

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
МГТУ им. Н.Э. БАУМАНА

М.Б. Степанов, Е.А. Елисеева

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С ПРИМЕРАМИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ



Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»

М.Б. Степанов, Е.А. Елисеева

Теоретические основы органической химии с примерами решения задач

Учебное пособие



Москва

ИЗДАТЕЛЬСТВО

МГТУ им. Н. Э. Баумана

2020

УДК 543
ББК 24.1
С79

Издание доступно в электронном виде по адресу
<https://bmstu.press/catalog/item/6449/>

Факультет «Фундаментальные науки»
Кафедра «Химия»

*Рекомендовано Научно-методическим советом
МГТУ им. Н.Э. Баумана в качестве учебного пособия*

Степанов, М. Б.

С79 Теоретические основы органической химии с примерами решения задач : учебное пособие / М. Б. Степанов, Е. А. Елисеева. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — 204, [2] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-5141-8

Издание содержит теоретический материал по основным разделам курса «Органическая химия» и задачи с примерами решения по каждой теме. Также предложен набор задач для самостоятельной работы. Предложенные задачи позволяют найти соотношение между структурой органических веществ и их химическими свойствами, что создает предпосылки для творческого подхода к решению.

Для студентов второго курса специальностей 280101 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» и 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», изучающих курс «Органическая химия».

УДК 543

ББК 24.1



*Уважаемые читатели! Пожелания, предложения, а также сообщения о замеченных опечатках и неточностях Издательство просит направлять по электронной почте:
info@baumanpress.ru*

ISBN 978-5-7038-5141-8

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020
© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020

Предисловие

Основой организации учебного процесса, в том числе выполнения контрольных работ, домашних заданий, проведения лабораторных занятий, является ознакомление студентов с материалами лекций, учебных и учебно-методических пособий, а также учебников по изучаемой дисциплине.

В первой главе предлагаемого учебного пособия рассмотрены виды электронных эффектов (индукционный и мезомерный), показано влияние заместителей на строение органических веществ.

Во второй главе приведены химические и физические свойства предельных углеводородов (алканов), указаны виды изомерии и номенклатуры, строение, а также способы получения и области применения.

В третьей главе представлены химические и физические свойства непредельных углеводородов (алкенов, диенов и алкинов), рассмотрено влияние двойной или тройной связи на строение органических веществ, приведены способы получения и области применения непредельных углеводородов.

Четвертая глава посвящена циклическим углеводородам (циклоалканам и аренам), приведены их химические и физические свойства, указаны признаки ароматических соединений, рассказано о смещении электронной плотности в ароматическом кольце у аренов, представлены способы их получения и области применения.

В пятой главе рассмотрены химические и физические свойства, получение, строение и применение кислородсодержащих органических соединений (одноатомных и многоатомных спиртов, фенолов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров и жиров).

В шестой главе приведены химические и физические свойства, способы получения, области применения азотсодержащих органических соединений (нитросоединений, аминов, ароматических аминов, аминокислот). Показано влияние нитро- или аминогруппы на строение органических веществ.

В седьмой главе описаны свойства углеводов (моносахаридов, дисахаридов, полисахаридов), приведены примеры органических молекул различного строения (циклическая и линейная формы), методы получения, варианты применения углеводов.

В восьмой главе рассмотрены химические и физические свойства, получение, применение гетероциклических органических соединений (пиридина, пиримидина, пиррола, пурина, пиримидиновых и пуриновых оснований и др.), а также показано влияние гетероатомов на строение органических веществ.

Для лучшего усвоения материала в конце глав приведены контрольные вопросы и задания, требующие обоснованных ответов и поиска дополнительной информации, а для расширения объема знаний и проверки их усвоения помещен список литературных источников.

Данное учебное пособие может быть рекомендовано для самоподготовки к зачету по органической химии.

В результате освоения учащимися теоретического материала планируются развитие творческого мышления, формирование метакогнитивных навыков, позволяющих анализировать излагаемые методики и выбирать наиболее приемлемые пути решения задач.

После усвоения материала учебного пособия студент должен:

знать

- теорию строения органических веществ А.М. Бутлерова;
- формулы основных классов органических соединений;
- особенности строения органических веществ;
- названия основных органических веществ по систематической номенклатуре;

• свойства органических соединений;

• основные способы получения органических веществ;

• области применения органических веществ в инженерной деятельности;

• местонахождение органических веществ в природе;

уметь

- различать органические вещества основных классов соединений;
- составлять формулы органических веществ;
- давать названия органическим веществам по систематической номенклатуре;

• составлять уравнения реакций получения органических веществ и взаимодействия органических веществ с другими соединениями;

• оценивать свойства органических веществ;

• выводить формулы органического вещества по объемам, массам или количествам продуктов его сгорания или иной реакции;

• находить плотность паров органических веществ по другому веществу;

• вычислять массовые доли и (или) массовое отношение элементов в органическом веществе;

• выводить формулы органического соединения, записывать его изомеры и гомологи;

владеть

• основными представлениями о строении органических веществ различных классов (углеводородов, кислородсодержащих и азотсодержащих соединений);

• методами определения присутствия веществ того или иного класса;

• основными законами и правилами органической химии;

• символикой и способами составления уравнений химических реакций;

• способами решения задач по расчету объемов, масс и количества вещества;

• методами написания химических формул и уравнений;

• методикой решения задач.

Глава 1. Электронные эффекты

Реакционная способность органических соединений определяется несколькими факторами:

а) поляризацией связей, их поляризуемостью (способностью этих частиц приобретать в электрическом поле дипольный момент);

б) взаимным влиянием атомов в молекуле.

Взаимное влияние атомов в молекуле связано с перераспределением в ней электронной плотности.

Различают два механизма электронных смещений в молекуле.

1. **Индукционный эффект** (понятие индукционного эффекта предложено американским ученым Дж. Льюисом) — это смещение электронной плотности *вдоль σ -связей*, вызванное разностью электроотрицательностей атомов (или групп атомов), входящих в молекулу. Этот эффект передается по цепи σ -связей с постепенным затуханием и, как правило, через три-четыре связи уже не проявляется. Например, в молекуле хлорпропана C_3H_7Cl индукционный эффект увеличивается следующим образом: $Cl^{\delta-} \leftarrow C_1^{\delta+} \leftarrow C_2^{\delta+\delta+} \leftarrow C_3^{\delta+\delta+\delta+}$.

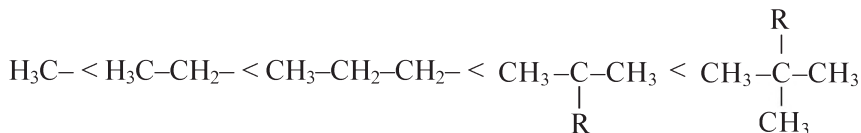
В этом примере электроотрицательный атом хлора, притягивая к себе электронную пару связи $Cl \leftarrow C$, вызывает дефицит электронов на углеродном атоме, что заставляет смещаться к атому $C^{\delta+}$ электронную пару следующей связи $C_1 \leftarrow C_2$, и т. д. Это способствует появлению недостатка электронной плотности у следующего атома углерода, но уже меньшего по величине, и т. д.

В монохлоруксусной кислоте $ClCH_2CO$ электрическая асимметрия связи $Cl \leftarrow C$ передается по цепочке вплоть до карбоксильной группы и связи $O - H$, вызывая увеличение ее полярности, и следовательно подвижности атома водорода, и усиление кислотных свойств:

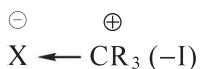


Индукционный эффект может быть положительным и отрицательным. Если заместители имеют высокую электроотрицательность, то появляется *отрицательный* индукционный эффект ($-I$). Эти заместители ($-Cl$, $-F$, $-OH$, $-NO_2$, $-N^+H_3$ и др.) являются электроноакцепторами.

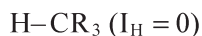
Заместители — электронодоноры вызывают *положительный* индукционный эффект (+I). Этими заместителями могут быть металлы и алкильные радикалы. При этом +I алкильного радикала возрастает с увеличением длины цепи и степени ее разветвленности:



Индукционный эффект водорода принят равным нулю:



Заместитель —
электроакцептор



Заместитель —
электронодонор

2. **Мезомерный эффект** можно определить как перераспределение электронной плотности путем перекрывания π -электронных облаков с соседними π -, p -электронными облаками и образованием в результате этого *общего π -электронного облака*. Мезомерный эффект передается по сопряженной системе без затухания.

Указанный эффект наблюдается в так называемых *сопряженных* системах, содержащих π -связи, неподеленные p -электронные пары или $\sigma-\text{C}-\text{H}$ -связи.

Сопряженная система *планарна*, т. е. в ней p -орбитали соседних атомов углерода перпендикулярны плоскости σ -связей.

Рассмотрим молекулу винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, строение которой приведено на рис. 1.1.

Поливинилхлорид со временем выделяет винилхлорид. При температуре выше 80°C винилхлорид активно выделяется в окружающую среду, превращаясь в ядовитый газ фосген COCl_2 .

Два атома углерода и атом хлора расположены в одной плоскости под углом 120° .

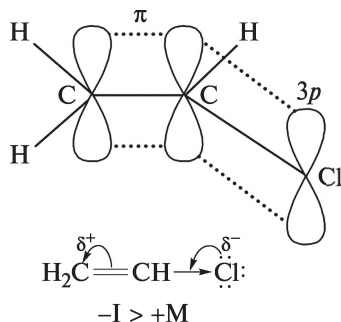


Рис. 1.1.

На рисунке p_z -орбитали каждого атома перпендикулярны плоскости δ -связей, параллельны между собой и перекрываются не только в месте образования двойной связи, но и между атомами углерода и хлора.

На атоме хлора, отдающем свои электроны, возникает частичный положительный заряд, p - и π -электроны делокализуются, и над областью простой связи $C-Cl$ появляется электронная плотность.

Мезомерный эффект изображают *кривыми стрелками* (см. рис. 1.1). Одинарная связь укорачивается, приобретая частично двойной характер, связь $C=C$ становится менее двойной.

Электронный мезомерный эффект может быть неполярным ($M = 0$, рис. 1.2, б), положительным ($+M$, рис. 1.2, а) отрицательным ($-M$, рис. 1.2, в).

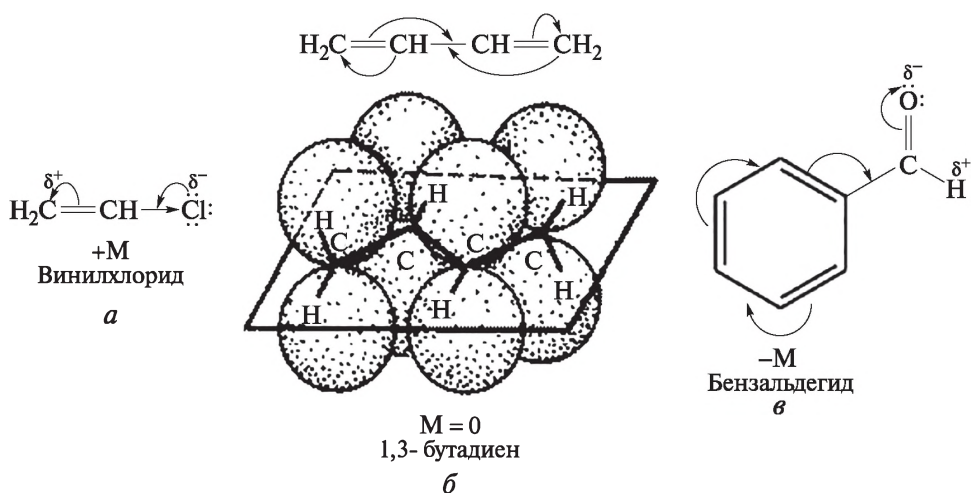


Рис. 1.2.

Как следует из рисунка, у винилхлорида полярность ослабевает, у бензальдегида усиливается.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте понятие «индукционный эффект». Как определяют знак индукционного эффекта?
2. Приведите примеры веществ, в которых проявляется положительный и отрицательный индукционный эффект.
3. Расположите вещества в порядке усиления отрицательного индукционного эффекта заместителей: уксусная кислота, хлоруксусная кислота, фторуксусная кислота, бромуксусная кислота, иодуксусная кислота. Как изменяются кислотные свойства веществ в этом ряду?
4. Охарактеризуйте понятие «мезомерный эффект». Какие условия должны выполняться, чтобы возник мезомерный эффект?

5. Укажите, какой вид электронного эффекта характерен для заместителей в следующих соединениях: нитроуксусная кислота, пропановая кислота, уксусная кислота, муравьиная кислота, глицин, гликолевая кислота, циануксусная кислота.

6. Какие реагенты относят к нуклеофильным? Приведите примеры нейтральных молекул и ионов, проявляющих нуклеофильные свойства.

7. Приведите примеры электрофильных реагентов, имеющих валентную орбиталь, ионов и молекул, содержащих атомы с пониженной электронной плотностью.

8. Что такое карбокатион? Как делокализация заряда влияет на устойчивость карбокатионов?

Глава 2. Предельные углеводороды (алканы, парафины)

Общая формула алканов C_nH_{2n+2} .

Номенклатура

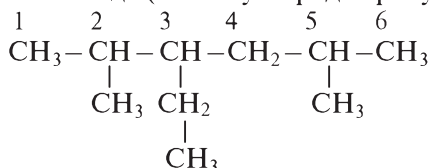
Номенклатура представляет собой систему правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному соединению. В настоящее время общепринятой является *систематическая номенклатура ИЮПАК* (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Первые четыре представителя алканов имеют следующие названия: метан, этан, пропан, бутан. Названия последующих членов ряда начиная с пентана образуют из корня, обозначающего количество атомов углерода, с использованием греческих числительных (до десяти): 1 — *моно*, 2 — *ди*, 3 — *три*, 4 — *тетра*, 5 — *пента*, 6 — *гекса*, 7 — *гепта*, 8 — *окта*, 9 — *нона*, 10 — *дека* и суффикса *-ан*: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и т. д.

Если необходимо дать название соединению, поступают следующим образом:

- 1) выбирают главную цепь (самую длинную и разветвленную);
- 2) нумеруют атомы углерода начиная с того конца молекулы, где больше заместителей, чтобы радикалы получили наименьшие номера;
- 3) заместители называют по старшинству или в алфавитном порядке;
- 4) затем дают название углеводорода по главной цепи.

Например, соединение вида (атомы углерода пронумерованы)

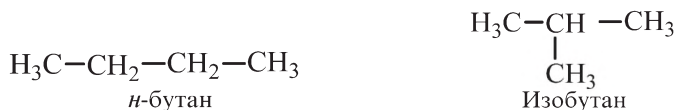


будет называться 2,5-диметил-3-этилгексан.

Изомерия

Основной вид изомерии алканов — структурная изомерия углеродного скелета.

Бутан и изобутан имеют общую формулу C_4H_{10} , обладают сходными химическими, но различными физическими свойствами. Эти вещества являются газами, однако имеют разные температуры кипения: $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-11,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Химическое строение бутана и изобутана выглядит следующим образом:



Первый изомер (*n*-бутан) имеет неразветвленную углеродную цепь, второй (изобутан) — разветвленную. Число изомеров алканов возрастает с увеличением углеродной цепи.

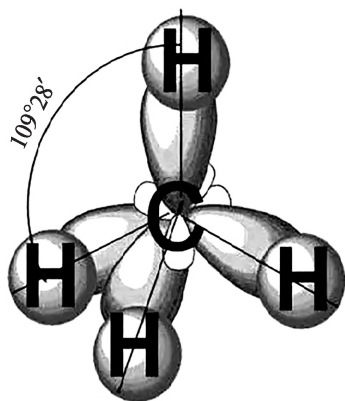


Рис. 2.1.

Строение

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

Простейшим представителем и родоначальником простейших углеводородов является метан CH_4 . Молекула метана имеет тетраэдрическое строение, тип гибридизации — sp^3 (рис. 2.1).

В процессе образования химических связей облака всех валентных электронов атома углерода выравниваются, становятся одинаковыми. Каждый атом углеродной цепи образует достаточно прочные связи, направленные от атома углерода к углам тетраэдра, т. е. под углом $109^{\circ}28'$ друг к другу. Для разрыва одной связи в молекуле метана требуется большое количество энергии — $427 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Физические свойства

При содержании в молекуле алканов от одного до четырех атомов углерода углеводороды находятся в газообразном состоянии, если атомов углерода 5–17 (нормального, т. е. неразветвленного, строения), — в жидком, если их 18 и более — в твердом. Разветвленные углеводороды имеют более низкие значения температуры кипения.

Алканы нерастворимы в воде, однако они хорошо растворяются в органических растворителях и друг в друге.

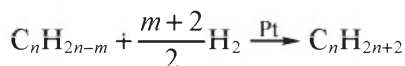
Газообразные алканы не имеют запаха и цвета, они легче воды.

Способы получения

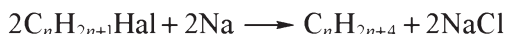
Существует несколько способов получения алканов.

1. Из природных источников (угля, нефти, газа).

2. Каталитическим гидрированием органических соединений (циклоалканов, алкенов, алкинов, диенов, аренов):



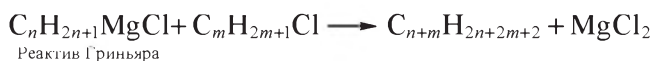
3. По реакции Вюрца:



4. Из галогенопроизводных при замещении галогена водородом:



5. По реакции Гриньяра:



6. Декарбоксилированием солей органических кислот (*реакция Дюма*):



7. Из синтез-газа $CO + H_2$:



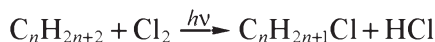
Здесь n, m, k — коэффициенты.

Химические свойства

Алканы — малоактивные соединения, они вступают в реакции только в жестких условиях (при нагревании или при воздействии ультрафиолетового излучения ($h\nu$), а также в присутствии катализаторов). Для алканов возможны реакции замещения, в которых участвуют обладающие высокой энергией весьма реакционноспособные радикальные частицы (реакции радикального замещения S_R).

Перечислим реакции, которые характерны для алканов.

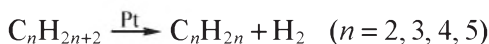
1. Замещение:



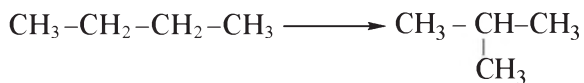
2. Термическое разложение — крекинг:



3. Гетерогенно-каталитическое дегидрирование, катализаторы — платина, алюмосиликаты:



4. Изомеризация в присутствии катализаторов (хлориды алюминия AlCl_3 и бария AlBr_3) для углеводородов с числом атомов $\text{C} \geq 4$:



5. Горение:



6. Газофазное каталитическое окисление:



Алканы не окисляются перманганатом калия KMnO_4 и борной водой Br_2 .

Применение

Метан — основной компонент природного и рудничного газов (до 98 %), образуется также в результате анаэробного (метанового) брожения целлюлозы (болотный газ, биогаз). Метан составляет основу атмосферы ряда планет — Сатурна, Юпитера и его спутника Титана. На 90...95 % метан имеет биологическое происхождение, он вырабатывается бактериями в желудках травоядных копытных (коров, коз). Другими природными источниками образования метана являются болота, некоторые растения и насекомые. Вулканы вносят в общий запас метана на Земле менее 0,2 %. Источником этого газа могут быть организмы прошлых эпох. Промышленные выбросы метана незначительны. Время жизни метана в атмосфере 8–12 лет. Метан является парниковым газом. Если степень воздействия углекислого газа CO_2 на климат условно принять за единицу, то парниковая активность метана составит 21 единицу, его вклад в рассеивание и удержание тепла, излучаемого нагретой солнцем Землей, существенно выше, чем вклад CO_2 .

Метан используется как топливо. В органическом синтезе продукты его хлорирования применяются в огнетушителях. Кроме того, его используют как снотворное и как растворитель.

Примеры решения задач

1. Вазелиновое масло, которое используют для производства румян, состоит в основном из смеси алканов $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$. При сгорании 155,35 г этой смеси образуется 185,17 л углекислого газа (н.у.), выход по объему реакции горения 75 %. Определите процентный состав этой смеси.

Решение. В результате реакций сгорания алканов образуются углекислый газ и вода:



Найдем число моль углекислого газа CO_2 по формуле

$$n = \frac{V}{V_m},$$

где V_m — молярный объем газа при нормальных условиях: $T = 273 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$ (760 мм рт. ст.), $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$.

Тогда количество вещества углекислого газа составит:

$$n(\text{CO}_2)_{\text{практ}} = \frac{185,17}{22,4} = 8,267 \text{ моль.}$$

С учетом 75%-ного выхода реакции $n(\text{CO}_2)_{\text{теор}} = \frac{8,267}{0,75} = 11,022 \text{ моль}$.

Пусть число моль $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ будет x , а число моль $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ — y , следовательно, получаем уравнение вида

$$20x + 22y = 11,022. \quad (1)$$

Молярные массы алканов: $M(\text{C}_{20}\text{H}_{42}) = 282 \text{ г/моль}$; $M(\text{C}_{22}\text{H}_{46}) = 310 \text{ г/моль}$. Поскольку $m = n \cdot M$, второе уравнение имеет вид

$$282x + 310y = 155,35. \quad (2)$$

Решаем систему из двух полученных уравнений. Из уравнения (1) найдем значение x :

$$x = 0,551 - 1,1y. \quad (3)$$

Подставляем выражение (3) в уравнение (2) и находим значение y :

$$155,41 - 0,2y = 155,35.$$

Отсюда $y = 0,3 \text{ моль}$. Из уравнения (3) $x = 0,22 \text{ моль}$.

Найдем массу $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$:

$$m = 282 \cdot 0,22 = 62,04 \text{ г.}$$

Затем по формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100 \%$$

определим массовую долю $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$:

$$\omega = \frac{62,04}{155,35} \cdot 100 = 39,94 \%.$$

Ответ: $\omega(\text{C}_{22}\text{H}_{46}) = 60,06 \%$; $\omega(\text{C}_{20}\text{H}_{42}) = 39,94 \%$.

Необходимо отметить, что при расчетах следует брать значения чисел с точностью до третьего знака после запятой.

2. Укажите, какие два парафина использовались для популярной у наших бабушек процедуры лечения «сухим прогреванием» в кабинете физиотерапии и какова была их масса, если в общей массе вещества содержится $3,96 \cdot 10^{25}$ атомов углерода и $8,16 \cdot 10^{25}$ атомов водорода? Учтите, что парафин с меньшим числом атомов углерода (низший) имеет молярную массу 366 г/моль, а в моле-

куле второго (высшего) парафина содержится на 15 атомов углерода больше, чем в молекуле низшего.

Решение. Найдем число моль атомов углерода и водорода в веществе:

$$n(\text{C}) = \frac{N}{N_A} = \frac{3,96 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 65,78 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}) = \frac{N}{N_A} = \frac{8,16 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 135,5 \text{ моль}.$$

Здесь N — число структурных единиц (атомов); N_A — число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Общая формула алканов (парафинов) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Найдем число моль n парафина с меньшим числом атомов углерода (низшего):

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 366 \text{ г/моль},$$

$$14n_1 + 2 = 366, \quad 14n_1 = 364; \quad n_1 = 26 \text{ моль}.$$

В молекуле высшего парафина содержится на 15 атомов углерода больше, чем в молекуле низшего, поэтому

$$n_2 = 26 + 15 = 41 \text{ моль}.$$

Следовательно, имеем два парафина состава $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{41}\text{H}_{84}$.

Для того чтобы определить массу парафинов, предположим, что низшего углеводорода в смеси было x моль, а высшего — y моль. Тогда имеем систему уравнений

$$\begin{cases} 26x + 41y = 65,78, \\ 54x + 84y = 135,5. \end{cases}$$

Решив ее, получим $x = 1,19 \text{ моль}$, $y = 0,85 \text{ моль}$.

Найдем массу смеси парафинов $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{41}\text{H}_{84}$:

$$\begin{aligned} m_{\text{смеси}} &= n(\text{C}_{26}\text{H}_{54}) \cdot M(\text{C}_{26}\text{H}_{54}) + n(\text{C}_{41}\text{H}_{84}) \cdot M(\text{C}_{41}\text{H}_{84}) = \\ &= 1,19 \cdot 366 + 0,85 \cdot 576 = 925,14 \text{ г}. \end{aligned}$$

Ответ: использовалась смесь парафинов $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{41}\text{H}_{84}$; $m_{\text{смеси}} = 925,14 \text{ г}$.

3. Выведите формулу углеводорода, который является одним из основных компонентов газовой смеси, используемой для ремонта дорог, если его относительная плотность по азоту составляет 2,071 и он является алканом.

Решение. Относительная плотность первого газа по второму, обозначаемая D , представляет собой отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях):

$$D = \frac{M_1}{M_2}.$$

В нашей задаче M_1 — молярная масса углеводорода; M_2 — молярная масса азота, $M_2 = 28$ г/моль.

Из приведенной формулы найдем M_1 :

$$M_1 = D_{N_2} \cdot M_2 = 2,071 \cdot 28 = 58 \text{ г/моль.}$$

Общая формула алканов C_nH_{2n+2} , следовательно, $12n + 2n = 58$. Тогда $n = 4$, т. е. искомого вещества — бутан C_4H_{10} .

Ответ: бутан C_4H_{10} .

4. На нефтеперегонном заводе перед городским праздником решили заполнить шарики различными предельными углеводородами, полученными при перегонке нефти, чтобы поднять их в воздух. Каким газом надо заполнить шары, чтобы они поднялись в воздух? Молярная масса воздуха 29 г/моль.

Решение. Запишем молярные массы двух первых членов гомологического ряда алканов — метана и этана:

$$M(CH_4) = 16 \text{ г/моль,}$$

$$M(C_2H_6) = 30 \text{ г/моль.}$$

Определим плотность алканов по воздуху. Хотя воздух является смесью газов, все же говорят о его средней молярной массе, она равна 29 г/моль. Тогда

$$D_{\text{возд}} = \frac{16}{29} = 0,55 < 1 \text{ — шар полетит;}$$

$$D_{\text{возд}} = \frac{30}{29} = 1,1 > 1 \text{ — шар не полетит, поэтому проверять другие алка-}$$

ны не имеет смысла.

Ответ: метан CH_4 . Однако не следует забывать о его горючести, поэтому надежнее использовать гелий.

5. Синтез этилена чаще всего проводят крекингом этана. Из этилена реакцией полимеризации получают полиэтилен. При крекинге этана происходит следующая обратимая реакция:



Равновесные концентрации участников реакции составляют: $[C_2H_6] = 6$ моль/л; $[C_2H_4] = 4$ моль/л. Определите константу равновесия K_C дегидрирования этана и его начальную концентрацию. Начальные концентрации продуктов равны нулю.

Решение. Выражение константы равновесия для реакции имеет вид

$$K_C = \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]}.$$

В условии задачи не приведена равновесная концентрация водорода, однако из стехиометрического уравнения реакции очевидно, что $[H_2] = [C_2H_4] = 4$ моль/л.

Найдем значение K_C по уравнению:

$$K_C = \frac{4 \cdot 4}{6} = 2,667 \text{ моль/л.}$$

Начальная концентрация этана составит:

$$C_0(C_2H_6) = [C_2H_6] + C_{\text{прореаг.}}$$

С учетом стехиометрического уравнения прореагировало 4 моль/л этана.

Таким образом, $C_0(C_2H_6) = 6 + 4 = 10$ моль/л.

Ответ: $K_C = 2,667$; $C_0(C_2H_6) = 10$ моль/л.

6. При сгорании смеси пропана и бутана из садового газового баллона образуется 7,653 м³ углекислого газа (н. у.). В каком массовом соотношении используют смесь пропана и бутана для заправки баллонов массой 5 кг?

Решение. Найдем количество вещества углекислого газа CO_2 по формуле

$$n = \frac{V}{V_m},$$

где V_m — молярный объем газа при $T = 273 \text{ К}$; $p = 1 \text{ атм}$ (760 мм рт. ст.); $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$ (н. у.).

$$\text{Отсюда } n(CO_2) = \frac{7653}{22,4} = 341,65 \text{ моль.}$$

Уравнения сгорания пропана и бутана:



Пусть масса пропана равна x г, тогда масса бутана — $(5000 - x)$ г.

Молярные массы пропана и бутана:

$$M(C_3H_8) = 36 + 8 = 44 \text{ г/моль,}$$

$$M(C_4H_{10}) = 58 \text{ г/моль.}$$

Рассчитаем число моль веществ по формуле $n = \frac{m}{M}$, тогда

$$n(C_3H_8) = \frac{x}{44}, \quad n(C_4H_{10}) = \frac{5000 - x}{58}.$$

Найдем общее количество углекислого газа, выделившегося в результате реакций горения алканов:

$$\sum n(CO_2) = \frac{x}{44 \cdot 3} + \frac{(5000 - x)}{58 \cdot 4} = 341,65 \text{ моль.}$$

Видно, что $x = 4000$ г (масса пропана), следовательно, масса бутана $m(C_4H_{10}) = 5000 - 4000 = 1000$ г.

Ответ: массовое соотношение газов 4 : 1.

7. Добавка к моторному топливу включает предельный углеводородный радикал с массовой долей водорода 17,24 %. В этом веществе четырехвалентный элемент занимает 70 % по массе, его порядковый номер численно равен молярной массе алкина, у которого плотность паров составляет 3,661 г/л. Выведите формулу этой добавки и укажите меры предосторожности при работе с ней.

Решение. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} . Рассчитаем молярную массу алкинов по формуле

$$M = V \cdot \rho,$$

где ρ — плотность паров, г/л; $V = 22,4$ л/моль (н. у.).

Тогда

$$M(C_nH_{2n-2}) = 3,661 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 82 \text{ г/моль}.$$

Четырехвалентный элемент имеет порядковый номер 82. Это свинец Pb, он находится в 14-й группе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Найдем массу предельного радикала C_nH_{2n+1} . Составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 14n + 1 & \text{—} & 100 \% \\ 2n + 1 & \text{—} & 17,24 \% \end{array}$$

Из пропорции находим $n = 2$, т. е. R — это C_2H_5 (этил).

Добавка — тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$.

Ответ: $(C_2H_5)_4Pb$.

Свинец и его соединения — ядовитые вещества. Желательно избегать попадания бензина на кожу и ни в коем случае нельзя переливать его из бака автомобиля шлангом.

Контрольные вопросы и задания

1. Укажите основные положения теории А.М. Бутлерова. Какие предпосылки послужили созданию А.М. Бутлеровым теории химического строения?

2. С помощью каких реакций можно получить из метилацетата метан? Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения.

3. Вычислите массовые доли компонентов в составе пестицида, являющегося смесью хлорпропана и дихлорпропана, который широко использовался в 60-е годы XX в. для уничтожения сорняков, если для получения этого пестицида из 60 л пропана требуется 70 л хлора.

Ответ: массовая доля дихлорпропана 22,3 %, хлорпропана — 77,7 %.

4. Один литр паров алкана имеет массу 5,089 г при н.у. Определите этот углеводород:

а) пентан; б) гексан; в) гептан; г) октан.

5. Укажите число атомов водорода в молекуле предельного углеводорода, при сгорании 6,3 г которого образовалось 19,8 г углекислого газа и 8,1 г

водяных паров, и предложите его структурную формулу, если относительная плотность искомого вещества по водороду равна:

а) 4; б) 6; в) 8; г) 12.

6. Найдите среди предложенных формул молекулярную формулу газообразного вещества, 1 л (н.у.) которого имеет массу 1,875 г:

а) CH_4 ; б) C_2H_4 ; в) C_2H_6 ; г) C_3H_6 .

7. При гидрировании 44,8 л пропилена образовалось 66 г пропана. Определите выход продукта данной реакции:

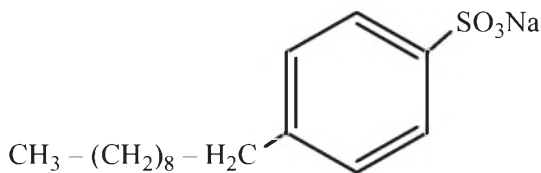
а) 0,5; б) 75 %; в) 80 %; г) 92,5 %.

8. Какой объем этана (н.у.) сгорел, если выделилось 314,2 кДж теплоты, учитывая, что энтальпия сгорания этилена равна 1571 кДж/моль? Напишите уравнение реакции. Выберите правильный ответ:

а) 4,48 л; б) 11,2 л; в) 14,44 л; г) 22,4 л.

9. Выведите формулу основного компонента порошка «Лоск», если молярная масса главного вещества в порошке составляет 320 г/моль, а при сгорании 0,2 моль алкана, содержащего столько же атомов углерода, образуется 71,68 л углекислого газа (н.у.).

Ответ: алкилбензосульфонаты натрия — синтетические моющие средства:



Может ли случиться отравление у человека, который решил сжечь в русской печи упаковку из поливинилхлорида массой 400 г с 10 % примесей, если ПДК хлора в воздухе 0,45 мг/л? Объем комнаты 7 м × 8 м × 2,5 м.

Ответ: отравление может произойти; $\text{C}(\text{Cl}_2) = 1,5 \text{ мг/л}$.

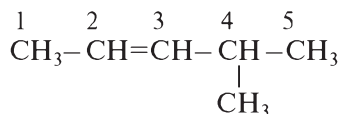
Глава 3. Непредельные углеводороды (алкены, олефины)

Общая формула алкенов C_nH_{2n} . Эта формула совпадает с общей формулой циклоалканов, поэтому алкены и циклоалканы являются межклассовыми изомерами. Алкены также традиционно называют олефинами. Поводом к такому названию этиленовых углеводородов послужил хлористый этилен, полученный в XVII столетии, — жидкое масляное вещество, называемое по латыни *gas olefiant* — маслянистый газ.

Номенклатура

По систематической номенклатуре в неразветвленных алкенах нумерацию атомов начинают с того конца молекулы, где ближе двойная связь. В разветвленных алкенах главная цепь, даже если она не самая длинная, обязательно включает двойную связь. Перед названием главной цепи помещают цифру, соответствующую номеру атома углерода, при котором есть заместитель, и его название. Цифра после названия главной цепи указывает положение двойной связи. Названия отдельных гомологов производят заменой суффикса *-ан* в соответствующих алканах на суффикс *-ен* (этан — этен, пропан — пропен и т. д.).

Пример соединения вида (атомы углерода пронумерованы слева, так как двойная связь находится ближе к левому концу)



носит название 4-метил-пентен-2.

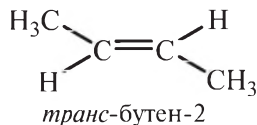
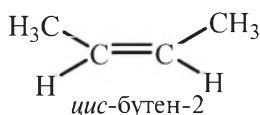
Радикалы алкенов могут иметь тривиальные названия, например радикал $\text{CH}_2=\text{CH}$ называется *винил*.

Изомерия

Для атомов характерны следующие виды изометрии.

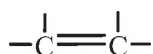
1. Структурная изомерия углеродного скелета.

2. Пространственная (геометрическая) *цис-транс*-изомерия, обусловленная различным положением заместителей относительно плоскости двойной связи:

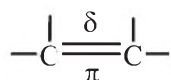


Строение

Атом углерода при двойной связи находится в состоянии sp^2 -гибридизации:



Простейшим представителем этиленовых углеводородов является этилен C_2H_4 . По своим параметрам молекула этена существенно отличается от молекулы этана. В этене все углы между связями составляют 120° :



В молекуле этилена, в отличие от молекулы метана, атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Форма молекулы — плоский треугольник (рис. 3.1).

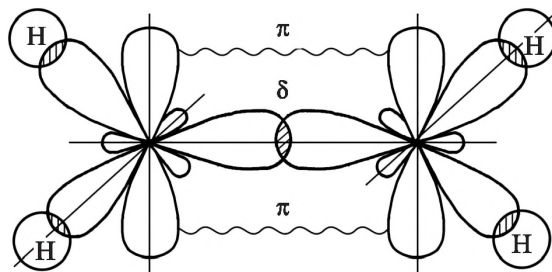


Рис. 3.1.

Между атомами углерода существует двойная связь, одна — δ -, другая — π -связь. Последняя (π -связь) является более слабой и в первую очередь подвергается действию химического реагента. Длина двойной связи — $0,134 \text{ нм}$, энергия двойной связи $\text{C}=\text{C}$ 610 кДж/моль , одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ 351 кДж/моль .

Физические свойства

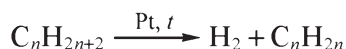
Алкены имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы. При содержании в молекуле алкенов до четырех атомов углерода углеводороды находятся в газообразном состоянии, если атомов углерода 5–15 — в жидком, если их 16 и более — в твердом.

В воде алкены нерастворимы, они хорошо растворяются в органических растворителях. Пары алкенов имеют характерный резкий запах.

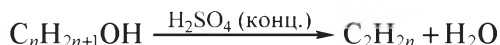
Способы получения

Существует несколько способов получения алкенов.

1. Крекинг алканов, из нефти и газа.
2. Каталитическим дегидрированием алканов (катализаторы — оксид хрома (III) Cr_2O_3 или платина, нагревание):



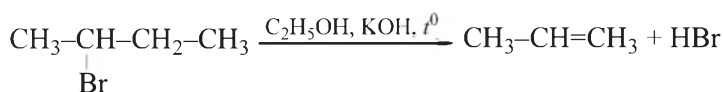
3. Мономолекулярной дегидратацией спиртов (катализаторы — концентрированная серная кислота H_2SO_4 или оксид алюминия Al_2O_3 в газовой фазе):



4. Дегалогенированием дигалогенопроизводных алканов:



5. Дегалогенированием галогенопроизводных алканов в спиртовых растворах щелочей при нагревании по правилу Зайцева:



Правило Зайцева. При отщеплении воды от спиртов или атомов водорода и галогенов от алкилгалогенидов атом водорода преимущественно отщепляется от того из соседних атомов углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода (от наименее гидрогенизированного атома углерода).

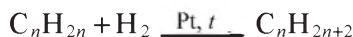
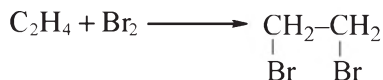
Химические свойства

Для алкенов характерны реакции электрофильного присоединения по двойной связи (A_E), идущие легко по ионному механизму через стадию образования наиболее устойчивого карбокатиона.

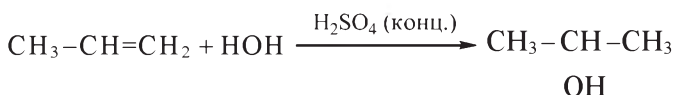
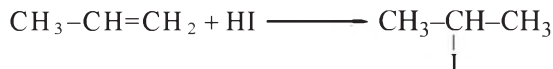
Электрофильные реагенты (электрофилы) — частицы, образующие новую ковалентную связь за счет электронной пары реакционного партнера. Такие частицы могут нести положительный заряд (H^+ , Br^+) или быть электро нейтральными (хлорид алюминия AlCl_3).

Приведем примеры реакции электрофильного присоединения.

1. Присоединение галогенов (качественная реакция на алкены) и водорода:



2. Присоединение галогеноводородов и воды, которое происходит по правилу Марковникова:



Правило Марковникова. При присоединении протонных кислот и воды к несимметричным алкенам водород присоединяется по месту двойной связи к наиболее гидрогенизированному (связанному с наибольшим числом атомов водорода) атому углерода, а галоген — к наименее гидрогенизированному.

3. Окисление алкенов водным раствором перманганата калия $KMnO_4$ при низкой температуре (реакция окисления по Вагнеру):

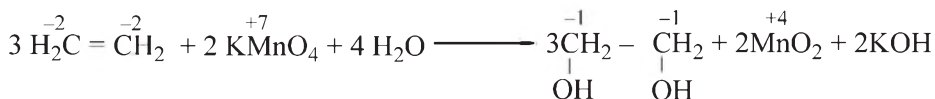
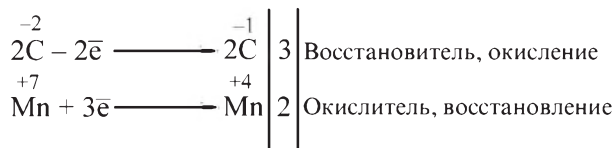
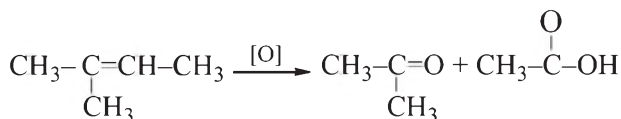


Схема электронного баланса:



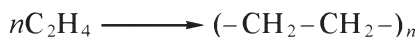
4. Окисление алкенов перманганатом калия $KMnO_4$ или дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ с разрывом двойной связи в кислотной среде при нагревании:



5. Горение:



6. Полимеризация:



В результате реакции полимеризации образуется полимер, который называется *полиэтилен*; двойная связь разрывается.

Применение

Этилен используется в органическом синтезе. Его применяют также как средство для ускоренного созревания фруктов (помидоров, дынь, апельсинов, мандаринов, лимонов, бананов).

Синтезируется этилен в бактериях, грибах, низших и высших растениях, причем в больших количествах. Иногда этилен рассматривают как гормон старения. Так, пожелтение стареющих листьев обусловлено распадом в них хлорофилла и снижением в присутствии этилена количества белка. В стрессовых ситуациях растительный организм также вырабатывает повышенное количество этилена. Одна из функций стрессового этилена — ускорение опадания поврежденных органов, т. е. этилен выполняет роль адаптивного (приспособительного) фактора. В высоких концентрациях этилен оказывает наркотическое воздействие на человека и животных.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) этилена и *пропилена* 3 мг/м³.

Полиэтилен входит в состав полиэтиленовой пленки (упаковочной, скотча), пластмассовой тары (бутылки, ящики, канистры, садовые лейки, горшки для рассады), труб для канализации, дренажа, водо- и газоснабжения.

Диеновые углеводороды (диены)

Общая формула диенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Наиболее важные члены гомологического ряда диенов:



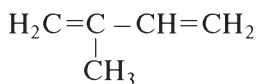
Номенклатура

По систематической номенклатуре обе двойные связи в молекулах диенов находятся в главной цепи. Нумерацию атомов углерода начинают с того конца молекулы, где ближе двойные связи. Названия диенов оканчиваются на *-диен*.

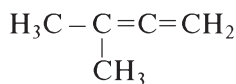
Изомерия

Для диенов характерны следующие виды изомерии.

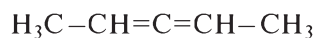
1. Углеродного скелета.
2. Положения двойных связей.



2-метилбутадиен-1,3



3-метилбутадиен-1,2



Пентадиен-2,3



Пентадиен-1,4



Пентадиен-1,2

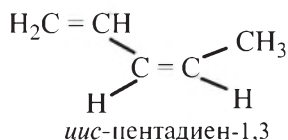
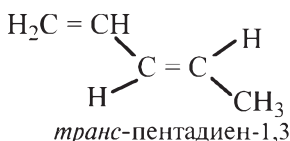


Пентадиен-1,3

3. Цис-транс-изомерия:



Пентадиен-1,3



4. Межклассовая изомерия (с алкинами).

Строение

Все атомы углерода в молекулах диенов расположены в одной плоскости, углы между связями составляют 120° , атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

В молекулах диенов возникает такое влияние атомов, когда перекрывание π -электронных облаков двойных связей приводит к образованию общего π -электронного облака, которое охватывает всю систему сопряжения (*π , π -сопряжение*, или *мезомерный эффект*).

Физические свойства

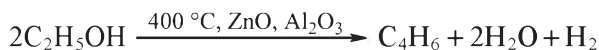
Сравним физические свойства двух диенов. *Бутадиен-1,3* — легко сжигающийся газ с нейтральным запахом. *Изопрен* — жидкость, его $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$.

Способы получения

Существует несколько способов получения диенов.

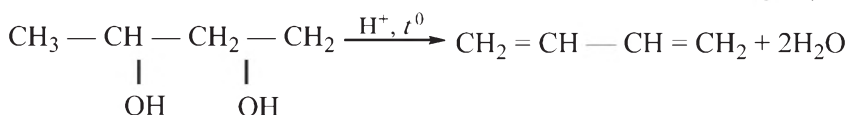
1. Дегидрированием алканов (при следующих условиях: $t = 500 \dots 600^\circ\text{C}$, катализаторы — оксиды алюминия Al_2O_3 , цинка ZnO , хрома Cr_2O_3).

2. Синтезом из этанола (*метод Лебедева*):



(катализаторами могут быть оксиды магния MgO , хрома Cr_2O_3).

3. Дегидратацией 1,3- или 1,4-бутандиола (нагревание $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$):

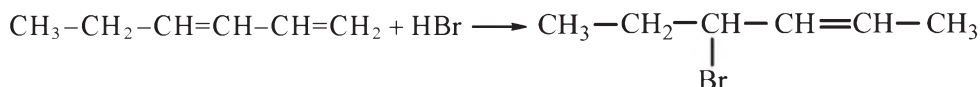
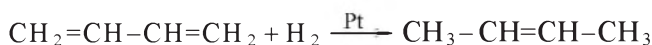
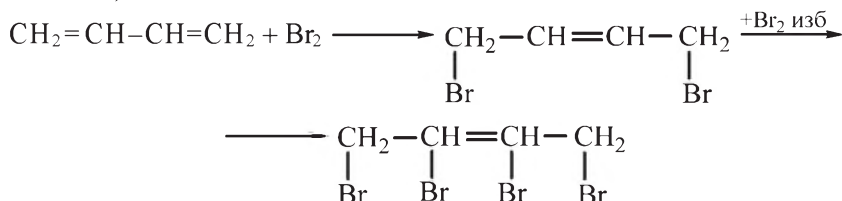


Химические свойства

Для диенов характерны реакции присоединения, которые приводят к образованию смеси двух продуктов. Присоединение может происходить по первому и второму или по первому и четвертому атомам углерода. В случае присоединения 1,4- двойная связь смещается.

Рассмотрим основные виды реакций.

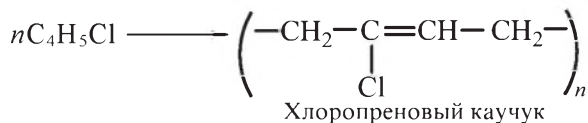
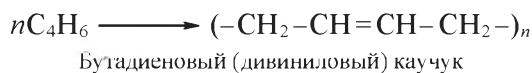
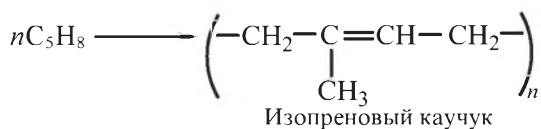
1. Присоединение галогенов Hal_2 , водорода H_2 , галогенов Hhal (правило Марковникова):



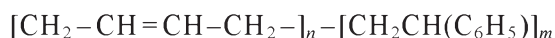
2. Горение:



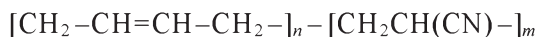
3. Полимеризация — получение каучуков:



Сополимеризация 1,3-бутадиена со стиролом в соотношении 4 : 1 дает бутадиен-стирольный каучук:



Сополимеризация 1,3-бутадиена с акрилонитрилом дает бутадиен-нитрильный каучук:



Способы получения

Резины получают из каучука смешиванием макромолекул при добавлении серы. Полное смешивание макромолекул приводит к образованию твердого, неэластичного *эбонита*.

Применение

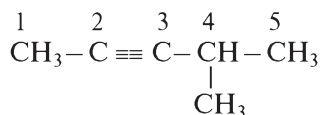
Бутадиен-1,3 применяют для производства каучука. Бутадиеновый каучук используют в производстве кабелей, обуви, шин для автомобилей и т. д. ПДК 1,3-бутадиена 3 мг/м³.

Алкины (ацетиленовые углеводороды)

Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

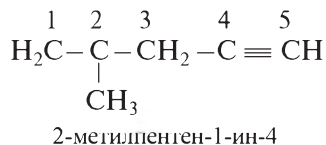
Номенклатура

В неразветвленных алкинах нумерацию атомов углерода начинают с того конца молекулы, где ближе тройная связь. Главная цепь, хотя она и не самая длинная, обязательно содержит тройную связь. Перед названием главной цепи помещают номер атома углерода, при котором есть заместитель, и название заместителя. Цифра после названия главной цепи указывает положение тройной связи. Названия алкинов оканчиваются на *-ин*. Так, вещество вида



называется 4-метилпентин-2.

Если молекула непредельного углеводорода содержит одновременно двойную и тройную связи, то предпочтение в нумерации отдают двойной связи:

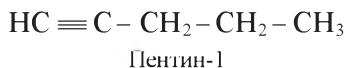


По рациональной номенклатуре в основе названия лежит ацетилен, а его гомологи рассматриваются как продукты замещения атомов водорода на соответствующие радикалы.

Изомерия

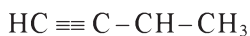
Для алкинов характерны следующие виды изомерии.

1. Структурная (углеродного скелета и положения тройной связи):





Пентин-2



3-метилбутин-1

2. Межклассовая изомерия — алкины являются межклассовыми изомерами алкадиенов.

Строение

Непредельные углеводороды имеют тройную связь, одна из них — σ -, две другие — π -связи. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации, молекула линейная. Длина тройной связи меньше, чем двойной.

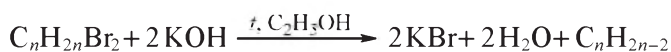
Физические свойства

При содержании в молекулах алкинов от двух до четырех атомов углерода углеводороды находятся в газообразном состоянии, если атомов углерода 5–16 — в жидком, если их 17 и более — в твердом. Температура кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Алкины хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, хуже — в воде. *Ацетилен* хорошо растворяется в *ацетоне*.

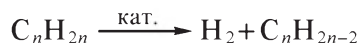
Способы получения

Существует несколько способов получения алкинов.

1. Из дигалогенопроизводных алканов (атомы галогеноводорода Hhal расположены у соседних атомов углерода). Условия протекания реакции — спиртовой раствор щелочи и нагревание:

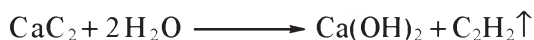


2. Каталитическим дегидрированием алканов и алкенов:

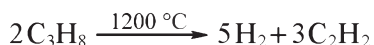
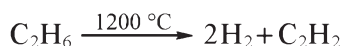


3. Производство ацетилена.

а) из карбида кальция:



б) крекингом предельных углеводородов (сырье — природный газ или нефть):



Химические свойства

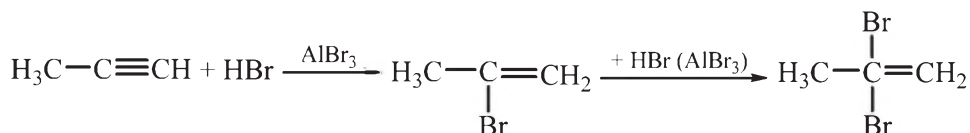
Для алкинов характерны реакции электрофильного присоединения (A_E), протекающие несколько медленнее, чем у алкенов.

Рассмотрим основные виды реакций.

