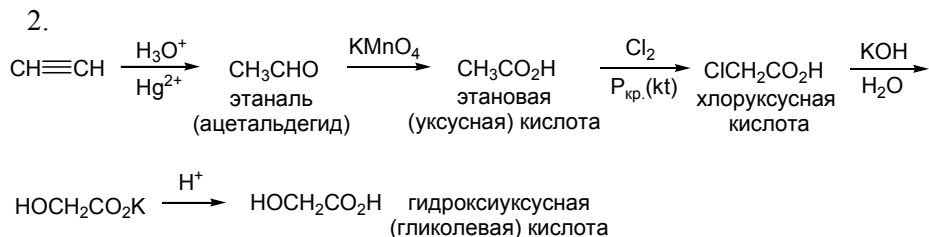


19. Современная фармацевтическая промышленность широко использует реакции органического синтеза. Попробуйте синтезировать препарат *анестезин* (этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты), если в Вашем распоряжении только одно соединение углерода – метан. Представьте схему химических реакций и укажите условия их проведения.

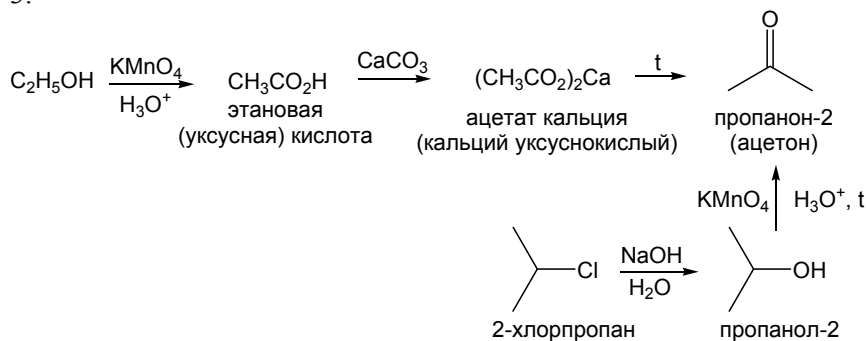
Ответы и решения



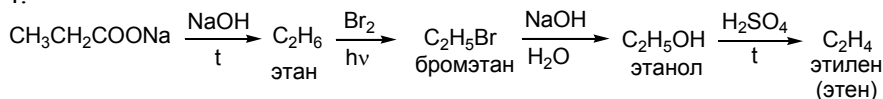
Получить ацетон можно также взаимодействием ацетиленида натрия с бромметаном и последующей гидратацией (реакция Кучерова) метилацетилена. Можно также получить ацетон взаимодействием ацетальдегида с метилмагний иодидом и последующим окислением пропанола-2.



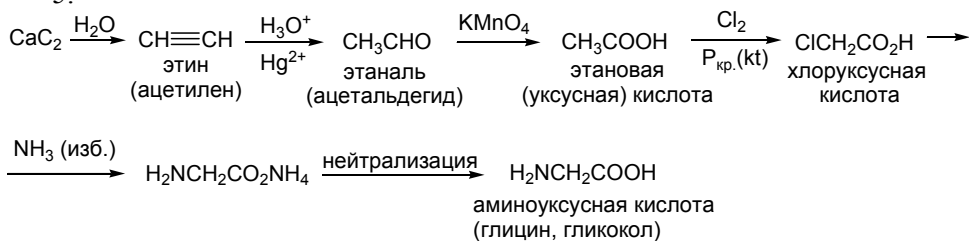
3.



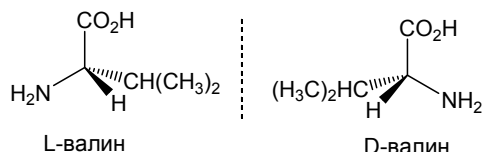
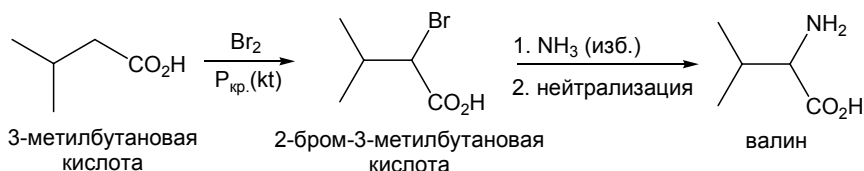
4.



5.



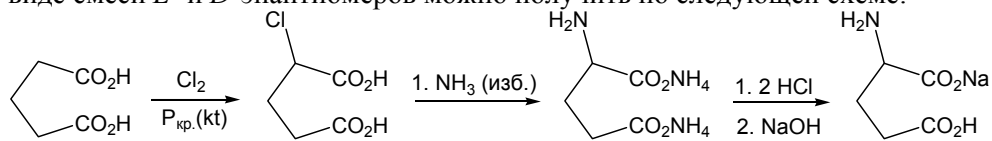
6. Для синтеза различных производных карбоновых кислот часто используют α -замещенные галогенкислоты, которые можно получить при галогенировании предельных карбоновых кислот (реакция Геля–Фольгарда–Зелинского). Реакция проводится в присутствии каталитических количеств красного фосфора. Так как галоген легко вступает в реакцию нуклеофильного замещения, его можно заместить на аминогруппу при действии избытка аммиака. Последняя стадия синтеза – нейтрализации аммонийной соли аминокислоты.



В молекуле валина тетраэдрический α -атом углерода связан с четырьмя различными заместителями и является асимметрическим центром, поэтому валин может существовать в виде двух энантиомеров.

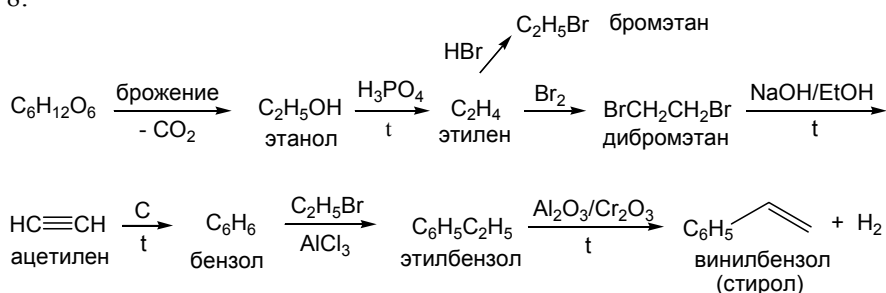
В обычных условиях в результате синтеза образуется эквимольная смесь энантиомеров (рацемат), а природные аминокислоты, входящие в состав белков, как правило, являются *L*-изомерами. Вследствие этого физиологическое действие синтетических и природных аминокислот может различаться.

7. Глутамат натрия (мононатриевая соль 2-аминопентандиовой кислоты) в виде смеси *L*- и *D*-энантиомеров можно получить по следующей схеме:

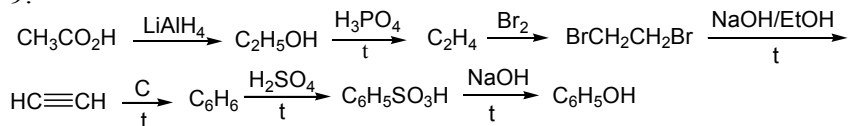


В промышленности глутамат натрия преимущественно получают микробиологическим способом в виде *L*-энантиомера.

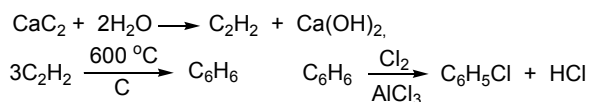
8.

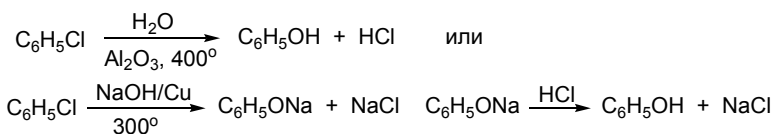


9.



10.

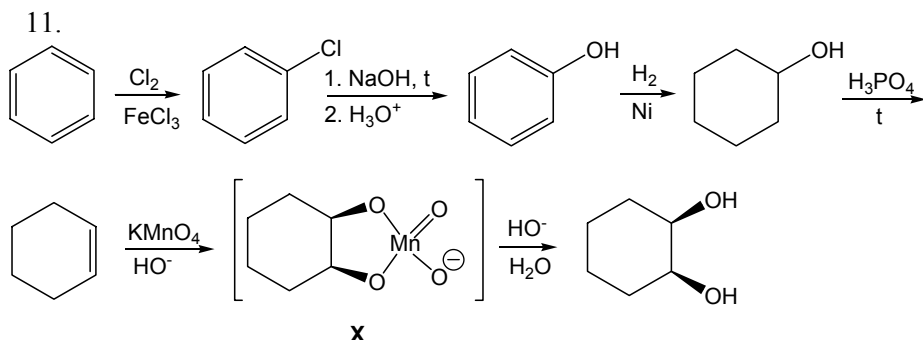




$M_{\text{CaC}_2} = 64 \text{ г/моль}$, $m_{\text{CaC}_2} = 160 \times 0,80 = 128 \text{ кг}$, $v = 128 \cdot 10^3 / 64 = 2 \cdot 10^3 \text{ моль}$.

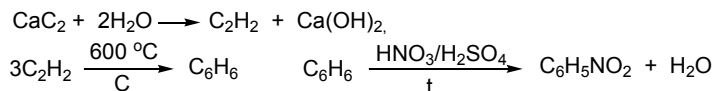
На второй стадии из 3 моль ацетилена образуется 1 моль бензола, поэтому при 100 %-м выходе образовалось бы $2/3 \cdot 10^3$ моль фенола. С учетом 80 %-го выхода на каждой из четырех стадий выход фенола составит $(0,8)^4 \times 100 \% = 41 \%$. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ г/моль}$. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,67 \cdot 10^3 \times 0,41 \times 94 = 25\,822 \text{ г}$, или 25,8 кг.

Для альтернативного варианта синтеза с пятью стадиями выход фенола составит $0,67 \cdot 10^3 \times (0,8)^5 \times 94 = 20\,637 \text{ г}$, или 20,6 кг.



Образование на последней стадии именно *цис*-изомера объясняется тем, что при взаимодействии циклогексена с холодным слабощелочным раствором перманганата калия в качестве промежуточного продукта образуется циклический эфир (X), который в условиях реакции превращается в *цис*-диол.

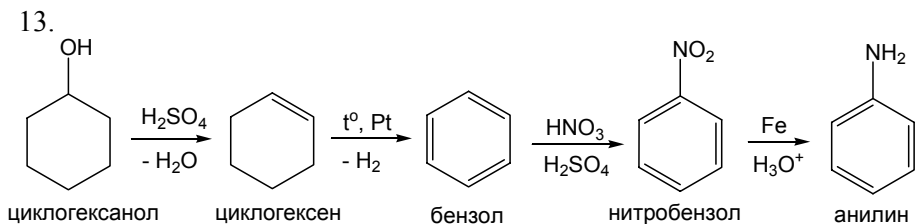
12.



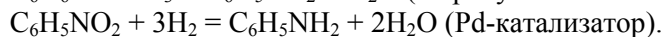
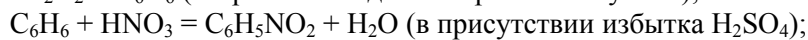
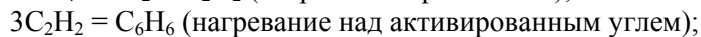
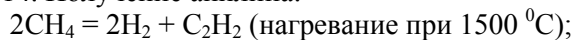
$M_{\text{CaC}_2} = 64 \text{ г/моль}$, $m_{\text{CaC}_2} = 160 \times 0,80 = 128 \text{ кг}$.

$$v = \frac{128 \cdot 10^3}{64} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль}.$$

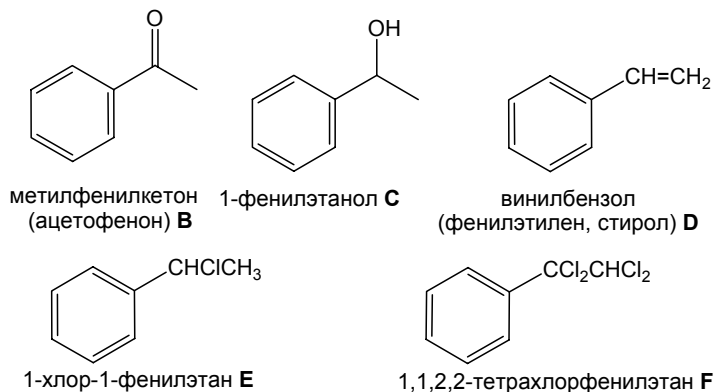
На второй стадии из 3 моль ацетилена образуется 1 моль бензола, поэтому при 100 %-м выходе образовалось бы $2/3 \cdot 10^3$ моль нитробензола. С учетом 80 %-го выхода на каждой из трех стадий общий выход нитробензола составит $(0,8)^3 \times 100 \% = 51 \%$. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123 \text{ г/моль}$. Тогда $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,67 \cdot 10^3 \times 0,51 \times 123 = 42\,029 \text{ г}$, или 42 кг.



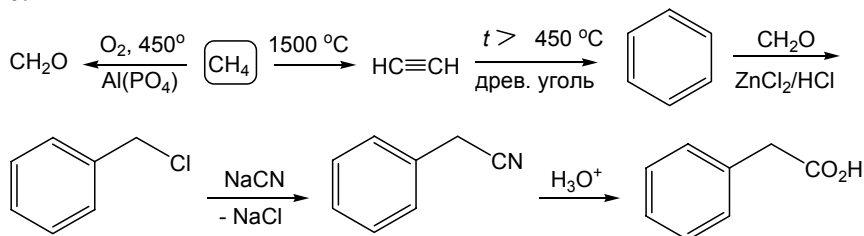
14. Получение анилина:



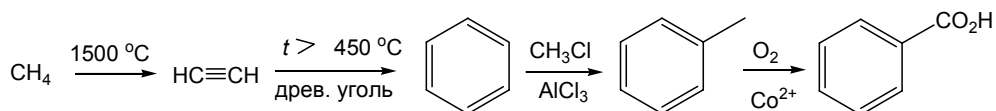
15.



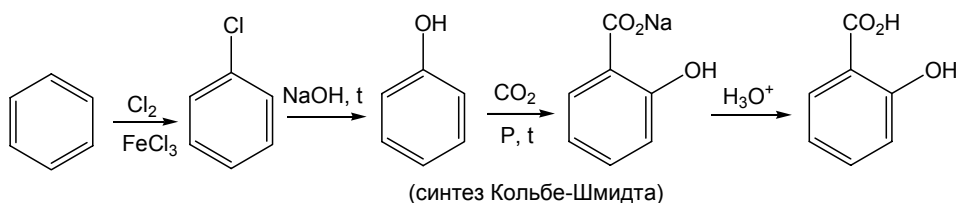
16.



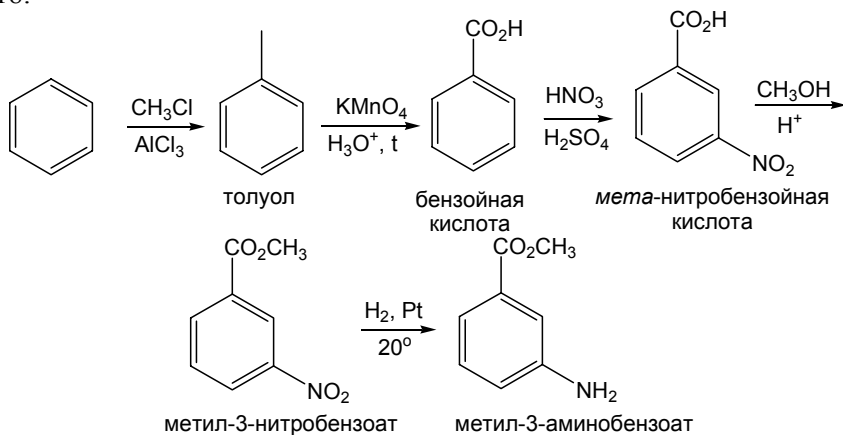
17. Синтез бензойной кислоты:



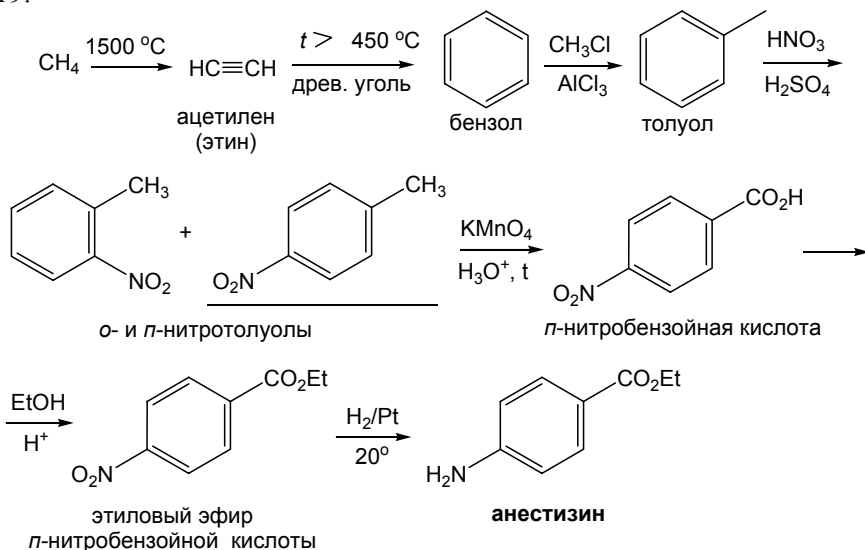
Синтез салициловой кислоты:



18.



19.



Хлорметан получают хлорированием метана, а этиловый спирт – гидратацией ацетилена и последующим восстановлением образующегося ацетальдегида.

Расчетные задачи

1. К каждому из трех водных растворов: а) HNO_3 ; б) HCOOH ; в) H_2SO_4 , объемом 10 мл с концентрацией указанных соединений 0,010 моль/л добавля-

ют по 1,0 мл раствора NaOH с концентрацией 0,10 моль/л. В какой области значений находится pH полученных растворов? Напишите уравнения реакций.

2. При растворении в 200 мл воды 1,8 г вторичного алифатического амина получается раствор с $\text{pH} = 12$, в котором соотношение протонированной (заряженной) и непротонированной форм амина равно 5 : 95. Установите состав амина.

3. В 2 молях алкена содержится $7,23 \cdot 10^{24}$ атомов водорода. Определите химический состав, структурную формулу и массу продукта, образующегося при взаимодействии 126 г этого алкена с водой в присутствии минеральной кислоты (выход продукта составляет 90 % от теоретического).

4. В 0,20 молях алкена содержится $7,23 \cdot 10^{23}$ атомов водорода. Рассчитайте массу продукта, получающегося при взаимодействии 8,4 г этого алкена с хлористым водородом. Приведите названия и структурные формулы алкена и продукта его реакции.

5. В 3,00 моль дихлоралкена неизвестного состава содержится $7,22 \cdot 10^{24}$ атомов водорода. Определите химический состав дихлоралкена, приведите формулы всех его изомеров и назовите их.

6. Определите количество вещества и массу порции пропина, которая содержит $6,02 \cdot 10^{21}$ атомов углерода. Какова масса одной молекулы пропина?

7. Считая, что бензин состоит из смеси изомерных гексанов, рассчитайте, в каком объемном соотношении должны быть смешаны его пары с воздухом для полного сгорания, если содержание кислорода в воздухе составляет 20 объемных %. Сколько л воздуха (н. у.) требуется для полного сгорания 10 л жидкого бензина (средняя плотность $0,66 \text{ г/см}^3$)?

8. В каком объемном соотношении следует приготовить смесь пропана и бутана (мольное отношение 3:7) с воздухом для полного сгорания углеводородов? *Указание:* объемная доля кислорода в воздухе равна примерно 0,20.

9. При полном сгорании углеводорода получается газовая смесь с плотностью по водороду 16,8. Какой простейший углеводород соответствует этому условию? Назовите его и напишите для него одну качественную реакцию.

10. При полном сгорании 0,100 моль углеводорода образуется 24,8 г продуктов реакции со средней молярной массой 31,0 г/моль. Установите химический состав углеводорода и напишите структурные формулы только тех его изомеров, в которых есть π -связь.

11. В герметичном металлическом сосуде («бомбе») при температуре 125 °С находятся пропан и кислород, парциальные давления которых равны 0,1 и 0,8 атм соответственно. После инициирования реакции горения, которая протекает до конца, «бомбу» охлаждают до начальной температуры. Рассчитайте состав газовой смеси (в мольных и массовых процентах) и давление в бомбе после реакции.

12. Сосуд объемом 12 л (н. у.) сначала заполнили кислородом, а затем при тех же условиях некоторым количеством углеводорода, при этом масса сосуда заметно уменьшилась. Известно, что для полного гидрирования данного количества углеводорода требуется 24 л (н. у.) водорода. Определите его химический состав.

13. Какой объем при н. у. занимает бутен-1, в котором содержится $2,41 \times 10^{26}$ атомов водорода? Как изменится этот объем при повышении температуры до 50 °С и уменьшении давления до 0,50 атм?

14. Полученный при взаимодействии метана с горячим водяным паром синтез-газ объемом 20,0 л (н. у.) и относительной плотностью по воздуху 0,293 помещают в химический реактор (оксидный катализатор, повышенные температура и давление) и получают некоторый продукт с выходом 90 % от теоретического. Определите качественный и количественный (мольное отношение компонентов) состав раствора, получившегося при взаимодействии этого продукта с 0,920 г металлического натрия.

15. Синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода) можно получить из метана двумя способами: взаимодействием с водяным паром (1) или окислением его кислородом (2). Будет ли реакция (1) экзо- или эндотермической, если известно, что реакция (2) протекает с выделением 36 кДж тепла на 1 моль CH_4 , а энтальпия образования H_2O (газ) составляет -242 кДж/моль. *Указание:* все величины даны для стандартных условий.

16. Плотность углеводорода по гелию равна 4,25. Предложите простой способ его получения (уравнения реакций с условиями проведения). В вашем распоряжении «тяжелая» вода.

17. При переработке нефти термический крекинг изобутана протекает по двум направлениям: 40 % его превращается в метан и пропен, а 60 % – в водород и бутен. Весь образовавшийся при крекинге газ пропускают через водный раствор брома (избыток), а оставшийся после этого газ сжигают. В каком мольном соотношении находятся образовавшиеся при этом продукты горения?

18. В каталитической реакции диспропорционирования 168 г пропилена (пропена) на этилен и бутен-2 степень превращения составляет 50 %. Рассчи-

тайте тепловой эффект сгорания полученной реакционной смеси и объем (н. у.) необходимого для этого воздуха. Что выгоднее сжигать для получения тепловой энергии – чистый пропилен или полученную смесь?

Указание: теплоты сгорания пропилена, этилена и бутена-2 равны 1 700, 1 400 и 2 700 кДж/моль соответственно.

19. Превращение *цис*-бутена-2 в *транс*-бутен-2 сопровождается выделением тепла в количестве 810 Дж/моль. Установите состав равновесной смеси изомеров, полученной из 5,6 г исходного *цис*-бутена-2, если в результате реакции изомеризации выделилось 25 Дж тепла. Как повлияет на состав смеси изомеров изменение температуры реакции?

20. Рассчитайте массу одной молекулы бутена и его плотность (г/см³) при температуре 100 °С и давлении 0,50 атм. Приведите структурные формулы и названия всех его изомеров.

21. Для каталитического гидрирования смеси пропана и пропина потребовалось 16,8 л (н. у.) водорода. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 27,9 г воды. Определите мольную и массовую доли пропина в исходной смеси.

22. Водород, образовавшийся в результате реакции 65 г цинковых опилок с раствором щелочи, взятой в избытке, смешивают с 3,0 л (н. у.) пропена и 6,4 л (н. у.) ацетилен и пропускают над нагретым платиновым катализатором (реакция протекает количественно). Рассчитайте среднюю молярную массу газовой смеси до и после реакции.

23. Реакция хлорирования 17,5 г углеводорода протекает с выходом 80 % от теоретического. При этом образуется только одно монохлорпроизводное, а выделяющийся газ поглощается в 2,00 л воды и образует раствор с pH = 1. Приведите структурные формулы и названия углеводорода и продукта реакции. *Указание:* объем воды при поглощении газа не меняется.

24. При замещении всех атомов водорода в молекуле углеводорода (соединение А) дейтерием процентное содержание углерода уменьшается в 1,077 раза. При замещении одного из атомов водорода в молекуле А на атом хлора получают соединение Б, при этом процентное содержание углерода уменьшается в 1,44 раза. Определите строение А, укажите условия превращения А в Б и механизм этой реакции.

25. В результате реакции бромирования алкена неизвестного состава, протекающей количественно, получен продукт А. При нагревании такого же количества этого алкена с разбавленным раствором серной кислоты в воде получен продукт В (выход равен 75,0 % от теоретического). Масса продукта

А в 3,89 раза больше, чем продукта В. Установите состав алкена. Приведите структурные формулы всех углеводородов, изомерных этому алкену и соответствующих им соединений В (с названиями).

26. Для проведения реакций присоединения бромоводорода (I) и хлороводорода (II) к алкену неизвестного состава, протекающих с количественным выходом, взято одинаковое его количество. Масса продукта реакции (I) в 1,567 раза больше, чем продукта реакции (II). Установите состав алкена и продуктов реакций, приведите их структурные формулы и названия.

27. При пропускании 896 мл (н. у.) смеси бутана, бутена и пропина через избыток аммиачного раствора гидроксида серебра получают осадок массой 0,588 г. Пропускание этой смеси через избыток раствора брома в четырёххлористом углероде уменьшает ее объем на 40,0 %. Рассчитайте содержание углеводородов в смеси в мольных долях. *Указание:* растворимостью исходных углеводородов в четырёххлористом углероде пренебречь.

28. При гидратации 43,2 г алкина в присутствии катализатора образуется соединение, при гидрировании которого расходуется 17,9 л (н. у.) водорода. Установите строение алкина и назовите его, если известно, что он не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Приведите схемы реакций и названия продуктов.

29. Реакция 31,2 г ацетиленов с разбавленным водным раствором серной кислоты в присутствии Hg^{2+} происходит с выходом 80 % от теоретического. Рассчитайте массу оксида марганца(IV), полученного при количественном окислении этого продукта избытком нейтрального раствора перманганата калия.

30. «Тяжелая вода» часто используется для введения изотопной метки в различные соединения. При проведении реакции Кучерова с ацетиленом использовалась тяжелая вода с соотношением $\text{H/D} = 1,0$. Рассчитайте среднюю массу молекулы полученного соединения. Сколько моль протонов, нейтронов и электронов содержится в 18 г этого соединения?