1. Галогенирование и гидрирование (катализаторы — платина, палладий, никель):

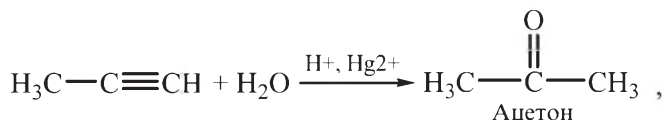
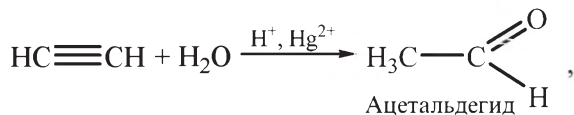


2. Гидрогалогенирование (в присутствии катализаторов — кислот Льюиса $AlCl_3$, $AlBr_3$), согласно правилу Марковникова:



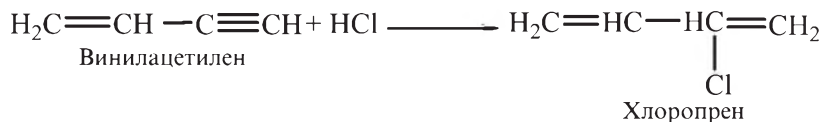
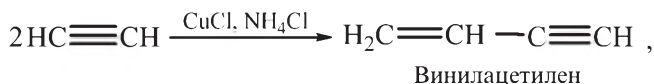
Если алкины реагируют с хлороводородом HCl , то катализатором служит серная кислота H_2SO_4 .

3. Реакция гидратации (*реакция Кучерова*). Катализаторы — серная кислота H_2SO_4 и соли ртути:

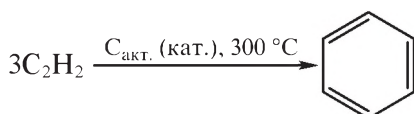


4. Полимеризация.

а) димеризация:



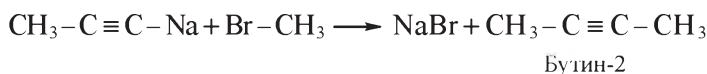
б) тримеризация:



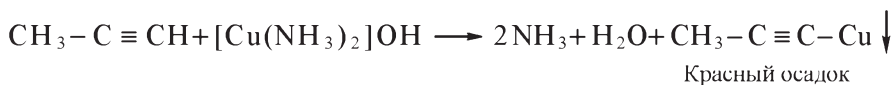
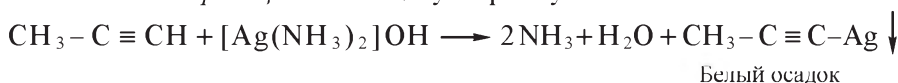
5. Кислотные свойства проявляются у алкинов с концевой тройной связью. Электронно-акцепторное поведение тройной связи приводит к сдвигу электронов и поляризации σ -связи $\equiv \text{C} \leftarrow \text{H}$:



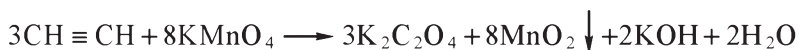
Из полученной соли можно снова образовать алкин по следующей реакции:



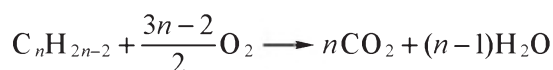
Качественная реакция на концевую тройную связь:



6. Окисление ацетилена перманганата калия KMnO_4 в водной среде:



7. Горение:



Применение

Ацетилен C_2H_2 используют в органическом синтезе при получении синтетического каучука, уксусного альдегида CH_3CONH_2 , уксусной кислоты CH_3COOH , этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др., а также при сварке. При высокой концентрации ацетилен оказывает наркотическое действие, вызывает нарушение деятельности центральной нервной системы, потерю сознания, отек легких. ПДК ацетилена $0,3 \text{ мг/м}^3$.

Примеры решения задач

1. Определите объем кислорода (н.у.), необходимый для сгорания 1000 г смеси этена (этилена) и пропена (пропилена), если в смеси было 2,5 моль этена.

Решение. Найдем массу пропена C_3H_6 по формуле

$$m = n \cdot M,$$

где $M(\text{C}_3\text{H}_6) = 42 \text{ г/моль}$:

$$m(\text{C}_3\text{H}_6) = 2,5 \cdot 42 = 105 \text{ г.}$$

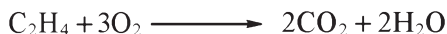
Следовательно, масса этена

$$m(\text{C}_2\text{H}_4) = 1000 - 105 = 895 \text{ г.}$$

Зная молярную массу этена $M(C_2H_4) = 28$ г/моль, найдем его количество вещества по формуле

$$n(C_2H_4) = \frac{m}{M} = \frac{895}{28} = 31,96 \text{ моль.}$$

Реакции горения смеси этена и пропена:



Из уравнений реакций горения находим общее число моль кислорода:

$$n(O_2) = 31,96 \cdot 3 + 2,5 \cdot 4,5 = 107,13 \text{ моль.}$$

Рассчитываем объем кислорода по формуле

$$V = n \cdot V_m,$$

где V_m — молярный объем газа при нормальных условиях: $T = 273$ К, $p = 1$ атм (760 мм рт. ст.), $V_m = 22,4$ л/моль,

$$V(O_2) = 107,13 \cdot 22,4 = 24\,000 \text{ л.}$$

Ответ: потребуется 24 000 л кислорода.

Следует отметить, что задача немного усложняется, если для сжигания используют воздух, что и происходит на практике. В воздухе содержится 21 % кислорода по объему:

$$V_{\text{возд}} = \frac{24\,000}{0,21} = 11\,427 \text{ л.}$$

Ответ: потребуется 11 427 л воздуха.

2. Американский ученый Р. Планкетт в 1938 г. случайно получил вещество чрезвычайной прочности, когда проводил опыты с галогенопроизводными углеводородов. Повторные опыты дали аналогичные результаты. Средняя молярная масса этого вещества 20 000...30 000 г/моль, массовая доля фтора в нем 76 %, остальное — углерод. Определите состав молекулы этого вещества.

Решение. Пусть молярная масса вещества 30 000 г/моль. Поскольку в веществе находится 76 % фтора по массе, масса фтора составит:

$$m(F) = 30\,000 \cdot 0,76 = 22\,800 \text{ г.}$$

Зная молярную массу фтора $M(F) = 19$ г/моль, найдем его число моль по формуле

$$n(F) = \frac{m}{M} = \frac{22\,800}{19} = 1200 \text{ моль.}$$

Тогда масса углерода

$$m(C) = 30\,000 - 22\,800 = 7200 \text{ г.}$$

Молярная масса углерода $M(\text{C}) = 12$ г/моль.

Найдем число моль углерода:

$$n(\text{C}) = \frac{7200}{12} = 600 \text{ моль};$$

следовательно,

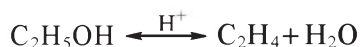
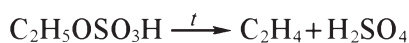
$$n(\text{F}) : n(\text{C}) = 1200 : 600 = 2 : 1.$$

Наше вещество — тефлон.

Ответ: тефлон $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$.

3. Немецкий ученый И.И. Бехер случайно открыл, по его определению, «маслородный газ, более активный, чем метан», когда в серную кислоту H_2SO_4 добавил винный спирт (этанол) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Новый газ горел коптящим пламенем. Определите «газ Бехера» и его число моль, если реакция в данных условиях равновесна, количество вещества взятого спирта 3 моль, константа равновесия реакции $K_C = 1,4$.

Решение. В системе идут следующие реакции:



Пусть прореагировало x моль спирта. Равновесные концентрации веществ определяют по формуле

$$[\text{C}] = C_0 - C_{\text{прореаг.}}$$

где C_0 — начальная концентрация вещества.

Тогда равновесная концентрация этилового спирта

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 3 - x \text{ моль/л.}$$

С учетом стехиометрических коэффициентов равновесные концентрации этилена и воды составят $[\text{C}_2\text{H}_4] = x$, $[\text{H}_2\text{O}] = x$. Отсюда выражение константы равновесия примет вид

$$K_C = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}, \quad 1,4 = \frac{x^2}{3-x}.$$

Из уравнения находим $x = 2,87$ моль.

Ответ: полученное вещество — этилен, $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 2,87$ моль.

4. Каковы массовые доли элементов в пропилене, используемом в качестве мономера для производства полипропилена?

Решение. Формула пропилена — C_3H_6 .

Его молярная масса $M(\text{C}_3\text{H}_6) = 12 \cdot 3 + 6 = 42$ г/моль.

Следовательно, массы углерода и водорода:

$$m(\text{C}) = 36 \text{ г}, \quad m(\text{H}) = 6 \text{ г}.$$

Найдем массовые доли элементов по формуле

$$\omega = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \%,$$

где m_1 — масса определенного элемента в пропилене; m_2 — масса пропилена.

Тогда массовые доли углерода и водорода:

$$\omega(\text{C}) = \frac{36}{42} \cdot 100 = 85,71 \%, \quad \omega(\text{H}) = \frac{6}{42} \cdot 100 = 14,29 \%.$$

Ответ: $\omega(\text{C}) = 85,71 \%$, $\omega(\text{H}) = 14,29 \%$.

5. Найдите массу и объем этилена, используемого для производства полиэтилена высокого давления при давлении 10 атм и температуре 300 °С, необходимого для покрытия 50 км труб диаметром 2,5 м при толщине полимерной пленки 4 мм, если выход по реакции полимеризации составляет около 70 %.

Решение. Уравнение полимеризации этилена:



Давление переведем в килопаскали, объем — в литры, температуру — в кельвины:

$$p = 101,3 \cdot 10 = 1013 \text{ кПа};$$

$$V = 50 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot 2,5 \text{ м} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 500 \text{ м}^3 = 5 \cdot 10^5 \text{ л};$$

$$T = 273 + 300 = 573 \text{ К}.$$

Для расчета количества вещества этилена воспользуемся уравнением Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$:

$$n = \frac{1013 \cdot 5 \cdot 10^5}{8,31 \cdot 573} = 106\,371 \text{ моль} = 106,37 \text{ кмоль}.$$

Рассчитаем массу этилена по формуле

$$m = n \cdot M.$$

Молярная масса этилена $M(C_2H_4) = 28 \text{ г/моль}$. Тогда масса этилена составит:

$$m(C_2H_4) = 106\,371 \cdot 28 = 2\,978\,388 \text{ г}.$$

С учетом 70%-ного выхода по реакции полимеризации масса и объем этилена будут соответственно таковы:

$$m(C_2H_4) = \frac{2978,4}{0,7} = 4254,9 \text{ кг};$$

$$V(C_2H_4) = \frac{500\,000}{0,7} = 714\,285,7 \text{ л} \approx 714 \text{ м}^3.$$

Ответ: $m(C_2H_4) = 2978 \text{ кг}$; $V(C_2H_4) \approx 714 \text{ м}^3$.

6. На изготовление одной пары резиновых сапог пошла резина, полученная из 900 г бутадиенового каучука. Бутадиен-1,3 получили из 96 % этанола массой 2000 г. Выход реакции полимеризации 85 %. Определите выход реакции С.В. Лебедева.

Решение. Практическая масса 1,3-бутадиена составляла

$$m(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{900}{0,85} = 1058,8 \text{ г.}$$

Найдем массу этилового спирта:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2000 \cdot 0,96 = 1920 \text{ г.}$$

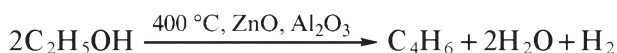
Молярная масса этилового спирта

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 24 + 6 + 16 = 46 \text{ г/моль.}$$

Найдем количество вещества этилового спирта:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1920}{46} = 41,74 \text{ моль.}$$

Реакция Лебедева:



Из уравнения реакции следует, что число моль 1,3-бутадиена

$$n(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{41,74}{2} = 20,87 \text{ моль.}$$

Молярная масса 1,3-бутадиена

$$M(\text{C}_4\text{H}_6) = 48 + 6 = 54 \text{ г/моль.}$$

Теоретическая масса 1,3-бутадиена

$$m(\text{C}_4\text{H}_6) = n \cdot M = 20,87 \cdot 54 = 1126,98 \text{ г.}$$

Выход реакции Лебедева:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \% = \frac{1058,8}{1126,98} \cdot 100 \approx 94 \%.$$

Ответ: $\eta \approx 94 \%$.

7. В бытовом радиоприемнике произошло возгорание от перепада напряжения в сети. Воспламенилась изоляционная резина, которая была получена из 40 г этанола с выходом реакции 80 %, содержание серы в резине 5...19 %. Не отравятся ли члены семьи, если войдут в комнату площадью 12 м^2 с высотой потолка 2,5 м. ПДК сернистого газа (SO_2) 3 мг/л.

Решение. Объем комнаты

$$V = 12 \cdot 2,5 = 30 \text{ м}^3 = 30 \cdot 10^3 \text{ л.}$$

Уравнение реакции получения дивинила из этилового спирта (метод Лебедева):



Найдем число моль этилового спирта:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{40}{46} = 0,87 \text{ моль.}$$

Тогда из уравнения реакции следует, что число моль дивинила с учетом его 80%-ного выхода составит

$$n(\text{C}_4\text{H}_6)_{\text{факт}} = \frac{0,87}{2} \cdot 0,8 = 0,35 \text{ моль.}$$

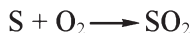
Считаем, что $m(\text{C}_4\text{H}_6) \approx m_{\text{резины}}$. Найдем массу резины:

$$m_{\text{резины}} = n \cdot M = 0,35 \cdot 54 = 18,9 \text{ г.}$$

Масса серы в резине

$$m(\text{S}) = 18,9 \cdot 0,1 (10\%) = 1,89 \text{ г.}$$

Уравнение реакции горения серы:



Молярные массы: серы $M(\text{S}) = 32 \text{ г/моль}$, сернистого газа $M(\text{SO}_2) = 64 \text{ г/моль}$. Определим количество вещества серы:

$$n(\text{S}) = \frac{m}{M} = \frac{1,89}{32} = 0,059 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что число моль сернистого газа также составит 0,059 моль. Тогда его масса

$$m(\text{SO}_2) = n \cdot M = 0,059 \cdot 64 = 3,78 \text{ г.}$$

Концентрация SO_2 в комнате

$$C(\text{SO}_2) = 3,78/0,03 = 0,126 \text{ мг/л,}$$

что ниже ПДК.

Ответ: отравления не произойдет.

8. Выберите название вещества следующего вида:

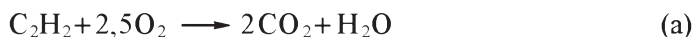


- 1) 2,5-дихлор-3-метилпентадиен-2,4;
- 2) 2,5-дихлор-3-метилпентен-2;
- 3) 3-метил-2,5-дихлор-пентадиен-2,4;
- 4) 2,5-дихлор-3-метилпентадиен-1,3.

Ответ: верно 4-е название.

9. Какой объем воздуха (н.у.) потребуется для сгорания 10 м^3 смеси ацетилена с пропаном, взятых в массовом соотношении $10 : 1$?

Решение. Реакции горения смеси ацетилена и пропана



Молярные массы ацетилена и пропана:

$$M(\text{C}_2\text{H}_2) = 26 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{C}_3\text{H}_8) = 36 + 8 = 44 \text{ г/моль}.$$

Поскольку газы находятся при нормальных условиях, найдем количество вещества смеси углеводородов:

$$n(\text{смеси}) = \frac{V}{V_m} = \frac{10\,000}{22,4} = 446,4 \text{ моль},$$

где V_m — молярный объем газа при нормальных условиях: $T = 273 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$ (760 мм рт. ст.), $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$.

Пусть количество вещества ацетилена C_2H_2 — x моль, тогда количество вещества пропана C_3H_8 — y моль. Следовательно, массы этих веществ:

$$m(\text{C}_2\text{H}_2) = 26x \text{ г}; \quad m(\text{C}_3\text{H}_8) = 44y \text{ г}.$$

Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 446,4, \\ \frac{26x}{44y} = 10. \end{cases} \quad (\text{в})$$

Из системы уравнений (в)

$$x = \frac{44y \cdot 10}{26} = 16,92y \text{ моль}.$$

тогда $y = 24,91 \text{ моль}$; $x = 421,49 \text{ моль}$.

Из уравнения реакции (а) число моль кислорода

$$n(\text{O}_2) = 421,49 \cdot 2,5 = 1053,72 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции (б)

$$n(\text{O}_2) = 24,91 \cdot 5 = 124,55 \text{ моль}.$$

Общее число моль кислорода

$$n(\text{O}_2) = 1053,72 + 124,55 = 1178,27 \text{ моль}.$$

Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21 %. Следовательно, число моль воздуха

$$n(\text{воздуха}) = \frac{1178,27 \cdot 100}{21} \approx 5610,8 \text{ моль}.$$

Объем воздуха

$$V_{\text{воздуха}} = 5610,8 \cdot 22,4 = 125\,682,1 \text{ л} \approx 126 \text{ м}^3.$$

Ответ: $V_{\text{воздуха}} \approx 126 \text{ м}^3$.

10. При изучении реакции превращения алкинов в алкены в лабораторных условиях взяли 10 л исходной смеси пропина C_3H_4 с водородом (н.у.). Плотность исходной смеси по водороду $D_{\text{H}_2} = 8,6$. После установления равновесия плотность по водороду конечной газовой смеси составила $D_{\text{H}_2} = 10,75$. Определите объем продукта и выход пропена в данных лабораторных условиях.

Решение. Гидрирование пропина протекает по уравнению



Молярные массы пропина, водорода и пропена соответственно:

$$M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{C}_3\text{H}_6) = 42 \text{ г/моль}$$

Относительную плотность вещества рассчитывают по формуле

$$D = \frac{M_1}{M_2},$$

где M_1 — молярная масса исходной или конечной смеси; M_2 — молярная масса водорода.

Тогда $M_1(\text{исх. смеси}) = 2D_{\text{H}_2} = 17,2 \text{ г/моль}$.

Возьмем 1 моль исходной смеси. Пусть в нем было $n(\text{C}_3\text{H}_4) = x$ моль, тогда $n(\text{H}_2) = (1 - x)$ моль.

Зная молярные массы пропина и водорода, составим уравнение:

$$40x + 2(1 - x) = 17,2. \quad (\text{б})$$

Из уравнения (б) получим $n(\text{C}_3\text{H}_4) = x = 0,4$ моль, тогда $n(\text{H}_2) = 1 - x = 0,6$ моль.

Пусть прореагировало y моль пропена C_3H_4 . Определим число моль веществ в конечной газовой смеси:

$$n(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,4 - y; \quad n(\text{H}_2) = 0,6 - y; \quad n(\text{C}_3\text{H}_6) = y.$$

Сумма моль газов в конечной газовой смеси

$$n(\text{кон. смеси}) = 0,4 - y + 0,6 - y + y = 1 - y.$$

В ходе реакции изменяется число моль составляющих процесса, поэтому изменяется и молярная масса смеси

$$M_1(\text{кон. смеси}) = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10,75 = 21,5 \text{ г/моль}.$$

Нужно рассчитать мольные доли компонентов N_i в конечной газовой смеси (этот прием в математике называют нормировкой):

$$N(C_2H_4) = \frac{(0,4 - y)}{(1 - y)}, \quad N(H_2) = \frac{(0,6 - y)}{(1 - y)}, \quad N(C_3H_6) = \frac{y}{(1 - y)}.$$

Теперь можно записать выражение для расчета M (кон. смеси):

$$\frac{(0,4 - y)}{(1 - y)} \cdot 40 + \frac{(0,6 - y)}{(1 - y)} \cdot 2 + \frac{42y}{(1 - y)} = 21,5. \quad (в)$$

Из уравнения (в) $y = 0,2$ моль. Если из 1 моль исходной смеси (22,4 л) получили 0,2 моль пропена (или 4,48 л), то из 10 л той же исходной смеси:

$$V(C_3H_6) = \frac{10 \cdot 4,48}{22,4} = 2 \text{ л}.$$

Выход пропена с учетом избытка второго реагента — водорода

$$\eta(C_3H_6) = \frac{0,2}{0,4} \cdot 100 = 50 \text{ \%}.$$

Ответ: $V(C_3H_6) = 2 \text{ л}$, $\eta(C_3H_6) = 50 \text{ \%}$.

11. Общая масса производимого в России каучука составляет 3,5 млн т в год. На производство хлоропренового каучука приходится 40 %. Выходы реакции образования винилацетилена — 90 %, реакции его взаимодействия с хлороводородом — 90 %, реакции полимеризации — 85 %. Вычислите массу ацетилена C_2H_2 , производимого в нашей стране за год, если четверть этой массы идет на получение винилацетилена, который является исходным сырьем для получения хлоропренового каучука.

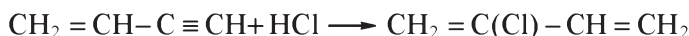
Решение. Найдем массу хлоропренового каучука (х. к.):

$$m(\text{х. к.}) = 3,5 \cdot 0,4 = 1,4 \text{ млн т}.$$

Запишем реакцию получения винилацетилена ($\eta = 90 \text{ \%}$):



и реакцию гидрогалогенирования винилацетилена с получением хлоропрена ($\eta = 90 \text{ \%}$):



Реакция полимеризации хлоропрена (получение хлоропренового каучука) будет выглядеть следующим образом ($\eta = 85 \text{ \%}$):



Найдем массу мономера хлоропренового каучука с учетом его 90%-ного выхода:

$$m(\text{мономера}) = \frac{1,4}{0,85} = 1,647 \text{ млн т}.$$

Тогда

$$m(\text{хлоропрена}) = \frac{1,647}{0,9} = 1,83 \text{ млн т};$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{1,83}{0,9} = 2,03 \text{ млн т.}$$

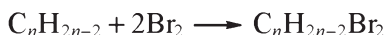
Поскольку четверть массы ацетиленового сырья идет на получение винилацетилена (из условия задачи), общая масса производимого в стране ацетилена

$$m(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{2,03}{0,25} = 8,13 \text{ млн т.}$$

Ответ: $m(\text{C}_2\text{H}_2) = 8,13 \text{ млн т.}$

12. Алкин, часто используемый в препаративной химии и содержащий в главной цепи шесть атомов углерода, может максимально присоединить 80 г брома с образованием продукта реакции массой 107,5 г. Определите строение ацетиленового углеводорода, если известно, что он не реагирует с гидроксидом диамминсеребра (I).

Решение. Реакция бромирования ацетиленовых углеводородов:



Найдем количество вещества брома:

$$n(\text{Br}_2) = \frac{m}{M} = \frac{80}{160} = 0,5 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что число моль ацетиленового углеводорода:

$$n(\text{C}_n\text{H}_{2n-2}) = \frac{0,5}{2} = 0,25 \text{ моль.}$$

Масса углеводородного радикала (R) составит:

$$m_R = 107,5 - 80 = 27,5 \text{ г};$$

m_R — это и есть масса исходного алкина.

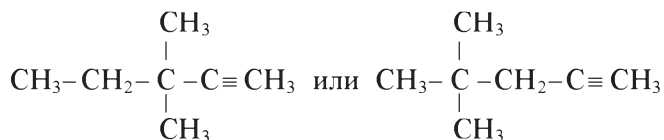
Найдем молярную массу алкина по формуле $M = \frac{m}{n}$:

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n-2}) = \frac{27,5}{0,25} = 110 \text{ г/моль,}$$

$$14n - 2 = 110, \quad n = 8.$$

Отсутствие реакции с гидроксидом диаминсеребра (I) указывает на то, что в углеводороде нет концевой тройной связи.

Формула искомого алкина — C_8H_{14} . Его строение:



Ответ: 4,4-диметилгексин-2 или 5,5-диметилгексин-2.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие виды изомерии характерны для алкинов? Приведите изомеры для гептена-2 и назовите их по систематической номенклатуре.

2. Напишите реакции получения полипропилена. Укажите условия их проведения.

3. Напишите уравнение реакции получения окиси этилена (оксирана) в промышленности. Укажите необходимые условия.

4. Напишите структурную формулу 2,2,4-триметил-3-этил-3,5,6-трихлоргептана. Приведите два изомера и два гомолога к нему.

5. Укажите общую особенность, свойственную только алкенам:

а) общая формула C_nH_{2n} ;

б) возможность построения пространственных изомеров;

в) повышение температуры кипения при увеличении молярной массы;

г) наличие в молекуле одной π -связи.

Приведите примеры изомеров для гексена-2 и назовите их по систематической номенклатуре.

6. Выберите правильный механизм взаимодействия алкина с хлороводородом:

а) ионный, открыт В.В. Марковниковым;

б) радикальный, открыт Н.Н. Семеновым;

в) цепной, открыт Н.Н. Семеновым;

г) каталитический, открыт С.В. Лебедевым.

Приведите механизм реакции взаимодействия бутена-2 с хлороводородом.

7. Выберите из списка гомологи и изомеры 2-метилбутена-2. Напишите все формулы приведенных веществ и укажите правильный ответ:

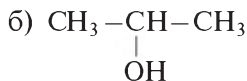
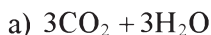
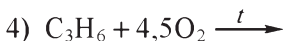
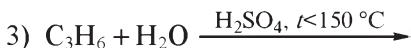
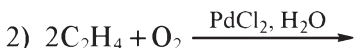
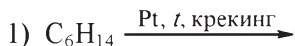
а) 2-метилбутен-1;

б) пентен-1;

в) 3,4,6-триметил-4-этилгептен-1;

г) 2-метилпентен-1.

8. Определите верное соответствие исходных веществ и продуктов реакций:



Варианты ответов:

I) 1 — а, 2 — б, 3 — г, 4 — в;

II) 1 — в, 2 — а, 3 — б, 4 — г;

III) 1 — в, 2 — г, 3 — б, 4 — а;

IV) 1 — в, 2 — а, 3 — г, 4 — б.

9. Выберите среди предложенных реакций качественную реакцию на бутин-1:

а) реакция Кучерова;

б) синтез ацетиленидов;

в) бромирование;

г) гидрирование.

Напишите соответствующее уравнение реакции.

10. Чем можно окислить ацетилен?

А) атомарный кислород;

б) водный раствор перманганата калия;

в) спиртовой раствор гидроксида натрия;

г) гидроксид диаминасеребра(I).

Напишите соответствующие уравнения реакций.

11. Какой углеводород используют при сварке и резке металлов?

а) этилен; б) бутадиен-1,3; в) метилацетилен; г) ацетилен.

Напишите реакцию горения соответствующего углеводорода и объясните свой ответ.

12. Какие вещества необходимы для синтеза ацетилена в одну стадию?

Напишите соответствующие уравнения реакций:

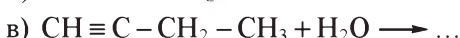
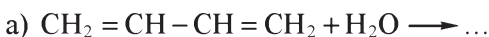
а) CaC_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2H_4 ;

б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2H_4 , C_2H_6 ;

в) C , CO_2 , CH_4 , C_4H_{10} ;

г) C , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, FeC_3 .

13. С помощью какой реакции можно получить бутанон-2? Напишите уравнения всех реакций, указав условия их проведения, и выберите правильный ответ:



14. Какие вещества вступили в реакцию, если образовались: 2-метилбутен-2, NaCl, H₂O? Напишите уравнение реакции:

- а) 3-хлор-2-метилбутан, NaOH (спиртовой раствор);
- б) 1-хлор-2-метилбутан, NaOH (спиртовой раствор);
- в) 3-хлор-2-метилбутан, цинк;
- г) 1,2-дихлор-2-метилбутан, цинк.

15. Согласно какому правилу происходит реакция взаимодействия алкинов с галогеноводородами? Напишите пример соответствующих уравнений реакций:

- а) Марковникова;
- б) Кучерова;
- в) Зелинского;
- г) Бутлерова.

16. Напишите реакции взаимодействия этина и бутина-1 с водой. Назовите продукты реакции, укажите условия их осуществления.

17. Какое количество теплоты выделяется на мусоросжигательном комплексе, куда направлено 40 т смеси полиэтиленовых (ПЭ) и полихлорвиниловых (ПВХ) отходов с массовыми долями компонентов 50 %? Известно, что степень полимеризации ПЭ — 1000, ПВХ — 2000, энтальпия сгорания такого ПЭ — 70 500 МДж/моль, ПВХ — 92 850 МДж/моль.

Ответ: 65 214 150 МДж.

18. Смесь бутена-2 и водорода с плотностью по гелию 3,2 пропустили над никеливым катализатором, после чего плотность газовой смеси составила 3,55. Рассчитайте выход продукта реакции.

Ответ: $\eta = 50 \%$.

19. Определите число атомов водорода в молекуле алкена, в котором массовая доля углерода 85,714 %, а масса углерода в 1 моль вещества 48 г. Выберите ответ:

- а) 8; б) 14; в) 18; г) 28.

20. Напишите уравнения реакций, используя структурные формулы всех веществ, подберите коэффициенты, укажите необходимые условия для их осуществления:



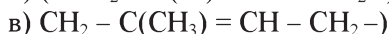
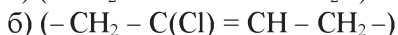
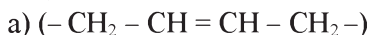
21. Какую массу пропилена можно получить каталитической дегидратацией 25 т пропанола-1, если массовый выход реакции составляет 80 %?

- а) 56 т; б) 28 т; в) 21 т; г) 14 т.

22. Известно, что резина составляет 3 % всех мировых бытовых и промышленных отходов. Выясните, какую массу этанола можно сбросить, если перерабатывать резиновое вторсырье? Масса мусора, вывозимого в год только в Нижнем Новгороде, составляет 3 млн т, массовая доля серы в резине — около 10 %, а выход реакции Лебедева — 80 %.

Ответ: около 9 млн т.

23. Определите состав структурного звена каучука, в составе которого только два элемента, его средняя молярная масса 27 кг/моль, степень полимеризации 500:



24. Смесь алкана, алкина и алкена объемом 4,48 л (н. у.) содержащих одинаковое число атомов углерода, может прореагировать с 25,44 г аммиачного раствора оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ или присоединить 38,4 г брома. Определите качественный и количественный (в процентах по объему) состав исходной смеси углеводородов.

Ответ: 20 % C_2H_6 ; 40 % C_2H_4 ; 40 % C_2H_2 .

25. Установите состав органического проводника — иодида полиацетилена, если для его получения нужно 800 г ацетилена, выход реакции полимеризации 70 %, 672 л паров иода, взятого при 273 °С, при этом три из каждых четырех атомов иода входят в состав проводника. Число макромолекул в проводнике $3 \cdot 10^{23}$. Определите схему реакции:



Ответ: $[(\text{CH})_{43}(\text{I})_{15}]$.

26. Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73,4 % брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одинаковые карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения реакций.

Ответ: C_9H_8 ; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$.

27. Какое вещество является продуктом гидрирования 8 г пропина водородом, взятым в объеме 11,2 л (н. у.)?

а) пропилен; б) пропан; в) смесь пропилена и пропана; г) циклопропан.

28. Рассчитайте массу и степень полимеризации тефлона в антипригарном покрытии сковороды «Тефаль», если на его получение пошло 16,8 г ацетилена и 56 л (н. у.) фтора. Выход по реакции фторирования ацетилена — 70 %, по реакции полимеризации — 90 %. Средняя молекулярная масса тефлона 50 000 г/моль.

Ответ: масса покрытия 31,5 г, $n = 500$.

Глава 4. Циклические углеводороды

Циклические соединения — большая группа органических веществ, в молекулах которых содержатся замкнутые цепи. В зависимости от характера атомов, образующих цикл, соединения подразделяют на *карбоциклические* (*алициклические* — *циклогексан* и *ароматические* — *бензол*) и *гетероциклические*.

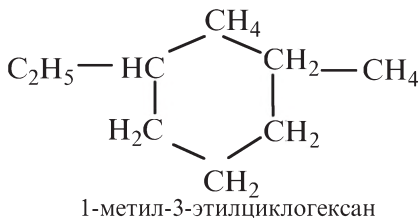
Циклоалканы (циклопарафины)

В нефти содержится значительное количество циклических углеводородов, или циклоалканов, — *нафтенов*.

Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} .

Номенклатура

Циклоалканы называют по систематической номенклатуре: главная цепь из атомов углерода, входящих в цикл; перед названием добавляют приставку *цикло*. Нумерацию заместителей в цикле выбирают по старшинству так, чтобы они получили меньшие номера:

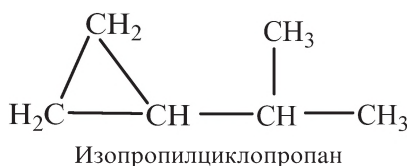
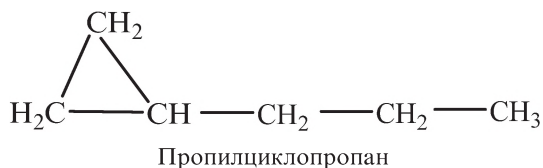


В органической химии структурные формулы циклоалканов принято изображать простыми геометрическими фигурами без написания символов углерода С и водорода Н.

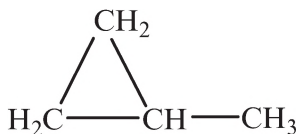
Изомерия

1. Структурная изомерия

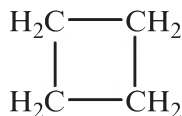
а) изомерия углеродного скелета:



б) изомерия кольца:

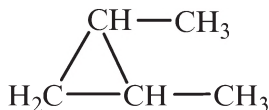


Метилциклопропан

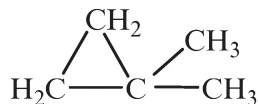


Циклобутан

в) изомерия положения заместителей:

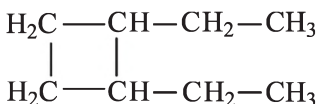


1,2-диметилциклопропан

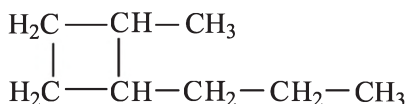


1,1-диметилциклопропан

г) метамерия — изомерия радикалов:



1,2-диэтилциклобутан

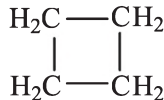


1-метил-2-пропилциклобутан

2. Межклассовая изомерия — циклоалканы являются изомерами алкенов:



Бутен-1

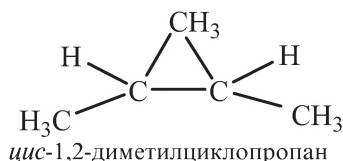


Циклобутан

3. Пространственная (*цис-транс*-) изомерия:



транс-1,2-диметилциклопропан

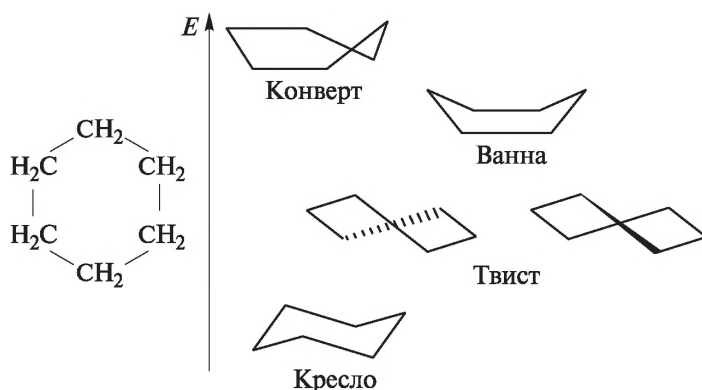


цис-1,2-диметилциклопропан

4. Конформация — различное пространственное расположение атомов в молекуле, возникающее в результате вращения атомов вокруг одинарных углерод-углеродных связей $-C-C-$ при сохранении химического строения, длины связей и валентных углов. Молекулы, отличающиеся только конформациями, называются *конформёрами*.

В циклических структурах возможно взаимное перемещение атомов. Чем больше угол отклонения валентных связей, тем больше запас энергии молекулы и тем меньше устойчивость цикла. Плоское строение свойственно только циклопропану. Начиная с циклобутана молекулы имеют неплоское строение, что понижает устойчивость циклоалканов. Молекула циклогексана может существовать в виде нескольких конформаций, в которых валентные

углы сохраняются. Ниже слева показана структурная формула циклогексана, справа — варианты его конформеров.



Конформер вида «Кресло» является самым устойчивым.

Молекулы органических соединений обычно существуют в виде смеси находящихся в равновесии конформеров, среди которых преобладают энергетически наиболее выгодные, т. е. обладающие наименьшей энергией. Конформационное состояние молекул влияет на физические свойства веществ, направление и скорость их химических превращений.

Строение

Атомы углерода в циклоалканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. В молекуле *циклопропана* вследствие углового напряжения при образовании связей С–С не достигается максимального перекрывания атомных орбиталей. Электронные облака перекрываются под углом, связи С–С изогнуты и называются *банановыми*, или τ -связями (рис. 4.1). Они занимают промежуточное положение между σ - и π -связями; τ -связи очень слабые, поэтому цикл легко раскрывается.

По свойствам циклоалканы напоминают обычные предельные углеводороды алканы (парафины).

Физические свойства

При обычных условиях *циклопропан* и *циклобутан* являются газами, если в молекуле циклоалканов содержится 5–11 атомов углерода, они находятся в жидком состоянии, если атомов углерода 12 и более — в твердом. Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем соответствующих алканов. Циклоалканы практически не растворяются в воде, но растворимы в четыреххлористом углероде и эфире.

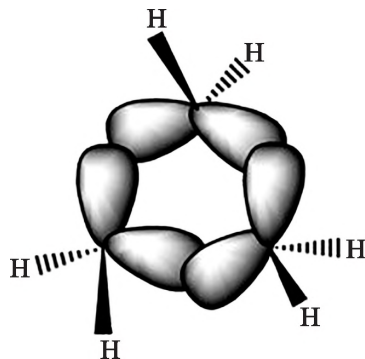
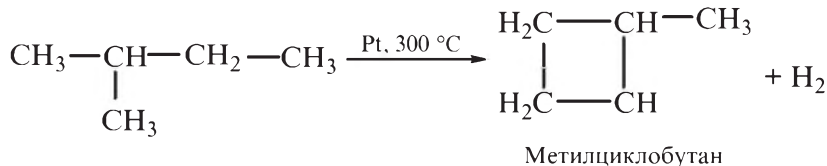


Рис. 4.1

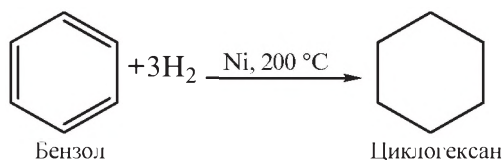
Способы получения

Существует несколько способов получения циклоалканов.

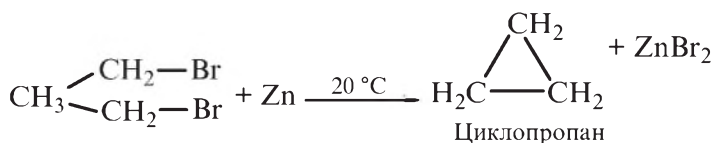
1. При переработке нефти (отсюда название — нафтенy).
2. Из алканов:



3. Из ароматических соединений:



4. Из галогенпроизводных алканов:



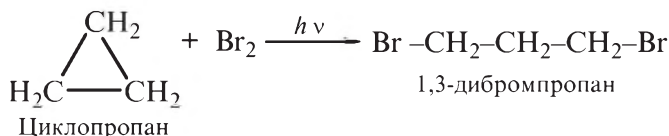
Эта реакция аналогична реакции Вюрца.

Химические свойства

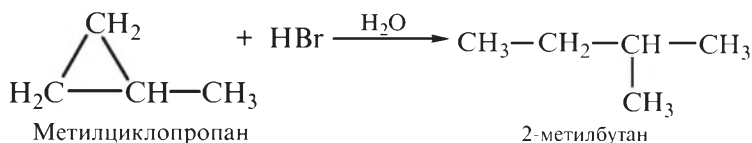
Для циклоалканов характерны реакции присоединения, окисления и дегидрирования.

1. Реакции присоединения.

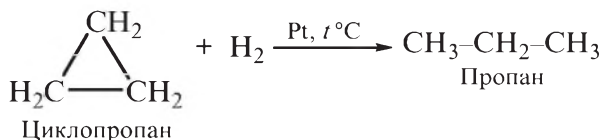
а) с галогенами (циклопропан и циклобутан присоединяют галогены; другие циклоалканы реагируют с галогенами по реакции замещения):



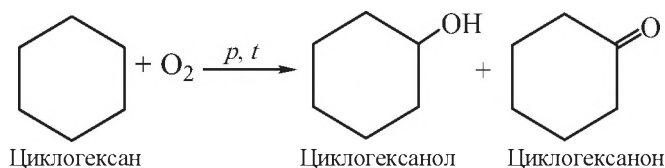
- б) с галогенводородами (по правилу Марковникова, как алкены):



в) с водородом:



2. Окисление — устойчивость к окислителям повышается с увеличением размера цикла:



Реакция дегидрирования, которая протекает при нагревании:



В этом случае циклогексан отщепляет водород, образуя бензол.

Применение

Циклопропан и его фторпроизводные применяются в медицине для ингаляционного наркоза.

Циклогексан используется в качестве сырья в органическом синтезе; при производстве фармацевтических препаратов, красителей, гербицидов, регуляторов роста растений, пластификаторов; как растворитель эфирных масел, восков, лаков, красок.

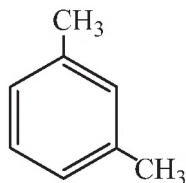
Ароматические углеводороды (арены)

В молекуле аренов содержится одно или несколько бензольных колец C_6H_6 .

Общая формула аренов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

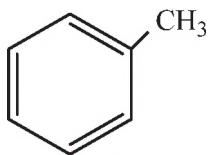
Номенклатура

Систематическое название всех ароматических углеводородов — *арены*. Родоначальником гомологического ряда является *бензол* C_6H_6 . Радикал C_6H_5 называют *фенилом*. Названия аренов образуют в зависимости от положения заместителей при бензольном кольце с добавлением окончания *-бензол*:



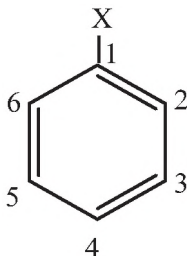
1,3-диметилбензол (*мета*-ксилол)

Возможны также тривиальные названия, например, *винилбензол* называют *стиролом*, *метилбензол* — *толуолом*:



Метилбензол (толуол)

Атомы углерода в ароматическом кольце в случае наличия заместителя X нумеруют следующим образом:



Если ароматическое кольцо содержит два заместителя, то в зависимости от их расположения в молекуле названия аренов образуют так. Если заместитель находится в положении 1,2 (*орто*-положение) — *о*-диметилбензол; если в положении 1,3 (*мета*-положение) — *м*-диметилбензол; если в положении 1,4 (*пара*-положение) — *п*-диметилбензол.

Наиболее важное соединение с непредельным заместителем в кольце — винилбензол (стирол):

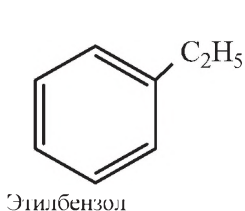


Другое название стирола — фенилэтилен.

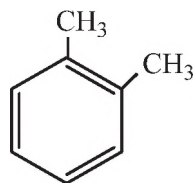
Изомерия

Для аренов характерны следующие виды изомерии.

1. Взаимное расположение заместителей при бензольном кольце:

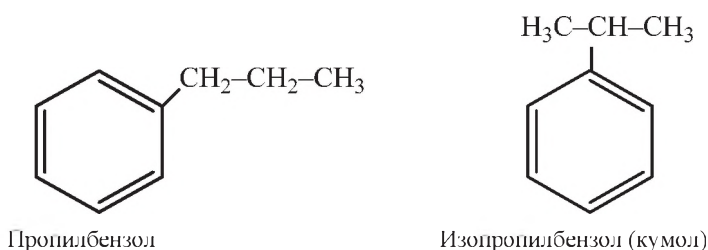


Этилбензол



орто-диметилбензол
(1,2-диметилбензол, или *о*-ксилол)

2. Изомерия скелета боковой углеродной цепи:



Кумол применяют для получения фенола.

Строение

Молекула бензола имеет вид плоского шестиугольника, стороны которого равны. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода в кольце имеет три σ -связи и одну ароматическую π -связь. Валентный угол между атомами углерода составляет 120° . В молекуле бензола с помощью негибридных p -электронных облаков перпендикулярно плоскости образования σ -связей образуется единая π -электронная система, состоящая из шести p -электронов (рис. 4.2 а, б). Поскольку система замкнута, при подобном перекрывании образуется общее π -электронное облако, в котором π -электронная плотность распределена равномерно. Образование единого молекулярного облака можно рассматривать как результат эффекта π , π -сопряжения. Энергия сопряжения $E \approx 150$ кДж/моль, система весьма прочная, разрушить бензольное кольцо можно только в очень жестких условиях.

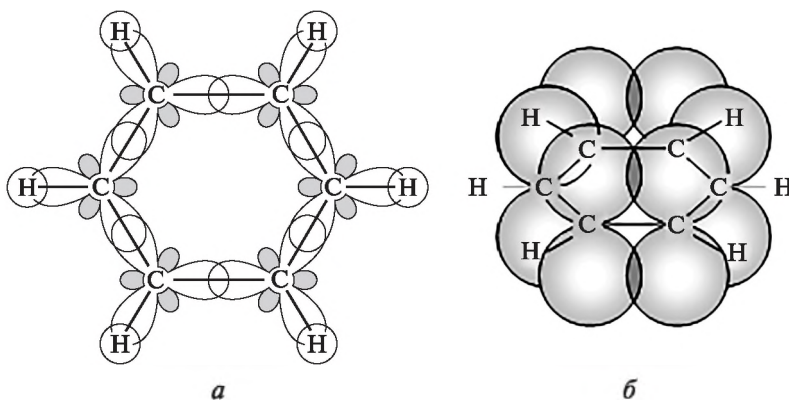


Рис. 4.2

Физические свойства

Бензол — бесцветная, не растворимая в воде жидкость с характерным запахом; растворим в органических растворителях и сам хорошо растворяет многие вещества (жиры, каучуки, серу); $t_{\text{кип}} = 80,1^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 5,5^\circ\text{C}$. При сгорании образует много копоти. Пары бензола с воздухом создают взрывоопасные смеси. Бензол сильно токсичен (вызывает лейкемию).

Толуол — бесцветная жидкость со специфическим запахом, не растворим в воде, однако легко растворяется в органических растворителях — спирте, эфире, ацетоне. Толуол является хорошим растворителем для многих органических веществ; $t_{\text{кип}} = 110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Горит коптящим пламенем. Пары толуола при высоких концентрациях оказывают наркотическое воздействие на человека, вызывая сильные галлюцинации (до 1998 г. входил в состав клея «Момент»).

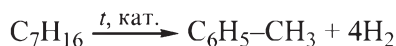
Способы получения

Перечислим основные способы получения бензола и толуола.

1. В результате сухой перегонки каменного угля ($1200\ldots 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Из 1 т угля можно получить около 680 кг кокса и 227 кг каменноугольного газа, каменноугольной смолы и каменноугольного масла. Каменноугольное масло (сырой бензол) — это смесь бензола (63 %), толуола (14 %) и ксилолов (7 %).

2. Из нефти *каталитическим риформингом* — переработкой бензиновых и лигроиновых фракций нефти для получения автомобильных бензинов, ароматических углеводородов (бензола и его гомологов).

3. Пиролизом алканов с числом атомов углерода 6–8 и более при температуре свыше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализатора оксида хрома (III) Cr_2O_3 :

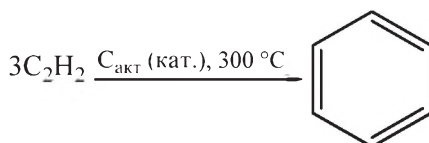


4. Каталитическим дегидрированием предельных циклических углеводородов (катализаторы — платина, никель):

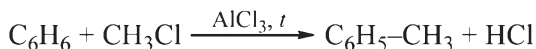


При температуре $100\ldots 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакция идет в прямом направлении, при температуре свыше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ — в обратном.

5. Тримеризацией ацетилена (*реакция Зелинского — Казанского*):



6. Алкилированием ароматического ядра в присутствии катализаторов (*реакция Фриделя — Крафта*):



7. По реакции Дюма для ароматических кислот:



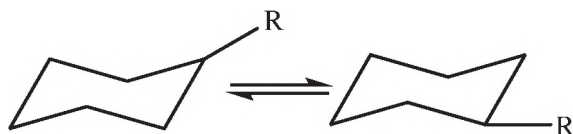
Таким способом впервые получил бензол М. Фарадей.

Химические свойства

Все арены обладают ароматичностью. *Ароматичность* — совокупность особых свойств ароматических соединений. Главные их особенности — равномерное распределение π -электронной плотности в плоской циклической молекуле; приятный запах некоторых ароматических соединений (ладан, натуральные эфиры). Ароматические соединения вступают в реакции электрофильного замещения (S_E), проявляют устойчивость к окислителям; подчиняются правилу Хюккеля.

Правило Хюккеля (1931). *Плоские циклические соединения, имеющие сопряженную систему π -электронов, могут быть ароматическими, если число этих электронов равно $4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.).*

Молекулы ароматических соединений имеют плоское (копланарное) строение. Если это условие не выполняется, то в молекуле нарушается параллельность осей $2p$ -орбиталей, что приводит к устранению сопряжения, нарушению выравнивания π -электронной плотности в системе:



Циклооктатетраен не имеет плоского строения, число π -электронов этого вещества не соответствует правилу Хюккеля, оно не проявляет ароматических свойств.

Для них характерны реакции электрофильного замещения (S_E), идущие в жидкой фазе по ионному механизму в присутствии электрофильных катализаторов — кислот Льюиса $FeHal_2$, $AlHal_3$, H_3PO_4 , $ZnHal_2$.

Если ароматическое кольцо содержит определенные заместители, которые называются *ориентантами первого рода*, то в реакции замещения новые заместители встанут в *орто*- и *пара*-положения.

Если ароматическое кольцо содержит другие заместители — *ориентанты второго рода*, то в реакции замещения новые заместители встанут в *мета*-положение.

Существуют *правила ориентации заместителей в бензольном кольце в реакциях электрофильного замещения (S_E)*:

Ориентанты первого рода

Алкильные радикалы

Галогены

—OH-группа

—NH₂-группа

Ориентанты второго рода

—NO₂-группа

—CH=

—C(O)H, —COOH

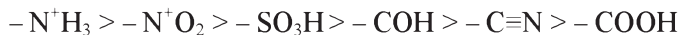
—SO₃H

Если в ядре имеется несколько различных заместителей, то преимущественное направляющее действие оказывает тот из них, который обладает

наибольшим ориентирующим действием. Например, в реакциях электрофильного замещения (S_E) по силе ориентационного действия заместителя первого рода можно расположить в следующий ряд:



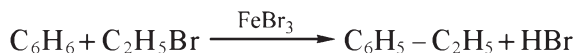
Ориентирующая способность ориентантов второго рода убывает в такой последовательности:



Рассмотрим основные реакции, характерные для аренов.

1. Реакции замещения.