31. Определите состав предельного одноатомного спирта, плотность которого по водороду равна 37. Приведите структурные формулы и названия его изомеров.

32. Газ, образовавшийся при нагревании 23,0 г предельного одноатомного спирта с концентрированной H_2SO_4 , присоединяет 8,96 л водорода (н. у.), что составляет 80 % от теоретического. Определите состав исходного спирта.

33. При окислении предельного одноатомного спирта получили 77,0 г смеси, состоящей из исходного спирта, альдегида и монокарбоновой кислоты

в молярном отношении 1:3:1 соответственно. При добавлении к этой смеси избытка водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 5,6 л газа (н. у.). Определите количественный состав смеси (мас. %), полученной при окислении спирта, и структуру всех указанных соединений.

34. Синтез метанола из оксида углерода(II) и водорода, взятого в двукратном избытке по отношению к стехиометрическому, проводят в замкнутом реакторе при повышенной температуре и давлении 20 МПа. После окончания процесса давление в реакторе при той же температуре составляет 18 МПа. Рассчитайте степень превращения оксида углерода в метанол и содержание метанола в реакторе (объемные %).

35. Для обнаружения утечки бытового газа к нему добавляют этилмеркаптан (в молекуле этанола атом кислорода заменен атомом серы), отвратительный запах которого человек чувствует при содержании 1 молекулы в 50 миллионах молекул воздуха! Рассчитайте минимальную концентрацию этилмеркаптана (мг/м^3), необходимую для его обнаружения в воздухе. Напишите уравнение реакции горения этилмеркаптана. Рассчитайте объем (л) самого вредного из продуктов горения, образующегося при полном сгорании 500 л бытового газа, содержащего 40 мг/м^3 этилмеркаптана (н. у.). Сравните кислотные свойства этилмеркаптана (этантиола) и этанола.

36. Смесь формальдегида и водорода с плотностью по водороду 4,5 пропустили над нагретым никелевым катализатором, после чего смесь охладили для выделения жидкого продукта реакции. Средняя молярная масса оставшейся после этого газовой смеси в 1,5 раза меньше исходной. Рассчитайте выход продукта реакции.

37. Смесь формальдегида и водорода объемом 20,0 л (н. у.) с относительной плотностью по водороду 4,50 пропустили над никелевым катализатором и получили некоторый продукт с выходом 80,0 %. Определите качественный и количественный (мольное отношение компонентов) состав раствора, получающегося при действии на этот продукт 0,690 г металлического натрия.

38. При полном сгорании 1 моля насыщенного альдегида неизвестного состава образуется 54 г воды. Какой объем водорода требуется для восстановления 29 г этого альдегида до спирта при 100°C и $P = 3 \text{ атм}$?

39. При взаимодействии 10,8 г органического соединения с аммиачным раствором оксида серебра выделилось 32,4 г серебра. Определите химический состав полученного в результате реакции соединения, напишите структурные формулы его изомеров и назовите их.

40. Для полной нейтрализации раствора 0,232 г карбоновой кислоты неизвестного состава израсходовано 20,0 мл 0,200 М раствора NaOH. Известно, что молярная масса кислоты не превышает 120 г/моль. Установите химический состав кислоты и представьте структурные формулы и названия всех ее изомеров.

41. При прокаливании смеси безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия выделился газ (реакция протекает количественно), из которого при хлорировании на свету получили 8,08 г моноклорпроизводного (выход 80,0 % от теоретического). Рассчитайте количество использованного для реакции ацетата натрия. Напишите уравнения реакций и назовите продукты реакций.

42. Органическое соединение существует в виде геометрических (*цис*-, *транс*-) изомеров, обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде, а при действии избытка водного раствора гидрокарбоната натрия на водный раствор 12,9 г этого соединения выделяется 3,36 л (н. у.) газа. Приведите структурные формулы и названия указанных изомеров. Напишите уравнения химических реакций с перечисленными выше реагентами и другие реакции, характеризующие свойства этого соединения. *Указание:* молярная масса соединения не превышает 100 г/моль.

43. Органическое соединение обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде, а при действии избытка водного раствора гидрокарбоната натрия на водный раствор 3,96 г этого соединения выделяется 1,23 л (н. у.) газа. Приведите структурную формулу и название соединения. Напишите уравнения химических реакций с указанными выше реагентами и другие реакции, характеризующие его свойства. *Указание:* молярная масса соединения не превышает 100 г/моль.

44. Пропановую кислоту массой 93 г бродируют в присутствии каталитических количеств красного фосфора, затем на полученный с выходом 80 % продукт действуют пятикратным по сравнению со стехиометрией реакции количеством аммиака (с учетом всех продуктов реакции). Для выделения целевого продукта синтеза реакционную смесь нейтрализуют минеральной кислотой. Напишите уравнения реакций, назовите продукты реакций. Рассчитайте расход технического сульфата аммония (содержание основного продукта 90 %) для получения необходимого количества аммиака.

45. При кислотнокатализируемом гидролизе триглицерида – модели простейшего жира было получено 6,00 г единственной карбоновой кислоты с неразветвленной цепью, которая не обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде. При ее обработке избытком раствора гидрокарбоната

натрия выделяется 672 мл газа. Напишите уравнение гидролиза жира и установите его химический состав.

46. При полном сжигании в определенных условиях 0,20 моль органического соединения, не содержащего кислород, получается 8,8 г углекислого газа, 9,0 г воды и 2,8 г азота. Определите его химический состав, назовите и напишите уравнение реакции, указывающее на его принадлежность к определенному классу.

47. Газообразные продукты полного сгорания 4,00 ммоль органического соединения, содержащего атомы С, Н, N, пропускают сначала через осушитель, масса которого увеличивается на 180 мг, затем через склянку с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, масса образующегося при этом осадка равна 789 мг. После этого объем непоглотившегося азота составляет 44,8 мл (н. у.). Приведите структурную формулу соединения и назовите его. Напишите уравнение реакции, доказывающей его принадлежность к определенному классу. *Указание:* считать, что при сгорании азот выделяется в свободном состоянии.

48. Органическое соединение, содержащее 76,60 % углерода, 6,38 % водорода и 17,02 % кислорода, растворимо в водном растворе щелочи и легко реагирует с бромом с выделением бромоводорода. Приведите его структурную формулу и название. Напишите уравнения его химических реакций с указанными реагентами. *Указание:* молярная масса соединения не превышает 150 г/моль.

49. Газ, образующийся при электролизе расплава 69,0 г смеси бромидов натрия и калия, взятых в молярном отношении 1:3, пропускают в раствор ароматического амина $\text{R}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (R – алкил). После промывания раствора водным раствором карбоната натрия получают 28,6 г конечного продукта, что составляет 80 % от теоретического. Определите химический состав амина и назовите его.

50. Для получения анилина использовали 8,94 г смеси нитробензола и бензола с мольным отношением компонентов 3,00 : 1,00. После проведения реакции в полученную реакционную смесь пропускают хлороводород и получают 2,59 г осадка. Рассчитайте состав смеси после проведения реакции (моль) и выход целевого продукта (%).

51. Для определения содержания салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ (2-гидроксibenзойной) в фармацевтическом препарате таблетку массой 200 мг растворяют в воде и действуют избытком иода в щелочной среде, при этом из двух молекул кислоты образуется одна молекула соединения состава $(\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{O})_2$, которое выделяется в виде осадка массой 424 мг. Рассчитайте процентное содержание салициловой кислоты в препарате. Сколько граммов

этого препарата потребуется для приготовления 200 мл «салицилового спирта» – 5 %-го раствора салициловой кислоты в этаноле (плотность раствора 0,85 г/мл)?

52. При получении спирта из патоки с содержанием глюкозы 60 % выход целевого продукта составляет 80 % от теоретического. Какой объем при давлении 1 атм и температуре 47 °С занимает газ, выделяющийся в процессе спиртового брожения 100 кг патоки? Какое количество картофеля (кг) с содержанием крахмала 20 % требуется для получения такого же количества спирта, если выход глюкозы при гидролизе крахмала составляет 75 % (выход спирта тот же)?

53. Содержание витамина С (*L*-аскорбиновая кислота) определяют следующим методом: в щелочном растворе гексацианоферрата(III) калия молекула аскорбиновой кислоты $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ отщепляет два протона и отдает два электрона, восстанавливая анионы до гексацианоферратов(II). При добавлении к этому подкисленному раствору избытка хлорида железа(III) образуется осадок гексацианоферрата(II) железа(III). При анализе таблетки препарата массой 0,2500 г масса этого осадка составляет 0,5734 г.

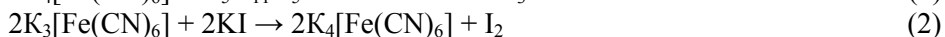
а) Напишите уравнения химических реакций в описанной методике.

б) Установите суточную дозировку (число таблеток) препарата для больного, если врач рекомендует ему принимать в сутки не менее 1,0 г витамина С.

54. Определите простейшую формулу углевода, в котором содержание кислорода составляет 49,4 мас. %.

55. В 2012 г. исполнится 210 лет со дня рождения русского ученого Германа Ивановича Гесса. С помощью открытого им закона попытайтесь определить теплоту образования глюкозы. Для этого вам предоставлен прибор для измерения теплового эффекта химических реакций (калориметр), а также глюкоза, углерод (графит), водород и кислород для проведения необходимых химических реакций. Приведите все уравнения реакций и схему расчета.

56. В норме концентрация глюкозы в крови человека составляет 5–7 ммоль/л. При анализе пробы крови объемом 0,100 мл (после отделения белков) добавляют избыток гексацианоферрата(III) калия, который в присутствии карбоната калия взаимодействует с глюкозой (1). К раствору прибавляют избыток иодида калия, взаимодействующий с непрореагировавшим гексацианоферратом(III) калия (2). Образовавшийся иод вступает в реакцию с тиосульфатом натрия (3):



а) Грозит ли донору диабет, если при анализе добавлено 2,00 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а на конечную реакцию израсходовано 1,28 мл раствора $Na_2S_2O_3$ той же концентрации?

б) К каким типам относятся приведенные реакции? К какому классу соединений относится глюкоза? Какие свойства она проявляет в описанной методике? *Указание:* задача решается просто, если вы правильно учтете стехиометрию всех реакций.

57. В 450 г 20 %-го раствора глюкозы под действием ферментов процесс брожения протекает количественно и одновременно по двум параллельным направлениям – спиртовому и маслянокислому. Образующиеся газообразные продукты пропускают через раствор щёлочи (взят в избытке), после чего объём газа при н. у. составляет 17,92 л. Смесь получившихся при брожении жидких продуктов отделяют от воды и нагревают в присутствии серной кислоты в результате чего получают с выходом 50 % от теоретического летучий продукт. Определите его химический состав и массу. *Указание:* бутановая кислота имеет тривиальное название «масляная».

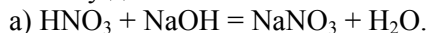
58. Вам приходилось зимой согреться стаканом горячего сладкого чая? Попробуйте сделать приближенный расчет для количественной оценки этого явления. Предположим, что процесс окисления сахарозы протекает очень быстро, а вся выделяющаяся при этом теплота расходуется на нагревание тела. Теплоты образования сахарозы, воды и углекислого газа составляют 2128, 286 и 394 кДж/моль соответственно, а теплоемкость тела можно принять равной теплоемкости воды (4,2 Дж/г·К). Применяя известные Вам законы химии и физики, рассчитайте: а) сколько теплоты выделяется при окислении 10 г сахарозы (2 ложки сахара)? б) сколько теплоты выделится за счет охлаждения горячего (86 °С) чая (200 г) до 36 °С? в) на сколько градусов повысится температура вашего тела (задайте его массу) за счет суммарно выделившейся теплоты?

59. Вы любите квас? Его состав и вкус, вне зависимости от исходных продуктов и способов приготовления, в основном определяются содержанием спирта, углекислого газа и молочной кислоты – продуктов ферментативного брожения глюкозы. Попробуйте оценить значение pH «окрошечного» кваса, если на 3,0 кг будущего кваса добавлена всего одна столовая ложка глюкозы (18 г), одна часть которой подвергается спиртовому брожению, а другая часть – молочнокислому. В полученном квасе содержится 0,26 мас. % спирта, а степень диссоциации молочной (2-гидроксипропановой) кислоты равна 10 %. *Указание:* CO_2 на кислотность не влияет.

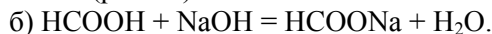
60. При полном гидролизе 18,9 г линейного трипептида образовалась только одна аминокислота массой 22,5 г. Рассчитайте массу циклического трипептида, которую можно получить из этого количества аминокислоты, считая выход продукта равным теоретическому. Назовите эту аминокислоту.

Ответы и решения

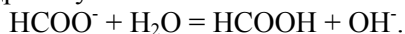
1. Количество каждой из кислот равно $0,010 \times 0,010 = 10^{-4}$ моль и равно количеству добавленного сильного основания ($0,001 \times 0,1 = 10^{-4}$ моль).



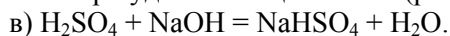
Поскольку нитрат-ион – остаток сильной кислоты, раствор будет нейтральным ($\text{pH} = 7$).