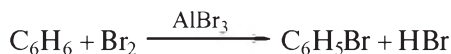
а) алкилирование по Фриделю — Крафтсу:



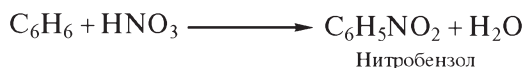
б) алкилирование непредельными углеводородами:



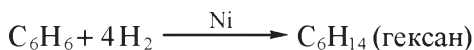
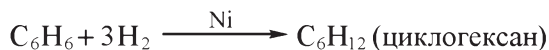
в) галагенирование (идет трудно):



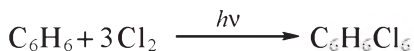
г) нитрование (идет в присутствии концентрированной серной кислоты H_2SO_4 при нагревании, в результате чего образуется нитробензол — маслянистая жидкость с запахом горького миндаля):



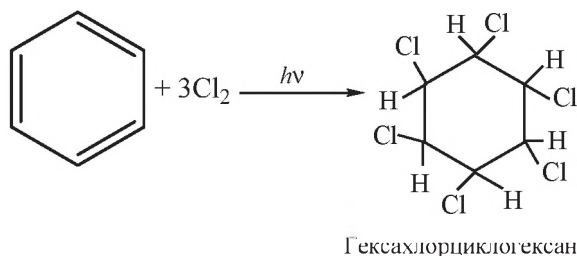
2. Реакции присоединения водорода и хлора с разрушением ароматической системы идут трудно — только при высокой температуре, давлении:



Условием для протекания реакции хлорирования служит наличие света:



В развернутом виде эта реакция выглядит так:



3. Горение:



4. Реакции заместителей.

а) окисление заместителей в бензольном кольце раствором перманганата калия KMnO_4 в кислотной среде при нагревании:



б) замещение галогенами на свету:



Такой реакции подвергаются алкильные заместители аренов.

Применение

Бензол применяется в органическом синтезе. В крайних случаях ввиду высокой токсичности бензол используется в качестве растворителя. Кроме того, бензол входит в состав бензина, а также является исходным продуктом при синтезе лекарственных и душистых веществ, разнообразных красителей, мономеров, используемых для синтеза высокомолекулярных соединений, и т. д. В больших дозах бензол вызывает тошноту и головокружение, а в некоторых тяжелых случаях отравление может повлечь смертельный исход; ПДК бензола 15 мг/м^3 .

Хлорпроизводные бензола и других углеводородов используются в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений. Гексахлорбензол C_6Cl_6 применяется для сухого протравливания семян.

Толуол является растворителем многих полимеров, входит в состав различных растворителей лаков и красок. Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение центральной нервной системы (заторможенность, нарушения в работе вестибулярного аппарата), в том числе необратимое; ПДК толуола 50 мг/м^3 .

Примеры решения задач

1. В составе шампуня «Азалия» имеется гомолог бензола с предельным углеводородным радикалом. В арене доля углерода составляет 88,07 %. Выведите формулу компонента шампуня «Азалия», используемого для образования пены.

Решение. В общем виде формула компонента шампуня имеет вид $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Поскольку $\omega(\text{C}) = 88,07 \%$, $\omega(\text{H}) = 11,93 \%$.

Масса углерода в гомологе бензола $12n + 72$, масса водорода — $2n + 6$. Составим пропорцию и определим n :

$$12n + 72 = 88,07 \%,$$

$$2n + 6 = 11,93 \%, \\ (12n + 72) \cdot 11,93 = (2n + 6) \cdot 88,07.$$

Решив уравнение, получим $n = 10$.

Формула компонента шампуня $C_6H_5 - C_{10}H_{21}$.

Ответ: $C_6H_5 - C_{10}H_{21}$.

2. Определите число моль очищаемых газообразных выбросов завода оргсинтеза, если средняя плотность смеси этилбензола и метаналя при температуре $150^\circ C$ равна $1,521$ г/л.

Решение. Нужно взять 1 моль газовой смеси и рассчитать его массу, определить молярные доли компонентов смеси. Однако нельзя воспользоваться цифрой $22,4$ л/моль, так как условия отличаются от нормальных.

Воспользуемся уравнением Гей-Люссака:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}.$$

В нашей задаче $n = 1$ моль, $p = \text{const}$, следовательно, объем прямо пропорционален температуре. Рассчитаем объем V_1 :

$$V_1 = \frac{V_0 \cdot T_1}{T_0} = \frac{22,4 \cdot 423}{273} = 34,71 \text{ л.}$$

Молярная масса 1 моль смеси

$$M = V \cdot \rho = 34,71 \cdot 1,521 = 52,8 \text{ г/моль.}$$

Молярные массы этилбензола и метаналя соответственно таковы:

$$M(C_8H_{10}) = 12 \cdot 8 + 10 = 106 \text{ г/моль,}$$

$$M(CH_2O) = 12 + 2 + 16 = 30 \text{ г/моль.}$$

Пусть x — молярная доля ароматического соединения, тогда $(1 - x)$ моль — молярная доля альдегида. Составим уравнение:

$$106x + 30(1 - x) = 52,8,$$

откуда найдем

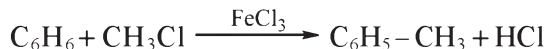
$$x = 0,3 \text{ моль (число моль ароматического соединения);}$$

$$1 - 0,3 = 0,7 \text{ моль (число моль альдегида).}$$

Ответ: в 1 моль смеси содержится 0,3 моль этилбензола C_8H_{10} и 0,7 моль метаналя CH_2O .

3. Для склеивания школьного пенала потребуется 2 мл 30%-ного раствора толуола плотностью $0,9$ г/мл. Выход реакции хлорирования метана составляет 85% , по реакции Фриделя — Крафтса — 75% . Какой объем метана при температуре $25^\circ C$ будет подвергаться хлорированию?

Решение. Уравнение реакции Фриделя — Крафтса (получение толуола C_7H_8):



Определим массу толуола в растворе:

$$m(\text{C}_7\text{H}_8) = V \cdot \rho \cdot \omega = 2 \cdot 0,9 \cdot 0,3 = 0,54 \text{ г.}$$

Молярная масса толуола $M(\text{C}_7\text{H}_8) = 12 \cdot 7 + 8 = 92 \text{ г/моль.}$

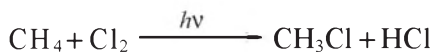
Определим число моль толуола:

$$n(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{m}{M} = \frac{0,54}{92} = 0,006 \text{ моль.}$$

С учетом 75%-ного выхода реакции число моль хлористого метила

$$n(\text{CH}_3\text{Cl}) = \frac{0,006}{0,75} = 0,008 \text{ моль.}$$

Реакция хлорирования метана:



С учетом 85%-ного выхода

$$n(\text{CH}_4) = \frac{0,008}{0,85} = 0,009 \text{ моль.}$$

Объем 1 моль газа при 298 К

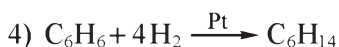
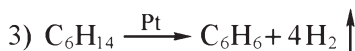
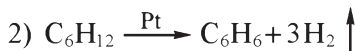
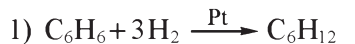
$$V = \frac{22,4 \cdot 298}{273} = 24,45 \text{ л.}$$

Необходимый для хлорирования объем метана

$$V(\text{CH}_4) = 24,45 \cdot 0,009 = 0,23 \text{ л.}$$

Ответ: $V(\text{CH}_4) = 0,23 \text{ л.}$

4. Из приведенных ниже уравнений выберите соответствующее реакции циклизации:



Ответ: 3-е уравнение.

Контрольные вопросы и задания

1. Некоторое органическое вещество обесцвечивает раствор перманганата калия в водной среде только при нагревании с образованием углекислого газа, вступает в реакцию с хлором при облучении и в присутствии хлорида железа (III), но не реагирует с хлороводородом. Определите вещество, напишите все реакции и укажите условия их проведения.

Ответ: этилбензол.

2. Какие виды изомерии характерны для стирола и пропилбензола?

а) взаимного расположения заместителей при бензольном ядре;

б) пространственная;

в) строения боковой углеродной цепи;

г) ни один из предложенных вариантов.

Приведите возможные изомеры и дайте им названия по систематической номенклатуре.

3. Какое влияние оказывает изопропильный радикал на бензольное кольцо в молекуле кумола?

а) электронно-донорное;

б) электронно-акцепторное;

в) электрофильное;

г) окислительно-восстановительное.

Укажите основные особенности строения молекулы толуола и назовите типы основных химических реакций, характерных для него.

4. Определите вещества А, Б, В в следующей схеме превращений и напишите уравнения реакций:



если известно, что А — *цис*-изомер, алкадиен, вещество В образуется из вещества Б и избытка серы, а переход А в Б есть реакция полимеризации:

а) А — *цис*-1,3-бутадиен, Б — бутадиеновый каучук, В — резина;

б) А — *цис*-1,3-бутадиен, Б — бутадиен-стирольный каучук, В — резина;

в) А — *цис*-1,3-бутадиен, Б — дивиниловый каучук, В — эбонит ($\text{C}_6\text{H}_9\text{S}$)₂;

г) А — *цис*-1,3-бутадиен, Б — бутадиеновый каучук, В — эбонит ($\text{C}_6\text{H}_9\text{S}$)₂.

5. Какое из приведенных веществ легче присоединяет бром? Напишите уравнения всех возможных реакций и дайте объяснение:

а) бензол; б) толуол; в) стирол; г) этилбензол.

6. Сколько и каких связей образует каждый атом углерода в бензоле?

а) 3δ, 1π; б) 2δ, 2π; в) 1δ, 3π; г) 4δ.

Объясните строение молекулы бензола и укажите, какие электронные эффекты действуют в его молекуле.

7. Какая из приведенных реакций доказывает влияние алкильного радикала на бензольное кольцо в молекулах гомологов бензола? Напишите уравнения всех реакций и укажите правильный ответ.

- а) окисление толуола;
- б) каталитическое хлорирование толуола;
- в) гидрирование толуола;
- г) горение толуола.

8. Какое вещество используют для протравливания семян в сельском хозяйстве:

- а) гексахлорциклогексан;
- б) толуол;
- в) гексахлорбензол;
- г) тринитротолуол.

Выберите правильный ответ и укажите, где применяют другие вещества.

9. Напишите реакции синтеза тефлона, капрона, лавсана, ацетатного волокна и пироксилана. Укажите типы реакций и назовите органические вещества по систематической номенклатуре.

10. В США в 60-е годы XX в. тратились миллионы долларов на замену нефтяных труб, которые закупоривались в течение нескольких месяцев. Причина этого процесса была открыта случайно. Оказывается, цикlopentadiен, содержащийся в жидких нефтепродуктах, взаимодействует с железом, образуя твердое вещество по реакции



Определите скорость этой реакции, если константа скорости реакции при нормальной температуре равна $1,3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{ч})$; доля цикlopentadiена в протекающих нефтепродуктах 0,07 %, скорость протекания нефти 180 т/ч, объем трубы 300 м^3 .

Ответ: $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{ч})$ или $0,192 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$.

11. Какая масса растворителя *n*-диметилбензола входит в состав стандартной упаковки краски массой нетто 1,6 кг, если для получения того же количества растворителя потребовалось две стадии реакции Фриделя — Крафта? В этой реакции использовали 200 г 16%-ного раствора бензола, потери на каждой стадии реакции Фриделя — Крафта 10 %.

Ответ: 79 г.

12. Определите массу бензола, необходимую для получения винилбензола, одного из мономеров бутадиен-стирольного каучука, который пошел на производство чехлов, масса каучука в чехлах 450 г, выход по каждой реакции (их всего четыре с учетом полимеризации) 86 %, степень полимеризации каучука 400.

Ответ: 406 г.

13. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 7,56 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 11,12 г дибромиды. Определите возможную молекулярную структурную формулу углеводорода, если он имеет пять изомеров, отвечающих условию задачи.

Ответ: C_9H_{10} .

14. Определите массу стирола (получают дегидрированием этилбензола), образующегося при участии 21,2 г этилбензола, если выход процесса 90 %:

а) 18,72 г; б) 37,44 г; в) 52 г; г) 16,4 г.

15. Определите массовую долю азота в тринитротолуоле и выберите правильный ответ:

а) 15 %; б) 18,5 %; в) 37 %; г) 49,2 %.

16. В 2001 г. экологи Нижнего Новгорода забили тревогу, обнаружив в сточных водах, сливаемых в реку Оку, фенол в концентрации 4 мг/л. Определите общий выброс фенола, если подпольный цех по производству пластиковой тары сбросил 180 т зараженной воды.

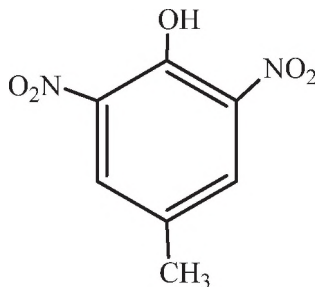
Ответ: 720 г или 8 моль C_6H_6O .

17. Два изомера спирта играют важную роль при окрашивании волос: *мета*-изомер придает краске стойкость, а *орто*-изомер закрашивает седину. Назовите оба изомера, если в 80 г краски первого 8,75 %, второго в 1,5 раз больше. При анализе этой массы веществ обнаружили, что в ней содержится 5,185 моль атомов кислорода; 1,135 моль атомов углерода; $8,17 \cdot 10^{23}$ атомов водорода.

Ответ: *мета*- и *орто*-крезолы $C_6H_4(OH)CH_3$.

18. Вычислите состав первого гербицида, который был применен в 1932 г., если для получения его первой пробы массой 32,76 г требовалось 21,6 г гомолога фенола с молярной массой 108 г/моль и 120 г 21%-ного раствора азотной кислоты. Определите выход реакции нитрования фенола.

Ответ: $\eta = 88$ %; состав гербицида $C_7H_6N_2O_5$:



19. Определите, являются ли опасными сточные воды, образующиеся при производстве бумаги, если обработав 1 л этих вод 1 л 10%-ного раствора хлорида железа (III) определили, что концентрация ионов железа в растворе снизилась на 0,00035 % по сравнению с исходной? Плотность полученного раствора около 1,2 г/л; ПДК фенола в сточной воде 0,001 мг/л.

Ответ: $C(C_6H_5ON) \approx 0,073$ мг/л, что значительно превышает ПДК. Сточные воды опасны.

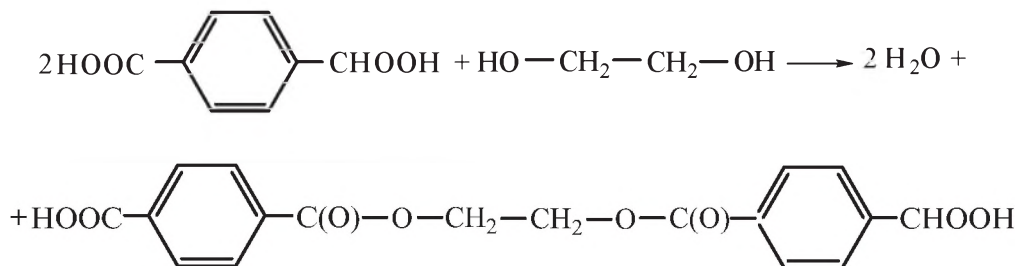
20. Вычислите количество 2,4,6-трибромфенола, образующегося при взаимодействии 4,8 г брома с 0,04 моль фенола:

а) 0,01 моль; б) 0,015 моль; в) 0,05 моль; г) 0,2 моль.

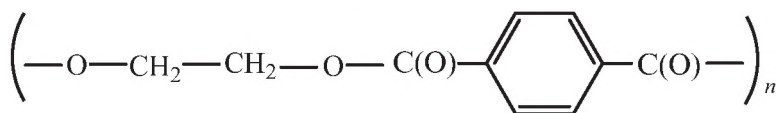
21. Укажите меры безопасности при производстве тринитротолуола для оборонного комплекса и укажите его ПДК, если для получения этой концентрации в 2 л воздуха требуется 5 мг 20%-ной азотной кислоты и 0,4 мг толуола.

Ответ: ПДК $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3 = 2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л = $5 \cdot 10^{-4}$ г/л.

22. Определите среднюю степень полимеризации лавсана, если при образовании 2 моль полимера при массовом выходе реакции поликонденсации 80 % выделилось 6,3 кг воды. Реакция протекает по уравнению:



Линейный полимер — полиэфир, имеет элементарное звено:



Ответ: $n \approx 220$.

Глава 5. Кислородсодержащие органические соединения

Предельные одноатомные и многоатомные спирты

Общая формула спиртов $C_nH_{2n+2}O_m$, где обычно $m = 1, 2, 3$.

Предельные одноатомные спирты (одна гидроксильная группа $-OH$) имеют общую формулу $C_nH_{2n+2}O$ или $C_nH_{2n+1}OH$.

Предельные двухатомные спирты — *гликоли* (две гидроксильные группы $-OH$) имеют общую формулу $C_nH_{2n+2}O_2$, или $C_nH_{2n}(OH)_2$.

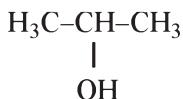
Непредельные спирты встречаются редко и здесь не рассматриваются.

Ароматические спирты — *фенолы* — обладают особыми свойствами и будут обсуждаться далее.

Номенклатура

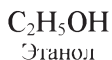
Спиртам дают названия следующим образом.

1. В соответствии с *рациональной* номенклатурой спирты рассматривают как производные метилового спирта, называемого *карбинолом*. Название спирта составляют из названий радикалов, связанных с ближайшим к гидроксиду углеродным атомом, и окончания *-карбинол*:

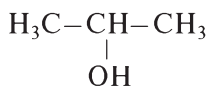


Диметилкарбинол

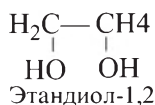
2. По *систематической* номенклатуре названия спиртов имеют окончание *-ол* (диол, триол):



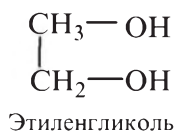
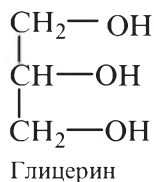
Для одноатомных предельных спиртов нумерацию атомов углерода начинают с того края молекулы, к которому ближе гидроксильная группа, с указанием ее местоположения:



Пропанол-2



3. В случае одноатомных спиртов по *тривиальной* номенклатуре к названию радикала, связанного с гидроксильной группой, добавляют слово «спирт»: название органической группы с окончанием «овый» и добавляют слово «спирт». Самыми распространенными многоатомными спиртами с тривиальными названиями являются этиленгликоль и глицерин:

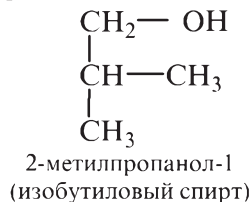


Этиловый спирт и диметиловый эфир обладают различными физическими и химическими свойствами.

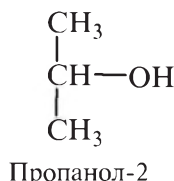
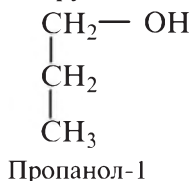
Изомерия

Для спиртов характерны следующие виды изомерии.

1. Углеводородного скелета:



2. По положению гидроксильной группы или взаимному расположению нескольких гидроксильных групп:



3. Межклассовая изомерия с простыми эфирами:



Тривиальные названия некоторых спиртов используют более часто, чем их названия по систематической и рациональной номенклатурам.

Строение

Спирты — это органические соединения, включающие одну или нескольких гидроксильных групп (—OH), соединенных с углеводородным радикалом. В молекулах спиртов атомные орбитали углерода и кислорода нахо-

дятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Молекула спирта полярна благодаря присутствию высокоотрицательного атома кислорода.

Физические свойства

Спирты находятся в жидком состоянии при содержании в молекуле до 15 атомов углеводорода, если атомов углерода 16 и более — это твердые вещества. *Метанол, этанол и пропанол* смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы спирты хуже растворяются в воде. Температуры кипения спиртов выше, чем у соответствующих углеводородов вследствие наличия водородных связей.

Гликоли и гомологи *глицерина* — вязкие жидкости, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде. Гликоли кипят при более высокой температуре и имеют большую плотность, чем соответствующие им (с тем же числом углеродных атомов) одноатомные спирты.

Способы получения

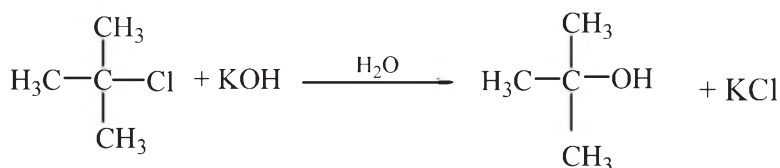
Существует несколько способов получения спиртов.

1. Промышленный способ получения одноатомных предельных спиртов — каталитической гидратацией алкенов. Катализаторы — концентрированная серная кислота H_2SO_4 и оксид алюминия Al_2O_3 при высоких температурах:

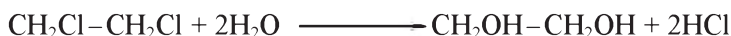


2. Щелочным гидролизом моно- и полигалогенопроизводных алканов:

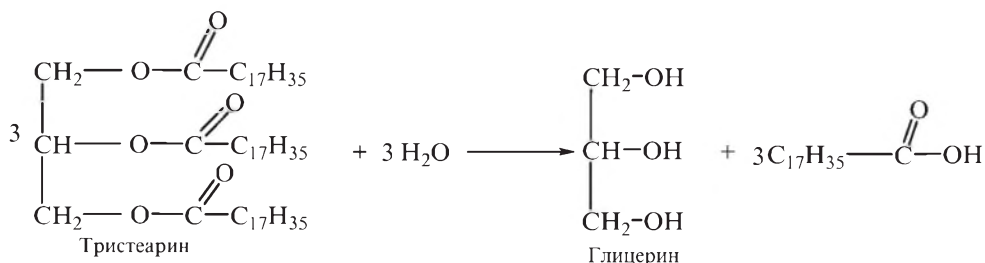
а) одноатомные спирты:



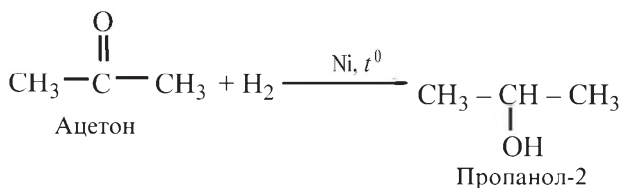
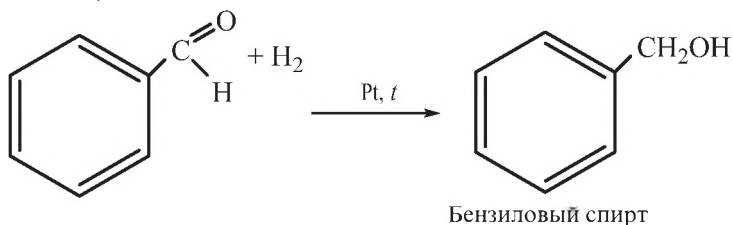
б) многоатомные спирты:



3. Гидролиз жиров:

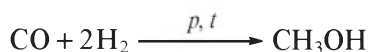


4. Для одноатомных спиртов — восстановлением карбонильных соединений. Каталитическое восстановление водородом (катализаторы — платина, палладий, никель):

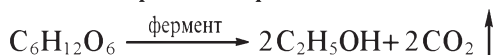


5. Специфические способы.

а) получение метанола из синтез-газа:



б) получение этанола спиртовым брожением глюкозы:



Причина брожения стала известна в середине XIX в., после того как Л. Пастер установил, что разложение сахара на спирт и углекислый газ связано с дыханием дрожжей в анаэробных условиях. Брожение сахара — сложный биохимический процесс, поэтому приведенное выше уравнение выражает его лишь в общем суммарном виде.

Химические свойства

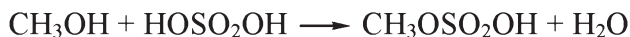
Для спиртов характерны следующие реакции.

1. Реакции по ОН-группе. При разрыве связи О–Н проявляются кислотные свойства спиртов. Они выражены очень слабо, поскольку спирты являются более слабыми кислотами, чем вода. Это объясняется тем, что в молекулах воды связи О–Н более полярные, чем в спиртах (это обусловлено положительным индукционным эффектом (+I) алкильного радикала).

а) с металлами:



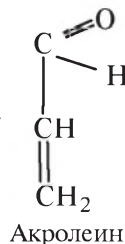
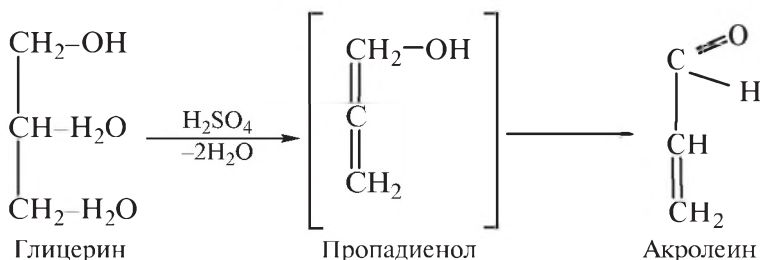
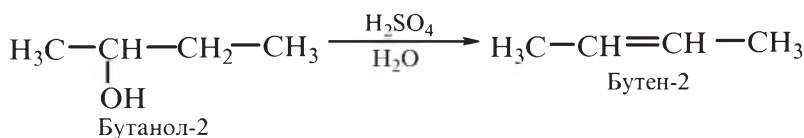
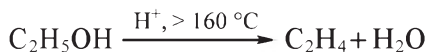
б) реакция этерификации с органическими и минеральными кислотами (катализатор — концентрированная серная кислота H_2SO_4):



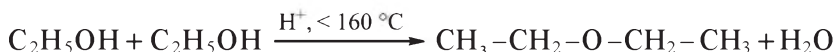
2. В реакциях, протекающих с разрывом связей C–O. Спирты взаимодействуют с сильными минеральными кислотами по механизму нуклеофильного замещения (S_N) и проявляют основные свойства:



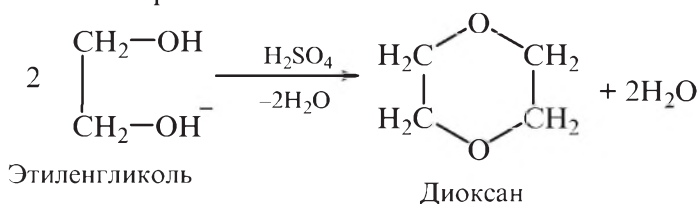
3. Реакции элиминирования — внутримолекулярная дегидратация (катализатор — концентрированная серная кислота H_2SO_4) идут в соответствии с *правилом Зайцева*. Отщепление атома водорода в реакциях отщепления происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода:



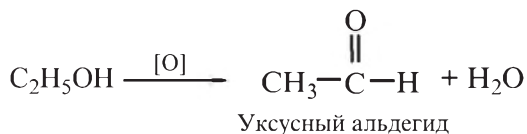
4. Межмолекулярная дегидратация (катализатор — концентрированная серная кислота H_2SO_4):

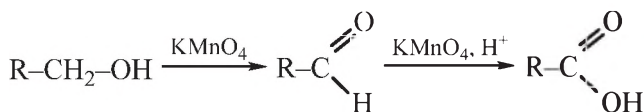
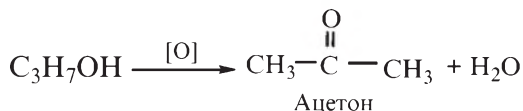


Для многоатомных спиртов



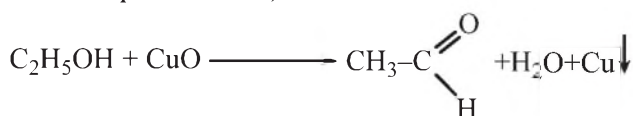
5. Первичные одноатомные спирты окисляются перманганатом калия $KMnO_4$ в альдегиды и карбоновые кислоты, вторичные спирты — в кетоны:



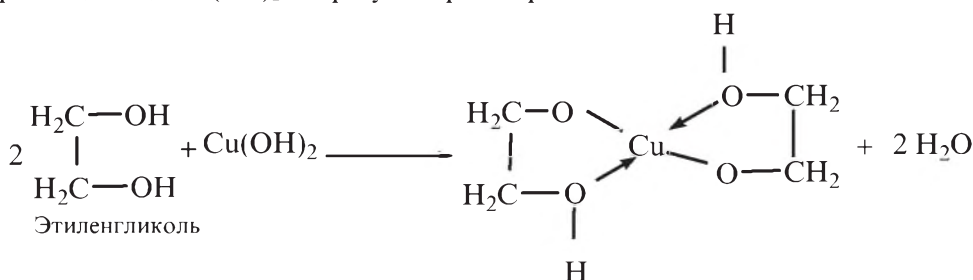


6. Качественные реакции:

а) на одноатомные спирты — с оксидом меди CuO при нагревании (образуется оранжевый порошок меди):

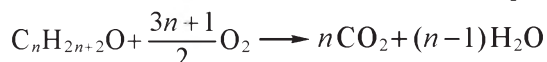


б) на многоатомные спирты — со свежеприготовленным раствором гидроксида меди Cu(OH)₂. Образуется раствор синего цвета:



Дигликолят меди (II)

7. Горение — для одноатомных и многоатомных спиртов:



Этиловый спирт горит бледно-голубоватым пламенем. Реакция экзотермическая, поэтому этиловый, как и другие спирты, используют в качестве топлива.

Применение

Этанол используют в органическом синтезе. Кроме того, его применяют в фармакологии для приготовления настоек и экстрактов, а также в медицинской практике — как наружное антисептическое средство для дезинфекции рук и хирургических инструментов.

Глицерин гигроскопичен, он применяется как увлажняющее средство в фармацевтической промышленности, а также в кожевенной и текстильной промышленности. В пищевом производстве в виде пищевой добавки E422 глицерин используют для подслащивания ликеров, при изготовлении экстрактов кофе, чая, имбиря, в производстве кондитерских изделий, для

предотвращения проседания шоколада, увеличения объема и уменьшения черствости хлеба, его добавляют в макароны, чтобы сделать их менее клейкими.

Нитроглицерин используется во взрывчатых веществах — динамитах и бездымных порохам. В медицине 1%-ный раствор нитроглицерина используется как сосудорасширяющее средство, при приступах стенокардии.

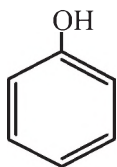
Этиленгликоль (50%-ный раствор) — незамерзающая жидкость (антифриз) для охлаждения автомобильных двигателей в зимних условиях (температура замерзания $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$). Применяется для синтеза полимеров.

Фенолы

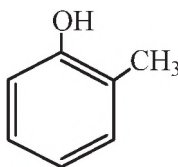
Общая формула фенолов $\text{Ar}-\text{OH}$, где Ar — ароматический радикал.

Номенклатура

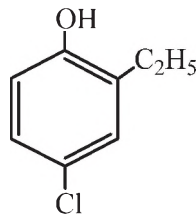
Нумерацию атомов углерода начинают от гидроксильной группы $-\text{OH}$ (если она старшая). Продолжают нумерацию в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера, например:



Фенол

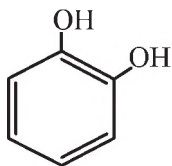


2-метилфенол (или *o*-крезол)

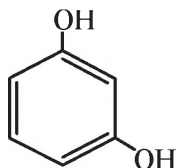


2-этил-4-хлорфенол

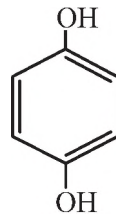
У многоатомных фенолов указывают положение каждой гидроксильной группы и добавляют слово «бензол», например:



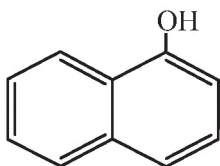
1, 2-дигидроксибензол
(пирокатехин)



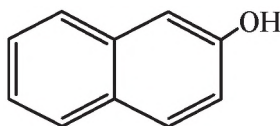
1, 3-дигидроксибензол
(резорцин)



1, 2-дигидроксибензол
(гидрохинон)



α -нафтол



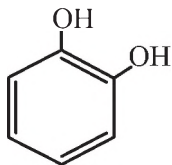
β -нафтол

Фенолы часто называют по тривиальной номенклатуре: «карболка» (фенол), пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол), пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) т. д.

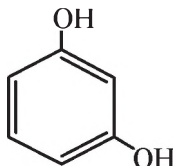
Изомерия

Для фенолов характерны следующие виды изомерии.

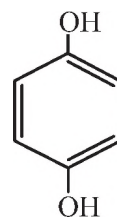
1. Положение заместителей в бензольном кольце:



1, 2-дигидроксибензол
(пирокатехин)

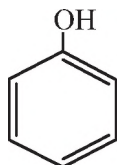


1, 3-дигидроксибензол
(резорцин)

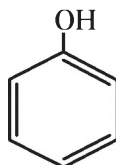


1, 2-дигидроксибензол
(гидрохинон)

2. Строение боковой углеродной цепи:

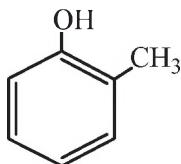


$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$
4-изопропилфенол

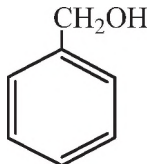


$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
4-пропилфенол

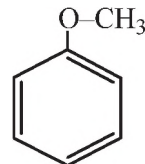
3. Межклассовая изомерия. Фенолы являются межклассовыми изомерами крезолов, ароматическими спиртами и ароматическими простыми эфирами:



o-Крезол



Бензиловый спирт



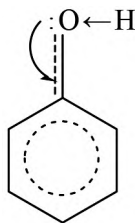
Анизол

o-Крезол применяют в пестицидах, бензиловый спирт — как консервант Е1519, анизол — как растворитель и вещество, повышающее октановое число бензина.

Строение

Фенолы — ароматические углеводороды, содержащие в бензольном кольце одну или несколько гидроксильных групп. В составе образующегося π -электронного облака электронная плотность, выравниваясь, перераспреде-

ляется от атома кислорода в сторону кольца, которое проявляет мезомерный эффект (+M):



Гидроксильная группа $-\text{OH}$ является ориентантом первого рода, т. е. обогащает ароматическое ядро электронной плотностью и облегчает электрофильное замещение в положениях 2, 4, 6 (реакции по механизму S_E идут лучше по сравнению с аналогичными реакциями бензола). При этом происходит ослабление связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$. Таким образом, фенолы должны проявлять слабые кислотные свойства.

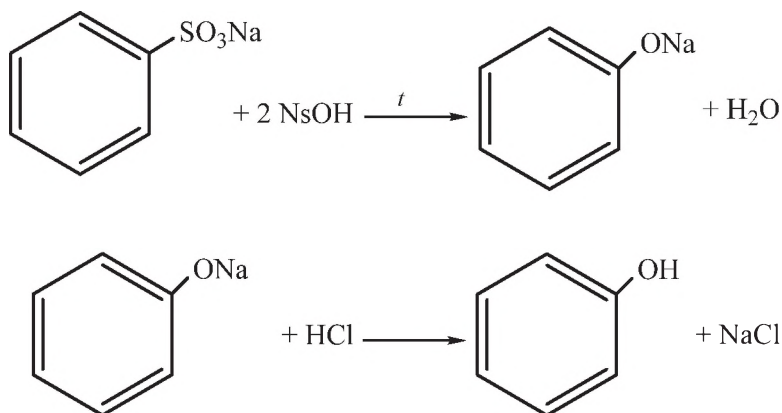
Физические свойства

Фенолы — кристаллические вещества при комнатной температуре, кроме *m*-крезола, который при этой температуре является жидкостью. Эти вещества хорошо растворимы в горячей воде; обладают характерным запахом. Наличие водородных связей определяет высокие температуры плавления и кипения. У фенола $t_{\text{пл}} = 41^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 182^\circ\text{C}$. Со временем при окислении кристаллы фенола краснеют и темнеют. Фенол ядовит, при попадании на кожу вызывает ожоги.

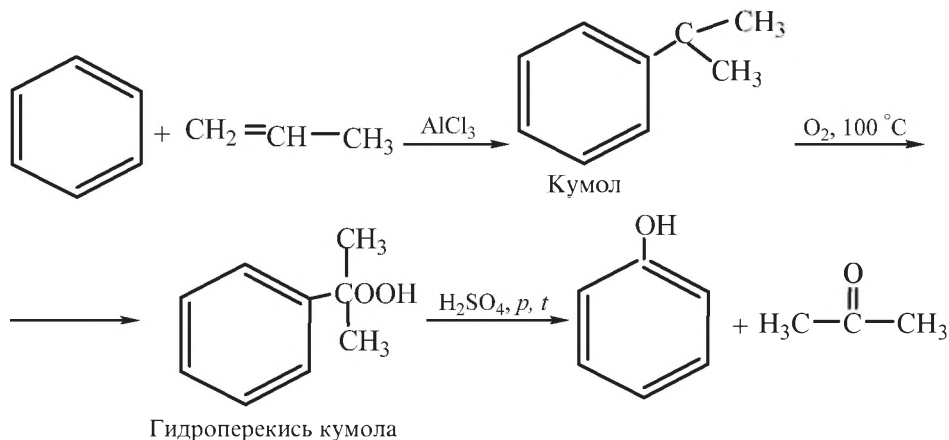
Способы получения

Существует несколько способов получения фенолов.

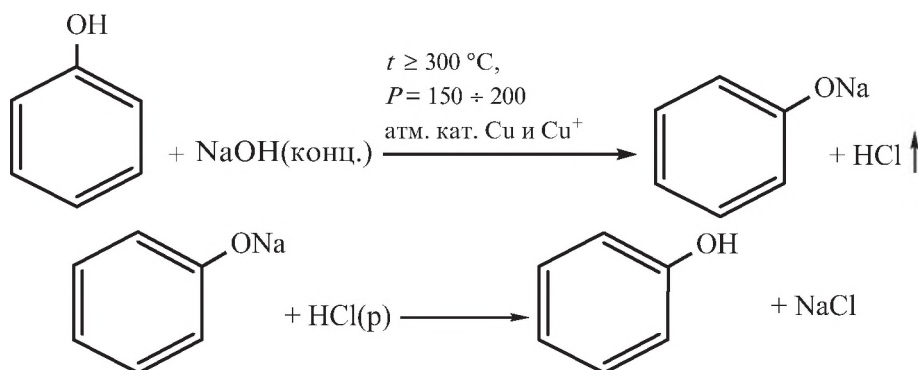
1. Плавлением сульфокислот со щелочами (чаще всего используют NaOH):



2. В промышленности — кумольный синтез фенола (*реакция Сергеева*):



3. Гидролизом хлорбензола (фенолят натрия в растворе соляной кислоты HCl дает фенол):



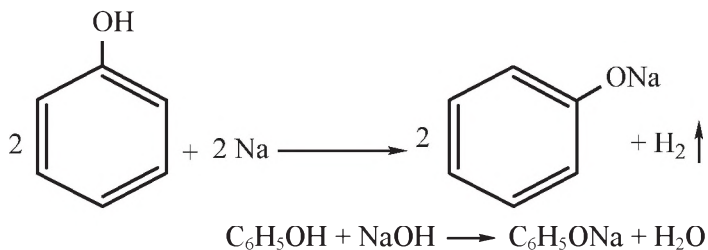
Фенол и крезолы содержатся в каменноугольной смоле, однако чаще всего фенол синтезируют вышеописанными способами.

Химические свойства

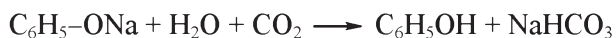
Для фенолов характерны свойства ароматических углеводородов и спиртов. Однако в отличие от спиртов у фенолов возрастает кислотность OH-группы и повышается реакционная способность бензольного кольца.

Рассмотрим основные реакции фенолов.

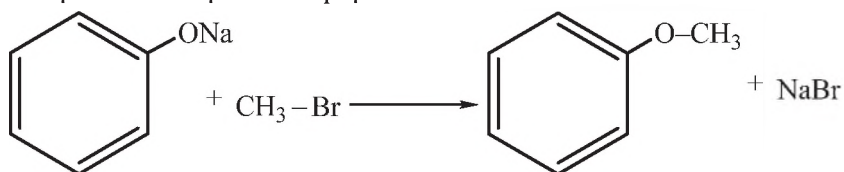
1. Кислотность фенола можно подтвердить его реакцией с щелочными металлами и щелочами:



Константа диссоциации фенола $K_{\text{дисс}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$, т. е. фенол, как кислота, слабее, чем сероводородная H_2S и угольная H_2CO_3 кислоты, но сильнее одноатомных спиртов:



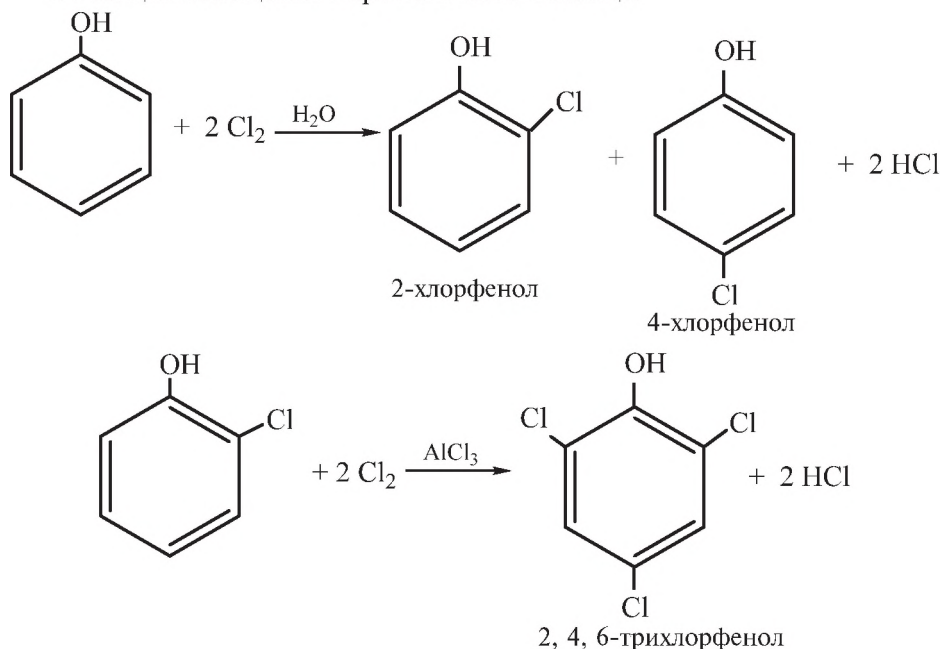
2. Образование простых эфиров:

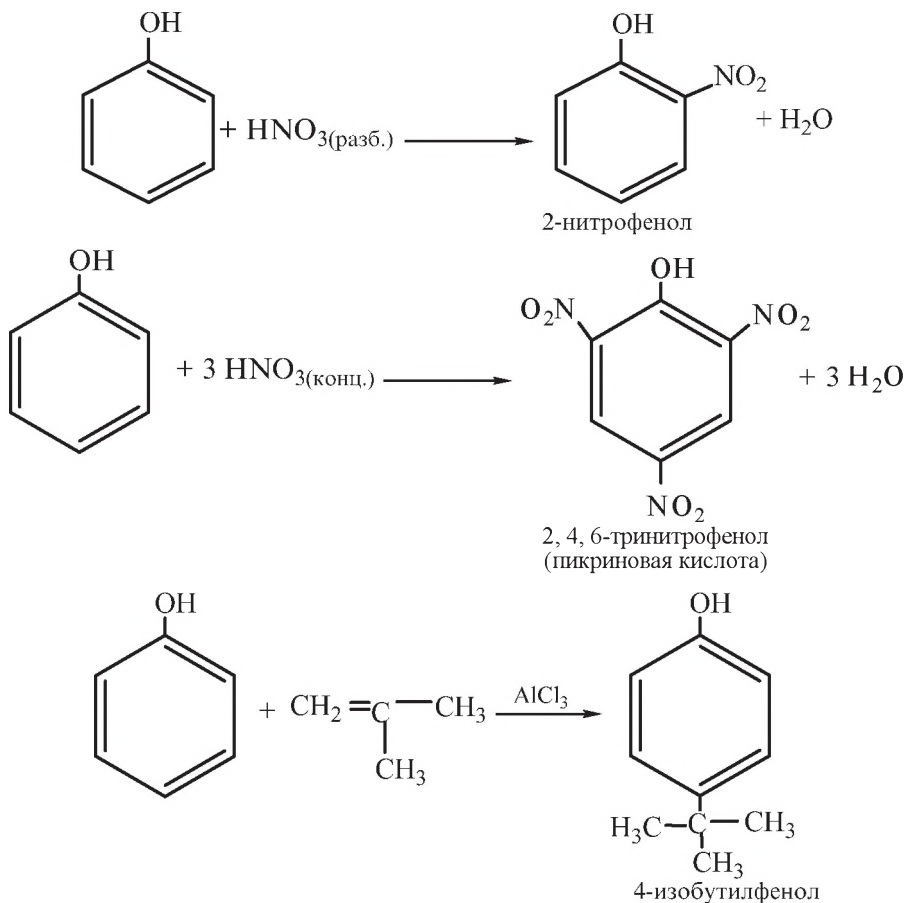


3. Образование сложных эфиров. Фенолы не образуют сложных эфиров непосредственно с органическими кислотами, для этого нужно использовать хлорангидриды органических кислот, например хлорангидрид уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{-C(O)Cl}$:

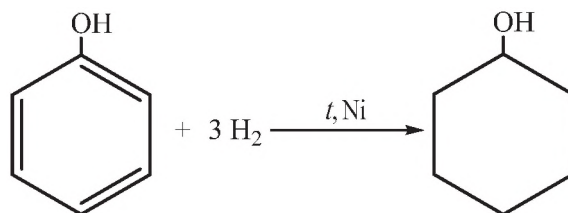


4. Реакции замещения в ароматическом кольце:

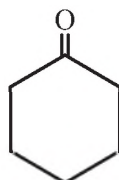




5. Каталитическое гидрирование протекает в газовой фазе при температуре 180 °С, катализатор — никель. В жидкой фазе реакция протекает при повышенном давлении:

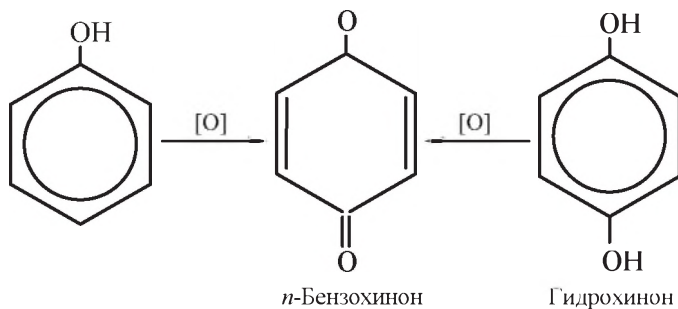


Побочно образуется циклический кетон:

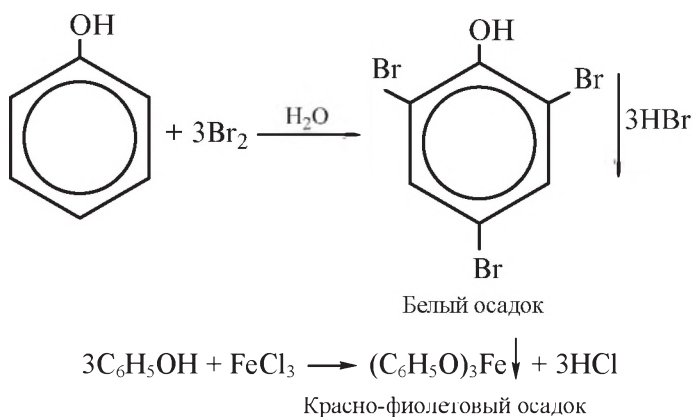


Циклогексанон

Окисление фенолов происходит с помощью дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде:



7. Качественные реакции на фенол:



С хлоридом железа (III) крезолы дают голубую окраску, другие фенолы — зеленую.

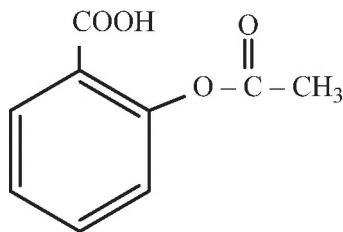
Применение

Фенол — ценный продукт органического синтеза, антисептик, входит в состав красителей. Фенолы содержатся в *креозоте* — жидкости, получаемой из каменноугольной смолы и используемой для пропитки шпал против гниения. Очищенный креозот применяют как антисептик в медицине. ПДК = 1 мг/м³. Если подвергнуть воздействию раствора креозота более 25 % кожных покровов человека, это может стать причиной его смерти. Фенол также входит в состав сильнодействующего слабительного препарата — пургена.

Фенол участвует в производстве *бисфенола А*, который используют для изготовления эпоксидных смол и поликарбона.

Пентахлорфенол применяют для пропитки древесины как антисептик, а также как инсектицид и фунгицид. *Пентахлорфенолятом натрия* обрабатывают бревна церквей в Кижях.

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) получена из фенола, ее производную — *парааминосалициловую кислоту* — используют для лечения больных туберкулезом:



Ацетилсалициловая кислота (аспирин)

Сырьем для получения ацетилсалициловой кислоты служила кора осины (нем. *Aspen* — осина), что стало поводом для названия. Пытаясь найти лекарство для своего отца, страдавшего ревматизмом, немецкий ученый Ф. Хоффман синтезировал в 1897 г. ацетилсалициловую кислоту в той форме, в которой она применяется в настоящее время в медицине.

Альдегиды и кетоны

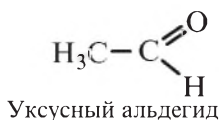
Общая формула предельных альдегидов и кетонов $C_nH_{2n}O$.

Альдегиды и кетоны — это соединения с одной или несколькими карбонильными группами >C=O .

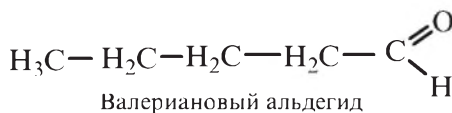
Номенклатура

1. Для альдегидов характерны следующие виды номенклатуры:

а) *тривиальная*. Названия образуют от исторически сложившихся названий соответствующих карбоновых кислот:

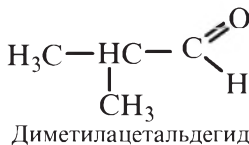


Уксусный альдегид



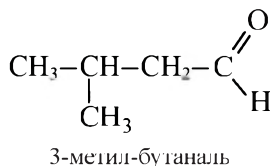
Валериановый альдегид

б) *рациональная*. Альдегиды рассматривают как производные ацетальдегида:



Диметилацетальдегид

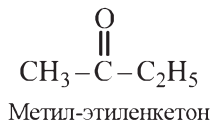
в) *систематическая*. К названию углеводорода добавляют окончание *-аль*, выбирают самую длинную углеродную цепь и нумерацию начинают от карбонильной группы:



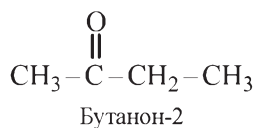
3-метил-бутаналь

2. Для присвоения названий *кетонам* используют следующие виды номенклатуры:

а) *систематическую*. Названия кетонов образуют по увеличению числа атомов углерода в радикале с добавлением слова «кетон»:



б) *заместительную*. К названию углеводорода добавляют окончание *-он*. Нумерацию начинают с атома углерода, ближайшего к карбонильной группе:

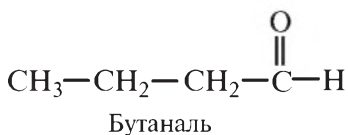


Бутанон-2 используется как растворитель и в производстве линолеума.

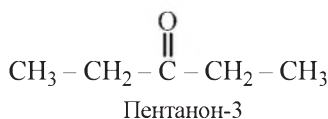
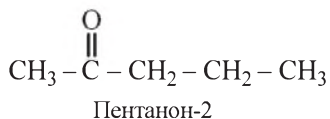
Изомерия

Для альдегидов и кетонов характерны следующие виды изомерии.

1. Для *альдегидов* изомерия связана только со строением углеродного скелета:



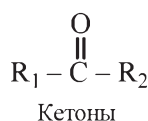
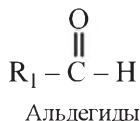
2. Изомерия *кетонов* обусловлена строением углеродного скелета и положением карбонильной группы:



3. Межклассовая изомерия. Альдегиды являются изомерами кетонов.

Строение

Альдегиды содержат карбонильную группу, в которой одна связь занята атомом водорода:



Альдегиды могут быть алифатическими и ароматическими.

Такое распределение частичных зарядов в карбонильной группе приводит к тому, что в реакциях присоединения атом углерода становится электрофильным центром, а атом кислорода — нуклеофильным.

Карбонильная группа альдегидов и кетонов имеет плоское строение (рис. 5.1). Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации: три σ -связи и одна π -связь. Высокая электроотрицательность атома кислорода способствует сильной поляризации двойной связи в карбонильной группе и смещению подвижных π -электронов в сторону атома кислорода ($-I$, $-M$):

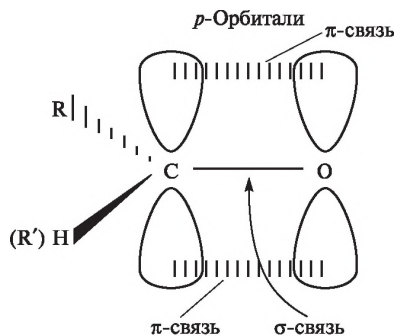
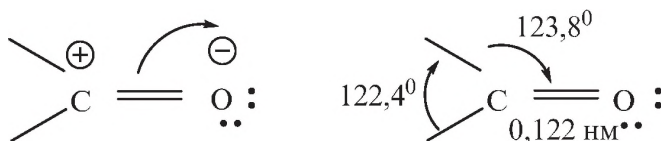
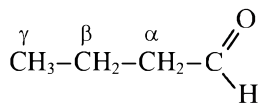


Рис. 5.1



Химические свойства альдегидов и кетонов определяются полярной электроноакцепторной группой, которая способна присоединять различные нуклеофилы. В связи с этим для карбонильных соединений наиболее типичны реакции, идущие по механизму нуклеофильного присоединения (A_N). В соединениях имеется подвижный атом водорода, который находится в α -положении:



Бутаналь

Физические свойства

Альдегиды и кетоны не имеют водородных связей, поэтому температуры их кипения существенно ниже, чем у соответствующих спиртов.

Так, формальдегид CH_2O — газ с резким неприятным запахом, хорошо растворимый в воде. Яд. Уксусный альдегид CH_3COH имеет $t_{\text{кип}} = +20^\circ\text{C}$.

Низшие кетоны и альдегиды смешиваются и с водой, и с органическими гидрофобными растворителями. С увеличением углеводородной цепи растворимость их в воде уменьшается.

Резкий запах *ацетальдегида* (*этаноля*) напоминает запах яблок. По мере удлинения цепи запах альдегидов все более напоминает запах цветов и фрук-

тов; так, *октаналь*, *нонаналь* и *деканаль* используются в парфюмерии; *4-гептанон* пахнет ананасом и земляникой. Альдегиды, содержащие 10–12 атомов углерода, имеют запах хлеба и вина.

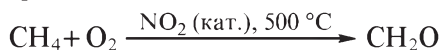
Некоторые кетоны обладают крайне неприятным запахом, другие, наоборот, приятным.

Способы получения

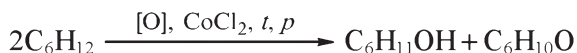
Существует несколько способов получения альдегидов и кетонов.

1. Окислением углеводов.

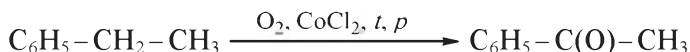
а) в промышленности — медленным окислением предельных ациклических алканов в газовой фазе:



б) окислением циклоалканов воздухом в жидкой фазе при температуре 100 °С, давлении 5...6 атм, катализатор — соли Co^{2+} :

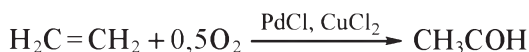


в) окислением ароматических углеводородов с боковой цепью:

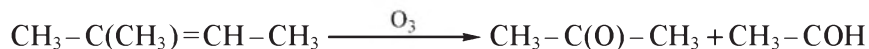


г) окислением алкенов

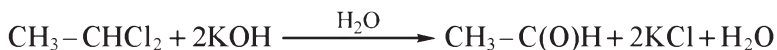
окислители — перманганат KMnO_4 или дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калия в кислой среде при нагревании:



окислитель — озон O_3 :



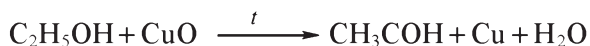
2. Гидролизом геминальных дигалогеналканов (два атома галогена у одного атома углерода):



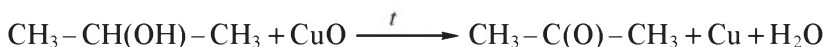
3. Окислением и дегидрированием спиртов.

а) окислением; окислители — перманганат KMnO_4 или дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калия в кислой среде, оксиды хрома (VI) CrO_3 , меди CuO при нагревании.

Первичные спирты дают при окислении альдегиды:



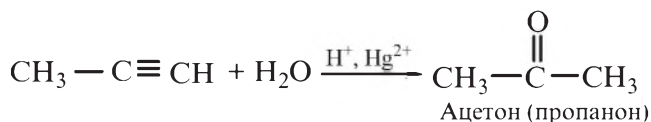
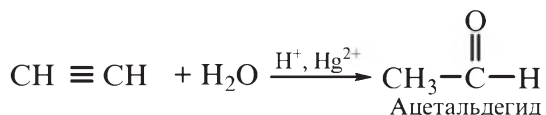
Вторичные спирты при окислении превращаются в кетоны:



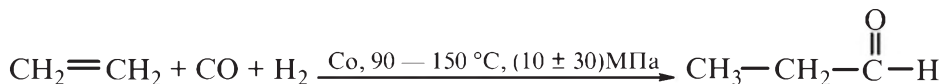
б) каталитическим дегидрированием (промышленный способ); катализаторы — медь, серебро, хром, никель, платина, оксид цинка ZnO , при нагревании



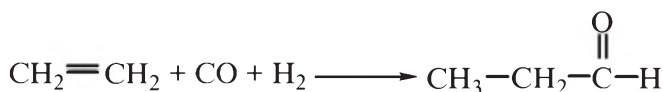
4. Реакцией Кучерова; катализаторы — серная кислота H_2SO_4 и соли ртути:



5. Карбонилированием (гидроформированием алкенов — *оксосинтезом*); катализатор — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, тетракарбонилгидрид кобальта, p , t :



6. *Оксосинтез* алкенов происходит с помощью катализатора ортокарбонилдикообальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при давлении и температуре:

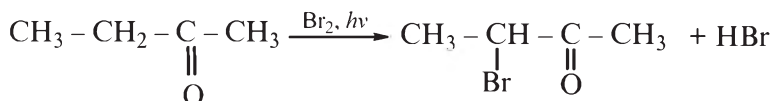


Эта реакция была открыта в 1938 г. немецким химиком О. Реленом, который назвал ее «оксосинтез», или «гидроформилирование».

Химические свойства

Для альдегидов и кетонов характерны следующие реакции.

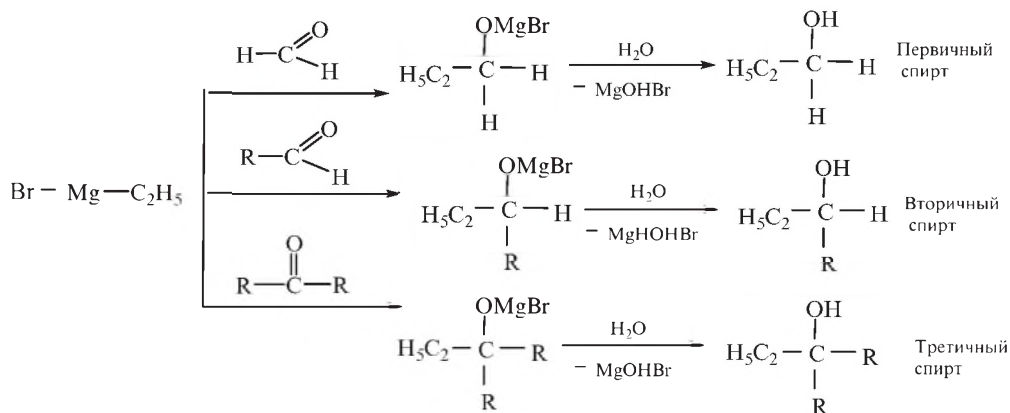
1. Реакция у атома углерода в α -положении:



2. В реакциях нуклеофильного присоединения (A_N) активность альдегидов и кетонов определяется величиной частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода функциональной группы. Алкильные радика-

лы, связанные с карбонильной группой, уменьшают величину этого заряда, поэтому реакционная способность кетонов ниже, чем альдегидов в реакциях по механизму A_N .

а) с реактивом Гриньяра формальдегид образует первичные спирты, другие альдегиды — вторичные спирты, кетоны — третичные спирты:

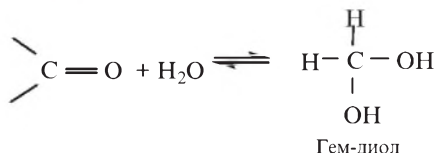
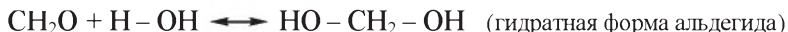


б) альдольная конденсация (взаимодействие альдегидов) протекает в присутствии катализаторов гидроксида натрия NaOH или соляной кислоты HCl:



Альдольная конденсация была открыта в 1872 г. практически одновременно французским химиком Ш.А. Вюрцем и русским химиком и композитором А.П. Бородиным, автором оперы «Князь Игорь» и одним из основателей классических жанров симфонии и квартета в России;

в) присоединение H_2O — эта реакция характерна для низших альдегидов:



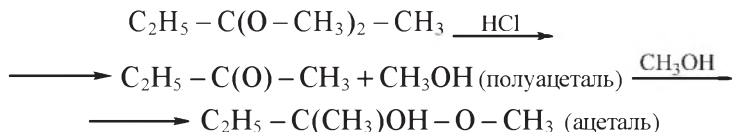
Гем-диолы неустойчивы и, отщепляя воду, превращаются в соответствующие карбонильные соединения — альдегиды и кетоны (*правило Эльтекова*, 1864).

Для формальдегидов равновесие реакции в растворе практически полностью смещено в сторону образования гидратной формы; для кетонов эта реакция неосуществима;

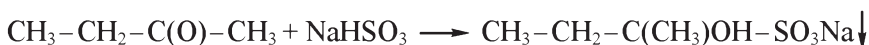
г) присоединение галогеноводородов (HCl или HBr):



д) взаимодействие со спиртами в присутствии кислотных катализаторов (чаще всего HCl)

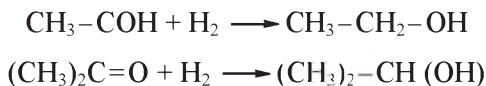


е) взаимодействие с гидросульфитами NaHSO_3 и KHSO_3 ; реакция используется для выделения карбонильных соединений из смеси органических веществ и для их очистки:

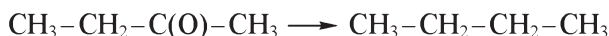


Карбонильные соединения хорошо кристаллизуются, а при их гидролизе идет обратная реакция.

3. Восстановление карбонильных соединений до спиртов или углеводов (восстановители — гидриды магния, алюминия или тетрагидроалюминат лития LiAlH_4), а также каталитическое гидрирование (катализаторы — платина, никель):



При восстановлении карбонильных соединений цинком или магнием в кислых растворах образуются предельные углеводороды (реакция Клемменсена):

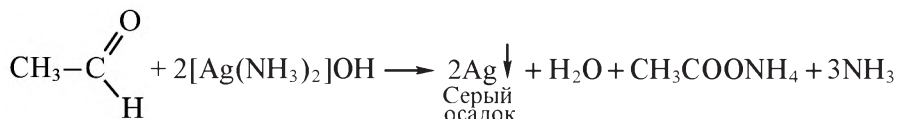


4. Окисление карбонильных соединений.

а) окисление альдегидов; окислители — перманганат KMnO_4 или дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калия в кислой среде, оксид хрома CrO_3 ; гидроксид диамминсеребра ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$) или свежеприготовленный раствор гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

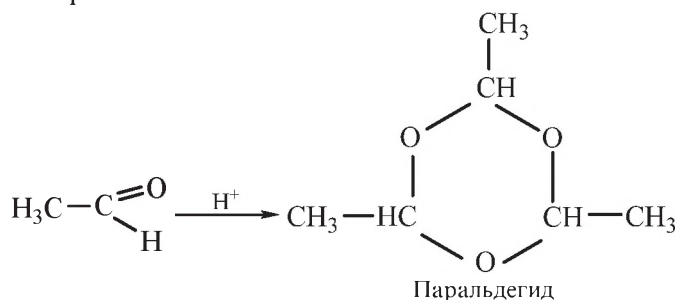


б) реакция Толленса, или реакция «серебряного зеркала», — качественная реакция на альдегиды:

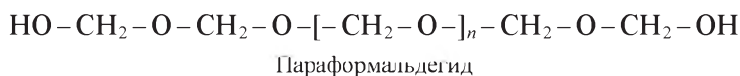


в) окисление кетонов; кетоны окисляются только при высоких температурах в жестких условиях с разрывом углерод-углеродных связей, расположенных по обе стороны карбонильной группы.

5. *Полимеризация* — процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера:



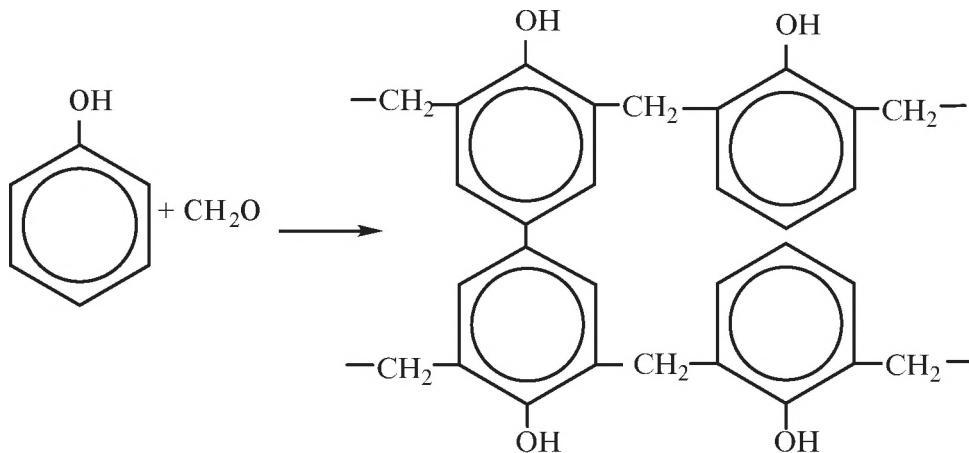
При полимеризации формальдегида образуется вещество параформальдегид:



Это реакция, осуществленная в 1861 г. А.М. Бутлеровым, является первым примером синтеза углеводов из более простых веществ.

6. *Поликонденсация* — процесс синтеза полимеров из полифункциональных соединений, сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов (воды, спиртов и т. п.) при взаимодействии функциональных групп.

Фенол реагирует с формальдегидом с образованием *фенол-формальдегидных смол и пластмасс*:



Впервые фенолформальдегидную смолу получил немецкий химик А. Байер в 1872 г.

Применение

Формалин — раствор, содержащий 40 % формальдегида, 8 % метанола, 52 % воды, используется для бальзамирования и консервации биологических объектов. Медицинское применение формальдегида основано на его способности свертывать белки. Формальдегид используют для дезинфекции. Парамии формалина (при его кипячении) окуривают дезинфицируемые помещения, растворами обрабатываются руки хирургов, хирургические инструменты. ПДК (формальдегида) $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Ацетальдегид — сырье в производстве уксусной кислоты, уксусного ангидрида и других продуктов. *Уксусный ангидрид*, в свою очередь, используется для получения ацетатного волокна. Альдегиды оказывают наркотическое действие. ПДК альдегидов $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Ацетон широко используется как растворитель (в производстве лаков, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ); разрушает легкие.

Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты — производные углеводов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$.

Общая формула карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Классификация

Карбоновые кислоты классифицируют по числу карбоксильных групп или по наличию того или иного радикала, который входит в состав карбоновой кислоты.

1. По числу карбоксильных групп.

а) монокарбоновые кислоты:

муравьиная HCOOH

уксусная CH_3COOH

пропионовая $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$

масляная $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$

валериановая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$

капроновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

энантовая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

лауриновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$

миристиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$

пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Карбоновые кислоты могут иметь разветвленное строение:



Изомасляная кислота



Изовалериановая кислота

б) двухосновные карбоновые кислоты:

щавелевая HOOC—COOH

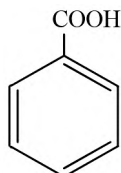
малоновая $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$

янтарная $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$

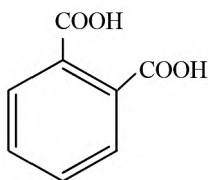
2. В зависимости от строения углеродного скелета различают алифатические (например, уксусная кислота CH_3COOH), алициклические (например, циклогексановая кислота



) и ароматические карбоновые кислоты, например



Бензойная кислота



Фталевая кислота

3. Предельные и непредельные карбоновые кислоты (рассматриваются далее в теме «Жиры»).

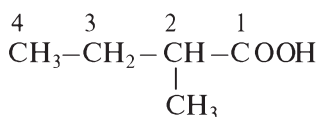
Номенклатура

Для карбоновых кислот характерны следующие виды номенклатуры.

1. По систематической номенклатуре в названии имеются окончания *-овая* и слово «кислота». Нумерацию атомов углерода цепи ведут с того конца молекулы, к которому ближе карбоксильная группа:



Этановая кислота



2-метилбутановая кислота



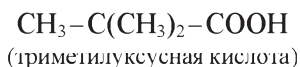
(пропеновая кислота)

Названия дикарбоновых кислот производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением окончания *-диовая* и слова «кислота»:



Этандиовая кислота

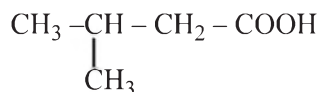
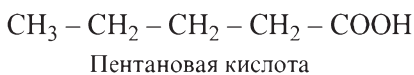
2. В соответствии с рациональной номенклатурой карбоновые кислоты получают названия как производные уксусной кислоты:



3. По тривиальной номенклатуре вещества называют в зависимости от того, где они содержатся: масляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ содержится в сливочном масле, валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ — в растении валериана; муравьиная HCOOH — в листьях крапивы и в веществе, которое выделяют муравьи, акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ входит в состав акрила.

Изомерия

1. Изомерия углеродного скелета:

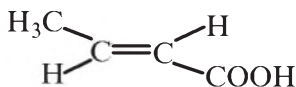


3-метилбутановая кислота

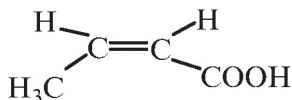
2. Изомерия положения кратной связи:



3. Цис-транс-изомерия:

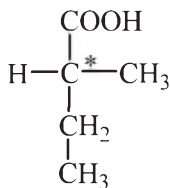


транс-Бутеновая кислота

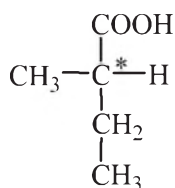


цис-Бутеновая кислота

4. Оптическая изомерия характерна для некоторых органических веществ, которые в растворенном состоянии вращают плоскость поляризованного света. В двух приведенных ниже формулах звездочкой отмечен атом углерода, который определяет это вращение:



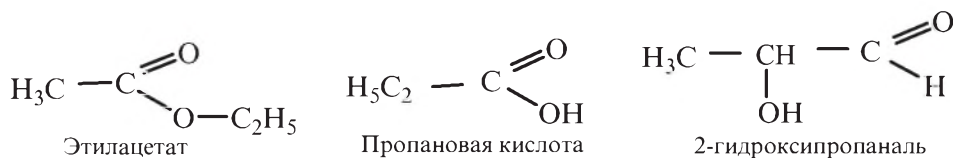
(R)-2-метилмасляная кислота



(S)-2-метилмасляная кислота

Буквы R и S в названиях указывают на расположение радикала соответственно справа и слева от атома углерода C^* .

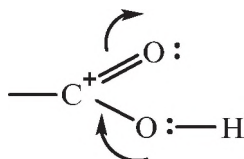
5. Межклассовая изомерия. Карбоновые кислоты являются изомерами сложных эфиров и гидроксоальдегидами (пропановая кислота и 2-гидроксипропаналь):



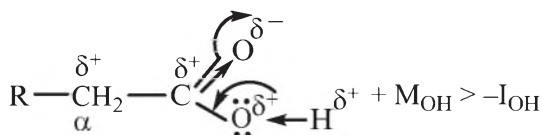
Этилацетат применяется как компонент фруктовых эссенций; зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1504.

Строение

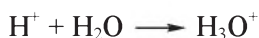
Карбоновые кислоты имеют карбоксильную группу COOH :



Карбонильная ($\text{C}=\text{O}$) и гидроксильная ($-\text{OH}$) группы в составе карбоксильной группы оказывают сильное влияние друг на друга. p -Орбиталь неподеленной электронной пары кислорода у гидроксильной группы и две p -орбитали π -связи, располагаясь параллельно и рядом друг с другом, образуют общее π -электронное облако, охватывающее все три атома. В карбоксильной группе действует мезомерный эффект p, π -сопряжения:



Связь $\text{O}-\text{H}$ ослаблена, что и дает кислотные свойства за счет отщепления атома водорода. Лакмус в карбоновых кислотах окрашивается в красный цвет.



Гидроксильная группа уменьшает положительный заряд атома углерода, вследствие чего реакции присоединения при двойной связи в карбоксильной группе отсутствуют.

Физические свойства

Низшие карбоновые кислоты (с числом атомов углерода менее шести) представляют собой жидкости с характерным запахом. Кислоты, у которых имеется от одного до трех атомов углерода, неограниченно смешиваются с водой.

Для карбоновых кислот характерны водородные связи, поэтому они имеют более высокую температуру кипения и плавления, чем спирты. Чем больше кратных связей в молекуле, тем ниже температура плавления вещества. Ненасыщенные кислоты — жидкости при комнатной температуре.

Муравьиная кислота HCOOH — бесцветная жидкость, вызывающая ожоги на коже, $t_{\text{кип}} = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Уксусная кислота CH_3COOH — бесцветная с резким запахом жидкость, ее $t_{\text{кип}} = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$. Безводная кислота называется *ледяной уксусной кислотой*.

Средние карбоновые кислоты — вязкие вещества. Твердые высшие кислоты имеют число атомов углерода более 10, в воде они не растворяются.

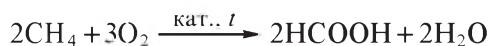
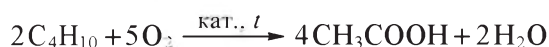
Способы получения

Существует несколько способов получения карбоновых кислот.

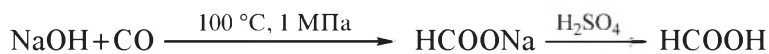
1. Окисление.

а) предельных углеводородов путем пропускания воздуха через расплавленный парафин в присутствии катализаторов: солей марганца (MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) при температуре $80\ldots 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом происходит разрыв связей между атомами углерода и образуются высшие алифатические кислоты.

Таким же способом можно получить и низшие карбоновые кислоты (уксусную CH_3COOH и муравьиную HCOOH):



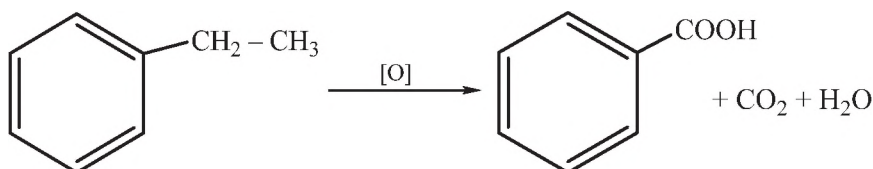
Кроме того, уксусную и муравьиную кислоты можно получить следующим образом:



б) двойных связей — перманганатом KMnO_4 или дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калия в присутствии серной кислоты при нагревании:



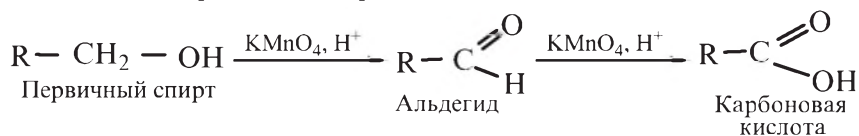
в) алифатических радикалов в ароматическом ряду — перманганатом калия KMnO_4 в серной кислоте при нагревании:



Без нагревания идет следующая реакция:

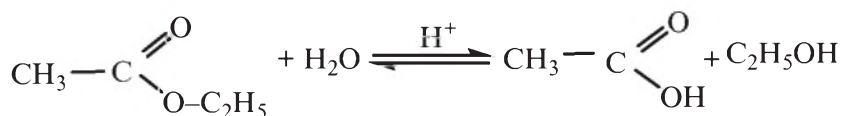


г) окисление первичных спиртов и альдегидов:

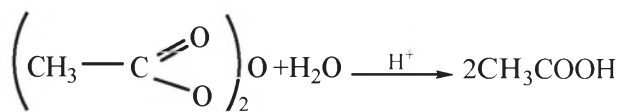


2. Получение карбоновых кислот *методом омыления*, т. е. гидролизом функциональных производных кислот:

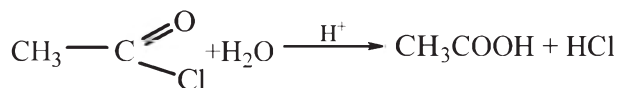
а) гидролиз (омыление) в кислой или щелочной среде:



б) гидролиз ангидридов кислот:



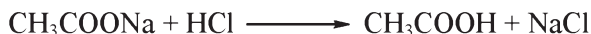
в) гидролиз хлорангидридов кислот:



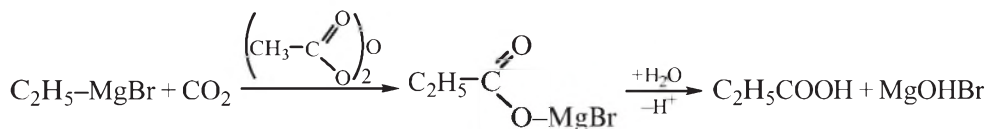
г) гидролиз нитрилов (цианидов), приводящий к удлинению углеродной цепи:



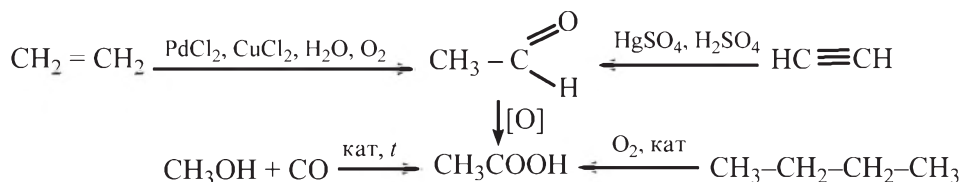
д) гидролиз геминальных тригалогенозамещенных углеводородов:



3. С помощью реактива Гриньяра:



4. Промышленный способ получения уксусной кислоты:

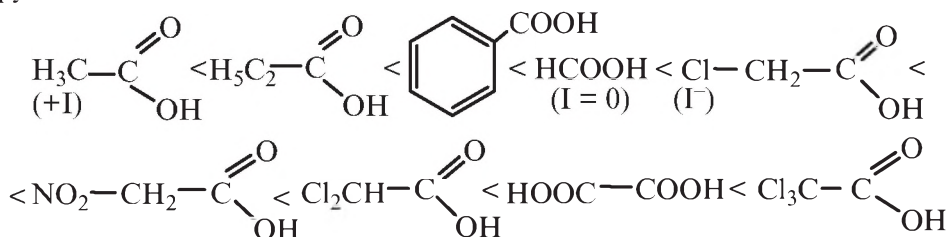


С развитием производства ацетатного волокна и лаков во время Первой мировой войны возросла потребность в уксусной кислоте, в результате чего возникло производство синтетической уксусной кислоты. В настоящее время основным способом получения уксусной кислоты является реакция Кучерова с последующим окислением альдегида в уксусную кислоту.

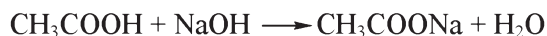
Химические свойства

Для карбоновых кислот характерны следующие виды реакций.

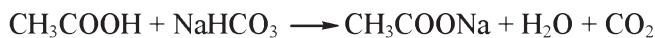
1. Метилоранж в кислой среде приобретает характерный красный цвет. В приведенном ниже ряду сила карбоновых кислот возрастает слева направо вследствие индуктивного влияния радикала, связанного с карбоксильной группой:



Взаимодействие со щелочами, активными металлами или их оксидами — получение солей:



Следует отметить качественную реакцию на карбоновые кислоты — вытеснение углекислого газа из карбонатов и гидрокарбонатов:



Сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

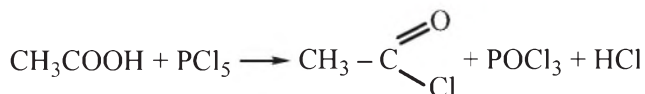


В водных растворах соли органических кислот гидролизуются ($\text{pH} > 7$):

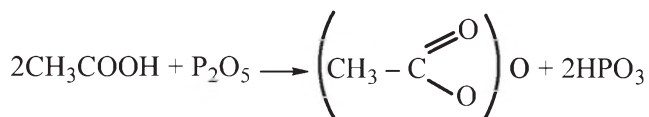


2. Образование функциональных производных.

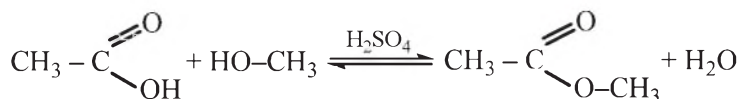
а) получение хлорангидридов карбоновых кислот (реагенты — PCl_3 , PCl_5):



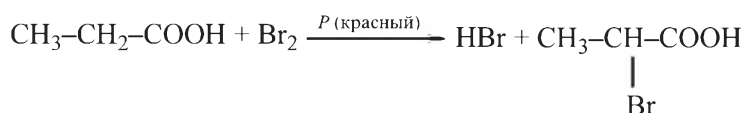
б) получение ангидридов карбоновых кислот



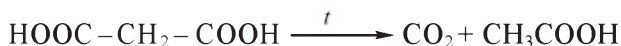
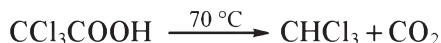
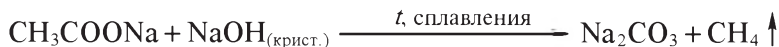
в) получение сложных эфиров — реакция этерификации:



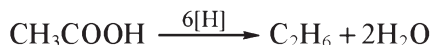
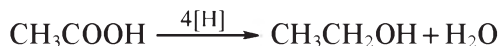
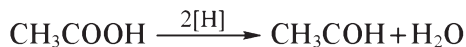
3. Замещение галогеном атома водорода в α -положении — реакция Гель — Фольгарда — Зелинского (катализатор — красный фосфор):



4. Декарбоксилирование — реакция Дюма:

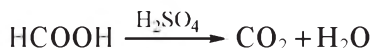


5. Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот осуществляются путем каталитического гидрирования; катализаторы — палладий, платина, никель. Кислоты могут восстанавливаться до альдегидов, спиртов, углеводов в жестких условиях:



Следует отметить, что предельные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных неорганических кислот (H_2SO_4 , HNO_3).

6. Особые свойства муравьиной кислоты:



Поскольку муравьиная кислота — альдегидокислота, она единственная из карбоновых кислот дает реакцию «серебряного зеркала»:



Муравьиная кислота — самая активная среди карбоновых кислот. Она вступает во все реакции, характерные для карбоновых кислот. В отличие от других карбоновых кислот она легко окисляется до углекислого газа и воды. Благодаря наличию карбонильной группы муравьиная кислота проявляет восстановительные свойства.

Применение

Муравьиную кислоту применяют при крашении текстиля и бумаги, обработке кожи; для получения лекарственных средств; производства пестицидов, растворителей; в качестве консерванта фруктовых соков; для дезинфекции винных и пивных бочек. ПДК муравьиной кислоты 1 мг/м³.

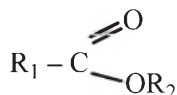
Содержится эта кислота в соке крапивы, хвое, фруктах, ее следы есть в поте и моче. При попадании на кожу (муравьиный укус) она вызывает небольшое раздражение.

Уксусную кислоту применяют в пищевой промышленности, для получения солей, эфиров, уксусного ангидрида, ацетилхлорида, ацетатного волокна, лекарственных (аспирин) и душистых веществ, хлоруксусных кислот, как растворитель, в производстве ацетата целлюлозы (ацетатного волокна). ПДК уксусной кислоты 5 мг/м³.

Эта кислота широко распространена в природе — она содержится в выделениях животных (моче, желчи, испражнениях), в растениях (в зеленых листьях), образуется при брожении, гниении, скисании вина, пива, она есть в кислом молоке и сыре.

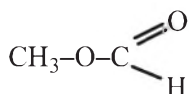
Сложные эфиры

Общая формула сложных эфиров

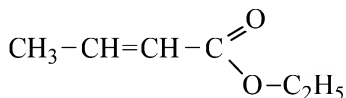


Номенклатура

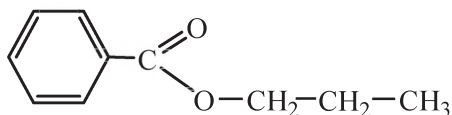
По систематической номенклатуре названия сложных эфиров производят от названия соответствующего углеводородного радикала и названия кислоты, в которой вместо окончания *-овая* и слова «кислота» используют окончание *-ат*:



Метилформиат
(метильный эфир муравьиной кислоты)



Этилбутен-2-ат
(этиловый эфир кротоновой кислоты)



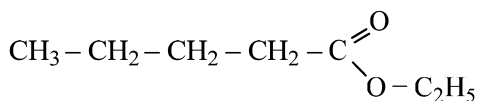
Пропилбензоат (пропиловый эфир бензойной кислоты)

По тривиальной номенклатуре сложные эфиры можно назвать, используя тривиальные названия кислот, например: этиловый эфир муравьиной кислоты HCOOC_2H_5 .

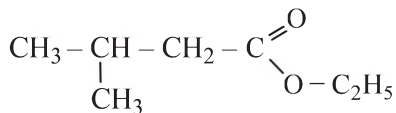
Изомерия

Для сложных эфиров характерны следующие виды изомерии.

1. Изомерия углеродной цепи (начинается с бутановой кислоты и пропилового спирта):

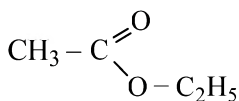


Этилвалерат
(этиловый эфир валериановой кислоты)

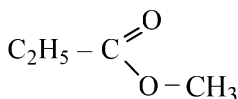


Этилизобутират
(этиловый эфир изобутановой кислоты)

2. Изомерия положения сложноэфирной группировки $-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}- \end{array}$ для тех веществ, в молекуле которых число атомов углерода более четырех:

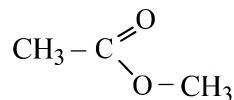


Этилацетат
(этиловый эфир уксусной кислоты)



Метилпропионат
(метилвый эфир пропионовой кислоты)

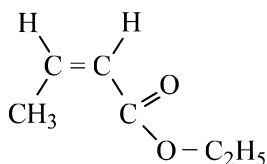
3. Межклассовая изомерия:



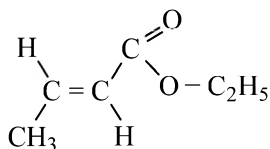
Метилацетат
(метилвый эфир этановой кислоты)



4. Изомерия положения кратной связи (*цис* \rightleftharpoons *транс*-изомерия) возможна для сложных эфиров, если в их составе есть кратные связи:



цис-Изомер (этил-бутен-2-ат)



транс-Изомер (этил-бутен-2-ат)

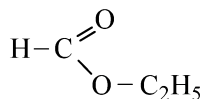
Из вышеизложенного можно заключить, что изомерия сложных эфиров определяется изомерией углеводородных радикалов кислот и спиртов, входящих в состав эфиров.

Физические свойства

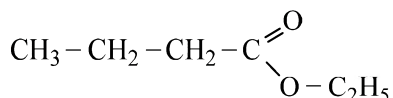
Сложные эфиры низших карбоновых спиртов и кислот представляют собой летучие малорастворимые или совсем не растворимые в воде жидкости.

Этилацетат — бесцветная прозрачная горючая жидкость с приятным запахом. Смешивается в любых соотношениях с бензолом, толуолом, хлороформом и рядом других органических растворителей. Ограниченно растворим в воде (до 12 % по массе).

Часто сложные эфиры обладают приятным запахом — их называют *эссенциями*:



Этилформиат (ромовая эссенция)



Этилбутират (ананасная эссенция)

Сложные эфиры имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие им кислоты. Так, у этилформиата $t_{\text{кип}} = 54,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, у этилацетата $t_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -82,4^\circ\text{C}$. Это обусловлено отсутствием в сложных эфирах водородных связей. Стеариновая кислота, например, кипит при температуре 232°C ($p = 15$ мм рт. ст.), а метилстеарат — при 215°C ($p = 15$ мм рт. ст.), хотя молярная масса у эфира больше, чем у кислоты.

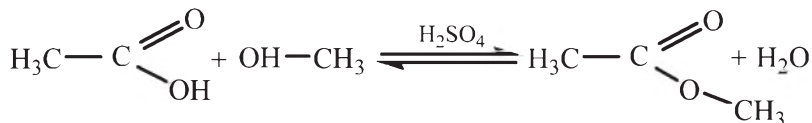
Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов представляют собой воскообразные вещества, не имеющие запаха и не растворимые в воде. Примером такого вещества может быть мирицилпальмитат $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{31}\text{H}_{63}$, содержащийся в пчелином воске.

Способы получения

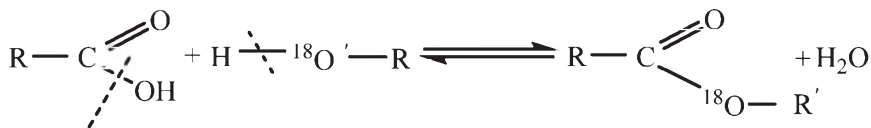
Сложные эфиры карбоновых кислот легко получают взаимодействием гидроксильных производных углеводородов с карбоновыми кислотами, ацилгалогенидами и ангидридами или алкилированием солей карбоновых кислот. Известны также специфические методы получения: реакция Тищенко, окисление кетонов по Байеру — Виллигеру.

Рассмотрим наиболее характерные реакции.

1. Реакция *этерификации* — взаимодействие спиртов с органическими кислотами в присутствии катализаторов — неорганических сильных кислот. В качестве катализатора обычно используют концентрированную серную кислоту H_2SO_4 в количестве 10...15 % от общей массы раствора:



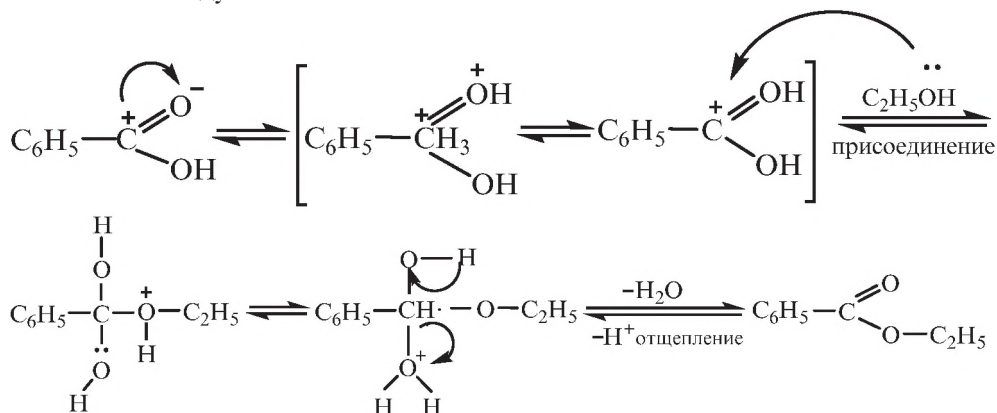
Реакция является обратимой. Механизм этой реакции детально изучен с помощью метода *меченых атомов*. Используют спирт, меченый изотопом ^{18}O . Оказывается, что меченый кислород входит в молекулы сложного эфира, а не воды. Это доказывает, что разрыв связей в этой реакции происходит следующим образом:



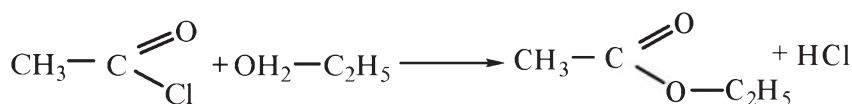
Каталитическое действие серной кислоты состоит в том, что она активирует молекулу карбоновой кислоты RCOOH . В качестве примера рассмотрим получение этилового эфира бензойной кислоты. Атом кислорода в карбонильной группе кислоты имеет неподеленную электронную пару, к которой присоединяется протон. Протонирование карбонильной группы бензойной кислоты по атому кислорода приводит к превращению частично-положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы в полный, т. е. к увеличению его электрофильности. Резонансные структуры, приведенные ниже в квадратных скобках, указывают на делокализацию положительного заряда в образовавшемся катионе. За счет неподеленной

электронной пары на атоме кислорода молекула спирта присоединяется к активированной молекуле кислоты. Протон из остатка спирта переходит к гидроксильной группе, образуя молекулу воды H_2O . После этого молекула воды отщепляется и одновременно уходит протон, что приводит к регенерации катализатора.

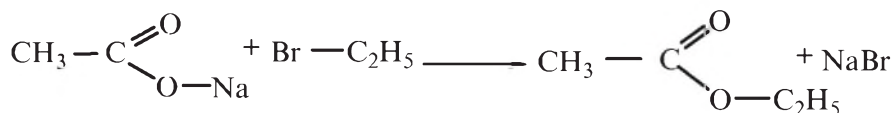
Этерификация — обратимый процесс: прямая реакция — образование сложного эфира, обратная — его кислотный гидролиз. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования сложного эфира, следует удалить из реакционной смеси воду:



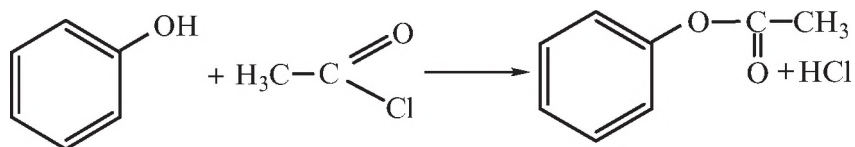
2. Получение сложных эфиров взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами:



3. Получение сложных эфиров взаимодействием солей органических кислот с алкилгалогенидами:



4. Фенолы не дают сложных эфиров при взаимодействии с кислотой. Являясь слабыми нуклеофилами (в отличие от алифатических спиртов), они с трудом реагируют с карбоновыми кислотами. Сложные эфиры на основе фенолов можно получить через хлорангидриды (ацетилхлориды). Это связано с повышенной подвижностью протона у гидроксильной группы фенола. Известно, что фенолы обладают очень слабыми кислотными свойствами, их константа диссоциации $K_{\text{д}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$. Реакция с ацетилхлоридом осуществляется в присутствии щелочи по механизму нуклеофильного замещения:



5. Реакция Клойзена — Тищенко:



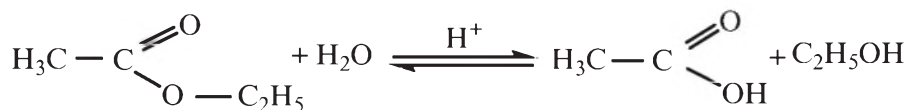
В качестве катализаторов используют только слабоосновные алкоголяты алюминия.

Химические свойства

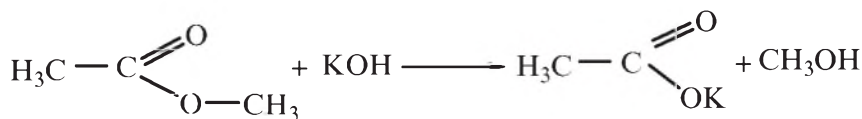
Для сложных эфиров характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N).

1. Гидролиз (омыление).

а) в присутствии кислот реакция обратима



б) в присутствии щелочей реакция необратима, так как образуются соли органических кислот:

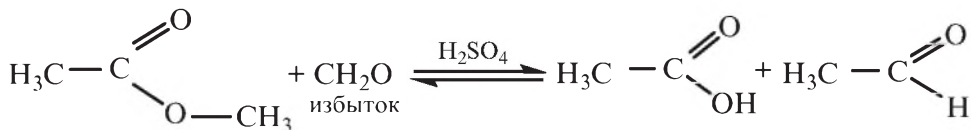


2. Реакция переэтерификации.

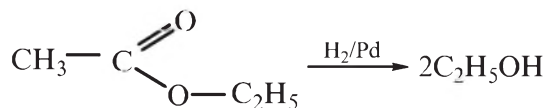
а) с избытком спирта — алкоголиз:



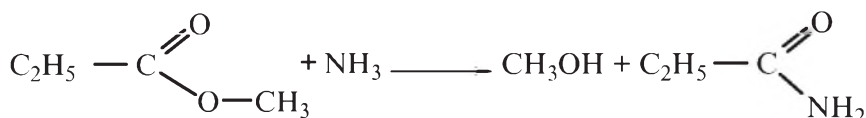
б) с избытком кислоты — ацидолиз:



3. Реакция восстановления сложных эфиров с помощью водорода, катализатор — палладий. В продуктах реакции получают два спирта:



4. Аммонолиз сложных эфиров. При действии аммиака или аминов на сложные эфиры происходит их превращение в амиды кислот (или их замещение):



Амиды карбоновых кислот применяют как промежуточные продукты в синтезе красителей и сульфаниламидных препаратов.

Применение

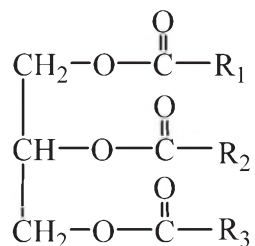
Этилформиат $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$ используют в качестве растворителя нитрата и ацетата целлюлозы, в производстве витамина B_1 , как компонент пищевых эссенций.

Этилацетат (этилэтанонат) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ является умеренно полярным растворителем, он хорошо растворяет эфиры целлюлозы, смоляные масляные лаки, жиры, воски. Этилацетат обладает сравнительно низкой токсичностью. Его пары раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, при воздействии на кожу возможно развитие экземы и дерматита. Применяется этилацетат при производстве клеев, поливинилацетатных лаков, пленки, целлофана, для разбавления красок, в производстве средств личной гигиены, кожевенно-обувной промышленности, как очищающий и обезжиривающий агент в электронной промышленности, а также как компонент фруктовых эссенций.

Жиры

Природные сложные эфиры — жиры и масла — образованы глицерином и высшими жирными кислотами с неразветвленной углеродной цепью, содержащими четное число атомов углерода. Сложные жиры входят в состав животных и растительных организмов и являются источниками энергии.

Общая формула жиров:



Жиры бывают простыми и смешанными.

Перечислим основные кислоты, входящие в состав жиров.

1. *Предельные*:

масляная $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$

капроновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

каприловая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$

каприновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$

лауриновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$

миристиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$

пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

арахиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$

2. *Непредельные*, или *алкеновые*, например — олеиновая



линоленовая



Олеиновая кислота входит в состав растительного масла.

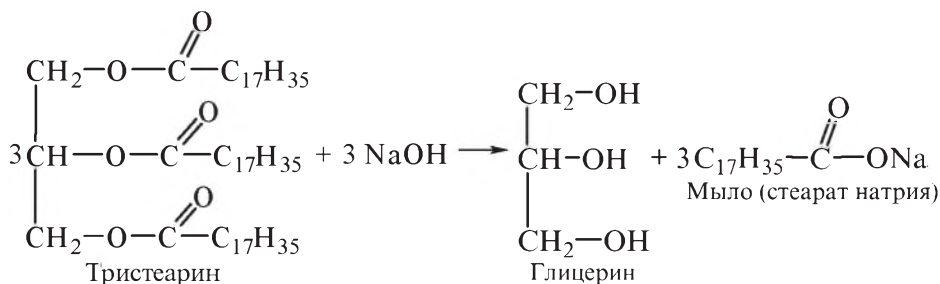
Физические свойства

Твердые жиры имеют в своем составе предельные кислоты. *Жидкие жиры (масла)* — непредельные кислоты. Температуры плавления веществ возрастают с увеличением длины цепи. Животные жиры чаще всего являются насыщенными твердыми веществами. Растительные жиры включают в себя ненасыщенные жидкие вещества (масла). Жиры не растворимы в воде, но растворимы в органических растворителях (бензоле, эфире), легче воды.

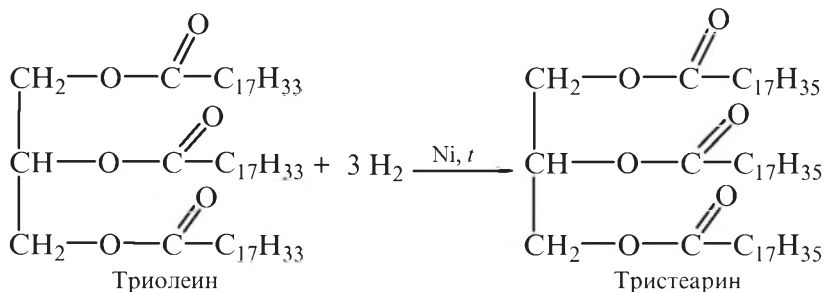
Химические свойства

Жиры могут вступать в следующие реакции.