Муравьиная кислота – кислота средней силы и формиат-ион подвержен гидролизу:

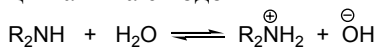


Раствор будет слабощелочным ($\text{pH} > 7$).



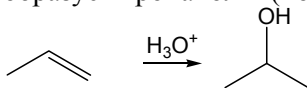
Так как серная кислота – двухосновная сильная кислота, в результате реакции образуется кислая соль. Раствор имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

2. Значению $\text{pH} = 12$ соответствует $\text{pOH} = 14 - 12 = 2$. Из уравнения реакции амина с водой



следует, что $[\text{R}_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поэтому исходная концентрация амина (с учетом 5 %-й концентрации протонированной формы) составляет $20 \times 1,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а в 200 мл раствора содержится $0,200 \times 2,0 \cdot 10^{-1} = 0,040$ моль амина. Следовательно, молярная масса амина составляет $M(\text{R}_2\text{NH}) = M(\text{R}_1) + M(\text{R}_2) + 15 = 1,8/0,040 = 45$ г/моль. Таким образом, $M(\text{R}_1) + M(\text{R}_2) = 30$ и $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$. Состав амина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (диметиламин).

3. C_nH_{2n} – общая формула алкенов. Один моль алкена содержит $7,23 \cdot 10^{24} / 2 = 3,62 \cdot 10^{24}$ атомов водорода, а одна молекула алкена – $3,62 \cdot 10^{24} / 6,02 \cdot 10^{23} = 6$ атомов водорода. Следовательно, алкен имеет брутто-формулу C_3H_6 (пропилен), который при взаимодействии с водой в присутствии минеральной кислоты образует пропанол-2 (по правилу Марковникова).

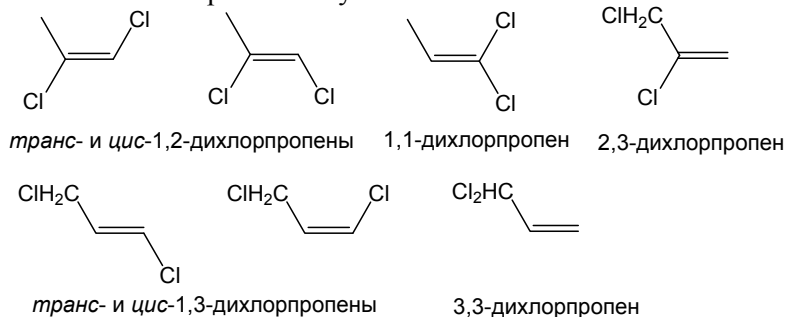


Из 126 г пропилена по этой реакции образуется с учетом 90 %-го выхода $[(126 \times 60) / 42] \times 0,9 = 162$ г пропанола-2.

4. В 1 моль алкена содержится $7,23 \cdot 10^{23} / 0,20 = 36,2 \cdot 10^{23}$ атомов водорода, а в одной молекуле алкена содержится $36,2 \cdot 10^{23} / 6,02 \cdot 10^{23} = 6$ атомов водорода. Из общей формулы для алкенов C_nH_{2n} получаем, что $2n = 6$, а $n = 3$, значит, алкену соответствует брутто-формула C_3H_6 (пропен), который реагирует с хлористым водородом с образованием 2-хлорпропана.

5. В молекуле дихлоралкена содержится $7,22 \cdot 10^{24} / (3 \times 6,02 \cdot 10^{23}) = 4$ атома водорода.

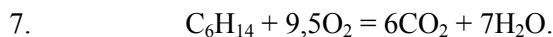
Из общей формулы для дихлоралкенов $C_nH_{2n-2}Cl_2$ находим, что в молекуле имеется $(2n - 2 = 4, n = 3)$ 3 атома углерода. Составу дихлоралкена $C_3H_4Cl_2$ отвечает семь изомерных соединений, из которых две пары являются *цис*-, *транс*-изомерами. Изомерия остальных соединений обусловлена различным положением атомов хлора в молекуле:



6. $M(C_3H_4) = 40$ г/моль. Масса порции пропина составляет:

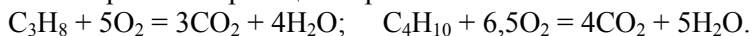
$$(40 \times 6,02 \cdot 10^{21}) / (6,02 \cdot 10^{23} \times 3) = 0,13 \text{ г.}$$

$$\text{Масса молекулы равна } 40 / 6,02 \cdot 10^{23} = 6,6 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$



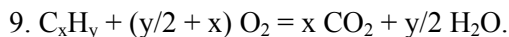
Масса гексана составляет $10 \cdot 10^3 \times 0,66 = 6\,600$ г. Для его сгорания требуется $(6600 / 86) \times 9,5 \times 22,4 = 16\,300$ л кислорода (н. у.), а в пересчете на воздух $(16\,300 \times 100 / 20) = 81\,700$ л.

8. Уравнения реакций горения:

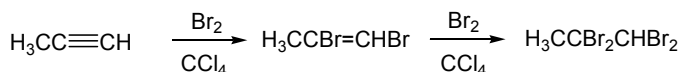


Для газов объем прямо пропорционален количеству молей. Для сгорания 1 объема смеси пропана и бутана (мольное отношение 3 / 7) требуется:

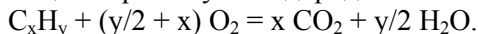
$$(3 \times 5 + 7 \times 6,5) / (3 + 7) = 6,05 \text{ объемов кислорода или } 6,05 / 0,2 = 30,3 \text{ объемов воздуха.}$$



Плотность газов прямо пропорциональна их молярной массе, поэтому средняя молярная масса газовой смеси (M_{cp}), состоящей из оксида углерода (IV) и воды равна $M_{cp} = 16,8 \times 2 = \alpha \times M(CO_2) + (1 - \alpha) \times M(H_2O) = 44\alpha + 18 - 18\alpha$, где α – мольная доля. Находим, что $\alpha = 0,6$, соответственно $1 - \alpha = 0,4$, и получаем простейший состав углеводорода C_3H_4 . Этим углеводородом может быть метилацетилен, а также аллен и циклопропен. Качественной реакцией на кратную связь является обесцвечивание раствора брома в четыреххлористом углероде:

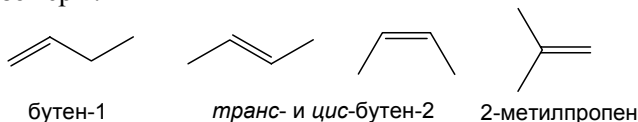


10. Уравнение реакции горения углеводорода



Запишем выражения для массы продуктов: $0,1 \times x \times 44 + 0,1 \times y/2 \times 18 = 24,8$ г, с учетом средней молярной массы $0,1(x + y/2) \times 31 = 24,8$ г. Из этих уравнений находим $x = 4$, $y = 8$. Соединение C_4H_8 . Это могут быть либо циклические алканы, либо алкены. Только алкены могут иметь π -связь.

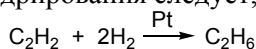
Возможные изомеры:



11. Реакция горения: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Исходные вещества вступают в реакцию в отношении 1 : 5, таким образом, кислород находится в избытке, а пропан расходуется полностью. Так как температура и объем не изменились, количество вещества в молях прямо пропорционально парциальному давлению. При температуре больше 100°C вода находится в газообразном состоянии. После реакции в «бомбе» давления веществ: $\text{O}_2 - 0,3$ атм, $\text{CO}_2 - 0,3$ атм, $\text{H}_2\text{O} - 0,4$ атм. Общее давление составляет 1,0 атм, а состав газа: $\text{O}_2 - 30$ мол. %, $\text{CO}_2 - 30$ мол. %, $\text{H}_2\text{O} - 40$ мол. %. С учетом молярных масс рассчитываем состав газа: $\text{O}_2 - 32$ мас. %, $\text{CO}_2 - 44$ мас. %, $\text{H}_2\text{O} - 24$ мас. %.

12. $M < 32$ г/моль. Это непредельный углеводород с числом углеродных атомов 2 (этилен или ацетилен). По соотношению объемов углеводорода и водорода (1 : 2) в реакции гидрирования следует, что это ацетилен:



13. В молекуле бутена-1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) содержится восемь атомов водорода. Отсюда ν (бутена-1) = $2,41 \cdot 10^{26} / (6,02 \cdot 10^{23} \times 8) = 5,0$ моль, а занимаемый при н. у. объем $V = 5,0 \times 22,4 = 112,0$ л. При повышении температуры до 50°C и уменьшении давления до 0,50 атм объем бутена-1 увеличится в $T \times p_0 / (T_0 \times p) = 2,37$ раза и составит $112 \times 2,37 = 265$ л.

14. Средняя молярная масса синтез-газа равна $29 \times 0,293 = 8,5$ г/моль. Рассчитаем его состав, обозначив за x мольную долю водорода в смеси:

$$8,5 = 2 \times (x) + 28 \times (1-x) \Rightarrow x = 0,75.$$

Реакция получения синтез-газа: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$.

Реакция получения метанола: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.

Поскольку начальное количество реагентов равно

$$\nu_{\text{CO}} = (20 / 22,4) \times 0,25 = 0,223 \text{ моль},$$

$\nu_{\text{H}_2} = (20 / 22,4) \times 0,75 = 0,669$ моль,
то выход метанола составит $0,223 \times 0,9 = 0,20$ моль.

Взаимодействие с натрием: $\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{ONa} + 0,5\text{H}_2$. $\nu_{\text{Na}} = 0,920 / 23 = 0,04$ моль. Значит, конечный раствор будет содержать 0,04 моль метилата натрия и 0,16 моль метанола. Их соотношение равно 1 : 4.



Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом теплот образования реагентов. Учитывая, что теплота образования простых веществ при стандартных условиях равна нулю, получаем:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4);$$

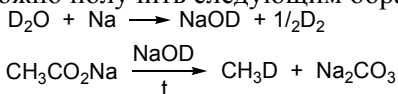
$$\Delta H_2^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4);$$

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -36 + 242 = 206 \text{ кДж}.$$

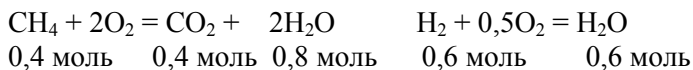
Так как энтальпия реакции численно равна ее тепловому эффекту с обратным знаком, реакция (1) является эндотермической.

16. Молярная масса углеводорода $4,25 \times 4 = 17$ г/моль, следовательно, он может содержать только один атом углерода; это либо $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, либо $^{13}\text{CH}_4$, но так как в условии указана тяжелая вода D_2O , то это $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

Этот углеводород можно получить следующим образом:



17. С бромной водой реагируют пропен и бутен с образованием жидких дибромпроизводных. Поэтому в реакции горения участвуют только метан и водород.

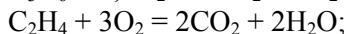
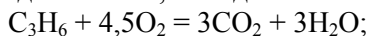


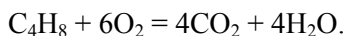
При сжигании метана и водорода образовалось 0,4 моль CO_2 и 1,4 моль воды. Следовательно, их мольное соотношение составляет 0,4 : 1,4, или 2 : 7.

18. Масса 168 г пропилена (пропена) составляет 4 моль.



Зная степень превращения, найдем состав смеси: $\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = 2$ моль; $\nu(\text{C}_2\text{H}_4) = 1$ моль; $\nu(\text{C}_4\text{H}_8) = 1$ моль. Тепловой эффект от сгорания реакционной смеси $Q_1 = 2 \times 1\,700 + 1 \times 1\,400 + 1 \times 2\,700 = 7\,500$ кДж/моль. Тепловой эффект от сгорания пропилена составляет $Q_2 = 4 \times 1\,700 = 6\,800$ кДж/моль. Следовательно, выгоднее сжигать полученную смесь углеводородов.





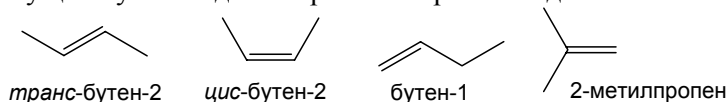
Согласно уравнениям реакций, для сгорания 2 моль пропилена необходимо 9 моль кислорода, для сгорания 1 моль этилена необходимо 3 моль кислорода, для сгорания 1 моль бутена необходимо 6 моль кислорода. Следовательно, для сгорания смеси необходимо 18 моль кислорода, что составляет $V = \nu RT/P = (18 \times 0,082 \times 273)/1 = 403$ л. Содержание кислорода в воздухе составляет примерно 20 %, поэтому воздуха потребуется $403/0,2 = 2\,015$ л.

19. В исходной смеси содержится $5,6 / 56 = 0,10$ моль *цис*-бутена. При превращении образуется $25 / 810 = 0,031$ моль *транс*-бутена, т. е. равновесный состав: 0,069 моль *цис*- и 0,031 моль *транс*-изомера, или соответственно 69 мол. % и 31 мол. %. Процесс изомеризации экзотермический, поэтому увеличение температуры приведет по принципу Ле Шателье к смещению равновесия в сторону исходного *цис*-изомера и глубина протекания процесса уменьшится.

20. Молярная масса бутена C_4H_8 составляет $48 + 8 = 56$ г/моль, а масса одной молекулы равна $56/6,02 \cdot 10^{23} = 9,3 \cdot 10^{-23}$ г. Приняв число моль бутена $\nu = 1$, из уравнения Менделеева–Клапейрона $PV = \nu RT$ получаем $V = RT/P$. Плотность $\rho = M/V = MP/RT$.