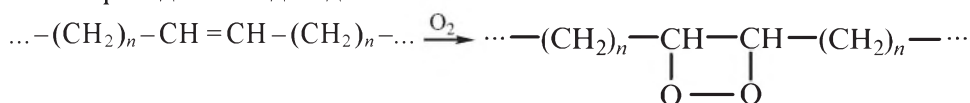
1. *Гидролиз (омыление)* — жиры взаимодействуют с водой в присутствии кислот (обратимая реакция) и оснований (необратимая реакция):



2. *Гидрогенизация* — непредельные кислоты в составе жира взаимодействуют с водородом в присутствии катализаторов (платина, никель) и жидкие жиры переходят в твердые:

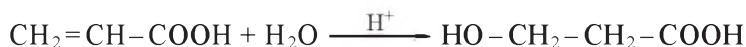
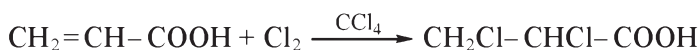


3. Жидкие жиры, в составе которых имеются непредельные кислоты, взаимодействуют с кислородом с образованием твердых пленок («сшитых полимеров»). Такие масла используют при производстве красок. Непредельные кислоты окисляются с образованием пероксидных соединений, которые затем переходят в альдегиды и кетоны:



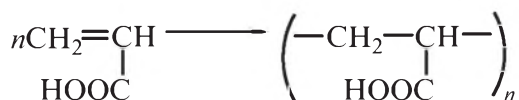
Рассмотрим свойства непредельных карбоновых кислот.

1. Реакции присоединения:



В последних двух реакциях присоединение HCl и H₂O идет за счет отрицательного индукционного эффекта карбоксильной группы –COOH, т. е. не по правилу Марковникова.

2. Полимеризация: пропенная (акриловая) кислота в результате радикальной полимеризации (кислая или ультрафиолетовое облучение) образует полиакрилаты, которые используются в производстве лаков и акриловых красок:



В реакциях, идущих по механизму радикальной полимеризации, функции активных центров выполняют свободные радикалы. Эти реакции представляют собой цепной процесс, включающий три стадии: иницирование, рост и обрыв цепи. В результате образуются полимеры линейного строения с молекулярной массой от нескольких десятков до нескольких сот тысяч в зависимости от условий получения.

Применение

Жиры широко используются в пищевой, косметической (производство мыла) и фармацевтической промышленности.

Растительные масла входят в состав *олифы* — растворителя для масляных красок. Для изготовления натуральной олифы используют льняное, конопляное и другие высыхающие рафинированные масла с сиккативами. *Сиккативы* — дополнительные вещества, которые вводятся в масляные краски для их быстрого высыхания. Этими веществами могут быть соли карбоновых кислот, содержащие в своем составе ионы двухвалентного кобальта, свинца или марганца.

Примеры решения задач

1. В качестве стабилизатора в состав формалина добавляют одноатомный спирт (7...12 %). Определите формулу и название спирта, если масса углерода в нем составляет 60 г на 160 г спирта.

Решение. Общая формула предельных одноатомных спиртов — $C_nH_{2n+2}O$.

Пусть число моль спирта — x . Найдем значение n :
масса спирта

$$m = x(12n + 2n + 2 + 16) = 160 \text{ г,}$$

масса углерода

$$m(C) = 12nx = 60 \text{ г.}$$

Разделим первое уравнение на второе:

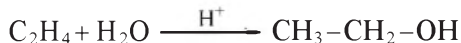
$$(14n + 18)/12n = 2,667;$$

$$14n + 18 = 32n; \quad n = 1.$$

Ответ: CH_3OH — метанол.

2. Вычислите молярную концентрацию технического этанола после реакции, если 500 л этилена, растворенного в 100 л воды при температуре 30 °C и нормальном давлении, дают выход реакции 85 % по массе.

Решение. Реакция получения этанола:



Пусть количество вещества газа — 1 моль. Объем пропорционален температуре.

Поскольку при нормальных условиях $V_1 = 22,4$ л/моль, $T_1 = 273$ К; $T_2 = 298$ К, по уравнению Гей-Люссака найдем объем газа V_2 при температуре 303 К:

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{22,4 \cdot 303}{273} = 24,86 \text{ л.}$$

Найдем число моль этилена и его молярную концентрацию:

$$n(C_2H_4) = \frac{500}{24,86} = 20,11 \text{ моль;}$$

$$C(C_2H_4) = \frac{n}{V} = \frac{20,11}{100} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

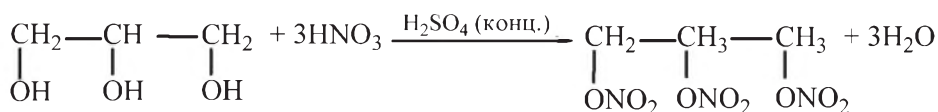
С учетом 85%-ного выхода реакции молярная концентрация этилового спирта составит

$$C(C_2H_5OH) = 0,2 \cdot 0,85 = 0,17 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C(C_2H_5OH) = 0,17$ моль/л.

3. Известно, что сердечное средство нитроглицерин первым получил итальянский химик А. Собrero в артиллерийской академии города Турина, но скрыл изобретение и не рекомендовал использовать его в военных целях. В чем он видел опасность нитроглицерина? Какое количество этого вещества было получено впервые ученым из 200 г глицерина и раствора, содержащего 500 г азотной кислоты? Выход реакции составил 95 %.

Решение. Реакция получения тринитроглицерина:



Тринитроглицерин — взрывчатое вещество.

Молярная масса глицерина

$$M(C_3H_8O_3) = 36 + 8 + 48 = 92 \text{ г/моль.}$$

Найдем число моль глицерина:

$$n(\text{глицерина}) = \frac{m}{M} = \frac{200}{92} = 2,17 \text{ моль.}$$

Молярная масса азотной кислоты $M(\text{HNO}_3) = 63$ г/моль;

Найдем число моль азотной кислоты:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{500}{63} = 7,94 \text{ моль,}$$

т. е. азотная кислота находится в избытке по сравнению с глицерином.

Рассчитаем массу тринитроглицерина по количеству вещества глицерина (недостаток).

Молярная масса тринитроглицерина

$$M(C_3H_5O_9N_3) = 36 + 5 + 16 \cdot 9 + 14 \cdot 3 = 227 \text{ г/моль.}$$

Найдем число моль тринитроглицерина с учетом 95%-ного выхода реакции:

$$n(\text{тринитроглицерина}) = 2,17 \cdot 0,95 = 2,06 \text{ моль.}$$

Тогда масса тринитроглицерина

$$m(\text{тринитроглицерина}) = n \cdot M = 2,06 \cdot 227 = 468 \text{ г.}$$

Ответ: получено 468 г тринитроглицерина.

4. Назовите два ароматических вещества — антисептика, относящихся к классам фенолов и ароматических карбоновых кислот, если при взаимодействии 10,8 г их эквимолекулярной смеси с гидроксидом натрия образовалось 13 г натриевых солей и выделилось 1,8 г воды.

Решение. Определим количество вещества воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{1,8}{18} = 0,1 \text{ моль.}$$

Следовательно, число моль исходных веществ — по 0,05 моль.

Далее решаем задачу методом подбора. Предположим, что это были фенол и бензойная кислота. Рассмотрим простейший случай.

Молярные массы фенола и бензойной кислоты соответственно:

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 122 \text{ г/моль.}$$

Найдем их массы по формуле $m = n \cdot M$. Следовательно, массы фенола и бензойной кислоты соответственно:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,05 \text{ моль} \cdot 94 \text{ г/моль} = 4,7 \text{ г};$$

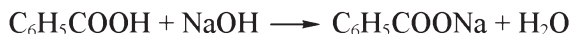
$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,05 \text{ моль} \cdot 122 \text{ г/моль} = 6,1 \text{ г.}$$

Суммарная масса ароматических соединений составит:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,7 + 6,1 = 10,8 \text{ г.}$$

Полученная масса соответствует условию задачи.

Запишем уравнения реакций взаимодействия фенола и бензойной кислоты с гидроксидом натрия:



Можно провести дополнительную проверку, используя значения массы натриевых солей.

Ответ: фенол и бензойная кислота.

5. Для грунтовки досок в иконописных мастерских использовали казеиновый клей. При анализе этого клея было выяснено, что в его составе имеется органическое вещество, в котором массовая доля углерода составляет 76,59 %, кислорода — 17,02 %, водорода — 6,38 %. Укажите формулу этого вещества.

Решение. Пусть масса вещества составляла 100 г. Тогда массы элементов углерода, кислорода и водорода составят:

$$m(\text{C}) = 76,59 \text{ г}; \quad m(\text{O}) = 17,02 \text{ г}; \quad m(\text{H}) = 6,38 \text{ г.}$$

Разделим массы элементов на их атомные массы и получим число моль каждого элемента в 100 г данного вещества:

	С	О	Н
$m(\text{г})$	76,59	17,02	6,38
n	6,38	1,06	6,38

Разделим эти числа на наименьшее число (1,06): 6,0; 1; 6,0. Таким образом, неизвестное вещество — C_6H_6O , т. е. фенол.

Ответ: C_6H_5OH — фенол.

6. Выведите формулу вещества, относящегося к спиртам, и предложите его изомеры, если известно, что в его составе есть ароматический радикал, придающего краске для волос светостойчивость. При полном гидрировании 0,2 моль этого вещества поглощается 1,2 г водорода. Молярная масса неизвестного вещества 110 г/моль, и 55 г его взаимодействует с 23 г натрия.

Решение. Рассчитаем число моль водорода: $n(H_2) = 1,2 : 2 = 0,6$ моль.

Число моль неизвестного вещества при взаимодействии с натрием составит:

$$n(X) = 55 : 110 = 0,5 \text{ моль.}$$

Число моль натрия: $n(Na) = 23 : 23 = 1$ моль.

Из соотношения $n(X) : n(Na)$ очевидно, что на 1 моль неизвестного вещества приходится 2 моль натрия. Можно предположить, что неизвестное вещество представляет собой одноподъядерный (с учетом соотношения моль реагентов при гидрировании) двухатомный фенол, т. е. дигидроксibenзол $C_6H_6O_2$.

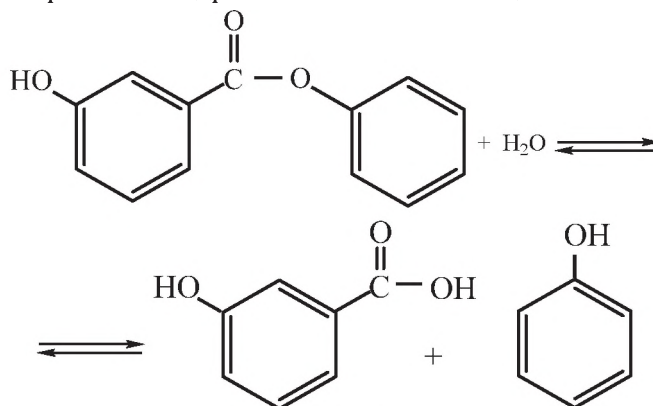
Молярная масса дигидроксibenзола $M(C_6H_6O_2) = 110$ г/моль совпадает с молярной массой, приведенной в условии.

Изомеры: 1,2-; 1,3-; 1,4-дигидроксibenзолы.

Ответ: один из трех дигидроксibenзолов или их смесь.

7. Вычислите выход реакции гидролиза салолы $C_6H_5OCOC_6H_4OH$, если в 200 г зубной пасты «Жемчуг» массовая доля этого вещества составляет 10 %, а число молекул фенола, образующегося при чистке зубов в процессе гидролиза, приблизительно равно $1,5 \cdot 10^{22}$. Другим продуктом гидролиза является 3-гидроксibenзойная кислота.

Решение. Уравнение гидролиза салолы имеет вид



Найдем массу салолы: $m = 200 \cdot 0,1 = 20$ г.

Молярная масса салолы: $M(C_{13}H_{10}O_3) = 214$ г/моль.

Найдем число моль салола и фенола:

$$n(\text{салола}) = \frac{m}{M} = \frac{20}{214} = 0,093 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{N}{N_A} = \frac{1,5 \cdot 10^{22}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,025 \text{ моль}.$$

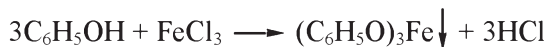
Выход гидролиза салола

$$\eta = \frac{0,025}{0,093} \cdot 100 \approx 27 \, \%.$$

Ответ: выход гидролиза салола 27 %.

8. Ученики 14 школы города Дзержинска Нижегородской области провели эксперимент: собрав сточную воду в банку емкостью 3 л, они добавили 1М раствор хлорида железа (III), и выделился фиолетовый осадок массой $(2,0 \pm 2,5)$ г. Какова была масса фенола в сточной воде и превысила ли она ПДК 0,001 моль/л?

Решение. Можно предположить, что хлорид железа (III) был в большом избытке. Протекала следующая реакция:



Пусть масса осадка составила 2,5 г.

Молярная масса фенолята железа (III)

$$M = (72 + 15 + 16) \cdot 3 + 56 = 335 \text{ г/моль}.$$

Число моль вещества осадка

$$n(\text{осадка}) = 2,5 : 335 = 0,0075 \text{ моль},$$

следовательно, по уравнению реакции число моль фенола будет в 3 раза больше, т. е.

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) = 0,0075 \cdot 3 = 0,0225 \text{ моль}.$$

Найдем массу фенола:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) = 0,0225 \cdot 94 = 0,21 \text{ г}.$$

Эта масса содержится в 3 л воды. В 1 л

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) = 0,21 : 3 = 0,07 \text{ г/л} = 70 \text{ мг/л},$$

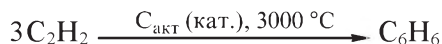
что в 70 000 раз превышает ПДК.

Ответ: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) = 70 \text{ мг/л}$, ПДК превышена.

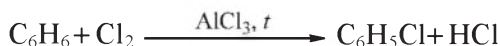
9. Какой конечный продукт образуется из ацетилена в результате последовательных реакций: а) тримеризации; б) замещения с хлором; в) обмена с водным раствором щелочи; г) обмена с соляной кислотой; д) замещения с бромом?

Решение. Рассмотрим последовательность реакций.

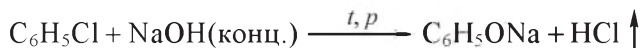
а) реакция тримеризации ацетилена:



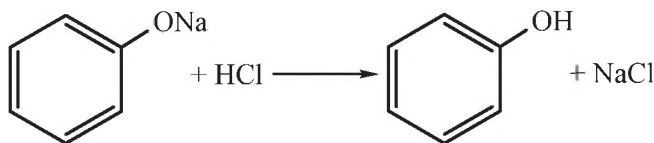
б) реакция замещения бензола с хлором



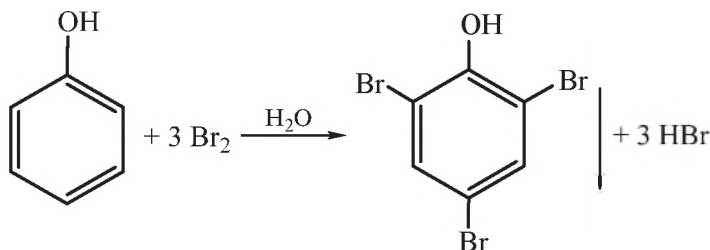
в) реакция взаимодействия хлорбензола с раствором щелочи:



г) реакция взаимодействия фенолята натрия с соляной кислотой:



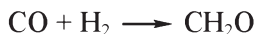
д) реакция бромирования фенола:



Ответ: 2,4,6-трибромфенол.

10. Каков состав равновесной газовой смеси при постоянном объеме оксида углерода (II) и водорода в закрытом сосуде, если число молекул смеси 10 кмоль и давление в системе за время реакции уменьшилось в 2 раза. Какую массу 60%-ного раствора формалина можно получить из продукта реакции, которая происходит в сосуде? Достаточно ли будет продукта реакции для хранения всех препаратов в студенческой биологической лаборатории, если потребность в формалине составляет 15 кг в год.

Решение. Реакция протекает по следующей схеме с катализатором ZnO и при температуре 450 °C:



Пусть прореагировало x моль оксида углерода CO, тогда число моль водорода составит $10 - x$ моль. В газофазных реакциях давление пропорционально числу моль реагентов: $p_1 V = n_1 RT$, $p_2 V = n_2 RT$. По условию реакция проходит при постоянном объеме, поэтому находим число моль CO:

$$\frac{10 - x}{10} = \frac{x}{2}, \quad x = 2,5 \text{ кмоль.}$$

Молярная масса формальдегида

$$M(\text{CH}_2\text{O}) = 30 \text{ г/моль.}$$

Найдем массу получившегося формалина:

$$m(\text{CH}_2\text{O}) = n \cdot M = 2,5 \cdot 30 = 75 \text{ кг.}$$

Найдем число моль водорода:

$$n(\text{H}_2) = 10 - 2,5 = 7,5 \text{ кмоль.}$$

Масса оксида углерода

$$m(\text{CO}) = n \cdot M = 2,5 \cdot 28 = 70 \text{ кг.}$$

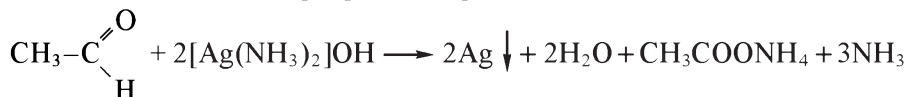
Рассчитаем массу раствора:

$$m(\text{раствора}) = 75/0,6 = 125 \text{ кг.}$$

Ответ: $n(\text{CO}) = 2,5$ кмоль; $n(\text{H}_2) = 7,5$ кмоль; продукта реакции будет достаточно.

11. В 1858 г. немецкий химик Ю. фон Либих впервые наладил производство зеркал кабинетного формата (15×20 см) с помощью реакции «серебряного зеркала». На покрытие одного зеркала уходило до 6 г формальдегида. Определите, каким слоем серебра было покрыто зеркало, если образовалось 12,6 г формиата аммония, а плотность покрытия составила $2,5 \text{ г/см}^3$?

Решение. Реакция «серебряного зеркала»:



Молярная масса формиата аммония

$$M(\text{HCOONH}_4) = 63 \text{ г/моль.}$$

Найдем количество вещества формиата аммония:

$$n(\text{HCOONH}_4) = \frac{m}{M} = \frac{12,6}{63} = 0,2 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции понятно, что число моль серебра

$$n(\text{Ag}) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль.}$$

Масса серебра

$$m(\text{Ag}) = n \cdot M = 0,4 \cdot 108 = 43,2 \text{ г.}$$

Объем серебряного покрытия

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{43,2}{2,5} = 17,28 \text{ см}^3.$$

Площадь поверхности зеркала

$$S = 15 \cdot 20 = 300 \text{ см}^2.$$

Толщина покрытия

$$h = \frac{V}{S} = \frac{17,28}{300} = 0,058 \text{ см} = 0,58 \text{ мм}.$$

Ответ: Толщина покрытия $h = 0,58$ мм.

12. Определите массовый состав смеси для подкормки крупного рогатого скота, если при полном гидролизе этой смеси массой 2,5 кг, состоящей на 90 % из ацетата и пропионата натрия, образуется 50 146 г 20%-ного раствора щелочи.

Решение. Найдем массу солей ацетата натрия CH_3COONa и пропионата натрия $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ в смеси:

$$m = m(\text{смеси}) \cdot \omega = 2500 \cdot 0,9 = 2250 \text{ г}.$$

Найдем массу щелочи NaOH :

$$m = m(\text{раствора}) \cdot \omega = 50\,146 \cdot 0,2 = 10\,292 \text{ г}.$$

Определим число моль щелочи NaOH :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10\,292}{40} = 257,3 \text{ моль}.$$

Пусть число моль CH_3COONa в смеси — x моль, а число моль $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ — y моль.

Запишем уравнения реакций гидролиза соответственно ацетата и пропионата натрия:



По уравнениям реакций видно, что число моль органических солей и число моль щелочи равны. Следовательно, число моль NaOH в первой реакции будет также x моль, а во второй реакции — y моль.

Рассчитаем молярные массы ацетата и пропионата натрия:

$$M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}) = 96 \text{ г/моль}.$$

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 82x + 96y = 2250, \\ x + y = 25,73. \end{cases}$$

Решая эту систему уравнений, получим $x = 15,73$ моль, $y = 10$ моль. Соответственно массы органических солей будут таковы:

$$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = n \cdot M = 15,73 \cdot 82 = 1290 \text{ г};$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}) = n \cdot M = 10 \cdot 96 = 960 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1290 \text{ г}$, $m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}) = 960 \text{ г}$.

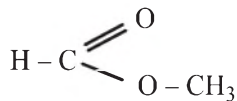
13. Определите молекулярную формулу вещества, которое в количестве 2000 т в год используется для изготовления сдобы, укажите его класс и название, если массовое соотношение в нем углерода, кислорода и водорода соответственно равно 6 : 8 : 1.

Решение. Для того чтобы определить молекулярную формулу вещества (количество элементов в 1 моль вещества), разделим данную массу каждого элемента на молярные массы соответствующих элементов:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{6}{12} : \frac{8}{16} : \frac{1}{1} = 0,5 : 0,5 : 1.$$

Разделив данное отношение на самое малое из полученных чисел (0,5), найдем простейшую формулу — COH_2 . Это соединение соответствует формуле формальдегида (метаналь) HCOH .

Однако метаналь не используется в пищевой промышленности, поскольку он ядовит. Следовательно, простейшая формула не соответствует истинной. Увеличим индексы в 2 раза и получим формулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Это формула метилового эфира муравьиной кислоты:

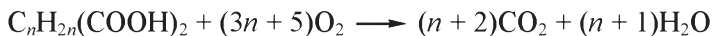


Но указанное вещество не используется в пищевой промышленности. Приведенной формуле отвечает уксусная кислота, которая применяется при изготовлении сдобы.

Ответ: уксусная кислота CH_3COOH .

14. Однажды Наполеон, наблюдая, как горит Москва, взял свои янтарные четки и бросил их в огонь, сказав в ответ на молчаливый вопрос своих приближенных: «Не сожалеете, господа, ибо мои мечты погибли, как эти четки». Масса четок Наполеона — 14,05 г, а массовая доля двухосновной предельной карбоновой кислоты составила 42 %. При сгорании этой кислоты в московском пожаре выделилось 44,8 л (н. у.) углекислого газа. Молярная масса этого вещества 118 г/моль. Определите основной компонент императорских четок и назовите его.

Решение. Приведем реакцию горения двухосновной предельной карбоновой кислоты:



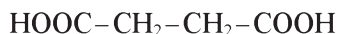
Найдем количество вещества неизвестной кислоты:

$$n(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2) = \frac{42 \% \cdot 140,5 \text{ г}}{100 \% \cdot 118 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}.$$

Число атомов углерода рассчитаем по схеме

$$(n + 2) = \frac{44,8 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,5 \text{ моль}}, \quad n = 4.$$

Следовательно, формула янтарной кислоты — $C_2H_4(COOH)_2$, или



Ответ: янтарная кислота $C_2H_4(COOH)_2$.

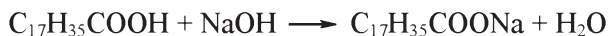
15. Сколько упаковок мыла «Алиса» может получить косметическое объединение «Свобода», если массовая доля стеарата натрия в 400-граммовой упаковке составляет 50 %? При взаимодействии 8 т стеариновой кислоты с 2 т раствора гидроксида натрия выход соли составляет 80 % по массе.

Решение. Сопоставим число моль исходных веществ:

$$n(NaOH) = \frac{m}{M} = \frac{2 \cdot 10^6 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 5 \cdot 10^4 \text{ моль},$$

$$n(C_{17}H_{35}COOH) = \frac{m}{M} = \frac{8 \cdot 10^6 \text{ г}}{284 \text{ г/моль}} = 2,8 \cdot 10^4 \text{ моль}.$$

Уравнение реакции взаимодействия стеариновой кислоты с щелочью:



Из уравнения реакции ясно, что мольное соотношение исходных веществ 1 : 1, а значит, щелочь находится в избытке (что соответствует производственным условиям), тогда число моль стеарата натрия

$$n(C_{17}H_{35}COONa) = n(C_{17}H_{35}COOH) = 2,8 \cdot 10^4 \text{ моль}.$$

Масса стеарата натрия

$$m(C_{17}H_{35}COONa) = n \cdot M = 2,8 \cdot 10^4 \text{ моль} \cdot 306 \text{ г/моль} = 8,62 \text{ т}.$$

Определим практическую массу продукта реакции:

$$m(C_{17}H_{35}COONa) = \frac{8,62 \text{ т} \cdot 80 \%}{100 \%} = 6,896 \text{ т}.$$

Масса этого вещества в одной упаковке данного мыла

$$m(C_{17}H_{35}COOH) = \frac{400 \text{ г} \cdot 50 \%}{100 \%} = 200 \text{ г}.$$

Количество (N) выпускаемых за одну смену упаковок этого мыла

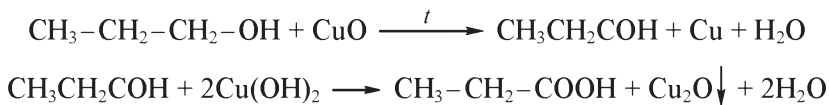
$$N = 6,896 \cdot 10^6 \text{ г} / 200 \text{ г} = 34\,480.$$

Ответ: 34 480 упаковок.

16. Какие реактивы необходимо последовательно добавлять к пропанолу, чтобы получить пропионовую кислоту в две стадии?

- а) CuO , $Cu(OH)_2$;
- б) $Cu(OH)_2$, Ag_2O ;
- в) O_2 , Ag_2O ;
- г) $KMnO_4$, CuO .

Решение. Приведем реакции этанола с оксидом и гидроксидом меди (II):

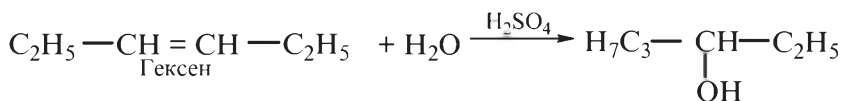
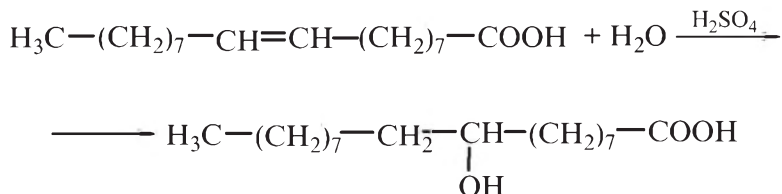


Ответ: а).

17. Какие вещества подвергаются гидратации (при соответствующих условиях)?

- а) олеиновая кислота, гексен, формальдегид;
- б) муравьиная кислота, бутadiен-1,3, линолевая кислота;
- в) полиэтилен, олеиновая кислота, капроновая кислота;
- г) циклобутан, этилбензол, пропановая кислота.

Решение. Приведем реакции гидратации олеиновой кислоты, гексена и формальдегида:



Ответ: а).

18. На складе стоят бумажные мешки с белым порошком. В одном из них находится известь, в другом — мел. Как с помощью 100 г 15%-ного раствора уксусной кислоты выяснить качественный состав порошков? Определите массы выделившихся при этом веществ.

Решение. Разделим раствор уксусной кислоты на две равные части по 50 г. Тогда в каждой части число моль уксусной кислоты составит

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{50 \text{ г} \cdot 15 \%}{60 \text{ г/моль} \cdot 100 \%} = 0,125 \text{ моль}.$$

Формула извести — CaO , формула мела — CaCO_3 .

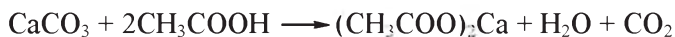
Взвесим одинаковое количество неизвестных белых порошков, например по 100 г. Количество вещества извести:

$$n = \frac{100 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 1,786 \text{ моль}.$$

Количество вещества мела

$$n = \frac{100 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль.}$$

Следовательно, и известь, и мел находятся в избытке по отношению к кислоте. Протекают следующие реакции:



Содержимое мешка с мелом определили по выделившемуся во второй реакции углекислому газу CO_2 . Из уравнений реакций следует, что число моль ацетата кальция

$$n((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}) = \frac{0,125 \cdot 2}{2} = 0,125 \text{ моль.}$$

Найдем массу ацетата кальция:

$$m((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}) = n \cdot M = 0,125 \text{ моль} \cdot 158 \text{ г/моль} = 19,75 \text{ г.}$$

Число моль углекислого газа

$$n(\text{CO}_2) = 0,125/2 = 0,0625 \text{ моль.}$$

Масса углекислого газа

$$m(\text{CO}_2) = 0,0625 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 2,75 \text{ г.}$$

Число моль воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0625 \cdot 2 = 0,125 \text{ моль.}$$

Найдем массу воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,125 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 2,25 \text{ г.}$$

Ответ: Выделилось 19,75 г соли, 2,75 г газа, 2,25 г воды.

19. Растворителями лака для ногтей являются два изомера — сложные эфиры одноосновной предельной карбоновой кислоты и одноатомного предельного спирта. Определите их формулы и укажите систематические названия, если относительная плотность паров эфира по метану 8,125; в молекуле одного изомера содержится два атома углерода в остатке кислоты, в молекуле другого — два атома углерода в остатке спирта.

Решение. Относительная плотность вещества

$$D = \frac{M_1}{M_2},$$

где M_1 — молярная масса сложного эфира; M_2 — молярная масса метана.

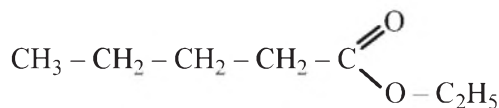
Отсюда

$$M_1 = D \cdot M_2 = 8,125 \cdot 16 = 130 \text{ г/моль.}$$

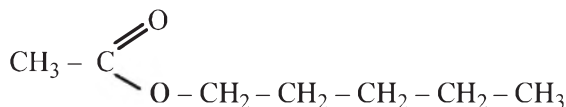
Общая формула сложных эфиров: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Найдем n :

$$14n = 98; \quad n = 7.$$

Следовательно, один изомер — пентилловый эфир уксусной кислоты:



а его изомер — этиловый эфир валериановой кислоты:



Ответ: пентилловый эфир уксусной кислоты и этиловый эфир валериановой кислоты.

20. При гидролизе сложного эфира с молярной массой 130 г/моль образуются предельная одноосновная кислота А и предельный одноатомный спирт Б. Определите строение сложного эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66 % серебра по массе. Спирт не окисляется дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой HCl с образованием алкилхлорида.

Решение. Рассчитаем молярную массу серебряной соли карбоновой кислоты:

$$M(\text{RCOOAg}) = \frac{M(\text{Ag})}{0,5966} = 181 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса первого радикала

$$M(\text{R}) = 181 - (12 + 2 \cdot 16 + 108) = 29 \text{ г/моль.}$$

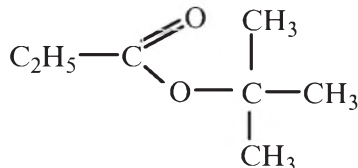
Этот радикал — этил (C_2H_5), а сложный эфир образован пропионовой кислотой $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOR}'$.

Молярная масса второго радикала

$$M(\text{R}') = M(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOR}') - M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}) = 130 - 73,57 \text{ г/моль.}$$

Формула радикала C_4H_9 . По условию задачи спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ не окисляется дихроматом натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и легко реагирует с HCl, т. е. это третичный (*трет*-бутиловый) спирт.

Ответ: структурная формула сложного эфира *трет*-бутилпропионата:



21. Какой объем 80%-ной уксусной кислоты плотностью 1,1 г/мл можно получить при окислении этанола массой 184 г.

Решение. Запишем уравнение реакции окисления этанола:



Найдем число моль этилового спирта:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{184}{46} = 4 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4 \text{ моль.}$$

Рассчитаем массу уксусной кислоты:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = n \cdot M = 4 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 240 \text{ г.}$$

Эта масса составляет 80 % от массы раствора, тогда масса раствора

$$\begin{array}{rcl} 240 \text{ г} & \text{—} & 80 \% \\ m(\text{раствора}) & \text{—} & 100 \% \end{array}$$

$$m(\text{раствора}) = 300 \text{ г.}$$

Найдем объем раствора:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{300 \text{ г}}{1,1 \text{ г/мл}} = 272,7 \text{ мл.}$$

Ответ: 272,7 мл.

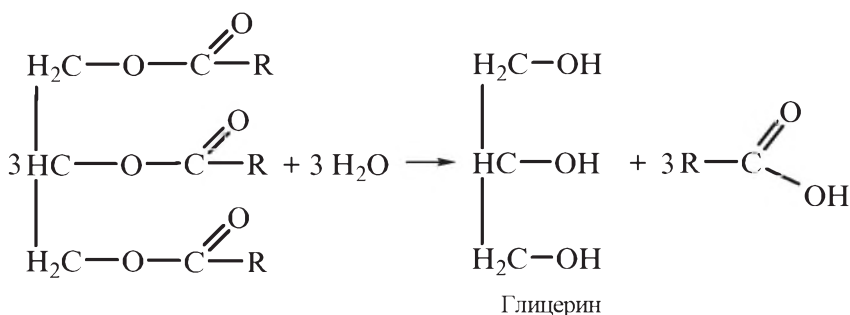
22. Выведите формулу твердого жира, используемого при изготовлении крема для рук, если известно, что из 806 г жира образуется 92 г глицерина.

Решение. Определим количество вещества глицерина (молярная масса глицерина 92 г/моль):

$$n(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = \frac{m}{M} = \frac{92 \text{ г}}{92 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль.}$$

Будем считать, что реакция идет со 100%-ным выходом и твердый жир является простым, т. е. содержит три одинаковых остатка предельной карбоновой кислоты.

Реакция протекает по уравнению



Из уравнения реакции следует, что количество вещества жира также 1 моль. Найдем молярную массу жира:

$$M(\text{жира}) = \frac{m}{n} = \frac{806 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = 806 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса остатка $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$: $36 + 5 = 41$ г/моль. Найдем молярную массу трех остатков кислоты:

$$M(\text{COOR}) = 806 - 41 = 765 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса трех радикалов

$$M(3\text{R}) = 765 - 132 = 633 \text{ г/моль.}$$

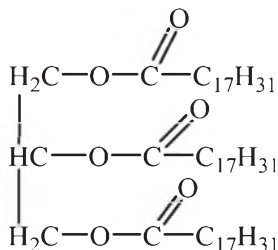
Молярная масса одного радикала

$$M(\text{R}) = 633/3 = 231 \text{ г/моль.}$$

Поскольку кислота в составе жира — предельная, общая формула для нее $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (или $12n + 2n + 1 = 14n + 1$), тогда

$$14n + 1 = 231, \quad n = 15.$$

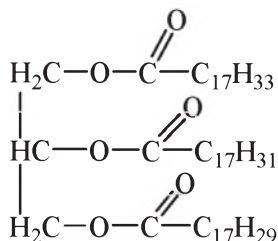
Следовательно, формула кислоты — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (пальмитиновая кислота). Жир имеет следующее строение:



Ответ: триглицерид пальмитиновой кислоты.

23. Определите, какую массу лечебного растительного масла нужно, согласно рецепту, добавить в квашеную капусту для больного, страдающего желудочно-кишечными заболеваниями, если в необходимых 0,8 моль масла массовые доли остатка олеиновой кислоты составляют 13...20 %, линолевой кислоты — 15...30 %, линоленовой кислоты 44...61 %.

Решение. Формула масла, содержащего остатки олеиновой, линолевой и линоленовой кислот:



Пусть число остатков глицерина составляет 0,8 моль, остатков олеиновой кислоты — 20 %, линолевой — 30 %, линоленовой — 50 %.

Молярная масса остатка глицерина

$$M(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-) = 41 \text{ г/моль,}$$

тогда масса этого остатка

$$m(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-) = n \cdot M = 0,8 \text{ моль} \cdot 41 \text{ г/моль} = 32,8 \text{ г.}$$

Количество вещества остатка олеиновой кислоты

$$n = \frac{0,8 \text{ моль} \cdot 20 \%}{100 \%} = 0,16 \text{ моль.}$$

Масса остатка олеиновой кислоты

$$m(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}) = n \cdot M = 0,16 \text{ моль} \cdot 282 \text{ г/моль} = 45,12 \text{ г.}$$

Аналогично для линолевой кислоты найдем число моль и массу:

$$n = \frac{0,8 \text{ моль} \cdot 30 \%}{100 \%} = 0,24 \text{ моль,}$$

$$m(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}) = n \cdot M = 0,24 \text{ моль} \cdot 280 \text{ г/моль} = 67,2 \text{ г.}$$

Рассчитаем число моль и массу для линоленовой кислоты:

$$n = \frac{0,8 \text{ моль} \cdot 50 \%}{100 \%} = 0,4 \text{ моль,}$$

$$m(\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}) = n \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 278 \text{ г/моль} = 111,2 \text{ г.}$$

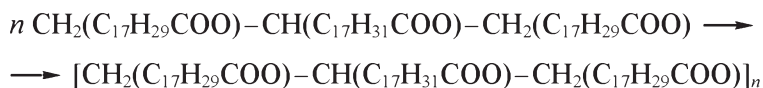
Таким образом, масса растительного масла

$$m = 32,8 + 45,12 + 67,2 + 111,2 = 256,32 \text{ г.}$$

Ответ: масса масла 256,32 г.

24. Как долго нельзя будет вешать ковер на стену, покрытую масляной краской, если толщина слоя краски на стене 0,2 см, размеры комнаты $3 \times 6 \times 2,5$ м? Скорость полимеризации масляного компонента 0,0003 моль/(л · с), массовая доля его в краске 20...25 %.

Реакция полимеризации выражается следующим уравнением:



Решение. Объем 1 л краски составляет $10 \text{ см} \cdot 10 \text{ см} \cdot 10 \text{ см} = 10^3 \text{ см}^3$. Площадь стены, которую покрывают краской, равна $300 \text{ см} \cdot 250 \text{ см}$. Тогда с учетом толщины слоя краски объем краски

$$V = \frac{300 \cdot 250 \cdot 0,2}{10^3} = 15 \text{ л.}$$

Пусть объемная доля масляного компонента в краске 20 %, тогда его объем

$$V = \frac{15 \text{ л} \cdot 20 \%}{100 \%} = 3 \text{ л.}$$

Пусть плотность краски 1 кг/л, тогда масса масляного компонента составит

$$m = V \cdot \rho = 3 \text{ л} \cdot 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}} = 3000 \text{ г}.$$

Брутто-формула масляного компонента — $\text{C}_{57}\text{H}_{94}\text{O}_6$, тогда его молярная масса составит 874 г/моль.

Найдем число моль этого компонента:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3000 \text{ г}}{874 \text{ г/моль}} = 3,43 \text{ моль}.$$

С учетом скорости полимеризации ее время

$$t = \frac{3,43 \text{ моль/л}}{0,0003 \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}} = 1141 \text{ с} \approx 3,2 \text{ ч}.$$

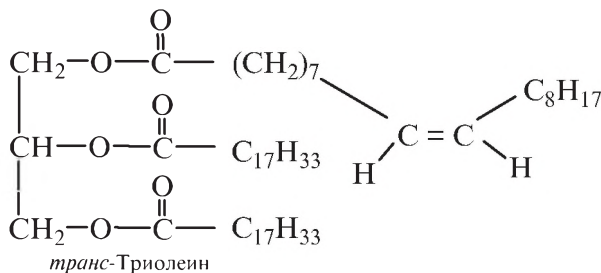
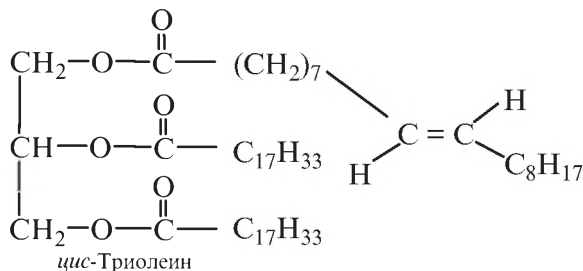
Для полного высыхания краски нужно 3,2 ч + 1 ч (дополнительно).

Ответ: примерно 4,5 ч.

25. Какой вид изомерии характерен для жидких жиров в отличие от твердых?

а) углеродной цепи; б) пространственная изомерия; в) положения сложной группировки; г) все виды изомерии одинаковы для всех жиров.

Решение. В составе жидких жиров содержатся остатки непредельных карбоновых кислот, следовательно, для них характерна пространственная *цис-транс*-изомерия:



Ответ: б).

Контрольные вопросы и задания

1. Какой ученый осуществил синтез бутадиена-1,3 из этилового спирта? Приведите уравнение соответствующей реакции.

- а) Вюрц Ш.
- б) Зелинский Н.Д.
- в) Лебедев С.В.
- г) Велер Ф.

2. В какой последовательности нужно использовать данные вещества, чтобы осуществить цепочку превращений



- а) Cl_2 на свету;
- б) KOH в спиртовом растворе при нагревании;
- в) KOH в водном растворе;
- г) H_2SO_4 при нагревании, $t > 180^\circ\text{C}$;
- д) HCl при нагревании.

Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения и выберите правильный ответ:

- 1) д, в, г; 2) а, б, г; 3) д, б, в; 4) а, в, г.

3. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



4. Укажите, при каких условиях скорость качественной реакции на предельные одноатомные спирты будет выше:

- а) при избытке меди и нагревании;
- б) при избытке спирта и в присутствии серной кислоты;
- в) при избытке спирта и повышенном давлении;
- г) при избытке спирта и нагревании.

Напишите уравнение соответствующей реакции.

5. Как можно получить из метана этанол:

- а) в производстве пластмасс;
- б) в парфюмерной промышленности;
- в) при производстве красителей;
- г) в пиротехнике.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

6. Укажите условия смещения положения равновесия в реакции гидролиза жиров в сторону образования глицерина:

- а) повышение температуры, катализатор — щелочь;
- б) повышение температуры и давления;
- в) повышение температуры, очистка жира;
- г) повышение температуры.

Напишите уравнение реакции гидролиза жиров.

7. Напишите уравнения реакций приведенных веществ с натрием:

- а) уксусная кислота;

- б) соляная кислота;
- в) этанол;
- г) диэтиловый эфир.

Укажите, какое из веществ не будет реагировать с натрием.

8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить метанол из этилформиата, укажите условия их проведения. Где применяется метанол?

- а) в пищевой промышленности;
- б) в парфюмерии;
- в) для приготовления компрессов;
- г) в составе горючего.

9. Укажите условия и признаки качественной реакции на предельные многоатомные спирты:

- а) гидроксид меди (II) в избытке щелочи, образование ярко-синего раствора;
- б) оксид меди (II) при нагревании, образование ярко-оранжевого порошка оксида меди (I);
- в) натрий, (н. у.), образование пузырьков газа;
- г) горение в кислороде, ярко-синее пламя.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

10. Напишите уравнения спиртового, молочнокислого, маслянокислого брожения глюкозы.

11. Какая из приведенных реакций иллюстрирует влияние гидроксигруппы на бензольное кольцо в молекуле фенола:

- а) взаимодействие с калием;
- б) взаимодействие с бромной водой;
- в) взаимодействие с хлорангидридом уксусной кислоты;
- г) взаимодействие с водородом.

Напишите уравнения всех реакций и выберите правильный ответ. Почему фенолы не реагируют с карбоновыми кислотами?

12. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- а) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NO}_3 + \text{AgCl}$
- б) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$

13. Укажите соответствие органических соединений и признаков качественной реакции на этот класс веществ:

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 1) предельные одноатомные спирты; | а) фиолетовое окрашивание; |
| 2) предельные многоатомные спирты; | б) желто-розовое окрашивание; |
| 3) фенолы; | в) ярко-синее окрашивание. |

Напишите соответствующие качественные реакции и выберите правильный ответ.

14. Какой спирт проявляет свойства как предельных, так и непредельных соединений:

- а) метиловый спирт;
- б) аллиловый спирт;
- в) глицерин;
- г) фенол.

Подтвердите свой ответ соответствующими уравнениями реакций.

15. Какая из приведенных реакций соответствует характеристикам — реакция замещения, каталитическая, эндотермическая:

- а) $C_7H_8 + 3HNO_3 \longrightarrow \dots$
- б) $C_7H_8 + 3Br_2 \longrightarrow \dots$
- в) $C_7H_8 + O_2 \longrightarrow \dots$
- г) $C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow \dots$

16. Продукт взаимодействия фенола с веществом X используется в качестве взрывчатого вещества. Напишите уравнения всех реакций и выберите правильный ответ.

- а) с азотной кислотой;
- б) с хлоридом железа (III);
- в) с хлором;
- г) с формальдегидом.

17. Какие два вещества вступили в реакцию, если при этом образовались указанные продукты реакции:

- а) CH_3COH
- б) $CH_3CH_2COH + Cu + H_2O$
- в) $CH_3COH + KCl + H_2O$

18. Напишите изомеры бутанала и подберите гомологи к нему.

19. При каких условиях не произойдет превращение этилового спирта в уксусный альдегид:

- а) O_2 , Cu, t ;
- б) $K_2Cr_2O_7$, t ;
- в) Cu, $300\text{ }^\circ\text{C}$;
- г) H_2SO_4 , t .

Напишите соответствующее уравнение реакции.

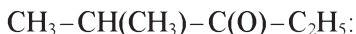
20. Найдите верное соответствие реактивов и продуктов реакций альдегидов:

- | | |
|---|------------------------------|
| а) гидроксид меди (II), t | 1) $C_nH_{2n+1}COOH + Ag$ |
| б) [O] | 2) $C_nH_{2n+1}OH$ |
| в) аммиачный раствор нитрата серебра, t | 3) $C_nH_{2n+1}COOH + Cu_2O$ |
| г) водород | 4) $C_nH_{2n+1}COOH$ |

Напишите соответствующие уравнения реакций.

- I) в — 1, г — 2, а — 3, б — 4;
- II) а — 1, в — 2, г — 3, б — 4;
- III) б — 1, в — 2, а — 3, г — 4;
- IV) в — 1, б — 2, а — 3, г — 4.

21. Найдите межклассовой изомер кетона состава



а) метаналь; б) гексаналь; в) изопентаналь; г) изобутаналь.

Приведите структурные формулы всех веществ и выберите правильный ответ.

22. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:



Напишите структурные формулы веществ и укажите искомые атомы углерода.

23. С помощью каких реакций можно из пропилацетата получить пропионовый альдегид? Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их протекания.

24. Какое вещество является межклассовым изомером карбоновой кислоты?

- а) HOOCOH ;
- б) метаналь;
- в) этилацетат;
- г) пропановая кислота.

Приведите возможные изомеры для масляной кислоты и дайте им названия по систематической номенклатуре.

25. Какая функциональная группа (R) усиливает кислотность соединения состава $\text{R}-\text{COOH}$:

- а) COOH ;
- б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$;
- в) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$;
- г) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}$;
- д) CH_3NO_2 ;
- е) CH_3NH_2 .

Приведите уравнения соответствующих реакций.

26. Какие реактивы необходимо последовательно добавлять к этанолу, чтобы получить уксусную кислоту в две стадии? Напишите уравнения соответствующих реакций.

- а) CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Ag_2O ;
- в) O_2 (на катализаторе); Ag_2O ;
- г) KMnO_4 , CuO .

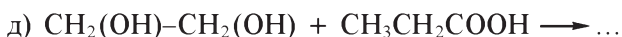
27. С помощью каких реакций можно получить из карбида кальция этилат натрия? Приведите соответствующие уравнения реакций, укажите условия их проведения и назовите все вещества по систематической номенклатуре.

28. Какие продукты образуются при разложении метановой кислоты при нагревании в присутствии серной кислоты? Напишите соответствующее уравнение реакции.

- а) метанол и кислород;
- б) водород и углекислый газ;
- в) вода и угарный газ;
- г) формальдегид и вода.

29. Выберите из приведенных реакций:

а) реакции замещения; б) окисления; в) этерификации.



Напишите уравнения всех реакций, расставьте коэффициенты.

30. Какая структурная формула соответствует названию «2,3-диметил-бутановая кислота»?

- а) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$;
- б) $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$;
- в) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$;
- г) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

Напишите изомеры для 2-метилбутановой кислоты, дайте им названия по систематической номенклатуре.

31. Константа диссоциации K_a какого из веществ больше:

- а) этиловый спирт;
- б) 2-хлорпропановая кислота;
- в) фенол;
- г) стеариновая кислота

Выберите правильный ответ, дайте обоснование.

32. Какие карбоновые кислоты входят в состав стеарина и в каком мольном соотношении:

- а) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$;
- б) $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$;
- в) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$; $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$;
- г) все указанные кислоты.

Назовите все вещества и выберите правильный ответ.

33. Какой реактив является общим на олеиновую, муравьиную и бензойную кислоты:

- а) хлорная вода;
- б) раствор лакмуса;
- в) гидроксид диаминасеребра (I);
- г) оксид меди (II).

Напишите уравнения всех возможных реакций с предлагаемыми реактивами.

34. Какой спирт при взаимодействии с высшими карбоновыми кислотами образует жиры:

- а) этиленгликоль;
- б) глицерин;
- в) фенол;
- г) пропандиол-1,2.

Напишите уравнение соответствующей реакции.

35. В какой последовательности нужно использовать предложенные реагенты, чтобы осуществить цепочку превращений:

пропанол \longrightarrow 1-бромпропан \longrightarrow пропанол \longrightarrow пропилформиат

- а) HBr , H^+ , t ;
- б) Br_2 , $h\nu$;
- в) HCOOH , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$;
- г) CH_3COOH , t , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$;
- д) KOH (водный раствор);
- е) KOH (спиртовой раствор).

Напишите уравнения всех реакций и выберите правильный ответ:

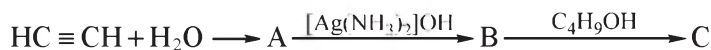
1) а, в, е; 2) б, в, г; 3) а, д, в; 4) б, в, д.

36. Каким способом нельзя получить метилформиат:

- а) $\text{HCOCl} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \dots$
- б) $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \dots$
- в) $\text{HCOCl} + \text{CH}_3\text{ONa} \longrightarrow \dots$
- г) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{Br} \longrightarrow \dots$

Напишите уравнения всех реакций, которые возможны.

37. Определите вещества А, В и С в цепочке превращений:



Напишите уравнения реакций. Укажите условия их проведения.

38. С помощью каких предложенных реактивов можно распознать растворы уксусной кислоты, стеарата натрия, ацетилена и толуола?

- а) раствор соляной кислоты;
- б) металлический натрий;
- в) раствор перманганата калия;
- г) раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите аналитический эффект.

39. Получите этиленгликоль из углерода в несколько стадий. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

40. Дайте определение синтетическим моющим средствам и напишите формулы основных компонентов, входящих в них.

41. Получите хлоруксусную кислоту из этилена в несколько стадий. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

42. Свойства альдегидов и карбоновых кислот проявляет:

- а) ϵ -аминокапроновая кислота;
- б) хлоруксусная кислота;
- в) муравьиная кислота;
- г) глюконовая кислота.

Напишите структурные формулы всех кислот, выберите правильный ответ. Подтвердите свой выбор соответствующими уравнениями химических реакций. Укажите условия их протекания. Какие аминокислоты существуют в природе?