Отсюда $\rho = 56 \times 0,50/0,082 \times 373 = 0,92$ г/л, или $9,2 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

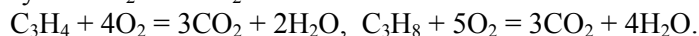
Бутен существует в виде четырех изомерных соединений:



21. Пропан C_3H_8 – предельный углеводород, гидрируется только пропином: $\text{C}_3\text{H}_4 + 2\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8$. Определим количество молей пропина ν_1 :

$$16,8 / 22,4 = 0,75 \text{ моль } \text{H}_2, \nu_1 = 0,75 / 2 = 0,375 \text{ моль}.$$

При сгорании как ν моль пропина, так и ν моль пропана образуются 3ν моль CO_2 , но из ν_1 C_3H_4 образуется $2\nu_1$ моль H_2O , а из ν_2 моль C_3H_8 образуется $4\nu_2$ моль H_2O :

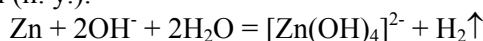


Тогда $(2\nu_1 + 4\nu_2) \times 18 = 27,9$ г; $(2 \times 0,375 + 4\nu_2) \times 18 = 27,9$;

$$13,5 + 72\nu_2 = 27,9; \quad 72\nu_2 = 14,4, \nu_2 = 0,2 \text{ моль}.$$

Молярная доля пропина составляет $0,375 / (0,20 + 0,375) = 0,65$, а массовая доля $\frac{40 \times 0,375}{40 \times 0,375 + 44 \times 0,20} = 0,63$.

22. В ходе реакции $65 / 65 = 1$ моль цинка со щелочью образуется 1 моль водорода или 22,4 л (н. у.).



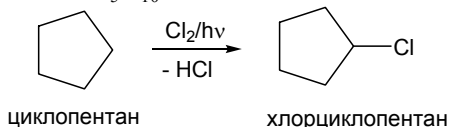
В смеси идут реакции: $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ и $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$, в ходе которых расходуется $3,0 + 2 \times 6,4 = 15,8$ л водорода, а $22,4 - 15,8 = 6,6$ л остается. Среднюю молярную массу газовой смеси можно рассчитать как отношение суммы произведений объемов газов на их молярные массы к суммарному объему смеси.

До реакции: $(22,4 \times 2 + 3,0 \times 42 + 6,4 \times 26) / (22,4 + 3,0 + 6,4) = 10,6$ г/моль.
После реакции: $(6,6 \times 2 + 3,0 \times 44 + 6,4 \times 30) / (6,6 + 3,0 + 6,4) = 21,1$ г/моль.

23. Реакция хлорирования углеводорода в общем виде:

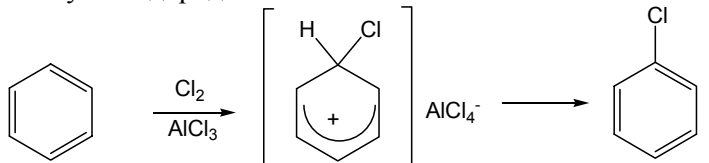


Выделившийся хлороводород хорошо растворим в воде, и его раствор является сильной кислотой, поэтому концентрация $[H^+] = 10^{-1}$ моль/л. Значит, в 2,0 л воды содержится 0,20 моль хлороводорода, а с учетом 80 %-го выхода в реакцию хлорирования вступило $0,20/0,80 = 0,25$ моль углеводорода. Его молярная масса составляет $17,5/0,25 = 70$ г/моль. Из этого значения следует, что в составе углеводорода может быть не более пяти атомов углерода и соответственно десять атомов водорода. Поскольку при хлорировании углеводорода образуется только одно монохлорпроизводное, следовательно, он содержит атомы водорода только одного «сорта», т. е. атомы водорода только у третичных, у вторичных или первичных атомов углерода, при этом все атомы водорода должны быть эквивалентны. Этим условиям отвечает циклический углеводород – циклопентан C_5H_{10} .



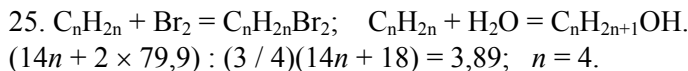
24. Общая формула углеводорода – C_xH_y , его молярная масса составляет $M_1 = 12x + y$, а содержание углерода равно $C_1 = 12x/(12x + y)$. В случае дейтерированного производного C_xD_y , $M_2 = 12x + 2y$, а процентное содержание углерода равно $C_2 = 12x/(12x + 2y)$. При хлорировании образуется соединение состава $C_xH_{y-1}Cl$, имеющее молярную массу $M_3 = 12x + y - 1 + 35,5$ и процентное содержание углерода $C_3 = 12x/(12x + y - 1 + 35,5)$.

Из условия, что $C_1 = 1,077 C_2$ следует: $x = y$, а из соотношения $C_1 = 1,44 C_3$ получаем, что $x = y = 6$. Такой брутто-формуле соответствует простейший ароматический углеводород – бензол.

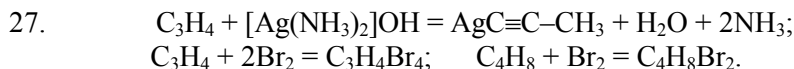
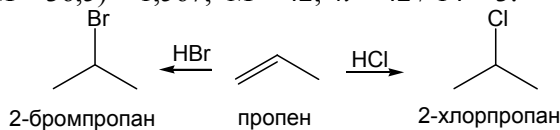
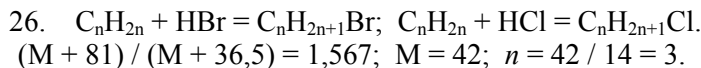
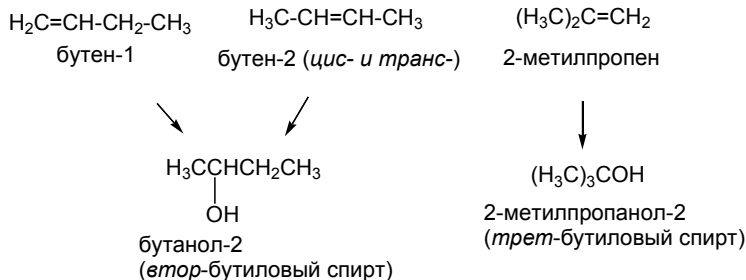


Замещение одного из атомов водорода в бензольном кольце на хлор происходит при реакции с хлором в присутствии катализатора (кислоты Льюиса, например $AlCl_3$, $FeCl_3$). Механизм реакции – электрофильное замещение, которое

протекает через промежуточное образование σ -комплекса (карбокатиона), отщепление от которого протона приводит к образованию хлорбензола.



Изомеры алкена C_4H_8 (всего 4 с учетом *цис-транс*-изомеров):



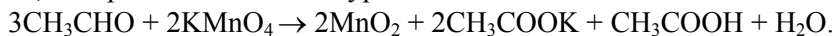
Всего смеси $0,896 / 22,4 = 0,040$ моль; осадка - $0,588 / 147 = 0,0040$ моль AgC_3H_3 и столько же C_3H_4 ; молярная доля пропина в пробе $x(\text{C}_4\text{H}_6) = 0,10$. После пропускания через избыток Br_2 в CCl_4 в смеси остается только бутан, который с бромом в указанных условиях не реагирует. Из уменьшения объема после реакции с Br_2 $1 / x(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 100 / 60$. Отсюда $x(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,60$; $x(\text{C}_4\text{H}_8) = 0,90 - 0,60 = 0,30$.

28. Уравнения реакций:



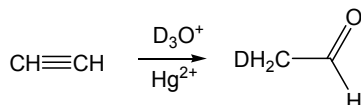
На гидрирование израсходовано $17,9 / 22,4 = 0,800$ моль водорода, следовательно, исходное количество алкина - $0,800$ моль, а его молярная масса - $43,2 / 0,8 = 54$ г/моль. При общей формуле алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ это соответствует бутину ($12n + 2n - 2 = 54$). Поскольку он не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, его единственно возможное строение $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (бутин-2). При его гидратации получается метилэтилкетон или бутанон-2, а при гидрировании последнего - бутанол-2.

29. Количество ацетилена составляет $31,2 / 26 = 1,2$ моль. В реакции Кучерова $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$ получается $1,2 \times 0,8 = 0,96$ моль ацетальдегида, который окисляется по уравнению:



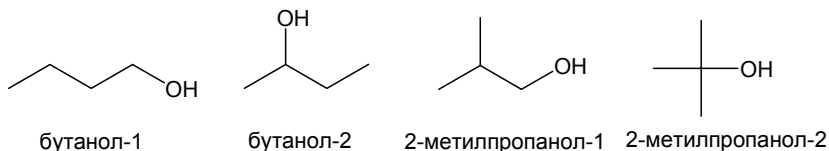
Масса полученного оксида марганца $86,9 \times 0,96 \times 2 / 3 = 55,6$ г.

30.

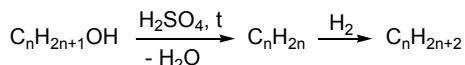


Средняя масса молекулы $26 + 19 = 45$ г/моль. В 18 г содержится $18/45 = 0,4$ моля молекул CH_2DCHO , в каждой из которых по $6 \times 2 + 1 \times 4 + 8 \times 1 = 24$ протона и электрона и по $6 \times 2 + 1 \times 1 + 8 \times 1 = 21$ нейтрону. Итого $24 \times 0,4 = 9,6$ моля протонов и электронов и $21 \times 0,4 = 8,4$ моля нейтронов.

31. Из плотности предельного одноатомного спирта по водороду находим, что молярная масса спирта $M = 37 \times 2 = 74$ г/моль. Из общей формулы спирта $C_nH_{2n+2}O$ и уравнения для молярной массы $74 = 12n + 2n + 2 + 16$ получаем, что $14n = 56$, а $n = 4$. Таким образом, состав предельного одноатомного спирта $C_4H_{10}OH$, которому соответствуют следующие изомерные спирты:



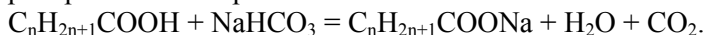
32.



Количество водорода составляет $8,96 / 22,4 = 0,40$ моль. С учетом 80 %-го выхода теоретическое количество водорода и спирта равно 0,50 моль. $M(C_nH_{2n+1}OH) = 23,0 / 0,5 = 46$ г/моль, $n = 2$. Это этиловый спирт.

33. Для спирта $C_nH_{2n+1}CH_2OH$ молярная масса равна $(14n + 1) + 31$. Окисление спирта приводит к образованию альдегида $C_nH_{2n+1}CHO$ с молярной массой, равной $(14n + 1) + 29$, и кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ с молярной массой, равной $(14n + 1) + 45$.

Из этих соединений только карбоновая кислота может реагировать с гидрокарбонатом натрия:



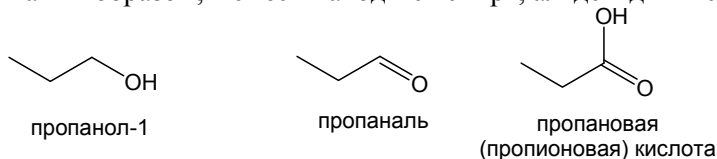
Так как при этом выделилось $5,6 / 22,4 = 0,25$ моль CO_2 , то в смеси содержится 0,25 моль кислоты, 0,25 моль исходного спирта и 0,75 моль альдегида.

Используя эти значения при расчете массы смеси

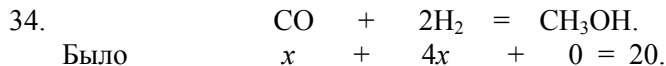
$$77 = [(14n + 1) + 31] \times 0,25 + [(14n + 1) + 29] \times 0,75 + [(14n + 1) + 45] \times 0,25,$$

получим, что $n = 2$.

Таким образом, в смеси находятся спирт, альдегид и кислота:



Количественный состав смеси: C_3H_7OH – 19,5 мас. %, C_2H_5CHO – 56,5 мас. %, C_2H_5COOH – 24,0 мас. %.



После реакции $(x - y) + (x - 2y) + y = 18$,
где x – исходное давление CO в атм, y – конечное давление метанола.
 $x = 4$ МПа; $y = 1$ МПа. Выход $1/4 = 0,25$ или 25 %, содержание $1/18 = 5,6$ мол. % = 5,6 об. %.

35. Из соотношения 1 : 50 000 000 получаем, что один моль воздуха содержит $2 \cdot 10^{-8}$ моль этилмеркаптана, следовательно, минимальная концентрация его в 1 м^3 составляет:

$$[C_2H_5SH] = (2 \cdot 10^{-8} \times 1000 \times 62) / 22,4 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г или } 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3.$$



$$V(SO_2) = (0,04 \times 0,5 \times 22,4) / 62 = 0,0072 \text{ л или } 7,2 \text{ мл.}$$

Этилмеркаптан является более сильной кислотой, чем этанол, так как связь S-H менее прочная вследствие более низкой электроотрицательности атома S.



Если принять мольную долю в исходной смеси формальдегида за x , то мольная доля водорода равна $1 - x$. Тогда $[30x + 2(1 - x)] / 2 = 4,5$. $x = 0,25$. Следовательно, в исходной смеси соотношение формальдегида и водорода было $0,25 / 0,75 = 1/3$.

Обозначим мольную долю формальдегида в смеси после реакции за y и запишем уравнение для средней молярной массы смеси после реакции:

$$[30y + 2(1 - y)] / 2 = 3,0. \quad y = 0,14.$$

Тогда соотношение формальдегида и водорода в смеси после реакции стало $0,14 / 0,84 = 1 : 6$.

По уравнению реакции на образование z моль метанола расходуется z моль формальдегида и z моль водорода. Приняв, что водорода после реакции в 6 раз больше, чем формальдегида, имеем

$$(0,75 - z) / (0,25 - z) = 6. \quad z = 0,15,$$

т. е. образовалось 0,15 моль метанола. При 100 %-м превращении формальдегида получилось бы 0,25 моль метанола (водород в избытке). Отсюда выход метанола составил $(0,15 / 0,25) \times 100 = 60 \%$.

37. Смесь формальдегида с водородом имеет среднюю молярную массу $2 \times 4,5 = 9$ г/моль. Значит, состав смеси можно рассчитать по следующему уравнению: $(x) \times 2(\text{H}_2) + (1-x) \times 30 = 9 \Rightarrow x = 0,75$, где x – мольная доля водорода.

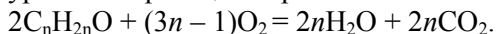
В реакторе происходит синтез метанола: $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.

Поскольку начальное количество реагентов в смеси составляет $\nu\text{CH}_2\text{O} = (20 / 22,4) \times 0,25 = 0,223$ моль, $\nu\text{H}_2 = (20 / 22,4) \times 0,75 = 0,669$ моль, то выход метанола будет $0,223 \times 0,8 = 0,18$ моль (рассчитываем по содержанию формальдегида, находящегося в недостатке).

Взаимодействие с натрием: $\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{ONa} + 0,5\text{H}_2$.

Так как $\nu\text{Na} = 0,690 / 23 = 0,03$ моль. Значит, конечный раствор будет содержать 0,03 моль метилата натрия и 0,15 моль метанола. Их соотношение равно 1 : 5.

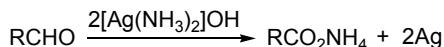
38. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ – общая формула альдегидов, при горении альдегида число образующихся молей воды равно числу углеродных атомов, что следует и из уравнения реакции горения:



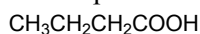
Образующиеся 54 г воды составляют 3 моля, значит $n = 3$. Молярная масса пропаналя равна 58 г/моль, а 29 г составляют 0,5 моль. Для каталитического гидрирования пропаналя до спирта по реакции: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ требуется 0,5 моль водорода, который при н. у. занимает 11,2 л. При пересчете на условия эксперимента из соотношения $p_1 V_1 / T = p_2 V_2 / T$ получаем:

$$11,2 \times 1 \times 373 / (3 \times 273) = 5,1 \text{ л.}$$

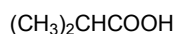
39. С аммиачным раствором Ag_2O реагируют альдегиды. В результате реакции получается $32,4 / 108 = 0,300$ моль Ag , значит, прореагировало 0,150 моль альдегида.



Следовательно, $10,8 = 0,150 \times (M_R + 12 + 16 + 1)$, откуда $M_R = 43$ г/моль. Если принять, что R состоит только из углерода и водорода, то R – это C_3H_7 , а полученное соединение – аммонийная соль бутановой (масляной) кислоты, которая имеет два изомера:



бутановая
(масляная) кислота



2-метилпропановая
(изомасляная) кислота

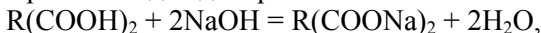


По этому уравнению количество моль монокарбоновой кислоты равно количеству моль щелочи и составляет $0,020 \times 0,200 = 0,004$ моль. Рассчитаем молярную массу кислоты $M = 0,232 / 0,004 = 58$ г/моль.

Из общей формулы карбоновой кислоты RCOOH следует, что ее молярная масса $M = M(R) + 12 + 2 \times 16 + 1 = M(R) + 45$, отсюда $M(R) = 58 - 45 = 13$ г/моль, однако алкильного радикала с такой молярной массой не существует. Таким образом, кислота является не монокарбоновой, а дикарбоновой,

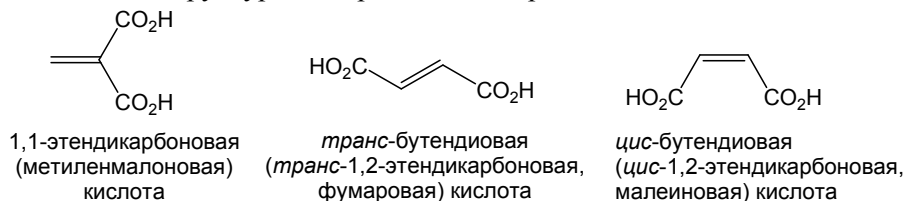
поскольку трикарбоновой эта кислота не может быть из-за ограничения по молярной массе.

Уравнение для дикарбоновой кислоты:

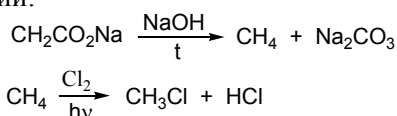


$M = 0,232 / (0,004 / 2) = 116$ г/моль; $M(R) = 116 - 45 \times 2 = 26$ г/моль, что соответствует составу $R \equiv C_2H_2$.

Возможные структуры дикарбоновой непредельной кислоты:



41. Уравнения реакций:

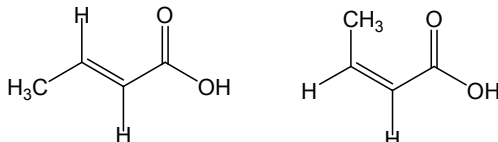


При количественном протекании реакции хлорирования метана должно получиться $8,08 / 0,8 = 10,1$ г хлорметана (метилхлорида), что составляет $10,1 / 50,5 = 0,2$ моль. Следовательно, в ходе первой реакции образовалось 0,2 моль метана и израсходовано 0,2 моль или $0,2 \times 82 = 16,4$ г ацетата натрия.

42. Выделение газа при добавлении к раствору гидрокарбоната натрия указывает на наличие в молекуле карбоксильной группы (CO_2H), и этим газом может быть только CO_2 . Существование соединения в виде геометрических изомеров, а также обесцвечивание раствора брома в четыреххлористом углероде предполагает наличие двойной(ых) углерод-углеродной связи(ей) в молекуле.

Если карбоновая кислота одноосновная, то число моль CO_2 равно числу моль исходного соединения. Тогда $\nu(CO_2) = \nu(\text{к-ты}) = 3,36 / 22,4 = 0,15$ моль, а из массы взятого соединения $M(\text{к-ты}) = 12,90 / 0,15 = 86$ г/моль. $M(\text{к-ты}) = M(COOH) + M(C=C)_n + M(R)$. $86 = 45 + 24n + M(R)$. $41 = 24n + M(R)$. Видно, что решение имеется только для $n = 1$. Тогда $M(R) = 17$.

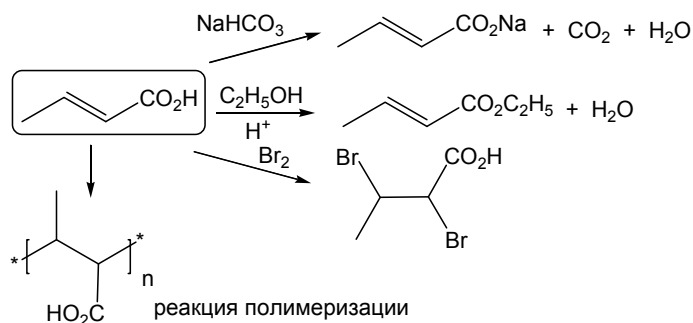
Данное значение соответствует метильной группе и двум атомам водорода в качестве заместителей у двойной углерод-углеродной связи в молекуле и строению 2-бутеновых кислот.



транс- и *цис*-2-бутеновые кислоты

Двухосновная кислота не удовлетворяет условию задачи, поскольку ее молярная масса составит 172 г/моль, что больше 100 г/моль.

Уравнения реакций, характеризующие свойства бутеновой кислоты:

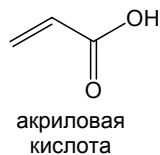


43. Карбоновая кислота реагирует с водным раствором гидрокарбоната натрия с выделением CO_2 (диоксид углерода). Обесцвечивание раствора брома в четыреххлористом углероде предполагает наличие двойной(ых) или тройной(ых) углерод-углеродной связи(ей) в молекуле.

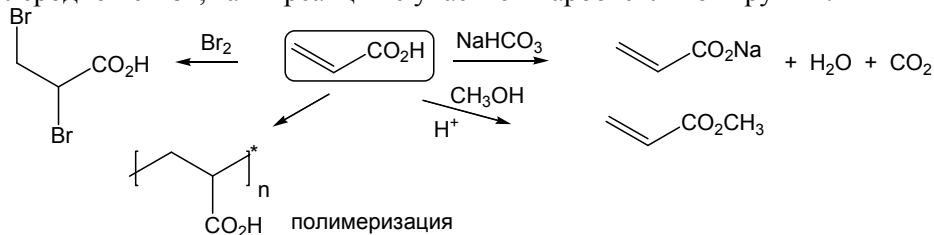
Из значения молярной массы следует, что соединение является одноосновной карбоновой кислотой, тогда количество моль CO_2 соответствует количеству моль исходного соединения.

$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{к-ты}) = 1,23 / 22,4 = 0,0549$ моль, а из массы взятого соединения $M(\text{к-ты}) = 3,96 / 0,0549 = 72$ г/моль. Так как молярная масса соединения не превышает 100 г/моль, то в молекуле может быть не более одной двойной или одной тройной связи. $M(\text{к-ты}) = M(\text{COOH}) + M(\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}\equiv\text{C}) + M(\text{R})$. $72 = 45 + 24 + M(\text{R})$. Отсюда $M(\text{R}) = 3$.

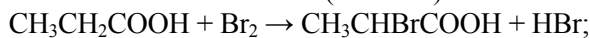
Таким образом, в качестве заместителей в молекуле могут быть только атомы водорода, а значение $M(\text{R}) = 3$ отвечает двойной углерод-углеродной связи в молекуле, так как для тройной углерод-углеродной связи значение $M(\text{R}) = 1$. Следовательно, соединение имеет строение пропеновой (акриловой) кислоты.



Для акриловой кислоты характерны как реакции по двойной углерод-углеродной связи, так и реакции с участием карбоксильной группы:

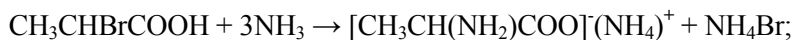


44. Синтез аминокислоты (аланина):

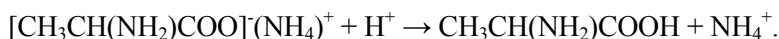


74 г/моль

α -бромпропановая кислота



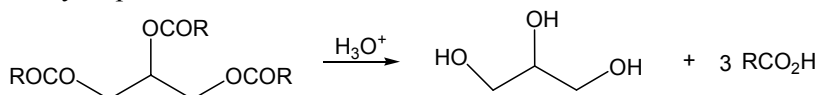
α -аминопропаноат аммония



α -аминопропановая кислота

При выходе 80 % по первой реакции получается $0,8 \times 93/74 = 1,0$ моль α -бромпропановой кислоты. Стехиометрия аммиака по второй реакции 3 : 1, это значит, что для проведения реакции (с учетом пятикратного избытка) необходимо 15 моль аммиака. Для получения такого количества аммиака требуется 7,5 моль чистого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (молярная масса = 132 г/моль). В техническом сульфате аммония содержится 90 % основного вещества, значит для проведения синтеза необходимо взять $7,5 \times 132 / 0,9 = 1\,100$ г технического продукта.

45. Продуктами гидролиза такого триглицерида является глицерин и карбоновая кислота в мольном соотношении 3:1. Карбоновая кислота не содержит кратных связей, поскольку не обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде.

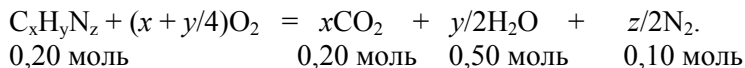


Взаимодействие гидрокарбоната натрия с полученной кислотой приводит к выделению $0,672/22,4 = 0,0300$ моль CO_2 .

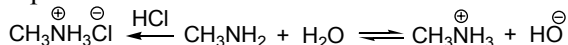
$M(\text{к-ты}) = 6,00/0,0300 = 200$ г/моль = $M(\text{COOH}) + M(\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1})$.

Тогда $200 = 45 + 12n + 2n + 1$, а $n = 11$. Таким образом, брутто-формула соединения – $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2$. Следовательно, этим соединением является додекановая (лауриновая) кислота.

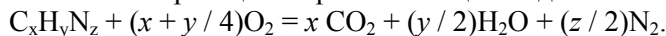
46. При сгорании 0,20 моль органического соединения образуются $v(\text{CO}_2) = 8,8/44 = 0,20$ моль; $v(\text{H}_2\text{O}) = 9,0/18 = 0,50$ моль и $v(\text{N}_2) = 2,8/28 = 0,10$ моль.



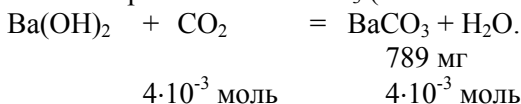
Так как при сгорании 0,20 моль органического соединения образуется 0,20 моль диоксида углерода, то из уравнения следует, что $x = 1$ и состав соединения CH_5N (или CH_3NH_2) – метиламин. Метиламин относится к классу аминов, которые проявляют свойства оснований.