43. Сформулируйте основные открытия ученых в области органической химии, опишите их уравнения соответствующих реакций:

- а) Лебедева;
- б) Зелинского;
- в) Кучерова;
- г) Марковникова;
- д) Бутлерова;
- е) Семенова.

44. Каковы доли мела и этанола в составе, используемом для обработки перед инкрустацией металлических поверхностей, если при взаимодействии этой смеси массой 90 г с избытком уксусной кислотой выделилось 4,84 л углекислого газа (н.у.)? Массовая доля карбоната кальция в меле составляет 80 %.

Ответ: $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 70\%$.

45. Определите массу технического этанола, используемого в Японии в качестве топлива ежегодно, если его получают спиртовым брожением отходов переработки риса. Отходы производства риса составляют 600 тыс. т в год, в них содержится до 15 % сахаристых веществ, а выход по реакции брожения составляет 41 %.

Ответ: 18 754,2 т.

46. Э. Дэви (младший брат знаменитого химика Г. Дэфи) вытирал стол бумагой, пропитанной этанолом (около 13 г) для обеззараживания поверхности. На столе случайно оказался порошок платины, вдруг бумага в его руках загорелась. Выяснив причину, братья открыли реакцию каталитического окисления этанола до кислоты. Определите выход этой реакции, если для возгорания было достаточно 70 кДж теплоты, а энтальпия реакции составляет 300 кДж/моль.

Ответ: 81,5 %.

47. Определите молярную концентрацию и массовую долю борного спирта плотностью 1150 г/л, если в его составе борный спирт растворен в этаноле и массовая доля углерода в растворе 24,74 %.

Ответ: $C(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 12$ моль/л; $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 48\%$.

48. В состав жевательной резинки «Дирол» входит предельный пятиатомный спирт ксилит с молярной массой 152 г/моль. Определите его массо-

вую долю в упаковке этой жевательной резинки, если спирт из одной подушечки (в упаковке их 10 штук, масса упаковки 10 г) количественно взаимодействует с 0,25 г сульфата меди в растворе с избытком щелочи.

Ответ: $\omega(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5) = 23,7 \%$.

49. Какой из методов производства глицерина для получения косметических кремов вы предложили бы выбрать, если при его производстве из додекана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ в три стадии выходы по реакциям соответственно равны 90, 80 и 76 %, а при получении из жира тристеарата выход составляет 73 %.

Ответ: выгоднее получать глицерин из жира.

50. Какая масса сладкого компонента зубной пасты сорбита $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}-\text{OH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ входит в состав одного тюбика пасты «Колгейт» массой 100 г, если на нейтрализацию щелочи, включающей то же число гидроксогрупп, что и искомая масса сорбита, требуется 50,2 мл 15,5%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$)?

Ответ: 7,65 г.

51. Определите массу эфира, который образуется при межмолекулярной дегидратации 3 моль пропанола, если выход этой реакции составляет по массе 70 %:

а) 107,1 г; б) 214,2 г; в) 38,87 г; г) 53,6 г.

52. Вычислите массу глицерата натрия, полученную при взаимодействии 9,2 г натрия и глицерина, массой 12,27 г:

а) 8,9 г; б) 21 г; в) 16 г; г) 31,6 г.

53. Восстановите старинный способ производства ацетона, если это была реакция разложения при нагревании вещества с массовым отношением элементов кальция, углерода, кислорода и водорода в нем равным 20 : 24 : 32 : 3, а в результате образовывалась соль, которая получается при обработке жесткой воды кальцинированной содой. Напишите структурную формулу исходного вещества.

Ответ: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$.

54. Насколько быстро Наполеону следовало бы покинуть занимаемую им комнату на острове Святой Елены, покрытую зеленой краской общей массой 4 кг, содержащей 20 % соединения $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, если отсырев от морского воздуха, она выделяет токсичный газ:



Выход этой реакции 10 %, скорость реакции $0,00035 \text{ моль/л} \cdot \text{ч}$. Это соединение становится токсичным при накоплении 18 г в жилом помещении такого же объема.

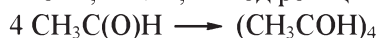
Ответ: 2143 ч или около 90 сут.

55. Для того чтобы не произошло отравления, следует помнить, что от одной буквы в названии вещества зависит очень многое. Вот пример: известный растворитель ацетон — кетон, а вещество с названием кетен — сильный яд. Выведите его формулу и покажите, на чем основано различие свойств этих веществ, если для полного сгорания кетена требуется 22,4 л воздуха и

при этом образуется 1,8 г воды и 4,48 л углекислого газа (н.у.). Относительная плотность неизвестного вещества по водороду 21.

Ответ: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

56. Какая масса метаналь потребуется, чтобы обработать землю на стандартном садовом участке площадью шесть соток метолом $(\text{CH}_3\text{COH})_4$ для уничтожения слизняков, если в гранулы отрубей добавляют 8 % метола, а расход таких гранул составляет 1,5 кг/га, выход реакции 90 %:



Ответ: 2 г.

57. В XIX в. богатым особам при отравлении и аллергии назначили «серебряный уголь», получаемый из углерода и серебра. Определите разовую дозу такой смеси, если серебро для него получали по реакции «серебряного зеркала» взяв 20 мл 9%-ного раствора нитрата серебра плотностью 1,15 г/мл и 20 г 3%-ного раствора муравьиной кислоты, а уголь можно было получить разложением 10 г метана при выходе реакции 60 %.

Ответ: 5,8 г смеси.

58. Определите вещества А, Б, С, участвующие в производстве ценного пищевого вещества, если известно, что в основе синтеза лежит реакция соединения: $\text{A} + 2\text{Б} \longrightarrow 2\text{С}$, где А — простое вещество, Б имеет относительную плотность по метану 2,75 и состоит из трех элементов, С состоит из трех элементов, имеет в своем составе 53,33 % кислорода по массе и относительную плотность по этану 2.

Ответ: $2\text{CH}_3\text{C(O)H} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

59. Какой альдегид взаимодействует с гидроксидом меди (II), если выделяется 12 г соответствующей карбоновой кислоты и 14,4 г оксида меди (I):

- а) метаналь;
- б) пропаналь;
- в) этаналь;
- г) бензальдегид.

60. Вычислите количество серебра, выделившегося при взаимодействии 46,4 г оксида серебра и 1,1 г ацетальдегида:

- а) 0,05 моль; б) 0,01 моль; в) 0,5 моль; г) 0,025 моль.

61. Каков состав смеси кислот, образующихся в организме коровы за сутки переваривания картофельной муки, если молярная масса этой смеси 68,16 г/моль, число молекул уксусной кислоты в смеси $6 \cdot 10^{25}$. Останется ли здорова корова при таком режиме питания, если массовая доля единственно вредной для ее организма (масляной) кислоты должна составлять не более 10 %?

Ответ: $\omega(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}) = 19 \%$.

62. Найдите массовую долю уксусной кислоты в растворе, используемом с 1984 г. при консервировании сочных кормов для крупного рогатого скота, если доля жидкости в корме 20 %, а массовая доля кислоты в этой жидкости 0,2 %.

Ответ: 0,04 %.

63. Какая масса муравьиной кислоты потребуется для сезонной обработки ульев от пчелиных клещей, если для ее получения потребовалось 100 кг 40%-ного раствора гидроксида натрия и 4000 м³ угарного газа при давлении 4 атм и температуре 350 °С? Выход соли по реакции 90 %. Укажите выход реакции получения муравьиной кислоты из соли, если потребовалось 180 кг серной кислоты, а образовалось 54 кг сульфата натрия.

Ответ: 84,5 %, $m(\text{HCOOH}) = 35$ кг.

64. Выведите формулу карбоновой кислоты, которая по статистике образует большее количество пищевых растительных масел, если 1,5 л подсолнечного масла содержит 59 % по массе остатков этой кислоты, плотность масла 0,75 г/мл. При омылении этого жира раствором гидроксида натрия образуется 573 г натриевой соли этой кислоты; выход реакции омыления 80 %.

Ответ: олеиновая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.

65. Какая масса молочной кислоты выделится при переработке в полости рта порции мороженого, если для полной нейтрализации этой кислоты достаточно сжевать две подушечки жевательной резинки «Дирол» общей массой 8 г, содержащей около 6 % мочевины ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$) и 12 % ксилита ($\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$). Выход по обеим реакциям 70 %.

66. Какая массовая доля примесей содержится в строительной извести, если 30 г ее количественно прореагировало с 169 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты плотностью 1,1 г/мл?

Ответ: около 38 %.

67. Какую массу сточных вод с производства пропионовой кислоты можно нейтрализовать в сутки с помощью 30 кг мела, содержащего 3,5 % ионов кальция, если доля органических кислот в стоке 4 %? Считайте, что в стоке присутствует пропионовая кислота.

Ответ: 97,1 кг.

68. Установите формулу кристаллогидрата соли, которую доктора в XVIII в. прописывали для растирания висков, если в этом кристаллогидрате имеется кальциевой соли одноосновной предельной карбоновой кислоты массой 44 г и количеством 0,25 моль доля кальция 22,73 %, углерода — 27,27 %.

Ответ: $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

69. В перстне Марии Медичи три столетия хранили яд — цианистый калий. Далекий потомок королевы задумал окончить свои дни и выпил яд, но никаких признаков недомогания не почувствовал. Какова скорость распада этой соли при попадании в нее влаги, если в перстне ее хранилось 5 г?



Ответ: $r = 0,00026$ моль/год, или 0,017 г/год.

70. Какую процентную концентрацию имел раствор ацетата кальция массой 600 г, применяемой еще в XIX в. для получения ацетона, если при этом получилось 50 л паров ацетона при температуре 130 °С?

Ответ: 14,6 %.

71. Какую массу серебра можно получить при соответствующей реакции с участием 11,5 г муравьиной кислоты:

а) 27 г; б) 108 г; в) 54 г; г) 5,4 г.

72. Выведите формулу твердого жира, из 241,8 г которого образуется 27,6 г глицерина при изготовлении крема для рук. Сколько упаковок крема можно получить с использованием этого глицерина, если в 100 г упаковки содержится 25 % этого спирта?

Ответ: трипальмитин; приблизительно две упаковки.

73. Вычислите константу равновесия реакции и исходные концентрации пальмитиновой кислоты и мерцилового спирта $C_{30}H_{61}OH$, если равновесные концентрации кислоты и спирта соответственно равны 0,2 моль/л и 0,4 моль/л. Известно, что 1 л данной смеси содержит столько же эфира, сколько его в 10 тюбиках губной помады общей массой 100 г, где его доля составляет 40 %. Равновесная концентрация воды равна равновесной концентрации эфира.

Ответ: $K_C = 0,044$; $C_0(CH_3(CH_2)_{14}COOH) = 0,26$ моль/л; $C_0(C_{30}H_{61}OH) = 0,046$ моль/л.

74. Раствор с какой массовой долей этанола применяют для получения медицинского эфира, если при использовании 500 мл этого раствора образуется простой эфир и 70 л паров воды при температуре 130 °С, массовый выход реакции 90 %. Плотность исходного раствора принимаем равной 1 г/мл.

Ответ: 57,6 %.

75. Интересно, что в современный маргарин входит очень мало маргариновой кислоты, в нем больше всего пальмитиновой и стеариновой кислот. Какова формула этой предельной одноосновной маргариновой кислоты, если массовая доля кислорода в ней 11,85 %?

Ответ: $C_{17}H_{34}O_2$ ($C_{16}H_{33}COOH$).

76. Определите среднюю массу жира, если остатки кислот представлены в нем в следующих долях: лауриновая $C_{11}H_{23}COOH$ — 17 %; пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ — 22 %; стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ — 46 %; маргариновая $C_{16}H_{33}COOH$ — 15 %. Среднее число моль лауриновой кислоты 0,93 моль.

Ответ: 1132 г/моль.

77. Каков состав смеси триолеина и тристеарина массой 100 г, которая количественно прореагировала с 0,6 г водорода?

а) 84,4 г триолеина и 15,4 г тристеарина;

б) 50 г триолеина и 50 г тристеарина;

в) 44,2 г триолеина и 55,8 г тристеарина;

г) 100 г триолеина.

78. Какая масса глицерина потребуется для получения 8,9 г триглицерида стеариновой кислоты?

а) 18,4 г; б) 0,92 г; в) 8,7 г; г) 4,6 г.

79. Каким будет pH среды во рту человека, выпившего стакан чая с сахаром (две чайные ложки сахара по 15 г на стакан воды, объем воды в стакане 200 мл), если доля, оставшегося в полости рта сахара 10 %. Выход реакции гидролиза 75 %, а реакции молочнокислого брожения глюкозы 30 %. Следует

ли немедленно после этого чистить зубы, если $\text{pH} = 6-7$ не вредит эмали зубов? (для молочной кислоты $\text{p}K_a \approx 3$).

Ответ: по условию задачи $\text{pH} \approx 2,5$, однако не следует чистить немедленно зубы, так как в реальной жизни 3 г сахара в полости рта не остаются, а реакция гидролиза глюкозы идет медленно.

80. В состав спазмолитического средства «Аспаркам» входят соли аспарагиновой кислоты с кальцием и магнием. Определите процентный состав смеси этих солей, если в одной таблетке (10 мг) содержатся 0,03 мг кальция и 2,5 % по массе магния.

Ответ: $\omega(\text{соли Ca}^{2+}) = 1,28 \%$; $\omega(\text{соли Mg}^{2+}) = 15,5 \%$.

81. При гидролизе жира массой 431 г получается предельная карбоновая кислота массой 412 г:

- а) трипальмитат;
- б) пальмидистеарат;
- в) тристеарат;
- г) стеарадипальмитат.

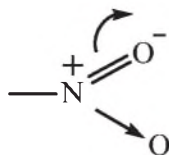
Определите название жира, напишите его формулу.

Глава 6. Азотсодержащие органические соединения

Нитросоединения

Строение

Нитросоединения содержат *нитрогруппу*, непосредственно присоединенную к атому углерода:

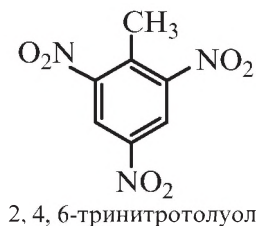
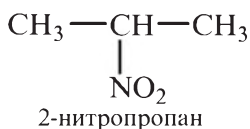


Атом азота предоставляет пару электронов атому кислорода для образования связи и приобретает положительный заряд. Две связи атома азота с атомом кислорода имеют одинаковую длину. Один атом кислорода соединен с атомом азота обычной двойной ковалентной связью, другой атом кислорода образует с атомом азота *семиполярную связь* — разновидность донорно-акцепторной связи, в которой неподеленная пара электронов смещается от атома азота (*донора*) к атому кислорода (*акцептору*). В структурной формуле нитрогруппы семиполярная связь изображается стрелкой.

Номенклатура

Название нитросоединения образуют от названия углеводорода добавлением приставки *нитро-*. Атом углерода, к которому присоединена нитрогруппа, нумеруют по *систематической* номенклатуре.

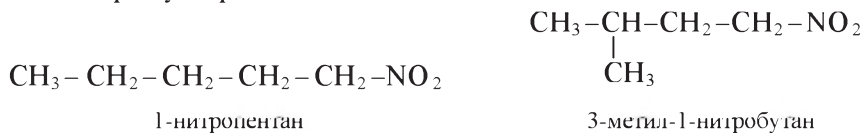
По числу имеющихся в органическом соединении нитрогрупп различают *моно-, ди-, три-* и т. д. *полинитросоединения*:



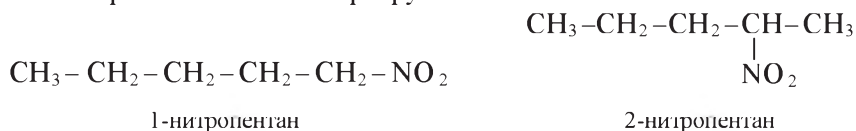
Изомерия

Для нитросоединений характерны следующие виды изомерии.

1. Изомерия углеродного скелета:



2. Изомерия положения нитрогруппы:

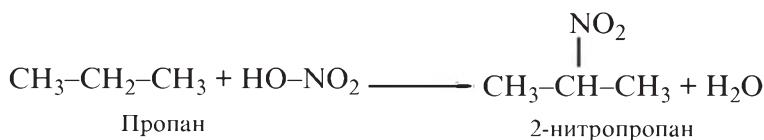


Способы получения

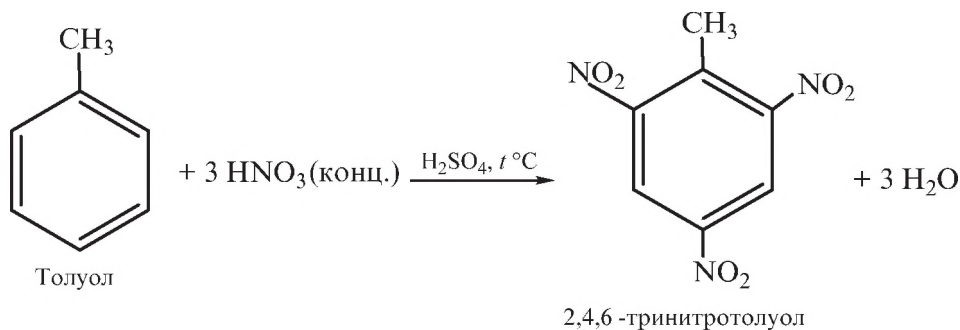
Нитросоединения можно рассматривать как продукт замещения атома водорода в молекуле вещества на нитрогруппу.

Существует несколько способов получения нитросоединений.

1. Процесс введения в органическое вещество нитрогруппы называется *нитрованием*. Впервые в 1888 г. этот процесс осуществил М.И. Коновалов (*реакция Коновалова*) действием на алканы разбавленной азотной кислотой при температуре 110...140 °С и повышенном давлении:

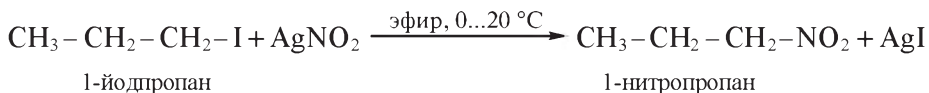


2. Для ароматических соединений нитрование довольно легко осуществляется смесью концентрированных азотной (как нитрующего агента) и серной (как водоотнимающего средства) кислот:



Полученный продукт *2,4,6-тринитротолуол* хорошо известен как взрывчатое средство — *тротил*, которое взрывается от детонации, а при поджигании горит сильно коптящим пламенем без взрыва.

3. Удобным лабораторным способом получения простейших нитросоединений является реакция замещения атома галогена в алкилгалогениде на нитрогруппу под действием нитрита серебра AgNO_2 :



Эта реакция открыта в 1872 г. немецким химиком В. Мейером.

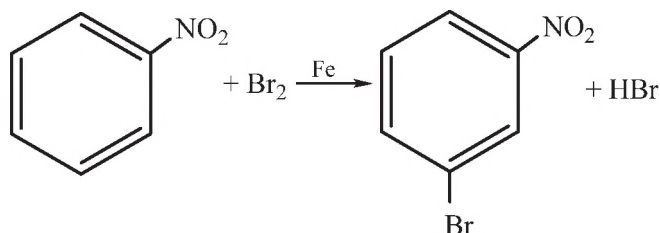
Физические свойства

Нитросоединения — бесцветные жидкости, малорастворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. Благодаря высокой полярности молекул нитросоединения сами могут служить растворителями. Им присущ запах горького миндаля. Все нитросоединения — яды, действующие на центральную нервную систему.

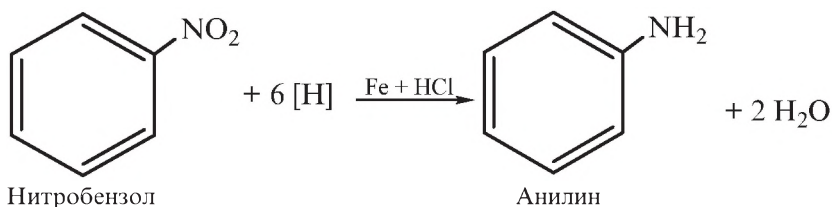
Химические свойства

Для нитросоединений характерны следующие виды реакций.

1. Нитрогруппа является ориентантом второго рода, поэтому в реакциях электрофильного замещения (S_E) в ароматических соединениях она направляет заместитель в *мета*-положение:



2. При восстановлении нитросоединений (*реакция Зинина*) используют катализаторы платину, палладий, никель. В качестве восстановителей используют сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, цинк, водород.



3. Горение нитросоединений сопровождается выделением углекислого газа, воды и свободного азота:



Нитроалканы входят в качестве окислителей в состав ракетного топлива. Полинитросоединения составляют основу взрывчатых веществ.

Применение

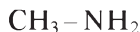
Нитробензол и его производные применяются в органическом синтезе, в лакокрасочной промышленности, используются в качестве растворителей, а также служат компонентами ракетного топлива.

Амины

Амины — это органические производные аммиака NH_3 , где атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

Классификация аминов:

а) первичные



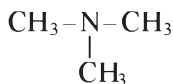
Метиламин

б) вторичные



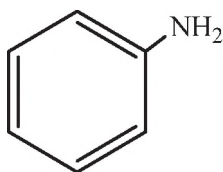
Деметиламин

в) третичные



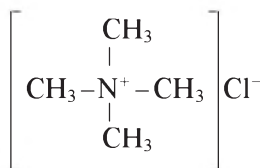
Триметиламин

г) ароматические амины



Анилин

Существуют четвертичные амины — органические аналоги солей аммония, например: $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$.



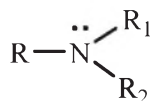
Хлорид тетраметиламмония

Радикалы, связанные с аминогруппой, увеличивают основность аминов по сравнению с основностью аммиака за счет наличия положительного индукционного эффекта алкильных групп (+I).

Предельные алифатические амины

Предельные амины — это органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекулах которого водород замещен на алкильные радикалы.

Общая формула предельных алифатических аминов $C_nH_{2n+3}N$:

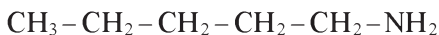


где R — алкильный радикал, R_1 и R_2 — алкильные радикалы или атомы водорода. Атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Неподделенная пара электронов на атоме азота определяет основные свойства аминов.

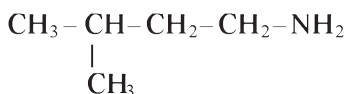
Изомерия

Для предельных алкинов характерны следующие виды изомерии.

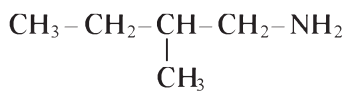
1. Изомерия углеродного скелета:



Пентиламин

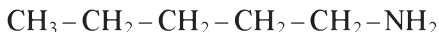


3-метилбутиламин

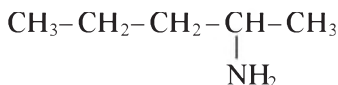


2-метилбутиламин

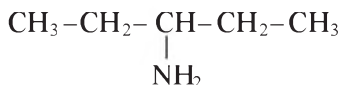
2. Изомерия положения аминогруппы:



Пентиламин



2-пентиламин



3-пентиламин

3. Метамерия:



Бутиламин



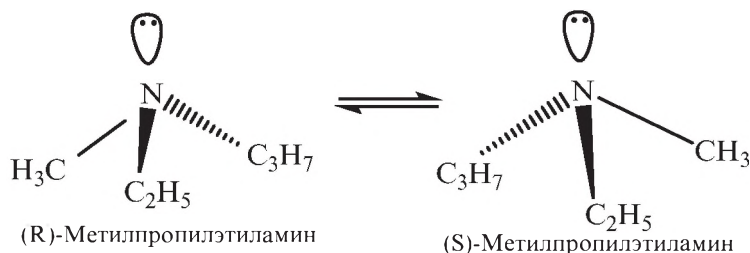
Метилпропиламин



Диэтиламин

4. Оптическая изомерия (*энантиомерия*): свойственна молекулам, не имеющим плоскости симметрии и не совмещающимся со своим зеркальным отображением. Такие молекулы обладают свойством *хиральности* (термин происходит от древнегреческого слова *cheir* — рука) — свойством не совпадать в пространстве со своим зеркальным отражением: левая и правая руки — зеркальное отражение друг друга, но они не могут быть совмещены друг с другом в пространстве.

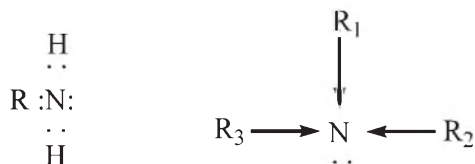
На примере метилпропилэтиламина представлены зеркальные изображения его оптических изомеров:



Буквой R обозначают оптические изомеры, в которых старшинство заместителей уменьшаются по ходу часовой стрелки. Если старшинство заместителей падает против хода часовой стрелки, то оптические изомеры обозначают буквой S.

Строение

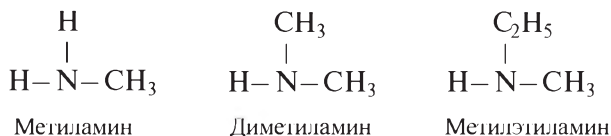
Атом азота в молекулах аминов находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Неподеленная пара электронов у атома азота обеспечивает основные свойства аминов:



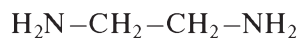
Радикалы, связанные с аминогруппой, увеличивают основность аминов по сравнению с основностью аммиака (+I — эффект алкильных групп). По индукционному эффекту первичные амины слабее, чем вторичные, и т. д.

Номенклатура

По *систематической* номенклатуре названия аминов составляют из префикса *амино-* и названия углеводорода. Указывают атом углерода, с которым связана аминогруппа. Более простые амины называют, перечисляя углеводородные радикалы в алфавитном порядке и добавляя окончание *-амин*:



Бутиламин 1-аминобутан

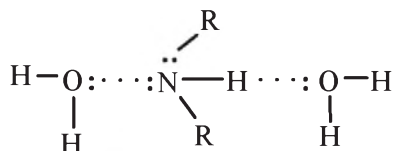


Этилендиамин 1,2-диаминоэтан

При этом указывают атом углерода, с которым связана аминогруппа.

Физические свойства

Низшие алифатические амины являются газами, средние — жидкостями, высшие — твердыми веществами. Низшие амины имеют характерный запах рыбы. Растворимость аминов в воде убывает по мере возрастания длины углеводородного радикала. Низшие амины хорошо растворимы в воде:



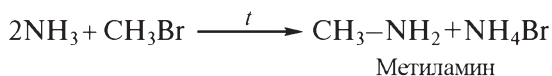
Гидратация аминов

В жидкой фазе все амины имеют слабые водородные связи, поэтому температуры их кипения выше, чем у соответствующих углеводородов.

Способы получения

Существует несколько способов получения аминов.

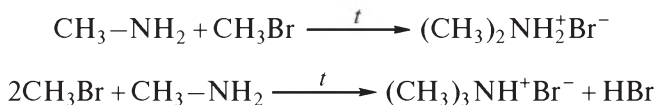
1. Алкилирование аммиака — *реакция Гофмана*, 1850 (процесс идет при нагревании):



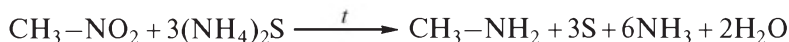
Для выделения аминов добавляют щелочь и разделяют смесь перегонкой.

Взаимодействие аммиака с галогеналкилами — реакция нуклеофильного замещения (S_N). Атом углерода ($\text{C}^{\delta+}\text{H}_3 \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$) нуклеофильно атакуется аммиаком, азот предоставляет свою неподеленную электронную пару для образования связи.

При избытке галогенводорода реакции могут проходить следующим образом:



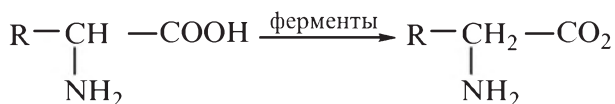
2. Восстановление нитросоединений (*реакция Зинина*); катализаторами являются платина, палладий, никель, в качестве восстановителей используют сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, цинк, водород:



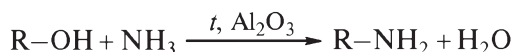
3. Восстановление нитрилов, амидов ($\text{R}-\text{CONH}_2$), оксимов ($\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$), гидразонов ($\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$). Восстановитель — тетрагидридоалюминат лития LiAlH_4 :



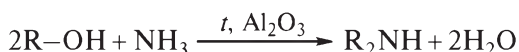
4. В биологических системах происходит ферментативное декарбоксилирование аминокислот:



5. Алкилирование аммиака парами спирта при температуре 300 °С над катализатором (оксид алюминия Al_2O_3). При этом получают смесь первичных:

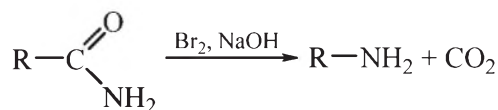


вторичных:



а также третичных аминов (с преобладанием первичных).

6. Расщепление амидов по Гофману:

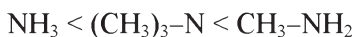


Реакция получения аминов из амидов карбоновых кислот открыта немецким химиком А.В. Гофманом в 1881 г. Образующийся амин содержит на один атом углерода меньше, чем исходный амид, вследствие выделения углекислого газа.

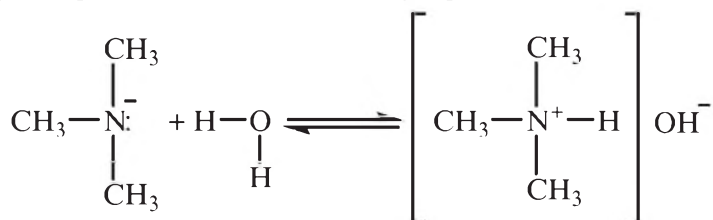
Химические свойства

Для аминов характерны основные свойства и соответствующие реакции.

1. Основность:

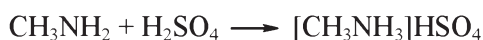


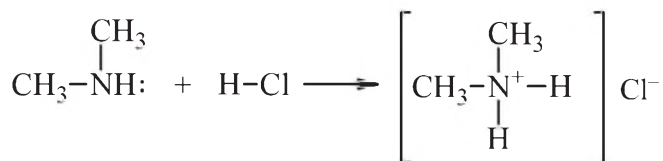
Все растворы аминов имеют щелочную реакцию:



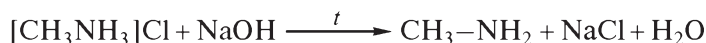
Это особенно характерно для низших аминов.

Основные свойства аминов определяются неподеленной парой электронов атома азота. При взаимодействии аминов с минеральными кислотами образуются соли:

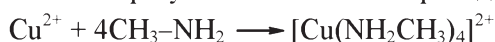




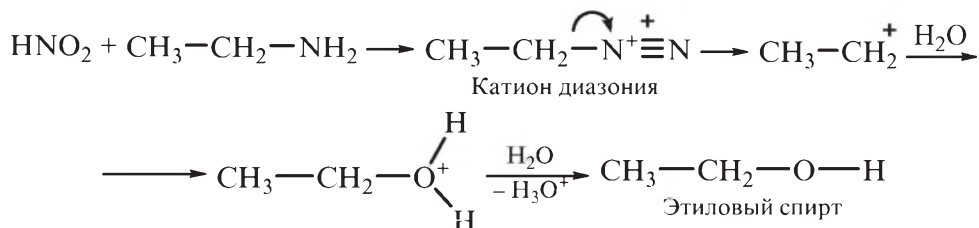
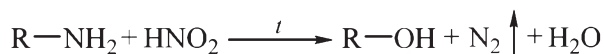
Образовавшиеся соли — твердые вещества, хорошо растворимые в воде. При добавлении к этим солям растворов щелочей получают свободные амины:



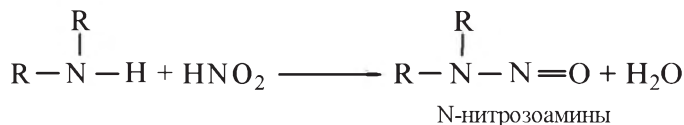
2. Предельные амины образуют комплексы с переходными металлами:



3. Качественная реакция на амины — взаимодействие с азотистой кислотой HNO_2 . Первичные амины образуют спирты:



Вторичные амины образуют азотистую кислоту и нитрозоамины:



N-нитрозоамины являются сильными канцерогенами!

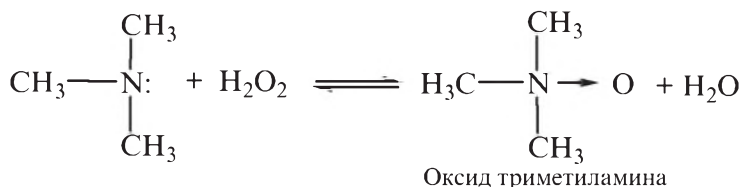
Третичные амины с HNO_2 не реагируют.



4. Первичные амины взаимодействуют с альдегидами и кетонами, при этом получают основания Шиффа:



5. Окисление аминов:



6. При горении аминов образуются азот, углекислый газ и вода:



По сравнению с аммиаком амины загораются легче и горят чаще всего бесцветным или малоокрашенным пламенем.

Применение

Метиламин применяют в фармацевтической промышленности и в ветеринарной медицине, а также при производстве высокоэффективных инсектицидов и гербицидов.

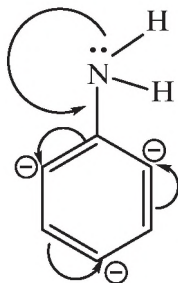
Ароматические амины

Свойства ароматических аминов рассмотрим на примере анилина.

Анилин, или *фелинамин*, $C_6H_5NH_2$ — представитель ароматических аминов, у которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом.

Строение

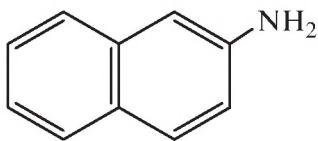
На атоме азота вследствие мезомерного эффекта происходит ослабление основных свойств. Электронная пара с атома азота затягивается в бензольное кольцо (+М-эффект).



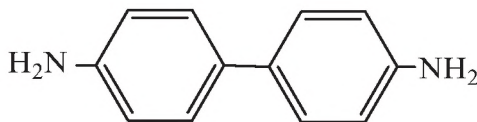
Аминогруппа $-NH_2$, являясь ориентантом первого рода, увеличивает электронную плотность в кольце в *орто*- и *пара*-положениях.

Физические свойства

Анилин — простейший ароматический амин — представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, тяжелее воды, малорастворимую в ней; $t_{\text{кип}} = 184,4^\circ\text{C}$; ядовит; быстро темнеет на воздухе. *Нафтиламины* — твердые вещества:



2-нафтиламин



Бензидин

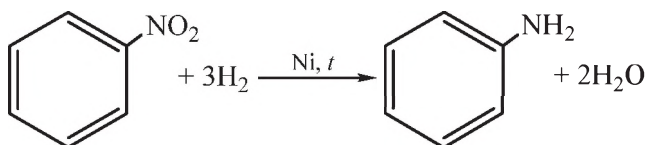
Многие амины сильно ядовиты — являются канцерогенами!

Способы получения

Существует несколько способов получения анилина.

1. Восстановление нитробензола.

а) в промышленности анилин получают из нитробензола с участием катализатора — никеля или меди при температуре 250...350 °С:



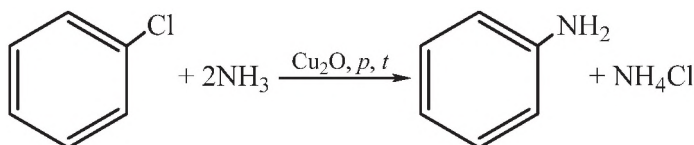
б) в лаборатории для этой цели используют реакцию Зинина:



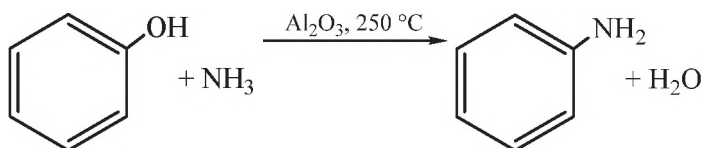
или



2. Взаимодействие аммиака с хлорбензолом:



3. Взаимодействие фенолов с аммиаком:



Процесс введения аминогруппы в молекулы органических веществ называется *аминированием*. Для этого процесса можно использовать аммиак или соли аммония (сульфиты, хлориды, карбонаты, бикарбонаты).

Химические свойства

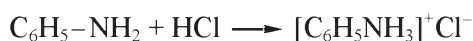
Для ароматических аминов характерны основные свойства и соответствующие реакции.

Чем больше атомов водорода заместилось на бензольное кольцо в аммиаке, тем ниже основность ароматических аминов:



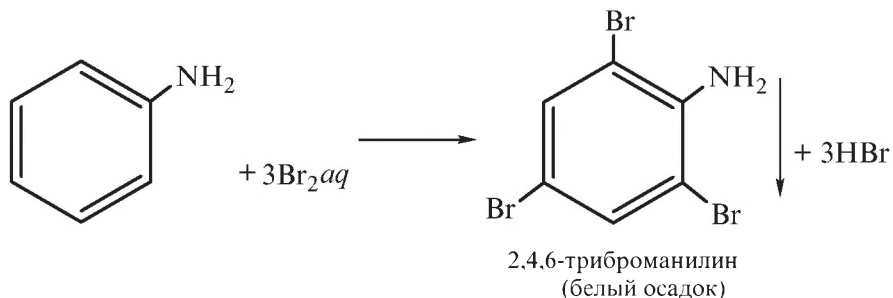
Здесь R — алкильный радикал.

С сильными кислотами ароматические амины образуют соли:

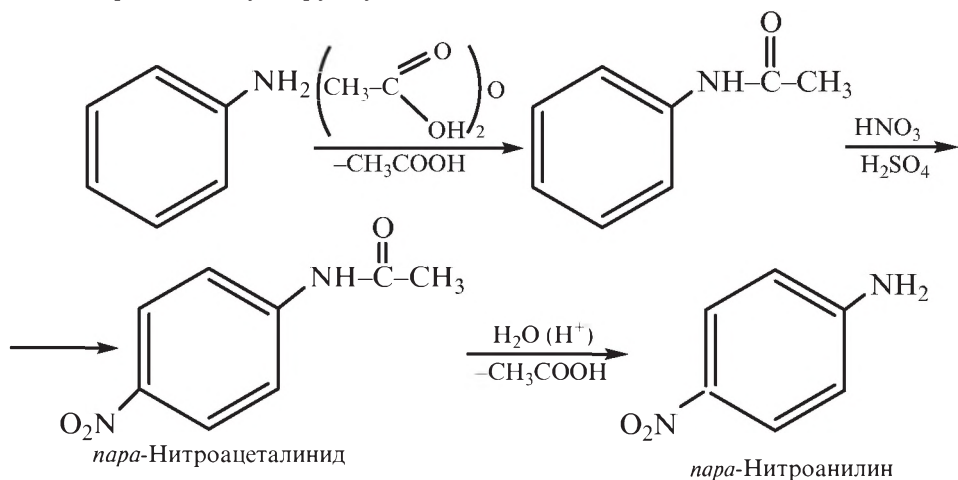


Реакции электрофильного замещения (S_E) в кольце проходят легко.

а) взаимодействие с бромной водой — качественная реакция на анилин:



б) при взаимодействии с азотной кислотой происходит взрыв. Если нужно провести реакцию нитрования, то прежде всего следует «защитить» наиболее реакционную группу $-NH_2$:



Пара-нитроанилин применяется для окрашивания ситца в красный цвет. Обязательным условием применения красителя является чистота вещества.

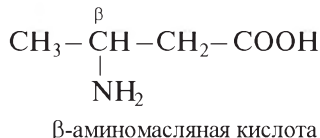
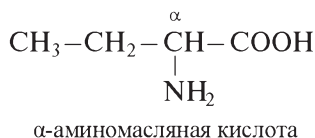
Применение

Анилин используют в фармацевтической промышленности для производства лекарственных средств (сульфаниламидные препараты), а также в производстве анилиновых красителей.

Аминокислоты

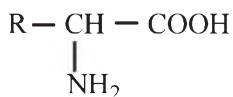
Аминокислоты — бифункциональные соединения, содержащие карбоксильную группу $-COOH$ и аминогруппу $-NH_2$.

Различают α -, β -, γ -аминокислоты:



Рассмотрим аминокислоты на примере α -аминокислоты.

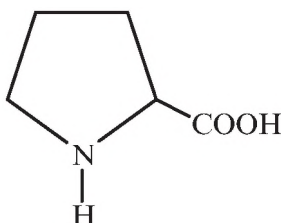
Общая формула аминокислот



Простейшей аминокислотой является глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Пролин был выведен в 1901 г. немецким химиком Э. Фишером из казеина. Эта аминокислота является основным компонентом эпидермиса и имеет большое значение для лечения кожных заболеваний.

Среди аминокислот выделяют иминокислоты, например $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$:

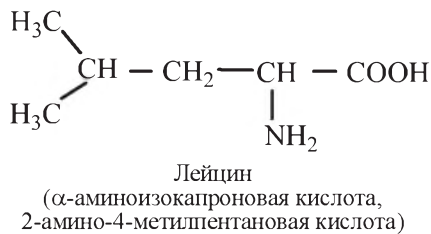
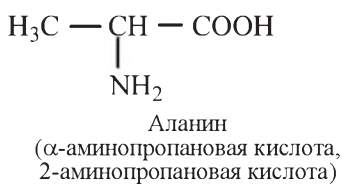
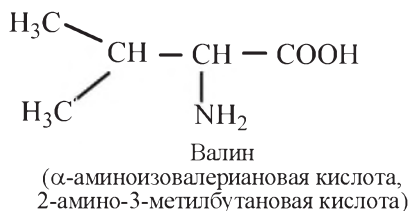
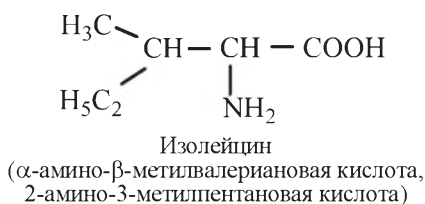


Пролин (пирролидин- α -карбоновая кислота,
2-пирролидинкарбоновая кислота)

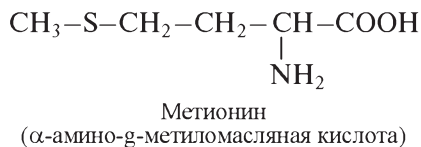
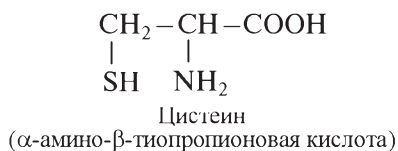
Классификация

Аминокислоты имеют несколько видов классификации.

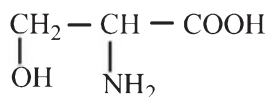
1. Гомологи глицина — изолейцин, валин, аланин, лейцин:



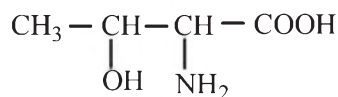
2. Серосодержащие аминокислоты — цистеин, метионин:



3. Аминокислоты с алифатической гидроксильной группой — серин, треонин:

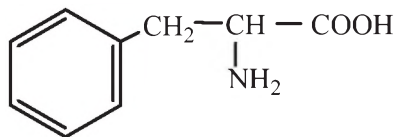


Серин
(α -амино- β -оксипропионовая кислота,
2-амино-3-гидроксипропановая кислота)

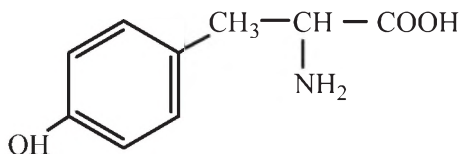


Треонин
(α -амино- β -оксимасляная кислота,
2-амино-3-гидроксипропановая кислота)

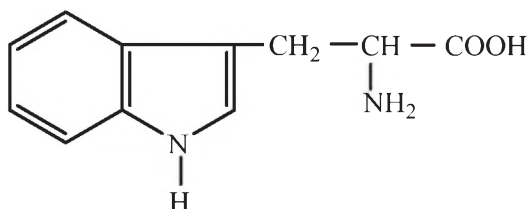
4. Ароматические аминокислоты — фенилаланин, тирозин, триптофан:



Фенилаланин
(α -амино- β -фенилпропионовая кислота)

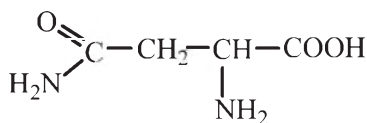


Тирозин
(α -амино- β -(*пара*-оксифенил)
пропионовая кислота)

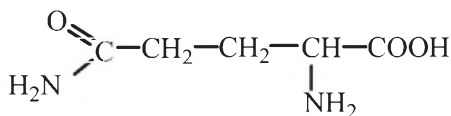


Триптофан
(α -амино- β -индолилпропионовая кислота)

5. Аминокислоты с амидной группой — аспаргин, глутамин:

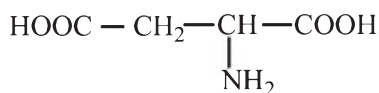


Аспарагин
(амид аспарагиновой кислоты,
2,5-диамино-5-оксобутановая кислота)

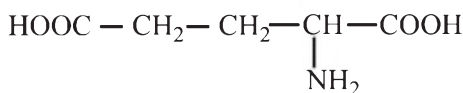


Глутамин
(амид глутаминовой кислоты,
2,6-диамино-5-оксептановая кислота)

6. Аминокислоты с двумя карбоксильными группами, которые проявляют кислотные свойства, — аспарагиновая, глутаминовая кислоты:

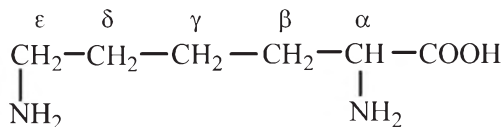


Аспарагиновая кислота
(α -аминоянтарная кислота)

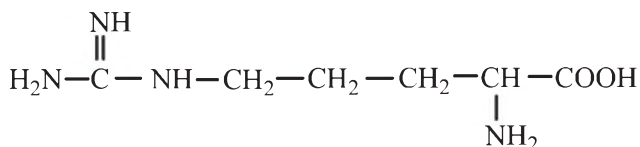


Глутаминовая кислота
(α -аминоглутаровая кислота)

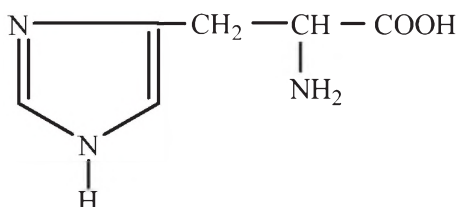
7. Аминокислоты с несколькими аминогруппами, которые проявляют основные свойства, — лизин, аргинин, гистидин:



Лизин
(α,ϵ -диаминокапроновая кислота)



Аргинин
(α -амино- β -гуанидилвалериановая кислота)



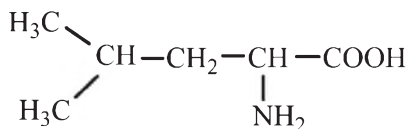
Гистидин
(α -амино- β -имидазолилпропионовая кислота)

В зависимости от числа аминогрупп или карбоксильных групп, входящих в состав аминокислот, они могут проявлять основные, кислотные или амфотерные свойства.

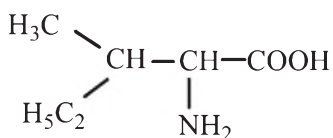
Изомерия

Для аминокислот характерны следующие виды изомерии.

1. Структурная изомерия:

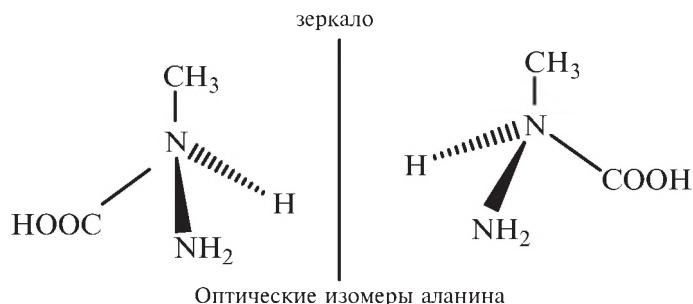


Лейцин

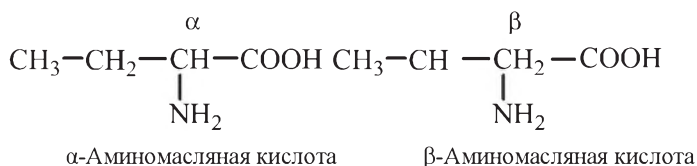


Изолейцин

2. *Пространственная изомерия.* Все α-аминокислоты, кроме глицина, являются хиральными соединениями, обладающими оптической активностью:



3. *Изомерия положения аминогруппы.*



Если аминогруппа в масляной кислоте занимает γ-положение, то такая масляная кислота находит применение в медицине для лечения заболеваний, связанных с нарушением деятельности центральной нервной системы.

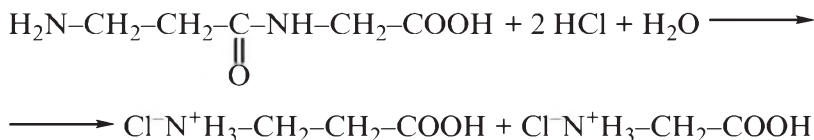
Физические свойства

Аминокислоты — бесцветные кристаллические соединения, которые умеренно растворимы в воде и плохо растворяются в органических растворителях.

Способы получения

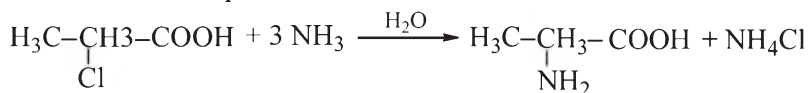
Существует несколько способов получения аминокислот.

1. *Выделение из белков и пептидов.* Белки гидролизуют в присутствии кислот при нагревании в течение длительного времени:



Используют также щелочной и ферментативный гидролиз.

2. Из α-галогенкарбоновых кислот:

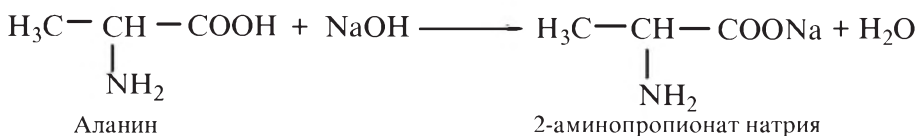
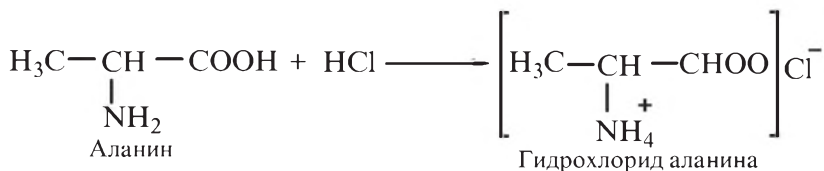


Полученная аминокислота — аланин, она служит в живых организмах сырьем для синтеза глюкозы. Это делает аланин важным источником энергии и регулятором уровня сахара в крови.