47. Запишем реакцию горения в общем виде:



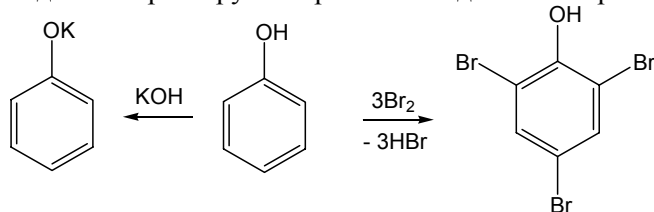
Количество воды составляет $0,180 / 18 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ поглощает углекислый газ с образованием BaCO_3 ($M = 197$ г/моль):



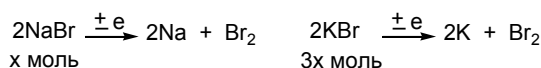
Непоглощенный азот объемом 44,8 мл (н. у.) составляет $2 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, $x : y : z = 4 : 20 : 4 = 1 : 5 : 1$.

Так как из $4 \cdot 10^{-3}$ моль $C_xH_yN_z$ образуется $4 \cdot 10^{-3}$ моль CO_2 , $x = 1$, $y = 5$, $z = 1$. Это CH_3-NH_2 , метиламин.

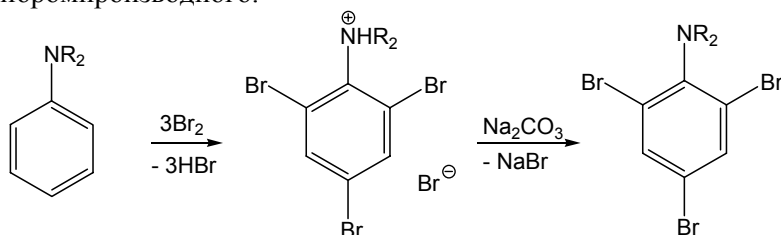
48. Из процентного содержания элементов определяем соотношение атомов: $C = 76,60/12,0 = 6,38$; $H = 6,38/1,0 = 6,38$; $O = 17,02/16,0 = 1,06$; нормируя относительно кислорода, получаем $C : H : O = 6 : 6 : 1$. Таким образом, брутто-формула этого соединения может быть $(C_6H_6O)_n$, где $n = 1, 2, 3$ и т. д. По условию задачи молярная масса соединения не превышает 150 г/моль и, следовательно, состав соединения C_6H_6O , что соответствует $n = 1$. Растворимость в водном растворе щелочи указывает на то, что это соединение является фенолом, а не спиртом или кетоном. Структура фенола подтверждается тем, что это соединение реагирует с бромом с выделением бромоводорода.



49.



С учетом значений $M(NaBr) = 103$ г/моль и $M(KBr) = 119$ г/моль имеем: $69,0 = 103x + 119 \times 3x$, тогда $x = 0,150$ моль, $3x = 0,450$ моль. Из 1 моль бромида получается 0,5 моль брома, следовательно, получено 0,300 моль брома, который вступает в реакцию с ароматическим амином с образованием 0,1 моль трибромпроизводного.



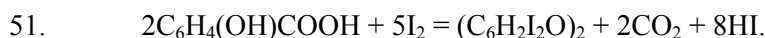
Теоретический выход продукта составляет $28,6 / 0,80 = 35,8$ г. Молярная масса продукта состава $C_6H_2Br_3NR_2$ равна 358 г/моль. $358 = 12 \times 6 + 1 \times 2 + 80 \times 3 + 14 + 2M(R)$. $M(R) = 15$, $R = CH_3$.

Исходный амин – N,N-диметиланилин (диметиламинобензол).

50. Анилин образуется при восстановлении нитробензола. При пропускании в реакционную смесь хлороводорода образуется осадок гидрохлорида анилина (анилиний хлорид):



Примем, что в исходной смеси было x моль бензола и $3x$ моль нитробензола. Тогда $8,94 = (3x) \times 123 + 78x = 447x$. Отсюда $x = 0,02$ моль. Следовательно, в исходной смеси было 0,06 моль нитробензола и 0,02 моль бензола. При пропускании в реакционную смесь хлороводорода образовался осадок 2,59 г (0,02 моль) анилиний хлорида. Значит, восстановилось 0,02 моль нитробензола. Следовательно, в реакционной смеси осталось 0,04 моль нитробензола и 0,02 моль бензола, а выход анилина составил $0,02/0,06 \times 100 = 33 \%$ от теоретического.

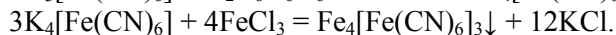
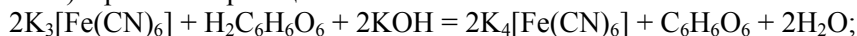


Из 276 г кислоты получается 688 г продукта. Осадок массой 424 мг получится из $424 \times 276/688 = 170$ мг кислоты, что составляет $100 \times 170/200 = 85 \%$ от массы таблетки. Масса раствора, который требуется приготовить, составляет $200 \times 0,85 = 170$ г, масса кислоты в нем $0,05 \times 170 = 8,5$ г, требующаяся масса препарата $8,5/0,85 = 10$ г.

52. Уравнение реакции брожения: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$. В 100 кг патоки содержится 60 кг или $60 \times 10^3/180 = 333,3$ моля глюкозы. При выходе 80 % получится $0,8 \times 2 \times 333,3 = 533,3$ молей углекислого газа. Из уравнения Менделеева–Клапейрона $V = \nu RT/P$ получаем, что объем газа составит $533,3 \times 0,082 \times (273 + 47)/1 = 13994$ л или $533,3 \times 8,31 \times 320/101325 = 14,0 \text{ м}^3$.

Для получения 533,3 молей спирта требуется 333,3 моля глюкозы, которая получится из $333,3/0,75 = 444,4$ молей крахмала. Масса крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ равна $162 \times 444,4 = 71993$ г, т.е. около 72 кг, масса картофеля $72/0,2 = 360$ кг.

53. а) Уравнения реакций:

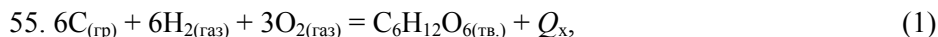


Таким образом, 1,5 моль аскорбиновой кислоты дает 1 моль $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Молярная масса $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 = 176$ г/моль. Молярная масса $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 = 860$ г/моль.

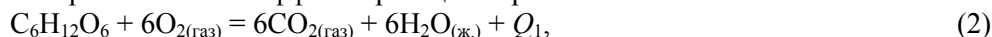
б) При анализе таблетки препарата образуется 0,5734 г $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, следовательно, в одной таблетке содержится $1,5 \times 0,5734 / 860 = 0,001$ моль (0,176 г) аскорбиновой кислоты. При суточной дозировке не менее 1,0 г необходимо принимать $\geq 1/0,176 \geq 6$ таблеток.

54. Из общей формулы углеводов $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ следует, что при содержании кислорода 49,4 % содержание водорода будет $(49,4 \times 2) / 16 = 6,18 \%$, а угле-

рода $(100 - 49,4 - 6,18) = 44,4 \%$. Тогда $\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = (44,4 / 12) / (6,18 / 1) / (49,4 / 16) = 6 : 10 : 5$. Следовательно, простейшая формула углевода $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, которой соответствуют полисахариды (например, крахмал, целлюлоза).



Q_x – искомая теплота образования глюкозы. Для ее определения достаточно измерить тепловые эффекты реакций горения:



Q_1 – тепловой эффект сгорания глюкозы,

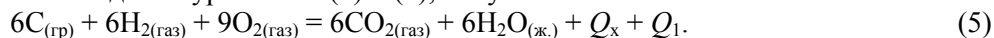


Q_2 – тепловой эффект сгорания графита,

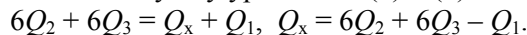


Q_3 – тепловой эффект сгорания водорода.

Складывая уравнения (1) и (2), получим



Умножим сумму уравнений (3) и (4) на 6 и вычтем из (5):



56. а) Из стехиометрии реакций 1, 2 и 3 следует:

$$\nu(\text{I}_2) = 0,5\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \times C \times V = 0,5 \times 5 \cdot 10^{-3} \times 1,28 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

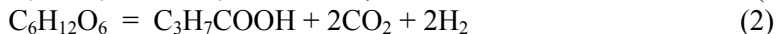
$$\nu_1(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 2\nu(\text{I}_2) = 2 \times 3,2 \cdot 10^{-6} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

$$\nu_0(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = C \times V = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 2,00 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль};$$

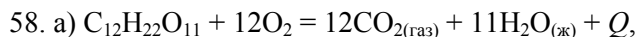
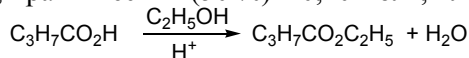
$$\nu(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COH}) = 0,5 \times (\nu_0 - \nu_1) = 0,5 \times (1,0 \cdot 10^{-5} - 6,4 \cdot 10^{-6}) = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

$$C(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COH}) = \nu/V = 1,8 \cdot 10^{-6} / 0,100 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л или } 18 \text{ ммоль/л. Донору грозит сахарный диабет.}$$

б) Все реакции окислительно-восстановительные. Глюкоза – моносахарид, относящийся к группе альдогексоз. В описанной методике она благодаря наличию альдегидной группировки проявляет восстановительные свойства.



Прореагировало $450 \times 0,20 / 180 = 0,50$ моль глюкозы. Водорода образовалось $17,92 / 22,4 = 0,800$ моль (CO_2 полностью поглощается щелочью). По уравнению (2) прореагировало $0,80 / 2 = 0,40$ моль глюкозы с образованием 0,40 моль $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, а по уравнению (1) – 0,10 моль с образованием 0,20 моль спирта. Следовательно, теоретический выход эфира состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ – 0,20 моль, практический (50 %) – 0,10 моль, или 11,6 г.



$$Q = 12 \times 394 + 11 \times 286 - 2 \cdot 128 = 5 \cdot 746 \text{ кДж/моль.}$$

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ г/моль. } \nu_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{10}{342} = 0,029 \text{ моль.}$$

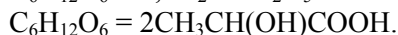
При окислении 10 г сахарозы выделится $Q_1 = 5746 \times 0,029 = 167 \text{ кДж}$.

б) $Q = mc\Delta T$, где c – удельная теплоемкость. При охлаждении 200 г горячего чая выделится $Q_2 = 200 \times 4,2 \times (86 - 36) = 42\,000 \text{ Дж}$ или 42 кДж.

в) При средней массе абитуриента 50 кг рассчитаем повышение температуры его тела:

$$\Delta T = (Q_1 + Q_2)/mc = (167 \cdot 10^3 + 42 \cdot 10^3) / (50 \cdot 10^3 \times 4,2) = 1,0 \text{ }^\circ\text{C}.$$

59. Реакции спиртового и молочнокислого брожения глюкозы:



Будем считать, что образующийся CO_2 не изменяет массу раствора и не влияет на значение pH, а плотность полученного кваса равна 1 г/мл.

Зная массовую концентрацию спирта, найдем его количество: $x = 3\,000 \times 0,26/100 = 7,8 \text{ г}$, что соответствует $7,8/46 = 0,17 \text{ моль } C_2H_5OH$. Значит, на спиртовое брожение израсходовано $0,17/2 = 0,085 \text{ моль}$ глюкозы. Остальное количество – 0,015 моль расходуется на молочнокислое брожение, что дает 0,030 моль молочной кислоты в трех литрах кваса и соответствует ее концентрации 0,01 М.

С учетом степени диссоциации молочной кислоты рассчитываем концентрацию ионов H^+ и pH кваса:

$$[H^+] = \alpha \times C_{\text{к-ты}} = 0,10 \times 0,010 = 0,001 \text{ М; pH} = 3.$$

60. На гидролиз трипептида с образованием одной аминокислоты требуется $(22,5 - 18,9) / 18 = 0,20 \text{ моль}$ воды. Из 22,5 г аминокислоты можно получить $(22,5 - 0,3 \times 18) = 17,1 \text{ г}$ циклического трипептида. Молярная масса аминокислоты равна $22,5 / 0,3 = 75 \text{ г/моль}$. Из общей формулы аминокислоты получаем, что $75 = 4M(H) + M(N) + 2M(C) + 2M(O) + M(R) = 74 + M(R)$.

Тогда $M(R) = 1$, $R = H$, а образующаяся аминокислота – глицин (α -аминоуксусная кислота).

Материалы для самостоятельной работы

1. Приведите электронную конфигурацию атома углерода. Какие типы гибридизации атомных орбиталей характерны для этого элемента? Приведите примеры соответствующих органических соединений, назовите их.

2. В трех пробирках находятся пентан, пентен-1, пентин-1. Как можно различить эти вещества? Напишите уравнения реакций.

3. Лаборанту дали указание использовать для поглощения образующихся в химических опытах газов (CO_2 , Cl_2 , C_2H_2 , H_2S , CH_3NH_2) четыре склянки с растворами: а) $KMnO_4$ (подкисленный); б) $[Ag(NH_3)_2]OH$; в) Na_2CO_3 ; г) H_2SO_4 , но,

надеясь на его химическую грамотность, не назвали, какие для каких газов предназначены. Помогите лаборанту правильно выбрать поглотители и обоснуйте все предложенные вами варианты уравнениями химических реакций.