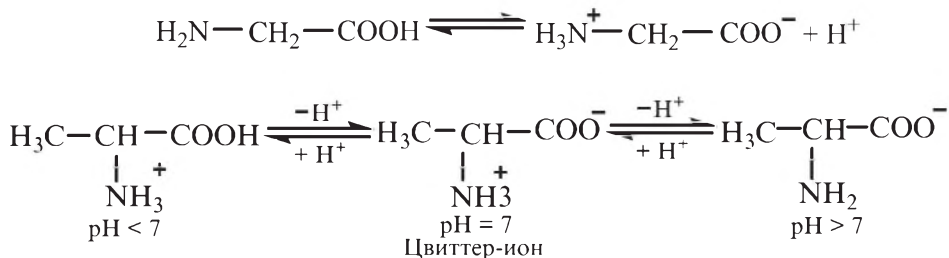
Химические свойства

Для аминокислот характерны следующие реакции.

1. Взаимодействие с кислотами и с основаниями:



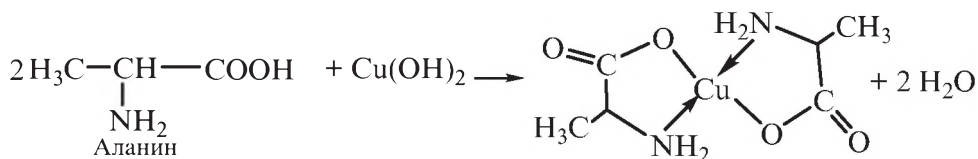
2. Аминокислоты образуют внутренние соли, которые называют биполярными ионами (цвиттер-ионами):



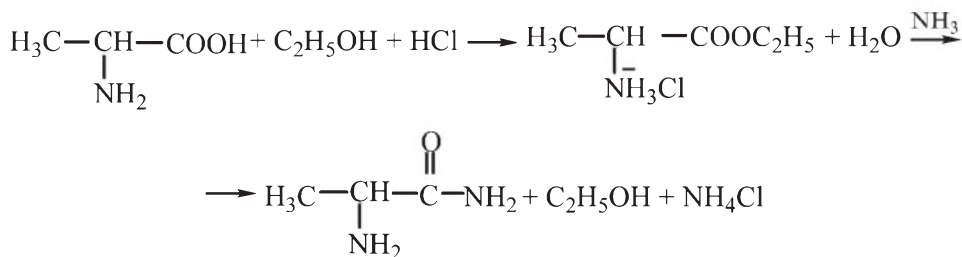
Цвиттер-ион — молекула, которая в целом являясь электронейтральной, имеет в своей структуре части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды.

3. Реакции по карбоксильной группе.

а) с ионами тяжелых металлов аминокислоты образуют соли, в которых осуществляется внутрикомплексная связь:

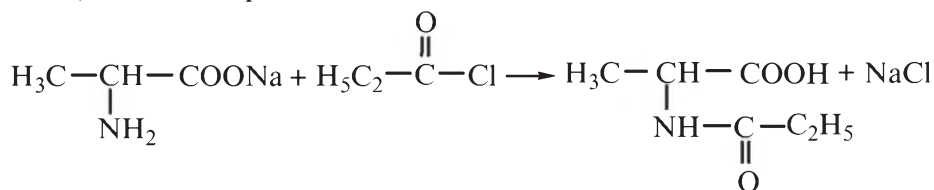


б) аминокислоты со спиртами образуют сложные эфиры, из которых можно синтезировать амиды:

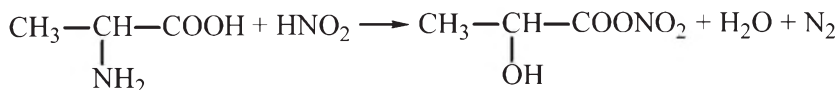


4. Реакции по аминогруппе:

а) с ацетилхлоридом

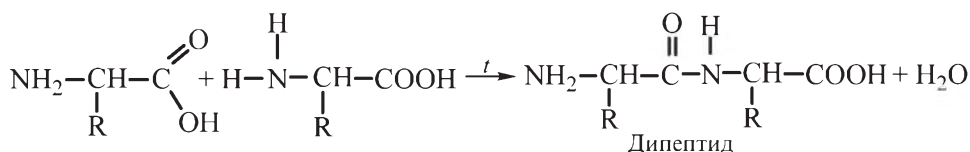


б) взаимодействие с азотистой кислотой — *диазотирование*:

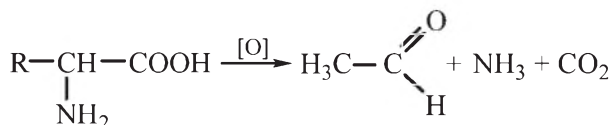


5. Реакции с участием обеих групп: карбоксильной и аминогруппы:

а) образование пептидной связи:

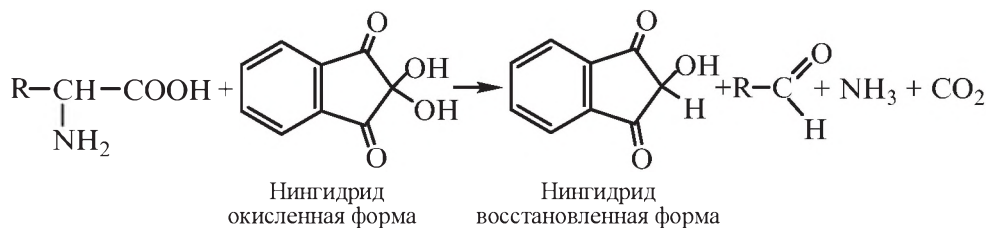


б) действие окислителей перманганата KMnO_4 или дихромата $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ калия в кислой среде:

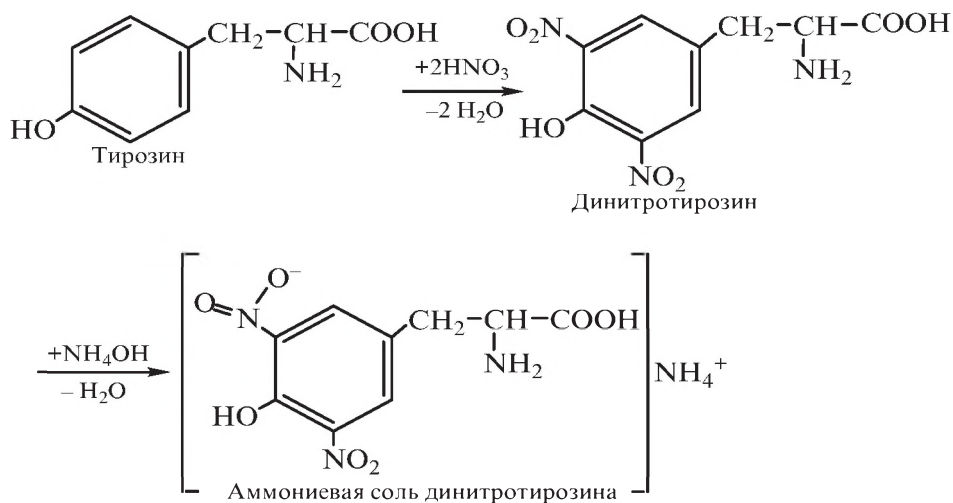


6. Качественные реакции

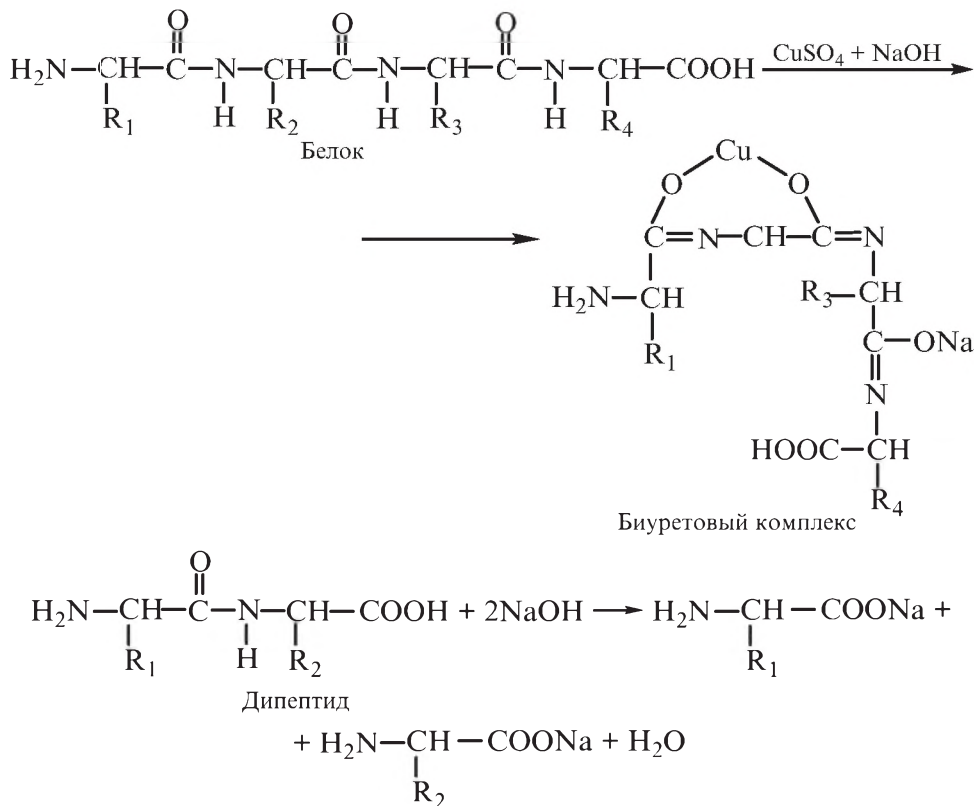
а) *нингидриновая* реакция — реакция аминокислот с нингидридом, раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет:



б) *ксантопротеиновая реакция* — реакция аминокислот с азотной кислотой, в результате которой раствор окрашивается в оранжевый цвет:



в) *биуретовая реакция* — реакция белков с гидроксидом меди (II), раствор приобретает фиолетовую окраску:



Свое название *биуретовая реакция* получила от вещества небелковой природы — производного мочевины *биурета* $\text{NH}_2\text{--C(O)--NH--C(O)--NH}_2$, который дает эту реакцию.

Применение

Глицин применяют в медицине в качестве активатора умственной работоспособности.

Фенилаланин также используют в медицине при лечении депрессии. Это вещество входит в состав фермента печени фенилаланингидроксилазы, который преобразует аминокислоту фенилаланин в тирозин.

При дефиците этого фермента развивается фенилкетонурия — редкое наследственное заболевание. Организм больного не способен расщеплять фенилаланин, который поступает с белковой пищей. В результате в тканях накапливаются соединения, отравляющие нервную систему и головной мозг, что вызывает развитие умственной отсталости. В пищевой промышленности фенилаланин применяют при производстве аспартама.

Примеры решения задач

1. Какое вещество в составе красок для волос придает волосам пепельный оттенок, если при сгорании 5,45 г этого вещества образуются 9,677 л углекислого газа, 5,64 л водяных паров и 806 мл азота при температуре +120 °C? Относительная плотность паров по водороду 54,5.

Решение. По уравнению Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$ определяем: число моль углекислого газа, т. е. число атомов углерода; число моль воды, т. е. число атомов водорода; число моль азота, т. е. число атомов азота:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = \frac{101,3 \cdot 9,677}{8,31 \cdot 393} = 0,3 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{101,3 \cdot 5,64}{8,31 \cdot 393} = 0,175 \text{ моль}, \quad n(\text{H}) = 2 \cdot 0,175 = 0,35 \text{ моль};$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{101,3 \cdot 0,806}{8,31 \cdot 393} = 0,025 \text{ моль}, \quad n(\text{N}) = 2 \cdot 0,025 = 0,05 \text{ моль}.$$

Молярная масса неизвестного вещества

$$M_1 = D \cdot M_2 = 54,5 \cdot 2 = 109 \text{ г/моль}.$$

Рассчитываем число моль неизвестного вещества:

$$n(\text{неизв. в-ва}) = \frac{m}{M} = \frac{5,45}{109} = 0,05 \text{ моль}.$$

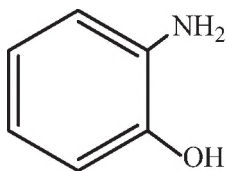
Тогда в 0,05 моль вещества содержится 0,3 атомов углерода, а в 1 моль

$$n(\text{C}) = \frac{0,3 \cdot 1}{0,05} = 6 \text{ моль}.$$

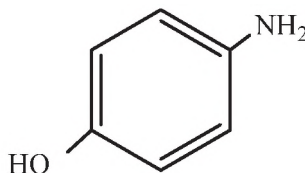
Аналогично число моль атомов водорода и азота составит:

$$n(\text{H}) = \frac{1 \cdot 0,35}{0,05} = 7 \text{ моль}, \quad n(\text{N}) = \frac{1 \cdot 0,05}{0,05} = 1 \text{ моль}.$$

Следовательно, *брутто*-формула неизвестного органического вещества — $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$. Можно предположить структурную формулу этого вещества *орто*- или *пара*-аминофенол:



орто-Аминофенол

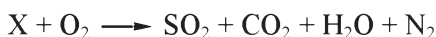


пара-Аминофенол

Ответ: $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$ — *орто*- или *пара*-аминофенол.

2. Во время Великой Отечественной войны вместо сахара использовали сахарин, который был открыт случайно и представляет собой вещество, молярная масса которого 181 г/моль. При сгорании 0,4 моль сахарина образуется сернистый газ объемом 8,96 л, углекислый газ объемом 62,72 л, 18 г воды и $2,4 \cdot 10^{22}$ молекул азота. Выведите молекулярную формулу сахарина.

Решение. Напишем уравнение реакции горения вещества X:



Рассчитаем число моль

• атомов азота:

$$n(\text{N}) = \frac{N'}{N_A} = \frac{2,4 \cdot 10^{22} \cdot 2}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,8 \text{ моль},$$

где N' — число молекул азота; N_A — число Авогадро;

• сернистого газа:

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{S}) = \frac{V}{V_m} = \frac{8,96 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,4 \text{ моль};$$

• водорода:

$$n(\text{H}) = \frac{m}{M} = \frac{18 \text{ г} \cdot 2}{18 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль};$$

• углекислого газа:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = \frac{V}{V_m} = \frac{62,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 2,8 \text{ моль}.$$

Поскольку число моль сахарина 0,4 моль, в этом количестве содержится 0,8 моль атомов азота, а в 1 моль сахарина:

$$n(\text{N}) = \frac{1 \cdot 0,8}{0,4} = 2 \text{ моль}; \quad n(\text{S}) = \frac{1 \cdot 0,4}{0,4} = 1 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}) = \frac{2 \cdot 1}{0,4} = 5 \text{ моль}; \quad n(\text{C}) = \frac{1 \cdot 2,8}{0,4} = 7 \text{ моль}.$$

Следовательно, получаем формулу вещества $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$. Его молярная масса

$$M(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}) = 12 \cdot 7 + 5 + 28 + 32 = 149 \text{ г/моль}.$$

С учетом молярной массы сахараина молярная масса кислорода

$$M(\text{O}) = 181 - 149 = 32 \text{ г/моль}.$$

Отсюда число моль атомов кислорода

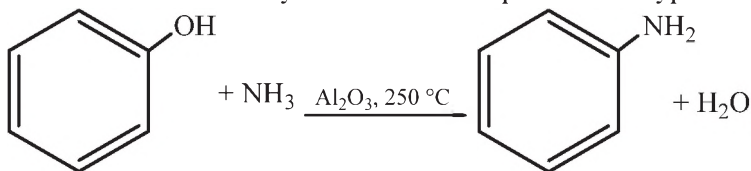
$$n(\text{O}) = \frac{32}{16} = 2.$$

Молекулярная формула сахараина — $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_2$.

Ответ: $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_2$.

3. Какую массу анилиновой краски, содержащей 50 % анилина, можно получить при взаимодействии 40 моль фенола и 112 л аммиака при температуре 300 °С с участием катализатора оксида алюминия Al_2O_3 , если при этом образовалось 42,84 г воды.

Решение. Реакция получения анилина протекает по уравнению



Используя уравнение Менделеева — Клапейрона, рассчитаем количество вещества аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \text{ кПа} \cdot 112 \text{ л}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 573 \text{ К}} = 2,38 \text{ моль},$$

т. е. анилина должно образоваться 2,38 моль (по уравнению реакции). Фенол находится в большом избытке. Найдём число моль воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{42,84 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 2,38 \text{ моль}.$$

Анилина образовалось 2,38 моль, как и воды (по уравнению реакции). Следовательно, выход продукта составит

$$\eta = \frac{2,38}{2,38} \cdot 100 \% = 100 \%.$$

Масса анилиновой краски с учетом 50%-ного содержания анилина:

$$m = \frac{93 \text{ г/моль} \cdot 2,38 \text{ моль} \cdot 100 \%}{50 \%} \approx 443 \text{ г.}$$

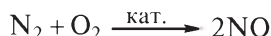
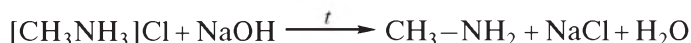
Ответ: 443 г.

4. Даны следующие вещества: А — NaOH, Б — HNO₃, В — O₂ (катализатор), Г — HCl, Д — HNO₂. В какой последовательности должны быть использованы приведенные реагенты для осуществления цепочки превращений:

хлорид метиламмония → метиламин → азот → оксид азота (II)?

1) А, Б, В; 2) Д, Г, В; 3) А, Г, В; 4) А, Д, В.

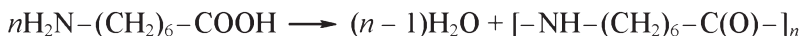
Решение. Запишем уравнения реакций:



Ответ: 4).

5. Для получения капроновых колготок используют продукт поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты, а именно капроновое волокно. Определите число структурных звеньев в макромолекуле капронового волокна, используемого для производства женских колготок. Масса воды, выделяющаяся в результате реакции образования капронового волокна, равна 1200 г. Количество 1 моль продуктов реакции поликонденсации составляет 90 % по массе таких макромолекул.

Решение. Реакция синтеза капронового волокна:



Теоретическая масса воды

$$m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1200 \text{ г} \cdot 100 \%}{90 \%} = 1333 \text{ г.}$$

Отсюда найдем число структурных звеньев n , образовавшихся в молекуле полимера:

$$n-1 = \frac{m}{M} = \frac{1333 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 74, \quad n = 75.$$

Ответ: $n = 75$.

6. Предельная одноосновная аминокислота, которую выписывают больным анемией, при сгорании в количестве 0,4 моль образует 18 г воды. Выведите формулу этой аминокислоты и дайте ей название.

Решение. Найдем число моль воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{18 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль.}$$

Число моль атомов водорода в молекуле воды будет в 2 раза больше, т. е. 2 моль.

В 0,4 моль аминокислоты содержится 2 моль атомов водорода, а в 1 моль аминокислоты

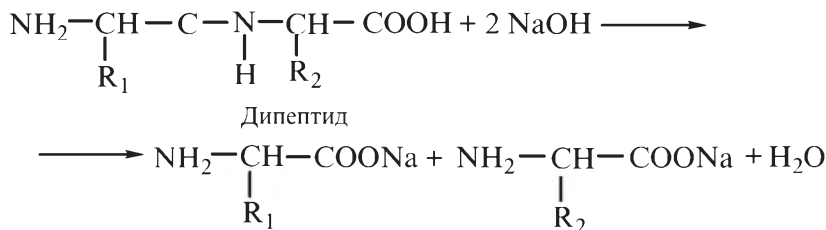
$$n(\text{H}) = \frac{1 \cdot 2}{0,4} = 5 \text{ моль.}$$

Столько атомов водорода имеет только одна аминокислота — глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Ответ: глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

7. При полном гидролизе 14,6 г природного дипептида раствором гидроксида натрия (массовая доля щелочи 12 %, плотность раствора 1,2 г/мл) из раствора выделено 11,1 г соли, в которой массовая доля натрия равна 20,72 %. Установите возможную структурную формулу исходного дипептида и вычислите объем раствора щелочи, израсходованной на гидролиз.

Решение. Уравнение гидролиза в общем виде:



Одна из солей содержит 20,72 % натрия, следовательно, ее молярная масса $M = \frac{23}{0,2072} = 111 \text{ г/моль}$. Ее число моль составит:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{11,1 \text{ г}}{111 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль.}$$

Молярная масса входящего в состав этой соли углеводородного радикала (R_1 или R_2):

$$\begin{aligned} M(\text{R}) &= 111 - M(\text{NH}_2) - M(\text{CH}) - M(\text{COONa}) = \\ &= 111 - 16 - 13 - 67 = 15 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Это CH_3 — метильный радикал.

Найдем другой радикал. Число моль дипептида равно 0,1 моль, следовательно, его молярная масса $M = \frac{14,6}{0,1} = 146 \text{ г/моль}$. Молярная масса второго радикала

$$\begin{aligned} M(R) &= 146 - M(\text{NH}_2) - M(\text{CHCH}_3) - M(\text{CONH}) - M(\text{CH}) - M(\text{COOH}) = \\ &= 146 - 16 - 28 - 43 - 13 - 45 = 1 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

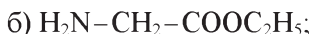
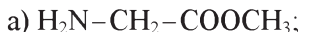
Следовательно, второй радикал — это водород.

Таким образом, одна из кислот, входящих в дипептид, — аминопропионовая, другая — аминокусусная. Каждая из этих аминокислот может находиться либо в «голове» дипептида (со стороны карбоксильной группы), либо — в «хвосте» (со стороны аминогруппы). Отсюда возможны две формулы дипептидов:



Ответ: аланилглицин или глицилаланин.

8. Определите формулу сложного эфира α -аминокусусной кислоты, если массовая доля азота в нем составляет 13,59 %.



Рассчитаем процентное содержание азота в первом веществе:

$$\omega(\text{N}) = \frac{n \cdot Ar}{Mr} \cdot 100 \% = \frac{1 \cdot 14}{89} \cdot 100 \% = 15,73 \%,$$

где n — число атомов азота в соединении. Первое вещество не подходит.

Массовая доля элемента азота во втором веществе

$$\omega(\text{N}) = \frac{1 \cdot 14}{103} \cdot 100 \% = 13,59 \%.$$

Поскольку массовая доля азота совпадает с приведенной в условии, следовательно, верен ответ б) — этиловый эфир 3-аминокусусной кислоты.

Ответ: б).

Контрольные вопросы и задания

1. Определите, какие вещества вступили в реакцию, если в конце реакции получены следующие вещества: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$:

а) метиламин и соляная кислота;

б) метиламин и кислород;

в) диметиламин и азотистая кислота;

г) метиламин и азотистая кислота.

Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты.

2. В трех разных сосудах находятся бутиламин, диметиламин и триметиламин. С помощью каких реагентов можно распознать эти вещества? Напишите уравнения реакций, укажите их аналитические эффекты.

3. Напишите уравнение реакции получения ароматического амина в промышленности и в лаборатории по реакции Зинина. Укажите основные особенности химических реакций ароматических аминов на примере анилина, приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Как изменяются основные свойства аминов в ряду: NH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, CH_3NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$? Ответ обоснуйте.

5. Получите этиламин из этилацетата в несколько стадий. Напишите основные уравнения реакций, укажите условия их протекания. Дайте названия всем органическим веществам по систематической номенклатуре.

6. Расположите по увеличению основных свойств перечисленные вещества:

- а) анилин;
- б) метиламин;
- в) триметиламин;
- г) фенол;
- д) аммиак;
- е) этиловый спирт.

Ответ обоснуйте.

7. Расположите данные вещества по увеличению их температуры кипения.

- а) вода;
- б) метиламин;
- в) этиловый спирт;
- г) анилин.

Ответ обоснуйте.

8. Гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ является основой синтеза:

- а) ацетатного волокна;
- б) капрона;
- в) нейлона;
- г) полиэстера.

Напишите соответствующее уравнение реакции получения данных материалов.

9. Напишите возможные изомеры для α -аминопропановой кислоты. Дайте им названия по систематической номенклатуре.

10. Определите вещества А, В, С, D, Е в цепочке превращений:

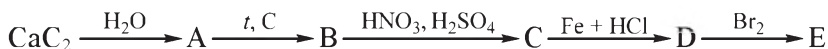


Напишите уравнения реакций, назовите органические вещества по систематической номенклатуре, укажите условия их проведения.

11. Укажите основные виды связей, характерных для первичной, вторичной, третичной и четвертичной структур белка.

12. Напишите уравнения реакции взаимодействия аланина и пропиламина с азотистой кислотой. Назовите органические продукты реакции по систематической номенклатуре.

13. Определите вещества А, В, С, D, Е в цепочке превращений:



Напишите уравнения реакций, назовите органические вещества по систематической номенклатуре, укажите условия их проведения.

14. Напишите основные уравнения реакций, характеризующие химические свойства фенилаланина. Назовите органические вещества по систематической номенклатуре, укажите условия их проведения:

15. Даны три пробирки с разными аминокислотами: глицином, тирозином, фенилаланином. Как распознать эти аминокислоты:

- а) с помощью реакции с азотной кислотой;
- б) с помощью реакции с азотистой кислотой;
- в) с помощью реакции с хлоридом железа (III);
- г) по реакции со спиртом.

Выберите правильный ответ и напишите соответствующие уравнения реакций.

16. С каким веществом не может взаимодействовать аланин:

- а) с гидроксидом натрия;
- б) с оксидом меди (II);
- в) с соляной кислотой;
- г) может реагировать со всеми предложенными;
- д) с хлоридом меди (II).

Выберите правильный ответ и напишите уравнения всех возможных реакций.

17. Как получить глицин из этина в несколько стадий? Напишите уравнения реакций, укажите условия их осуществления, назовите органические вещества по систематической номенклатуре.

18. Что такое энантимеры? Какие аминокислоты не имеют энантимеров?

19. Какие аминокислоты имеют $\text{pH} < 7$, а какие — $\text{pH} > 7$? Ответ обоснуйте. Приведите структурные формулы этих веществ.

20. Назовите незаменимые аминокислоты в организме человека и приведите их структурные формулы. Укажите заболевания, которые могут возникнуть при недостатке или отсутствии незаменимых аминокислот.

21. В разных сосудах находятся пропилен, масляная кислота, этиленгликоль и лейцин. С помощью каких качественных реакций можно определить, где какое вещество находится? Подтвердите свой ответ соответствующими уравнениями химических реакций, укажите условия их проведения и аналитические эффекты.

22. Определите состав и общую массу фреона в холодильнике производства середины XX в. «Ока-III», если на один атом углерода в среднем приходилось 2,2 атома хлора, а остальное составлял фтор. Общее количество атомов углерода в данном фреоне $4,2 \cdot 10^{24}$.

Ответ: состав фреона: 30 % CCl_3F и 70 % CCl_2F_2 ; масса фреона 811,7 г.

23. Определите массовые доли компонентов сухого горючего для туристов, если известно, что горючее состоит из алкана $C_{17}H_{36}$ и азотсодержащего соединения состава $(CH_2)_6N_4$ (уротропин), если при сгорании одной его таблетки массой 3,1 г образуется 224 мл азота и 4,48 л углекислого газа (н. у.).

Ответ: $\omega((CH_2)_6N_4) = 22,6 \%$, $\omega(C_{17}H_{36}) = 77,4 \%$.

24. Определите теплоту сгорания парафина в составе сухого горючего для туристов и мольную теплоту его сгорания, если мольная теплота сгорания уротропина $(CH_2)_6N_4$ составляет 3860 кДж/моль, а теплота сгорания одной таблетки горючего 75 кДж.

Ответ: теплота сгорания парафина $Q(C_{17}H_{36}) = 55,7$ кДж, мольная теплота $Q(C_{17}H_{36}) = 5570$ кДж/моль.

25. Определите освещенность классной комнаты в световых единицах, если при поглощении одной световой единицы происходит акт реакции с образованием 1 ммоль углекислого газа:



В данном помещении в единицу времени расходуется 30 л 25%-ного раствора оксалата аммония ($\rho = 1,3$ г/мл), выход реакции 80 %. Достаточна ли освещенность класса, если по санитарным нормам необходимо восемь световых единиц?

Ответ: 65 световых единиц, освещенности достаточно.

26. Интересно, что Н.Н. Зинин представил в Петербургской Академии наук не тот способ синтеза анилина, который нам известен под именем этого выдающегося химика, а взаимодействие нитробензола с раствором смеси сероводорода и гидросульфида аммония. Определите состав этого раствора, если масса воды удвоилась в результате реакции и прореагировало 61,5 г нитробензола, а в результате реакций выделилось 6,72 л (н. у.) аммиака:



Ответ: состав исходного раствора 18 г H_2O , 40,8 г H_2S , 61,5 г $C_6H_5NO_2$, 15,3 г NH_4HS .

27. Определите долю основы красителя парафенилдиамин в упаковке краски для волос «Фара», где масса красителя 160 г, плотность краски 2,1 г/мл, а концентрация атомов азота в красителе $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ответ: 0,002 %.

28. Перуанец, больной тропической лихорадкой, по велению духов отправлялся к «горькой речке» и, испив там воды, выздоравливал. Это чудо исцеления происходило благодаря хинину, найденному именно в дебрях Перу. Выведите формулу хинина, если в 1 кг этого вещества содержится $1,8518 \cdot 10^{24}$ молекул данного вещества, массовая доля углерода в нем 0,7497, атомов водорода на 1/5 больше, чем атомов углерода. В 1 моль хинина атомов азота столько, сколько их в 62 г метиламина, в хинине также содержится кислород.

Ответ: $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

29. Вычислите содержание бутиламина в креме, где он используется как ингибитор окисления жиров, если массовая доля аминогруппы в баночке с 200 г крема 0,3 %.

Ответ: $\omega(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2) = 1,37 \%$.

30. Какая молярная концентрация нитроглицерина будет в крови человека после принятия двух таблеток лекарства (по 5 мг), если объем крови в организме 5,5 л?

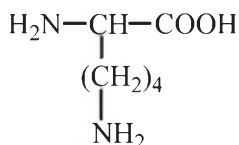
Ответ: $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

31. Какая масса анилина образуется из 0,6 моль нитробензола, если выход продукта составляет 80 % от теоретически возможного значения?

а) 22,32 г; б) 44,64 г; в) 93 г; г) 76 г.

32. Определите молекулярную формулу вещества, образующего цвистер-ион, дайте современное название этому иону, если при сгорании 14,7 г этого вещества образуются азот, 13,44 л (н.у.) углекислого газа и 12,6 г воды.

Ответ: лизин, внутренние соли — бетаины:



33. Определите количество белка, гидролизом которого можно получить 4 мг глицина, необходимого для изготовления одной упаковки лекарства, если выход реакции гидролиза 55 %. Массовая доля аминокислотной кислоты в белке 7 %, молярная масса белка 350 000 г/моль.

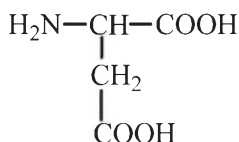
Ответ: 0,1 г, или $3 \cdot 10^{-7}$ моль.

34. Какое количество глицина может прореагировать с 106 г кальцинированной соды:

а) 0,5 моль; б) 1 моль; в) 2 моль; г) 2,5 моль.

35. Выведите формулу α -аминокислоты, используемой в качестве сахарозаменителя, если в ней содержится 10,53 % по массе азота, 36,09 % углерода, 48,12 % кислорода.

Ответ: аспаргиновая аминокислота



36. Определите объемы аминокислот, получаемые в фармацевтической промышленности страны в год (в тоннах), если общее производство составляет $8,09 \cdot 10^8$ моль в год глицина и фенилаланина, массовая доля фенилаланина в этом производстве 2,8 %.

Ответ: 1650 т фенилаланина и 6000 т глицина.

37. Со смесью предельной одноосновной карбоновой кислоты и α -аминокислоты массой 50,4 г прореагировало 0,6 моль NaOH. Количество аминокислоты в смеси в 2 раза больше количества кислоты. Кислота и аминокислота содержат одинаковое число атомов углерода. Определите массу аминокислоты в смеси.

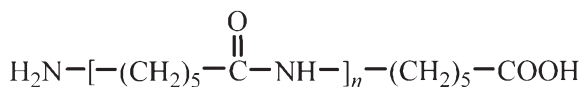
Ответ: 35,6 г.

38. Вычислите массу 20%-ного раствора аминокеусной кислоты, которую можно получить в две стадии из 30 г кеусной кислоты, если выход продукта по массе на каждой стадии равен 75 %:

1) 105,5 г; 2) 80,3 г; 3) 140,6 г; 4) 90,8 г.

39. Какую массу ϵ -аминокапроновой кислоты нужно взять, чтобы получить одну пару капроновых гольф (массой 8 г) при массовом выходе реакции поликонденсации 80 %? Какая масса воды при этом образуется?

Формула капрона:



Ответ: $m(\text{кислоты}) = 10,74$ г; $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,74$ г.

40. Укрывной материал для парников «Спанбонд» славится прочностью и тем, что сохраняет влагу, поступившую из почвы. Первое свойство обусловлено наличием в этом материале полимера со средней относительной молекулярной массой 250 000 г/моль, в котором массовая доля углерода 44,44 %, кислорода 49,38 %, а остальное — водород. Второе свойство «Спанбонда» обусловлено полимером, получаемым из алкена с молярной массой 42 г/моль и средней степенью полимеризации 300. Определите состав укрывного материала, если в нем на 1 моль первого полимера приходится 2,5 моль второго полимера.

Ответ: первый полимер $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — целлюлоза, ее 88,8 % по массе, второй полимер — полипропилен $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$, его 11,2 %.

41. Одна из цепей ДНК содержит 30 % молекул аденина и 24 % молекул гуанина. Определите мольное содержание оснований в комплементарной цепи.

Ответ: 30 % тимина, 24 % цитозина, 46 % — общее содержание аденина и гуанина.

42. Образец гомолога пиррола массой 1,92 г поместили в стальной сосуд объемом 8 л. Затем туда ввели 4,48 л кислорода (н.у.). После полного сгорания вещества давление в сосуде составило 155,56 кПа при температуре 303 °С. Установите возможные структуры анализируемого вещества и предложите их структурные формулы.

Ответ: этилпиррол или диметилпиррол.

Глава 7. Углеводы

Углеводы — природные органические вещества, имеющие общую формулу $C_m(H_2O)_n$, где $n, m \geq 3$.

Углеводы подразделяют на три группы.

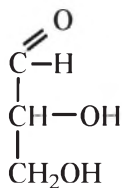
1. *Моносахариды* — не гидролизуются, по характеру функциональных групп могут быть альдозами или кетозами.

2. *Дисахариды (олигосахариды)* — состоят из небольшого количества моносахаридов, гидролизуются.

3. *Полисахариды* — полимеры, продукты конденсации моносахаридов.

Моносахариды

Простейший моносахарид — глицериновый альдегид $C_3H_5O_3$:

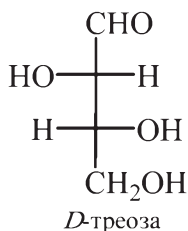
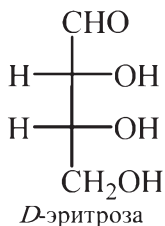


Классификация

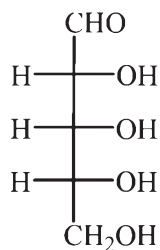
Моносахариды классифицируют по числу атомов углерода в молекуле и присутствию альдегидной или кетонной группы.

1. *Альдозы* — содержат альдегидную группу:

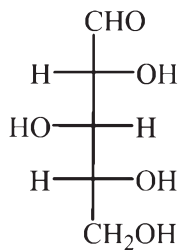
а) *тетрозы* $C_4H_8O_4$



б) пентозы $C_5H_{10}O_5$

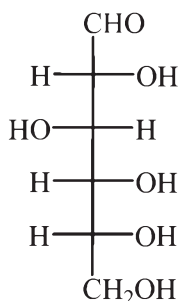


D-рибоза

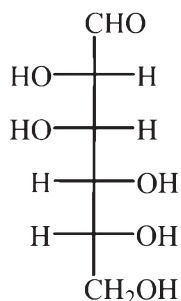


D-ксилоза

в) гексозы $C_6H_{12}O_6$



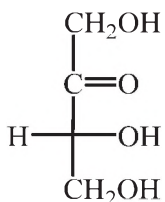
D-глюкоза



D-манноза

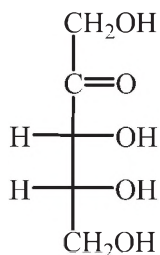
2. *Кетозы* — содержат кетонную группу:

а) тетразы $C_4H_8O_4$

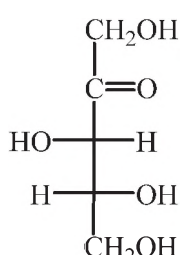


D-эритрулоза

б) пентозы $C_5H_{10}O_5$

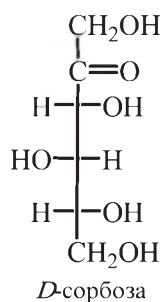
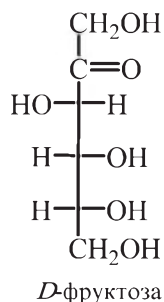


D-рибулоза



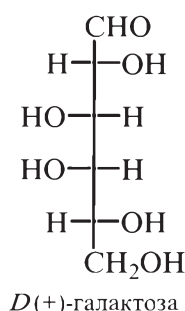
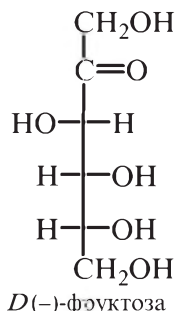
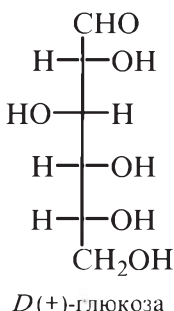
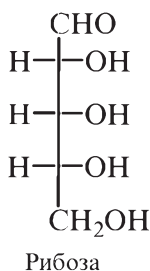
D-ксилулоза

в) гексозы $C_6H_{12}O_6$

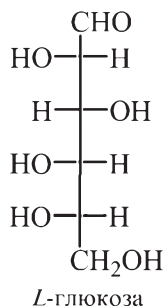
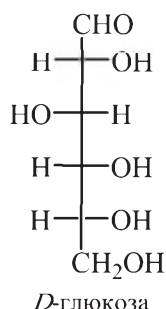


Молекулы альдоз и кетоз хиральны, имеют два и более асимметричных атомов углерода, могут образовывать многопространственные изомеры. Углеводы природных продуктов являются оптически активными веществами.

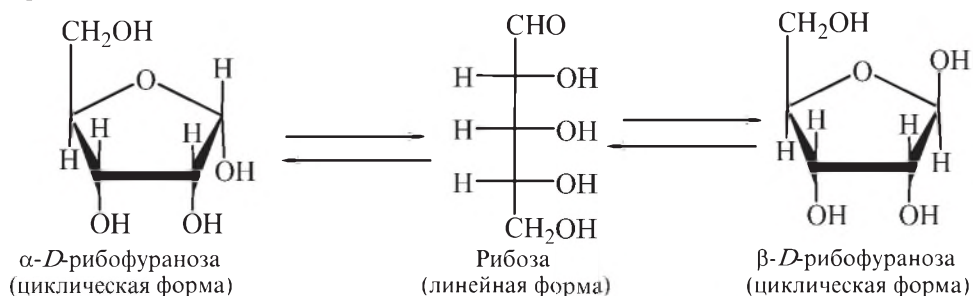
Самые важные моносахариды среди пентоз и гексоз:



Знаки (+) и (–) указывают направление вращения плоскости поляризации света (соответственно правое и левое). Буква *D* перед знаком направления вращения означает, что во всех этих веществах асимметричный атом углерода — самый дальний от карбонильной группы — имеет такую же конфигурацию, как в глицериновом альдегиде. Все природные моносахариды относятся к *D*-ряду. Моносахариды с противоположной конфигурацией молекул — к *L*-ряду.

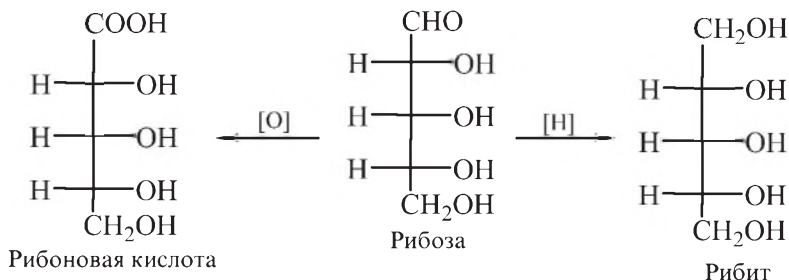


Пентозы (альдопентозы) — самые распространенные в природе моносахариды:

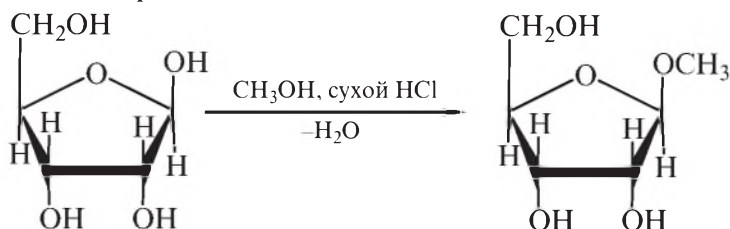


Рибоза может существовать в линейной и циклической формах.

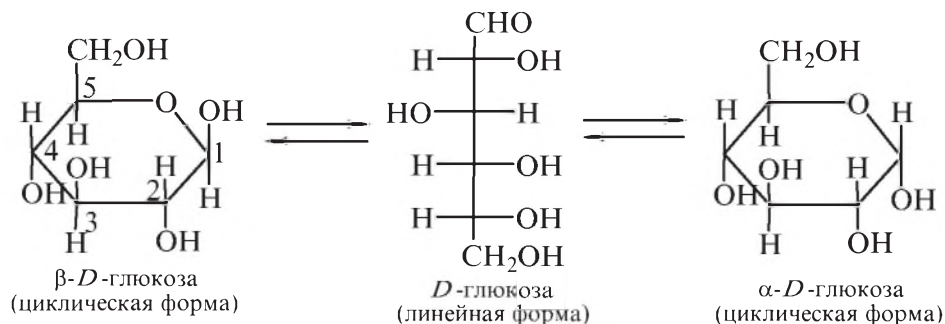
Для пентоз характерны реакции альдегидов:



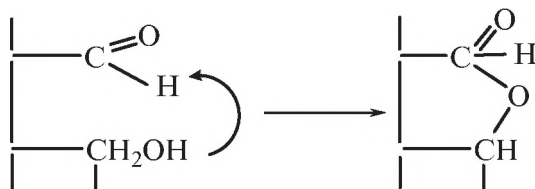
и многоатомных спиртов:



Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ представляет собой сладкие растворимые в воде кристаллы, молекулы которых существуют в виде циклических форм (α или β). В растворе устанавливается равновесие между линейной и циклической формами (кольчато-цепная таутомерия):

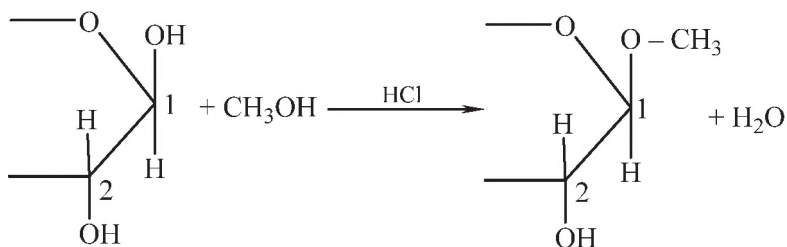


В молекуле глюкозы гидроксильная группа при пятом углеродном атоме взаимодействует с карбонильной α -группой OH при первом углеродном атоме, в результате чего происходит циклизация молекулы:



Шестичленный цикл молекулы глюкозы называют *пиранозным*. Если с альдегидной группой реагирует OH-группа при четвертом атоме углерода, то получается пятичленный цикл — *фуранозный* (свойствен молекулам фруктозы).

Группа OH- при первом углеродном атоме в циклических формулах — *гликозидный гидроксил*. Эта группа имеет другие свойства по сравнению с остальными гидроксогруппами в молекуле глюкозы. При взаимодействии гликозидного гидроксила со спиртами в присутствии HCl или H₂SO₄ образуются простые эфиры:



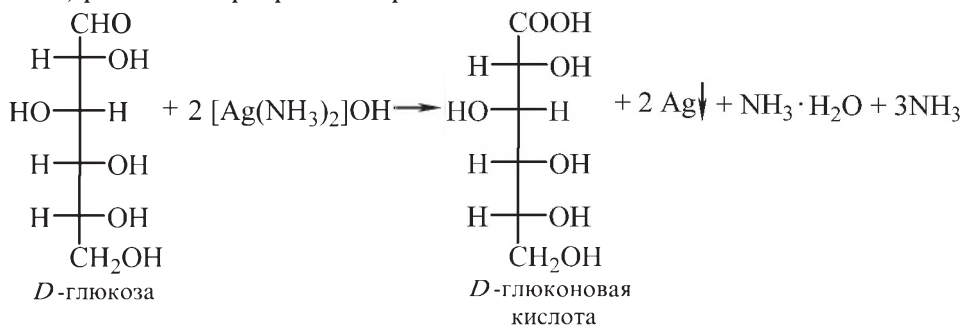
Связь, возникающая в результате замещения атома водорода в полуацетальном гидроксиде радикалом спирта, называется *гликозидной*. Она напоминает связь в простых эфирах между атомом кислорода и углеводородным радикалом. Водные растворы гликозидов имеют нейтральную реакцию.

Химические свойства

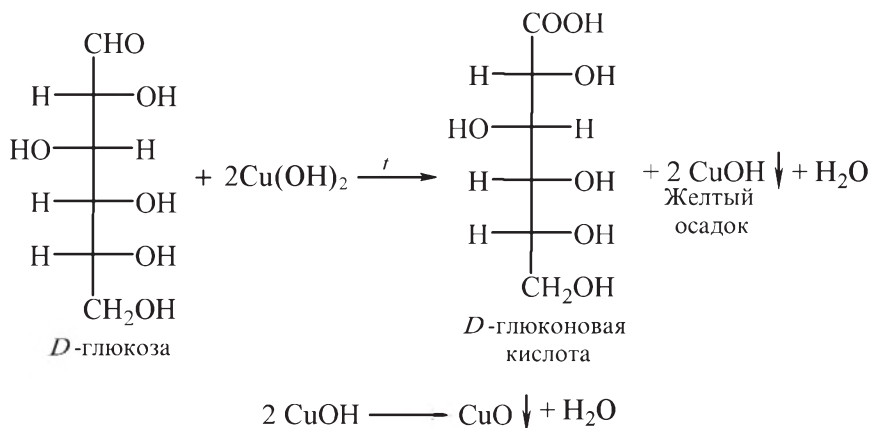
Реакции глюкозы идут по альдегидной и гидроксильной группам.

1. Реакции по альдегидной группе:

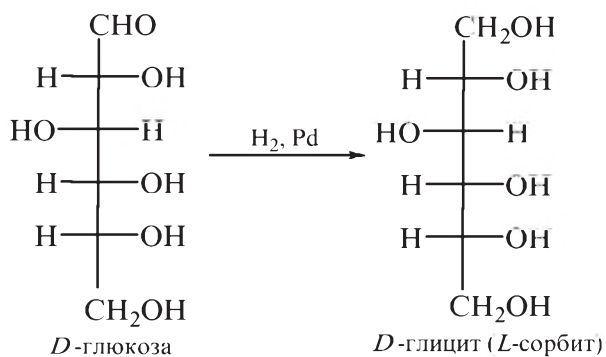
а) реакция «серебряного зеркала»:



б) окисление гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в глюконовую кислоту при нагревании:

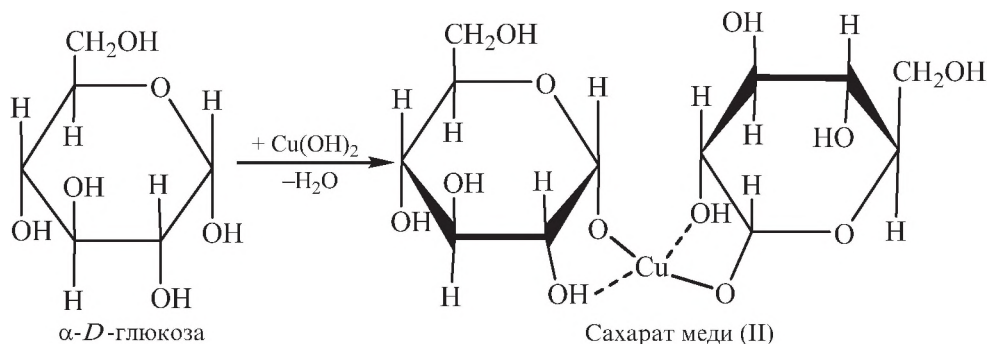


в) восстановление альдегидной группы водородом в присутствии катализатора — палладия:

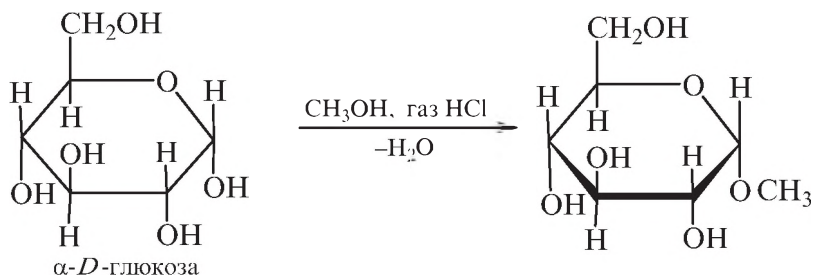


2. Реакции по гидроксильной группе.

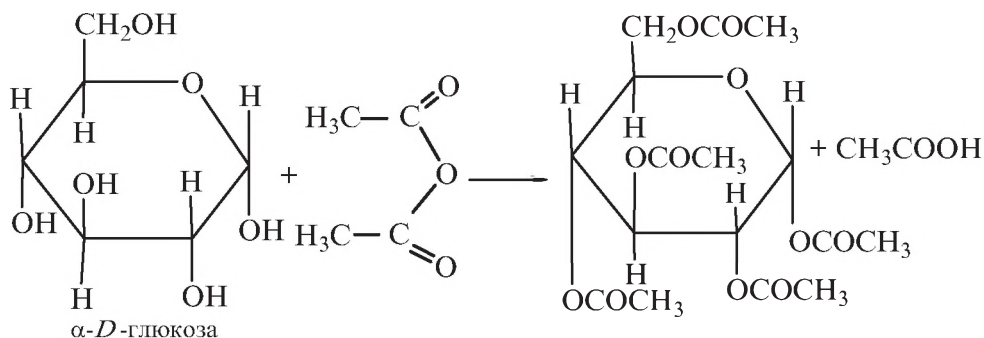
а) реакция с гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без нагревания с образованием сахарата меди (II) синего цвета:



б) образование гликозидов:



в) образование сложных эфиров:

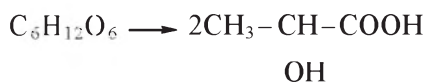


3. Брожение (расщепление).