4. Приведите примеры каталитических реакций, используемых в процессах промышленного получения органического продукта. Обоснуйте условия их проведения. В чем состоит роль катализаторов при протекании химических реакций?

5. Соединения каких классов входят в состав нефти и природного газа? Какие физические и химические процессы используются в процессах их переработки? Напишите уравнения реакций.

6. Приведите известные Вам методы лабораторного и промышленного получения алкенов (с указанием условий реакций). С помощью каких качественных реакций можно отличить пропен от пропина и пропана?

7. Чем отличается химическая связь в углеводородах различных классов? Какие углеводороды проявляют кислотные свойства? Напишите уравнения реакций, подтверждающие эти свойства, и назовите продукты реакций.

8. Расположите растворы следующих солей с равной молярной концентрацией в порядке возрастания значений pH: а) фторацетат натрия; б) хлор-ацетат натрия; в) трифторацетат аммония; г) ацетат натрия; д) трифторацетат натрия. Объясните предлагаемую Вами закономерность.

9. Расположите в порядке возрастания кислотных свойств следующие кислоты: монохлоруксусная, уксусная, трифторуксусная, трихлоруксусная. Обоснуйте Ваш вывод.

10. Приведите структурные формулы следующих соединений: *o*-нитроанилин; диэтилбензиламин; 5-метилгексанол-3; α -гидрокси- β -аминопропановая кислота; *n*-аминофенол. Какие из них взаимодействуют с водными растворами: а) соляной кислоты б) щелочи. Напишите уравнения реакций и назовите полученные продукты.

11. Нарисуйте структурные формулы следующих соединений: этилен, хлорэтилен, 1,1-дифторэтилен, 1,1-дихлорэтилен. Укажите типы гибридизации для атомов углерода в молекулах. Расположите эти соединения в порядке увеличения дипольного момента (полярности) молекулы. Для каких из этих соединений существуют изомеры и какие? Приведите структурные формулы и названия.

12. Напишите реакции присоединения к пропину: а) 1 моль хлора; б) 1 моль хлороводорода; в) 1 моль воды и назовите все возможные продукты реакции.

13. С какими из следующих соединений будет взаимодействовать холодный щелочной раствор перманганата калия: бензол, гексан, гексен-1, циклогексан, циклогексен? Приведите структурные формулы этих соединений и продуктов реакций, назовите их.

14. Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава C_3H_9N , назовите их и укажите, к какому классу они относятся. На примере одного из соединений напишите уравнения реакций, характеризующие свойства указанного класса соединений (не менее двух реакций).

15. Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава $C_4H_{11}N$, назовите их и укажите, к какому классу они относятся. На примере одного из соединений напишите уравнения реакций, характеризующие свойства указанного класса соединений (не менее двух реакций).

16. Напишите структурную формулу соединения состава $C_4H_{10}O$, которое реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а при окислении сначала образует альдегид, а затем метилпропановую кислоту. Приведите структурную формулу соединения и назовите его.

17. Приведите структурные формулы и названия для всех изомеров соединений состава C_4H_7Cl и C_3H_5Br .

18. При взаимодействии 2-хлорбутана со щелочью протекает реакция дегидрогалогенирования, в которой возможно образование трех изомерных продуктов. Нарисуйте их структурные формулы и назовите. Сколько σ - и π -связей имеется в молекулах этих соединений? Какой из этих продуктов будет основным и почему?

19. Напишите структурные формулы следующих соединений: гексаналь; 2-метилпропановая кислота; бутин-1. Приведите для каждого соединения по две характерные химические реакции.

20. В чем сходство и отличие химических свойств органических кислот: а) пропановая и пропенная (акриловая); б) уксусная и муравьиная; в) бензойная и *n*-аминобензойная; г) бутановая (масляная) и 2-гидроксипропановая? Напишите уравнения реакций.

21. Приведите формулу и название простейшей аминокислоты, которая может существовать в виде двух оптических изомеров. Какие два типа солей образует эта кислота и с какими реагентами?

22. Опишите электронное строение молекулы бензола. Приведите для него примеры реакций замещения и присоединения. По какому механизму они протекают и в чем их отличие от подобных реакций для других углеводородов? Как влияет наличие заместителей в бензольном кольце на протекание реакций замещения? Напишите все уравнения реакций с указанием условий и названием продуктов реакции.

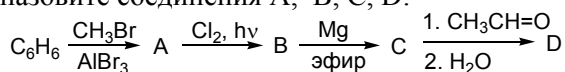
23. Приведите структурную формулу и название соединения состава $C_9H_8O_2$, если 1) оно обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углеороде; 2) при добавлении его к раствору гидрокарбоната натрия наблюдается выделение пузырьков газа; 3) при окислении его перманганатом калия в кислой среде образуется соединение состава $C_8H_6O_4$, при нагревании превращающееся в ангидрид. Напишите уравнения химических реакций.

24. Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства многоатомных спиртов (с указанием условий проведения и названиями продуктов). В чем их сходство и различие с одноатомными спиртами? Какие способы получения многоатомных спиртов вы можете предложить (примеры)?

25. Приведите формулу любого углевода и уравнения реакций, характеризующие его химические свойства. Кратко укажите, какую роль играют углеводы в природе.

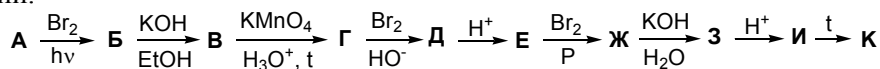
26. Природный витамин B_6 существует в трех формах (витамеры) – это соединения, являющиеся производными 2-метил-3-гидроксипиридина: пиридоксол (I), пиридоксаль (II) и пиридоксамин (III). Нарисуйте структурные формулы пиридина, и 2-метил-3-гидроксипиридина. Введите в кольцо заместители: для формы I это группы $-CH_2OH$ в положения 4 и 5, для формы II это группа $-CHO$ в положение 4 и группа $-CH_2OH$ в положение 5, для формы III это группа $-CH_2NH_2$ в положение 4 и группа $-CH_2OH$ в положение 5. Получилось? А теперь ответьте на вопрос: принадлежность к каким классам органических соединений определяют названия витаминеров? Приведите по одной качественной реакции на соответствующие функциональные группы для каждого витаминера.

27. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений, и назовите соединения А, В, С, D:



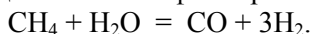
28. Циклогексанол является промежуточным продуктом при синтезе важных полимеров. Синтезируйте это соединение, используя только углекислый газ в качестве исходного углеродсодержащего соединения. Напишите все уравнения с условиями реакций и названиями соединений.

29. Для указанной ниже схемы превращений 3,4-диметилгексана (А) приведите структурные формулы и названия всех обозначенных буквами соединений.



30. Напишите уравнения реакций следующих превращений с указанием условий проведения: метан → ацетилен → бензол → анилин.

31. Рассчитайте тепловой эффект для реакции получения водорода, протекающей в газовой фазе при стандартных условиях:



Как нужно изменить температуру и давление для увеличения выхода водорода? Как изменится скорость прямой бимолекулярной реакции при увеличении давления в три раза? *Указание:* теплоты образования газов при стандартных условиях равны (кДж/моль): для CO +110,5; для CH₄ +74,6; для H₂O +241,8.

32. Газовая смесь объемом 560 л (н. у.) содержит оксид углерода(II) и диоксид углерода в мольном соотношении 1 : 4. После проведения каталитической реакции этих оксидов с водородом с образованием метана количество каждого из оксидов снижается в два раза. Определите расход водорода (моль) с учетом 20 %-го избытка для проведения этих реакций. Какой объем будет занимать это количество водорода при 0 °С и давлении 50 атм?

33. Для снижения содержания оксида углерода(II) в газовой смеси (CO, CO₂, H₂O, H₂), используемой в топливных элементах, проводят каталитическую реакцию превращения его в метан. Определите расход водорода (моль) и количество тепла (кДж), выделяющегося в процесса «метанирования» смеси, если получено 32 кг метана, причем 30 % его – из оксида углерода(II) (реакция 1), а 70 % – из диоксида углерода (реакция 2). *Указание:* тепловые эффекты реакций (1) и (2) равны 210 и 168 кДж/моль соответственно.

34. Содержание угарного газа в смеси оксидов углерода равно 33,3 объемных %. Сколько электронов находится в 16,8 л (н. у.) этой смеси?

35. При какой температуре находится сосуд объемом 30 л, в котором под давлением 0,5 атм находится смесь 5,6 г этилена, 13,2 г пропана и 8,4 г про-

пена? Рассчитайте среднюю молярную массу газовой смеси. Как изменится давление в сосуде, если температуру повысить на 20 градусов?

36. При какой температуре находится сосуд объемом 40 л, в котором под давлением 1,5 атм содержится смесь 5,6 г этилена, 13,2 г пропана и 5,2 г ацетиленов? Рассчитайте среднюю молярную массу газовой смеси. Как изменится давление в сосуде, если температуру повысить на 40 градусов?

37. Рассчитайте объем воздуха (с учетом 20 %-го избытка), необходимого для полного сгорания 560 л смеси углеводородов, содержащей ацетилен и этилен в мольном соотношении 1 : 4. *Указание:* расчет вести для н. у. Содержание кислорода в воздухе составляет 20 объемных %.

38. Смесь этана и этилена занимает при н. у. объем 10,0 л. К ней добавляют газ, выделяющийся при взаимодействии 13,5 г алюминия с избытком раствора щелочи, и полученную газовую смесь нагревают в реакторе с Pd (kt). После завершения реакции ее объем уменьшается до 20,0 л (н. у.).

а) Определите состав исходной смеси углеводородов (объемные %).

б) Сколько моль полиэтилена со средней степенью полимеризации $n = 1000$ можно получить из 1 000 м³ исходной смеси этана и этилена, считая выход продукта близким к теоретическому?

39. В 89,6 л (н. у.) алкена общее количество атомов равно $2,17 \cdot 10^{25}$. Приведите структурные формулы и названия алкена и соединения, образующегося при его взаимодействии с водой в присутствии минеральной кислоты.

40. «Тяжелая вода» часто используется для введения изотопной метки в различные соединения. Вычислите соотношение числа протонов и нейтронов в углеводороде, полученном при взаимодействии карбида алюминия с «тяжелой водой», в которой половина атомов водорода замещена на дейтерий.

41. Газ, выделяющийся при взаимодействии натрия с тяжелой водой, в которой мольное отношение D/H = 1, используют для восстановления уксусного альдегида. Плотность по воздуху получившегося продукта в газообразном состоянии при определенных условиях равна 2,0. Рассчитайте степень димеризации и представьте возможные структурные формулы димеров.

42. При сжигании 7,2 г органического вещества с плотностью по водороду 36 образовалось 22 г диоксида углерода и 10,8 г воды. Определите состав этого органического вещества, напишите структурные формулы его изомеров и назовите их.

43. При сгорании 8,00 ммоль органического соединения, содержащего атомы углерода, водорода и азота, образуется 4,00 ммоль азота. При пропус-

кании продуктов горения через осушитель его масса увеличивается на 720 мг, а в склянке с раствором гидроксида бария образуется осадок массой 1578 мг. Приведите структурную формулу соединения и назовите его. Приведите пример соли, образованной этим соединением.

44. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при хлорировании 112 мл (н.у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,26 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). Определите, сколько атомов водорода заместилось на хлор в молекуле углеводорода.

45. Для очистки сточных вод от хлорбензола применяют реакцию его с водородом (гидрогенолиз) в присутствии катализатора – палладия. Представьте, что Вам нужно использовать процесс гидрогенолиза для очистки 100 000 л промышленных стоков с содержанием хлорбензола 2,3 мг/л.

а) Напишите уравнение превращения хлорбензола в бензол.

б) Сколько литров водорода (н. у.) требуется для этого процесса (с учетом 20 %-го избытка)?

в) Рассчитайте массу технической кальцинированной соды (содержание карбоната натрия 80 %), требуемое для полной нейтрализации очищенного раствора.

46. Никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота) является основой витамина РР. Для человека ее суточная потребность составляет 20-30 мг. Сколько атомов азота (штук!) попадает в человеческий организм в течение месяца при регулярном ее приеме в качестве лекарственного препарата? Какие типы солей образует никотиновая кислота (приведите их химические формулы)? Сравните кислотные свойства карбоксильной группы никотиновой и бензойной кислот – какая из них сильнее и почему?

47. При брожении 72,0 г пищевого продукта с неизвестным содержанием глюкозы выделившийся углекислый газ полностью поглощается известковой водой с образованием 20,0 г карбоната и 16,2 г гидрокарбоната кальция. Сколько килограммов этого продукта потребуется для получения 10 кг безводного этилового спирта, если его выход при ректификации составляет 90 % от теоретического?

Учебное издание

Резников Владимир Анатольевич,
Тихонов Алексей Яковлевич,
Федотова Татьяна Дмитриевна

ХИМИЯ В НГУ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Отв. редактор *Т. Д. Федотова*

Редактор *С. В. Исакова*

Обложка *И. П. Селиванова*

Подписано в печать 26.09.2011
Формат 70×100/16. Уч.-изд. л. 12,2. Усл. печ. л. 18,9.
Тираж 250 экз. Заказ №
Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.