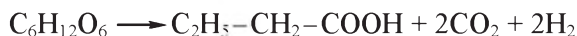
а) спиртовое брожение:



б) молочнокислое брожение:



в) маслянокислое брожение:

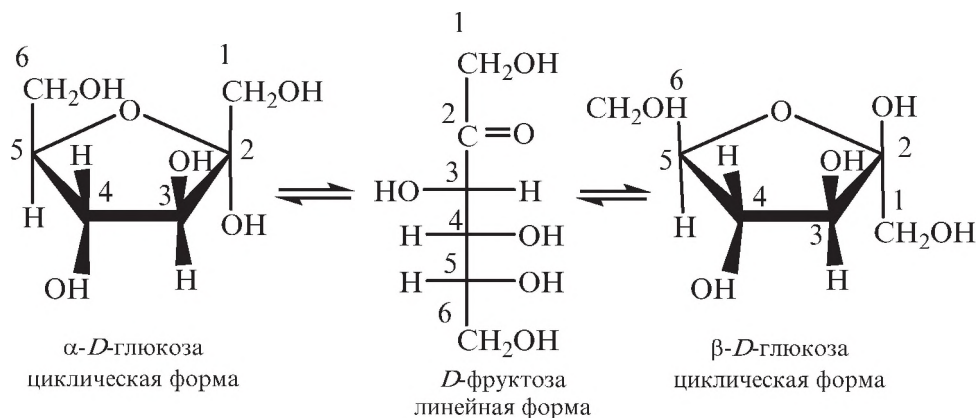


4. В живых организмах глюкоза окисляется кислородом, при этом выделяется энергия.

Глюкоза является природным моносахаридом и образуется в процессе фотосинтеза:



Фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — изомер глюкозы. Молекулы фруктозы могут существовать в линейной и циклической формах:



Фруктоза, как и глюкоза, вступает во все реакции, характерные для спиртов, кроме реакции «серебряного зеркала».

Применение

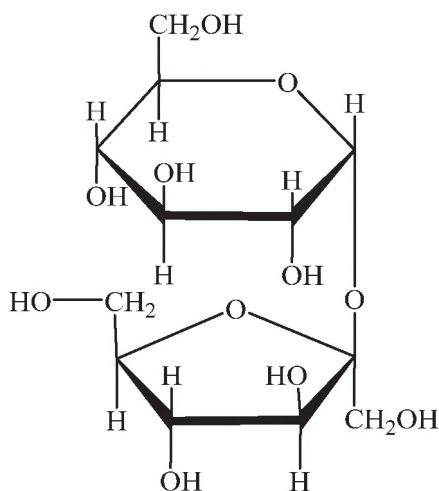
Глюкоза применяется в медицине и в пищевой промышленности. В текстильной промышленности глюкозу используют при крашении тканей.

Фруктоза используется в медицине, ее употребляют больные диабетом, гипогликемией. Младенцы двухнедельного возраста лучше усваивают фруктозу, нежели глюкозу и галактозу. Этим объясняется непереносимость младенцами многих молочных смесей на основе глюкозы и галактозы.

Дисахариды (олигосахариды)

Важнейшие дисахариды — сахароза, мальтоза, лактоза — являются изомерами с молекулярной формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Сахароза — тростниковый или свекловичный сахар:

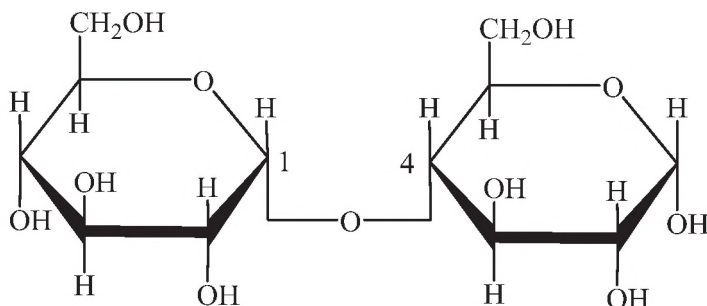


Молекулу сахарозы образуют остаток α -глюкозы в пиранозной форме и остаток β -фруктозы в фуранозной форме, соединенные через гликозидный гидроксил.

Это белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, растворимое в воде. Обладает оптической активностью.

Сахароза не вступает в реакцию «серебряного зеркала».

Мальтоза — солодовый сахар:

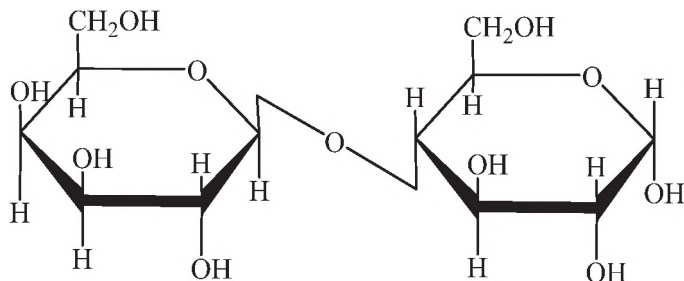


Ее получают при ферментативном расщеплении крахмала и гликогена.

Молекула мальтозы состоит из двух остатков α -глюкозы в пиранозной форме, которые соединены через первый и четвертый атомы углерода.

Обладает сладким вкусом, растворима в воде.

Лактоза — молочный сахар, содержащийся в молоке:



Молекула лактозы состоит из остатков β -галактозы и β -глюкозы в пиранозной формах, соединенных через первый и четвертый атомы углерода.

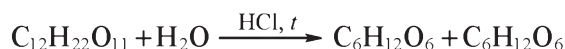
Обладает сладким вкусом, растворима в воде.

Лактоза в количестве 4...6 % содержится в молоке млекопитающих. Ее применяют в пищевой (наполнитель в драже) и в фармацевтической промышленности, в микробиологии (питательная среда для пенициллина).

Химические свойства

Для сахаридов характерны следующие реакции.

1. Гидролиз в кислой среде или ферментативный гидролиз.



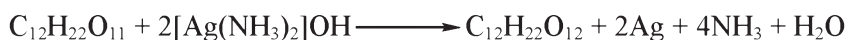
При этой реакции образуются фруктоза и глюкоза.

2. Окисление.

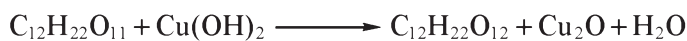
а) восстанавливающие дисахариды — мальтоза и лактоза — могут окисляться благодаря наличию гликозидного гидроксила. Мальтоза и лактоза дают реакцию «серебряного зеркала»:



Эту реакцию можно записать в более простой форме:



б) окисление с гидроксидом меди (II):



Красный
осадок

в) сахароза не подвержена окислению, так как не имеет гликозидного гидроксила; она не раскрывается в альдегидную форму.

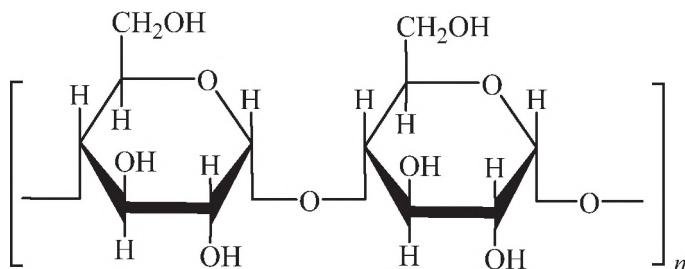
Полисахариды

Полисахариды являются продуктом поликонденсации моносахаридов. Общая формула полисахаридов $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Важнейшие из них — крахмал и целлюлоза (клетчатка).

Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе, откладывается в корнях и семенах. Имеет белый цвет, не растворим в холодной воде, дает коллоидный раствор в горячей воде.

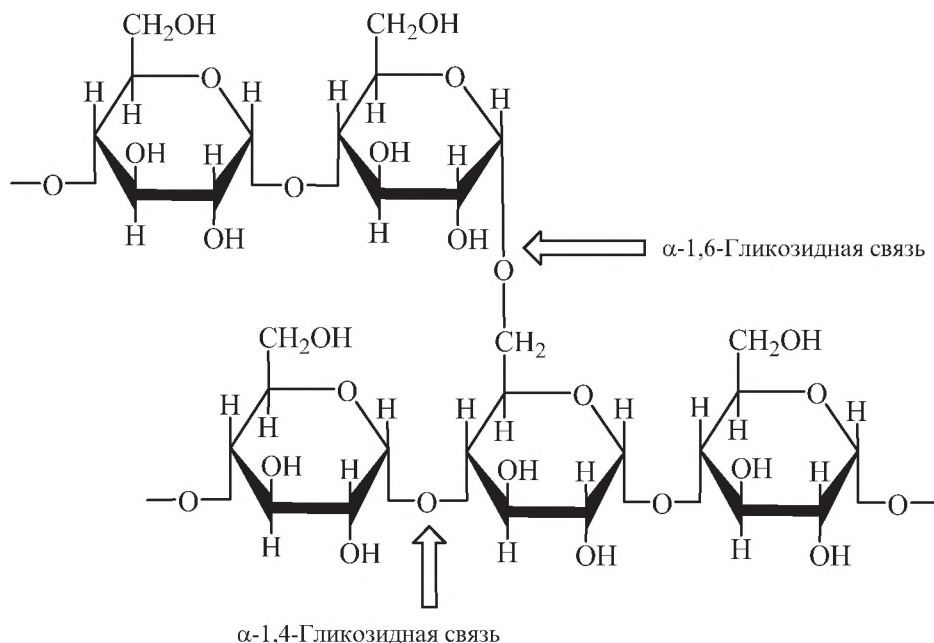
Этот крахмал — природный полимер, образованный из остатков α -глюкозы. Существует в двух формах — амилоза и амилопектин.

Амилоза растворима в воде. Это линейный полимер, в котором остатки α -глюкозы связаны через первый и четвертый атомы углерода:



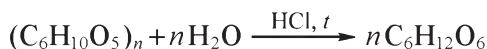
Качественная реакция на крахмал — реакция с йодом, которая дает синее окрашивание.

Амилопектин не растворим в воде, его молекула имеет разветвленное строение, остатки α -глюкозы связаны 1,4-связью и 1,6-связями:

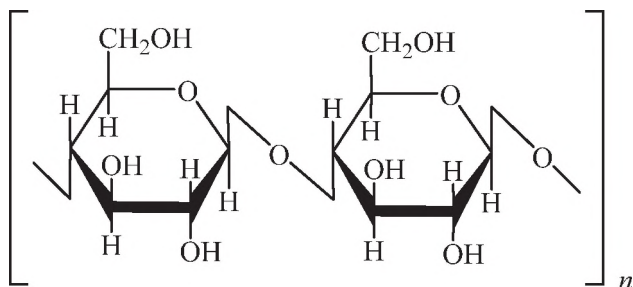


По сравнению с амилозой амилопектин обладает большей молекулярной массой и более разветвленным строением молекулы.

3. Крахмал может гидролизоваться в кислой среде. Конечный продукт гидролиза — глюкоза (промежуточным продуктом является мальтоза):

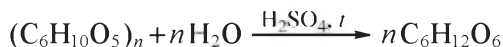


Целлюлоза (клетчатка) — твердое волокнистое вещество, не растворимое в воде, растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II). Это природный полимер, в молекуле которого линейные цепи, содержащие остатки β-глюкозы, связаны через первый и четвертый атомы углерода:



Для целлюлозы характерны следующие реакции.

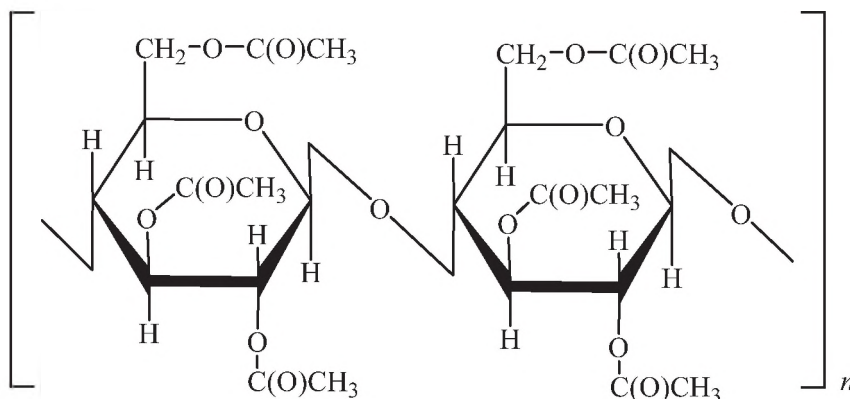
1. Гидролиз в кислой среде при нагревании, конечный продукт — глюкоза:



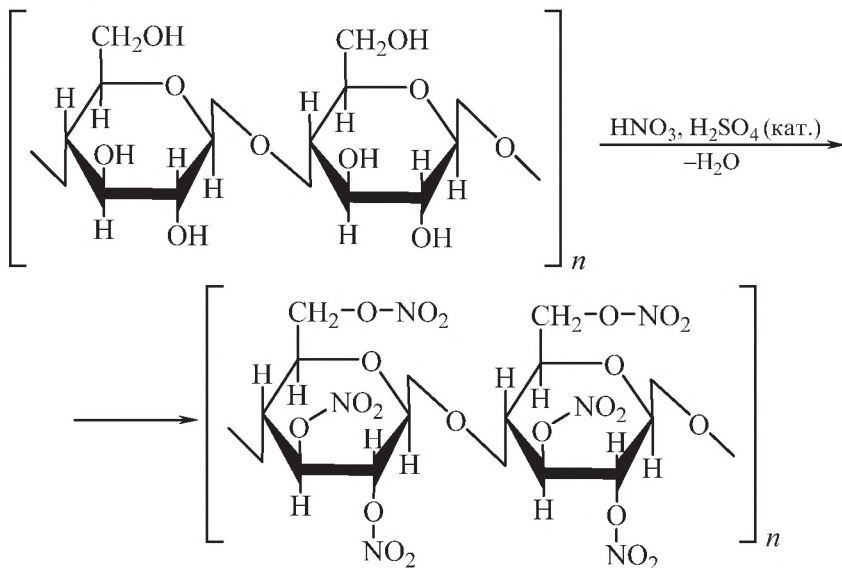
2. С карбоновыми кислотами целлюлоза образует сложные эфиры:



В результате реакции получают триацетат целлюлозы — ацетатное волокно:



3. При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой образуется три-нитроцеллюлоза:



Нитроцеллюлоза с максимальным содержанием азота называется *пироксилином* (бездымный порошок).

4. Набухает в растворах щелочей:



Степень набухания целлюлозы в растворе гидроксида натрия оказывает большое влияние на технологический процесс получения вязкого волокна.

В сильно концентрированном растворе щелочи степень набухания целлюлозы снижается, что негативно сказывается на производстве.

Линейное строение макромолекул *целлюлозы* приводит к образованию хлопковых и льняных материалов. *Нитроцеллюлоза* используется при производстве взрывчатых веществ. *Ацетат целлюлозы* используется в производстве ацетатного волокна, для получения пластмасс, фото- и киноплёнки, лаков.

Примеры решения задач

1. Для крахмаливания белых сорочек используют смесь тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и крахмала. Определите среднее число структурных звеньев в макромолекуле крахмала, если в 400 г смеси содержится 2 г натрия, а мольное соотношение крахмала и соли в смеси составляет 1 : 50.

Решение. Запишем уравнение электролитической диссоциации тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Число моль ионов натрия

$$n(\text{Na}) = \frac{m}{M} = \frac{2 \text{ г}}{23 \text{ г/моль}} = 0,087 \text{ моль.}$$

Тогда число моль буры будет в 2 раза меньше:

$$n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{0,087}{2} = 0,043 \text{ моль.}$$

Молярная масса буры 202 г/моль. Ее масса

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = n \cdot M = 0,043 \text{ моль} \cdot 202 \text{ г/моль} = 8,783 \text{ г.}$$

Тогда масса крахмала

$$m = 400 - 8,783 = 391,217 \text{ г.}$$

Эту массу можно представить как произведение молярной массы (M), числа моль (ν) и среднего числа структурных звеньев в молекуле крахмала (n): $M \cdot \nu \cdot n$.

Найдем число моль крахмала:

$$\nu = \frac{0,043}{50} = 0,00086 \text{ моль.}$$

В то же время число моль крахмала с учетом n и $M(\text{звена}) = 162 \text{ г/моль}$ составит:

$$\nu = \frac{391,217}{162 \text{ г/моль} \cdot n} = 0,00086.$$

Отсюда среднее число структурных звеньев в макромолекуле крахмала $n = 2808$.

Ответ: 2808 структурных звена.

2. Найдите формулу вещества, которое повышает кислотность во рту и приводит к кариесу. При сгорании 27 г этого вещества выделилось 16,2 г воды и 20,1 л углекислого газа (н.у.). Относительная плотность его паров по этану равна трем.

Решение. Используя относительную плотность паров неизвестного вещества, определим его молярную массу:

$$D = \frac{M(X)}{M(C_2H_6)} = \frac{M(X)}{30} = 3, \quad M(X) = 90 \text{ г/моль.}$$

Найдем число моль неизвестного вещества:

$$n = \frac{27 \text{ г}}{90 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль.}$$

Число моль воды

$$n(H_2O) = \frac{16,2 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,9 \text{ моль.}$$

Число моль атомов водорода будет в 2 раза больше — 1,8 моль.

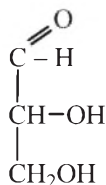
Рассчитаем число моль углекислого газа, которое будет равно числу моль атомов углерода:

$$n(CO_2) = n(C) = \frac{20,1 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,9 \text{ моль.}$$

Масса кислорода $m = 90 - 6 - 36 = 48 \text{ г}$. Найдем число моль атомов кислорода:

$$n(O) = \frac{48 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль.}$$

Соотношение атомов углерода, водорода и кислорода 3 : 6 : 3. Следовательно, вещество имеет состав $C_3H_6O_3$. Это глицериновый альдегид — простейший моносахарид:



Ответ: $C_3H_6O_3$.

3. Сколько пирожных было подано Григорию Распутину в доме князей Юсуповых в 1916 г., если вложенные в них 20 г цианида калия оказались неэффективны. В 180 г одного пирожного массовая доля сахара составляла 30 %. Выход реакции гидролиза цианида калия 90 %. Выход гидролиза глюкозы 75 %. Процесс взаимодействия глюкозы с синильной кислотой идет количественно.

Решение. Масса глюкозы в одном пирожном

$$m = \frac{100 \text{ г} \cdot 30 \%}{100 \%} = 30 \text{ г}.$$

После гидролиза масса глюкозы составит

$$m = \frac{30 \text{ г} \cdot 25 \%}{100 \%} = 7,5 \text{ г}.$$

Гидролиз цианида калия KCN протекает по уравнению



Исходное количество вещества KCN

$$n(\text{KCN}) = \frac{20 \text{ г}}{65 \text{ г/моль}} = 0,289 \text{ моль}.$$

Число моль синильной кислоты HCN:

$$n(\text{HCN}) = \frac{0,289 \text{ моль} \cdot 90 \%}{100 \%} = 0,26 \text{ моль}.$$

В одном пирожном число моль глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

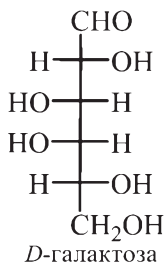
$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{7,5 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} = 0,042 \text{ моль}.$$

Число пирожных составит: $\frac{0,26 \text{ моль}}{0,042 \text{ моль}} \approx 6$.

Ответ: 6 пирожных.

4. Определите степень полимеризации агар-агара — кондитерского вещества, если его мономером является галактоза, а его относительная молекулярная масса 250 000 г/моль.

Решение. Галактоза $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ — пространственный изомер глюкозы — имеет строение



Молярная масса одного звена

$$M(\text{звена}) = 180 - 18 = 162 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, если молярная масса агар-агара 250 000 г/моль, то число звеньев

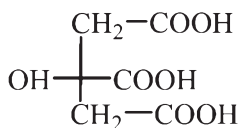
$$n = \frac{250\,000 \text{ г/моль}}{162 \text{ г/моль}} = 1543.$$

Таким образом, степень полимеризации агар-агара 1543.

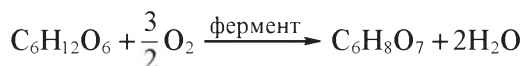
Ответ: 1543.

5. Для приготовления домашней выпечки используют лимонную кислоту. Какая масса и какое количество глюкозы находится в виде примеси в 40 г упаковки лимонной кислоты, если при лимоннокислом брожении 100 г глюкозы выделяется 16 г воды, а при использовании всей упаковки выделилось 0,512 г воды?

Решение. Формула лимонной кислоты — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:



Реакция лимоннокислого брожения:



Число моль вещества глюкозы в 100 г

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{100 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} = 0,556 \text{ моль}.$$

Найдем число моль воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{16 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,889 \text{ моль}.$$

Однако по реакции должно выделяться 2 моль воды на каждый 1 моль глюкозы, т. е. число моль воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,556 \cdot 2 = 1,112 \text{ моль}.$$

Следовательно, выход реакции

$$\eta = \frac{0,889 \text{ моль} \cdot 100 \%}{1,112 \text{ моль}} \approx 80 \%.$$

При 100%-ном выходе из всей упаковки должно выделяться следующее количество воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,512 \text{ г} \cdot 100 \%}{18 \text{ г/моль} \cdot 80 \%} = 0,036 \text{ моль}.$$

В данных условиях глюкоза присутствует в лимонной кислоте в виде примеси в количестве $0,036/2 = 0,018$ моль. Масса глюкозы

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,018 \text{ моль} \cdot 180 \text{ г/моль} = 3,24 \text{ г},$$

или в процентах:

$$\omega = \frac{3,24 \text{ г} \cdot 100 \%}{40} = 8,1 \%.$$

Ответ: Содержание примеси глюкозы в упаковке составляет 0,018 моль, или 3,24 г, или 8,1 % по массе.

6. Укажите функциональные группы, присутствующие в молекулах альдоз:

- а) гидроксильная группа и карбоксильная группа;
- б) гидроксильная группа и кетогруппа;
- в) гидроксильная группа и карбонильная группа;
- г) гидроксильная группа и эфирная группа.

Ответ: в).

Контрольные вопросы и задания

1. К какой группе углеводов относятся мальтоза и сахароза? Выберите правильные ответы и напишите основные реакции, отражающие их химические свойства.

- а) моносахариды;
- б) полисахариды;
- в) олигосахариды;
- г) гексозы;
- д) не восстанавливающие дисахариды;
- е) восстанавливающие дисахариды.

2. Укажите соответствие между формулой вещества и областью его применения:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n$; | а) производство целлофана; |
| 2) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]$; | б) получение бездымного пороха; |
| 3) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_2\text{OH}]$; | в) производство искусственного шелка. |

Назовите приведенные вещества по систематической номенклатуре, напишите способы их получения и выберите правильный ответ:

- I) 1 — б; 2 — в; 3 — а;
- II) 1 — а; 2 — б; 3 — в;
- III) 1 — в; 2 — а; 3 — б;
- IV) 1 — б; 2 — а; 3 — в.

3. Какое вещество является младшим представителем класса углеводов и каким изомером в природе оно является: D или L:

- а) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$;
- б) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$;

в) $C_2H_4O_2$;

г) $C_6H_{12}O_6$.

Выберите правильный ответ, напишите структурные формулы всех веществ и дайте им названия.

4. Какие виды полисахаридов входят в состав крахмала? Напишите структурные формулы этих веществ, укажите их названия и свойства. Какое вещество получается при полном гидролизе крахмала? Чем крахмал отличается от целлюлозы?

5. Приведите структурные формулы глюкозы и фруктозы в циклической и алициклической формах. Напишите основные реакции, характерные для глюкозы и фруктозы. Каково основное отличие глюкозы от фруктозы?

6. Напишите уравнение реакции перехода циклической формы глюкозы в алициклическую. Укажите условия этого перехода.

7. Укажите основные виды изомерии, характерные для углеводов. Приведите примеры изомеров глюкозы, дайте им названия.

8. Какая реакция целлюлозы используется для получения пироксилина? Напишите уравнение реакции.

9. Напишите основные качественные реакции, характерные для глюкозы и фруктозы. Укажите аналитические эффекты этих реакций.

10. Напишите структурную формулу целлюлозы и укажите области ее применения. Напишите уравнения реакций получения ацетатного волокна и тринитроцеллюлозы.

11. Напишите реакции синтеза тефлона, капрона, лавсана, ацетатного волокна и пироксилина. Укажите типы реакций и назовите органические вещества по систематической номенклатуре.

12. Приведите примеры натурального и искусственного волокна. Напишите структурные формулы основных компонентов и реакции их получения.

13. Массовая доля крахмала в картофеле 20 %. Какую массу глюкозы можно получить из 1620 кг картофеля, если выход составляет 20 % от теоретически возможного:

а) 135 кг; б) 270 кг; в) 360 кг; г) 324 кг.

Глава 8. Гетероциклические соединения

Гетероциклическими соединениями называются органические соединения, которые состоят из циклов, включающих атомы углерода и другие атомы (*гетероатомы*).

Номенклатура

Систематическая номенклатура, наиболее широко используемая для образования названий моноциклических гетероциклов, основана на системе, предложенной А. Ганчем и Г. Видманом в XIX в. Названия гетероциклических соединений могут быть образованы от соответствующих циклоалканов (циклоалкенов, циклодиенов) или аренов замещением одного или более атомов углерода на гетероатомы:

Гетероатом	Валентность	Префикс
O	II	<i>окса-</i>
S	II	<i>тиа-</i>
N	III	<i>аза-</i>
P	III	<i>фосфа-</i>

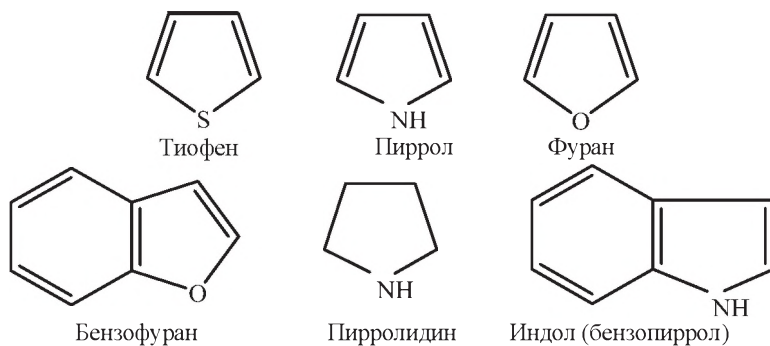
Пятичленные циклы имеют окончание *-ол* или *-олан*, шестичленные циклы — окончание *-ин* или *-инан*. Число гетероатомов обозначают приставкой *ди-* (два), *три-* (три), *тетра-* (четыре) и т. д. При наличии производных нумерацию атомов в цикле начинают от гетероатома. Если в гетероцикле присутствует два или более гетероатомов, префиксы перечисляются в следующем порядке: *окса-*, *тиа-*, *аза-*, *фосфа-* (O, S, N, P).

В рациональной номенклатуре тип гетероатома в названии гетероциклов отражается следующим образом: если гетероатомом является атом азота, то в названии присутствует часть слова *азо* (пиразол, диазин), если атом кислорода — *оксо* (оксиран), если атом серы — *тио* (тиофен).

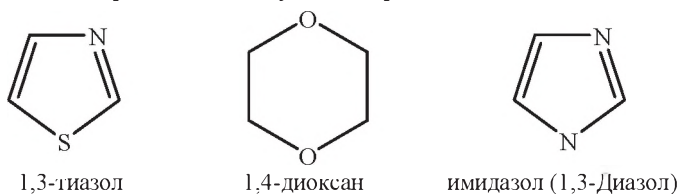
Гетероциклические соединения с двумя и более конденсированными циклами — *бензолаги* — получают названия так: если все гетероатомы находятся в одном цикле, то в названии используется префикс *бензо-* (бензотриазол), если в разных — *дибензо-* (дибензотриазол).

Приведем примеры гетероциклов.

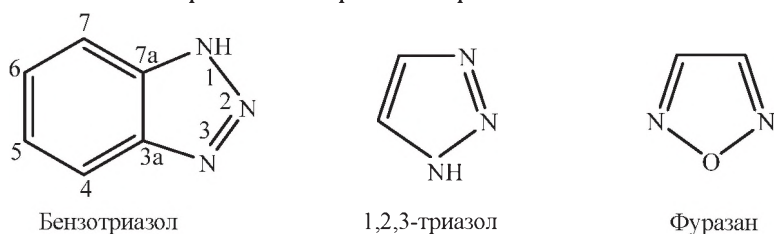
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом:



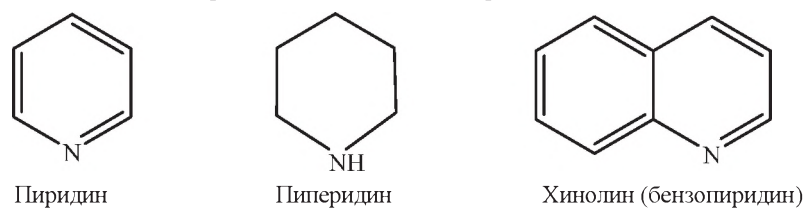
Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами:



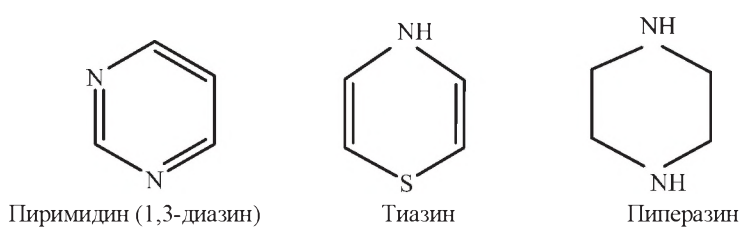
Пятичленные гетероциклы с тремя гетероатомами:



Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом:



Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами:



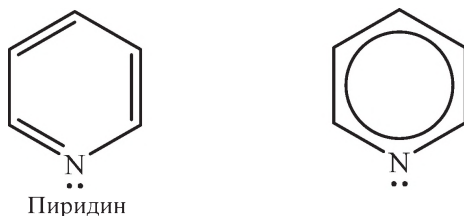
Рассмотрим свойства шестичисленных гетероциклов с одним гетероатомом на примере пиридина.

Пиридин

Пиридин C_5H_5N был обнаружен в 1849 г. шотландским химиком Т. Андерсоном как один из элементов костяного масла. Два года спустя Андерсон выделил чистый пиридин посредством фракционной дистилляции нефти. Это простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Пиридин (азобензол) можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CN заменена на атом азота.

Строение молекулы

По электронному строению пиридин напоминает бензол. Атомные орбитали всех атомов углерода и атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Шесть электронов (по одному от каждого атома), находящихся на негибридных орбиталях, образуют p -электронную ароматическую систему.



Из трех гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование связей $C-N$, а третья содержит неподеленную пару электронов. Строение молекулы пиридина представлено на рис. 8.1.

Пиридин обладает ароматическими свойствами; содержит шесть p -электронов, образующих единую замкнутую систему. Благодаря действию отрицательного индукционного эффекта атома азота и отрицательного мезомерного эффекта (π, π -сопряжение) ароматического кольца электронная плотность у атомов углерода (в положениях 2, 4 и 6) понижена.

Замена группы CN в бензоле на изоэлектронный атом азота приводит к тому, что циклическая система пиридина электродефицитна по сравнению с циклической системой бензола, поэтому пиридин труднее вступает в реакции электрофильного замещения (S_E) и занимает m -положение по отношению к атому азота.

Физические свойства

Пиридин — бесцветная жидкость, легче воды, с неприятным специфическим запахом; растворим в воде и в органических жидкостях; кипит при температуре $115,2^\circ C$ и замораживается при $-41,6^\circ C$; ядовит.

Способы получения

Существует несколько способов получения пиридина.

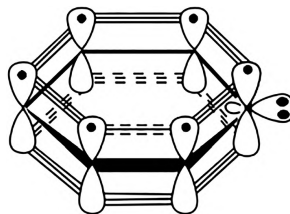
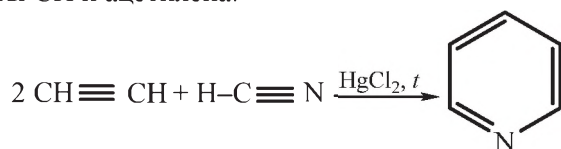


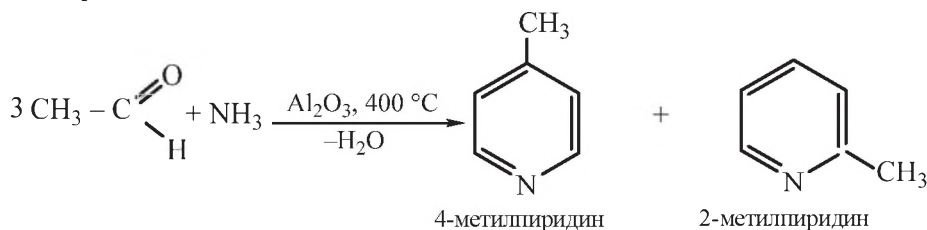
Рис. 8.1

1. Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, в которой его содержание составляет 0,08 %.

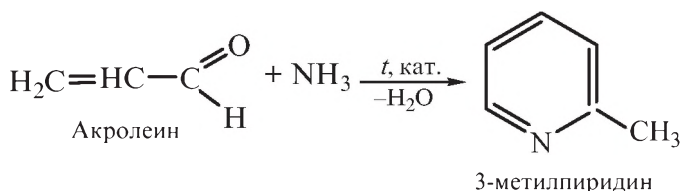
2. В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из циановодородной кислоты CN и ацетилена:



3. В результате циклизации альдегидов и аммиака при температуре 400 °С и катализаторе оксиде алюминия Al_2O_3 получается смесь различных алкилпиридинов:



4. При конденсации акролеина с аммиаком образуется 3-метилпиридин (β-пиколин):

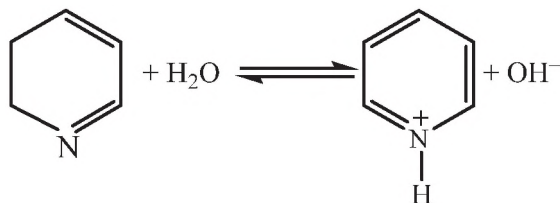


Если пиридин содержит один метильный радикал в своем составе, то такое вещество называется *пиколин*. По химическим свойствам пиколин напоминают пиридин; ядовит. Его применяют для производства пестицидов.

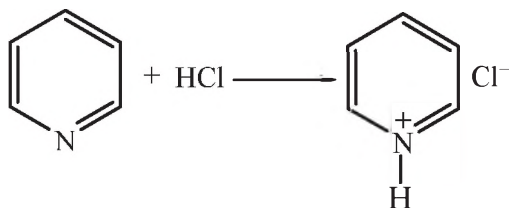
Химические свойства

Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподеленной парой электронов.

1. По основным свойствам пиридин ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$) — более слабое основание, чем метиламин ($K_b = 4,4 \cdot 10^{-4}$), диметиламин ($K_b = 5,2 \cdot 10^{-4}$) и триметиламин ($K_b = 5,5 \cdot 10^{-5}$). Водный раствор пиридина окрашивает лакмус в синий цвет:



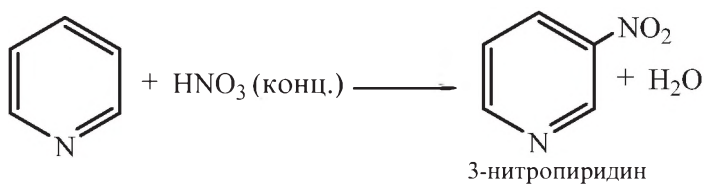
При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:



Хлорид пиридиния

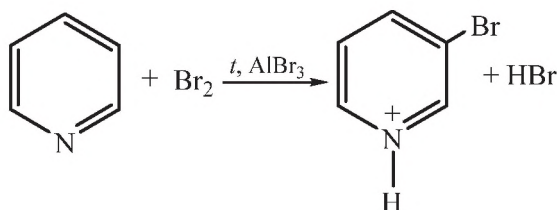
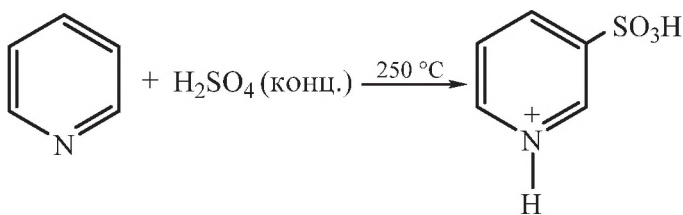
Основность пиридина ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$) сравнима с основностью анилина ($K_b = 3,8 \cdot 10^{-10}$), так как близки значения константы основности.

2. В реакции электрофильного замещения (S_E) пиридин вступает подобно бензолу, однако его активность в этих реакциях ниже, чем активность бензола, вследствие большой электроотрицательности атома азота. Пиридин нитруется при температуре 300 °С с малым выходом:



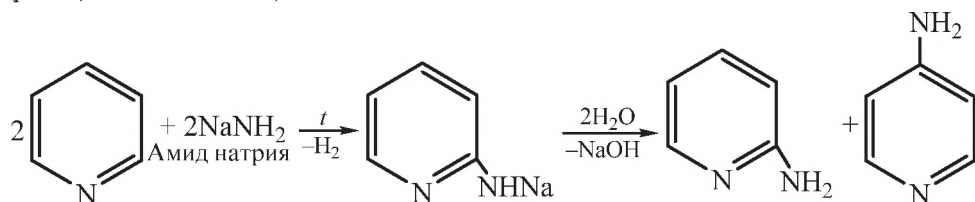
3-нитропиридин

Атом азота в реакциях электрофильного замещения ведет себя как ориентант второго рода, поэтому электрофильное замещение происходит в *meta*-положение:

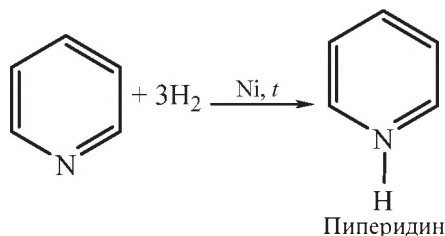


3. В отличие от бензола пиридин способен вступать в реакции нуклеофильного замещения (S_N) или реакции по механизму присоединения-отщепления (A_E), поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы, и *орто*- и *пара*-положения (2,4) по отношению к атому азота имеют дефицит электронной плотности. Пиридин может

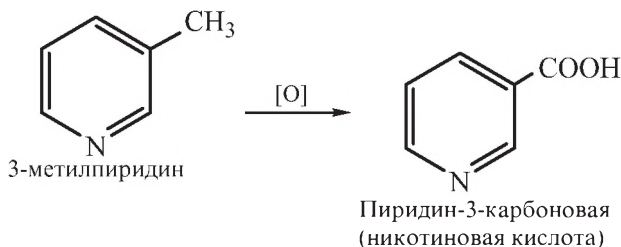
реагировать с амидом натрия, образуя смесь *орто*- и *пара*-аминопиридинов (реакция Чичибабина):



4. Гидрирование идет трудно. При гидрировании пиридина образуется пиперидин, который представляет собой циклический вторичный амин и является гораздо более сильным основанием, чем пиридин:



5. Гомологи пиридина по химическим свойствам похожи на гомологи бензола. При окислении боковых цепей образуются соответствующие карбоновые кислоты:



Пиридинкарбоновые кислоты существуют в виде трех изомеров, которые имеют амфотерные свойства. Некоторые производные пиридинкарбоновых кислот обладают физиологической активностью.

Применение

Пиридин широко используется в органическом синтезе. Стоимость пиридина настолько доступна, что позволяет применять его как реагент и растворитель в синтетической органической химии и в промышленности. В качестве основного исходного соединения пиридин используется при изготовлении гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, добавок к каучукам, красителей, взрывчатых веществ, клеев.

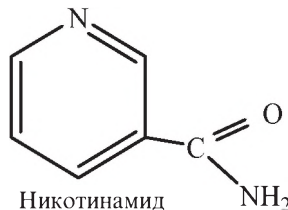
Пиридин применяется в фармацевтике, а также в пищевой промышленности в качестве материала для создания пищевых отдушек. Его добавляют в качестве денатурирующей добавки к этиловому спирту, антифризам. В текстильной промышленности пиридин используется в качестве вспомогатель-

ного материала при окрашивании тканей. Производные пиридина используют в процессе производства винилпиридиновых каучуков.

Соединения пиридинового ряда образуют группу витамина В₆.

Пиридин — основа алкалоидов пиридинового ряда, среди которых наиболее известным является алкалоид табака *никотин*. Никотин получают из отходов табачной промышленности и используют для получения никотиновой кислоты и синтеза препаратов на ее основе.

Никотиновая кислота и ее *амид* — важные лекарственные препараты:



Суточная потребность человека в никотиновой кислоте 20...30 мг. Хлебобулочные изделия из высокосортной пшеничной муки обычно витаминизируют добавкой никотиновой кислоты или ее амида. Никотиновая кислота и никотинамид содержатся в органах животных (печени, почках, мышцах и др.), в молоке, рыбе, дрожжах, овощах, фруктах, гречневой крупе и др. Никотиновая кислота осуществляет свои функции в организме в виде никотинамидных коферментов.

Рассмотрим свойства шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами (диазинов) на примере пиримидина.

Пиримидин

Пиримидин (C₄H₄N₂) — шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота в *мета*-положении. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы СН заменены на атомы азота:



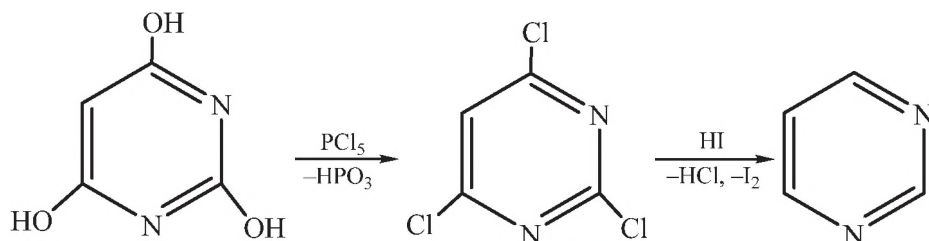
Пиримидин является родоначальником класса пиримидиновых оснований.

Физические свойства

Пиримидин — гигроскопичное кристаллическое бесцветное вещество, обладающее специфическим запахом: его $t_{\text{кип}} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 22,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; легко растворяется в воде, этаноле и диэтиловом эфире.

Способы получения

Пиримидин может быть синтезирован из барбитуровой кислоты (2,4,6-тригидроксипиримидина), которую можно получить по реакции между мочевиной и замещенными малоновыми эфирами:

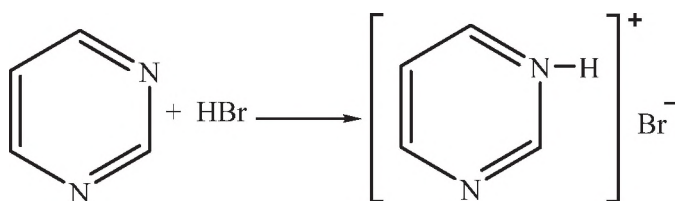


Нуклеофильное замещение OH-групп на хлор в молекуле барбитуровой кислоты с последующим восстановлением иодоводородом HI приводит к образованию пиримидина при нагревании.

Химические свойства

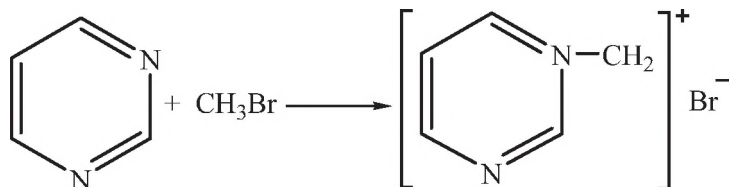
Введение второго атома азота в молекулу пиридина еще больше понижает активность гетероциклического ядра по сравнению с пиридином в реакциях электрофильного замещения (S_E). Основность диазинов уменьшается.

1. По основным свойствам пиримидин является более слабым основанием ($K_b = 4,47 \cdot 10^{-14}$), чем пиридин ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$). Диазины образуют соли только с 1 моль сильной кислоты:



Реакция по второму атому азота происходит только в концентрированных растворах.

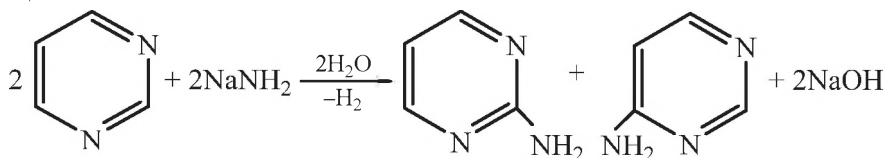
2. Реакции электрофильного замещения (S_E) происходят по атому азота:



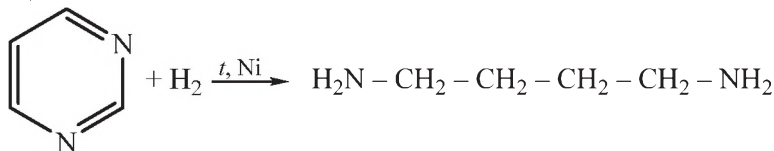
Пиримидин не вступает в реакции нитрования, галогенирования, сульфирования и ацилирования.

Пиримидин легче вступает в реакции нуклеофильного замещения (S_N), чем пиридин. Это связано с резким понижением электронной плотности на атомах углерода в положениях 2, 4, 6 кольца благодаря одновременному дезактивирующему влиянию двух гетероатомов ($-I, +M$). Например, реакция

Чичибабина между пиридином и амидом натрия идет лучше, чем реакция пиридина с этой же солью:



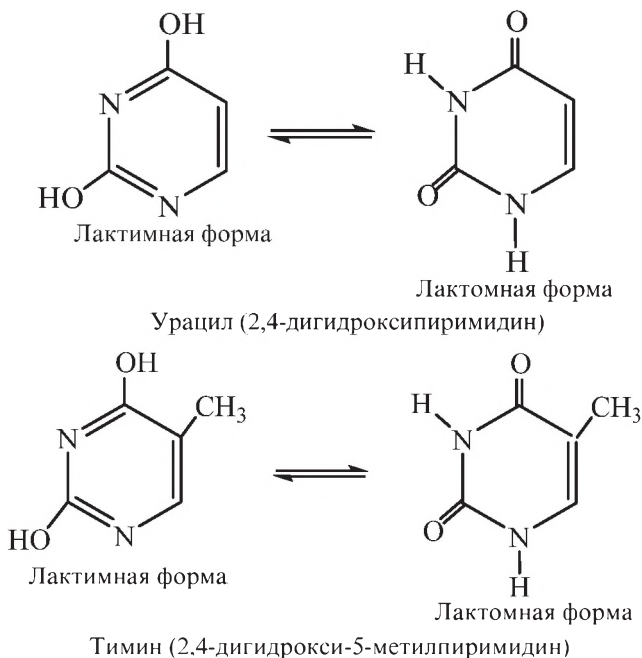
4. Реакция гидрирования протекает легче, чем у пиридина, и идет с раскрытием цикла:

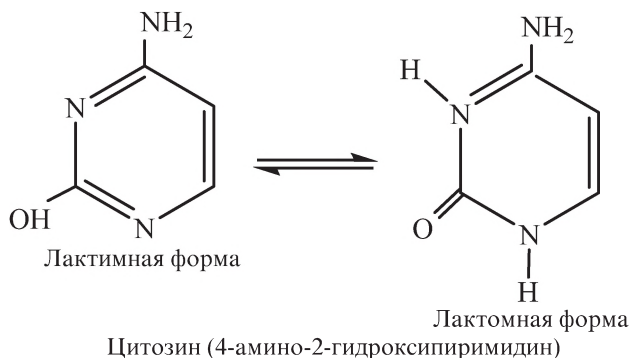


Пиримидин образует пиримидиновые основания — производные пиримидина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот (урацил, тимин, цитозин).

В результате внутримолекулярной дегидратации молекул образуются соответствующие циклические соединения (из гидроксикислот при этом получают сложные внутренние эфиры — *лактимы* или *лактомы*, из аминокислот получают внутренние циклические амиды — *лактамы* в растворе. Устанавливается динамическое равновесие между лактим (лактам) — лактомной формой — *лактим-лактомная таутомерия*).

Для пиримидиновых оснований характерна *лактам-лактимная таутомерия*, например:





Каждое из этих оснований может существовать в двух формах. В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.

Пиримидиновые основания представляют собой высокоплавкие ($t_{\text{пл}} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) бесцветные кристаллические соединения, умеренно растворимые в горячей воде и не растворимые в этаноле и в диэтиловом эфире. Для этих соединений, находящихся в лактамной форме, характерно образование межмолекулярных водородных связей между подвижным водородом амидной группы одной молекулы и карбонильным кислородом второй молекулы. Этим объясняются высокие температуры плавления пиримидиновых оснований этих соединений и их способность к образованию ассоциатов в формировании структуры нуклеиновых кислот.

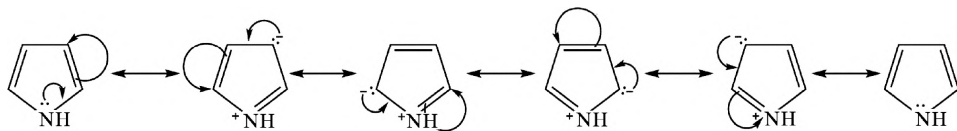
Пиримидиновые основания используются в медицине в качестве барбитуратов, в частности содержатся в препарате для лечения эпилепсии — фенобарбитале.

Далее на примере пиррола рассмотрим свойства пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом.

Пиррол

В молекуле пиррола $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ атомные орбитали атомов углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. У пиррола связи C—C короче (0,14 нм), чем у предельных углеводородов (0,148 нм), так как существует циклическая делокализация π -электронов в пирроле.

При перекрывании p -орбиталей атома азота с негибридизованными p -орбиталями четырех атомов углерода, несущих по одному электрону, образуется единая 6π -молекулярная система, содержащая в общей сложности шесть электронов (*ароматический секстет*):



В результате p, π -сопряжения цикл становится плоским. Строение молекулы пиррола показано на рис. 8.2.

Для подтверждения ароматичности пиррола нужно, чтобы его циклическая система соответствовала правилу Хюккеля. Пиррол, как бензол и пиридин, подчиняется правилу Хюккеля при $n = 1$. Электронная плотность от гетероатома (N) смещается в сторону цикла (+M, -I). В результате на атомах углерода возникает частичный отрицательный заряд (особенно в α -положении). Пиррол легче, чем бензол, вступает в реакции электрофильного замещения.

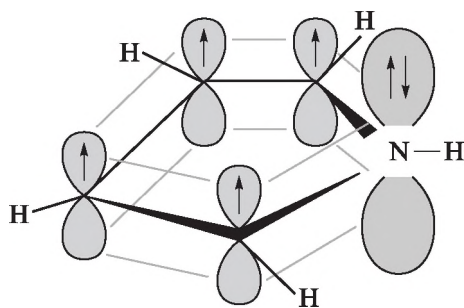


Рис. 8.2

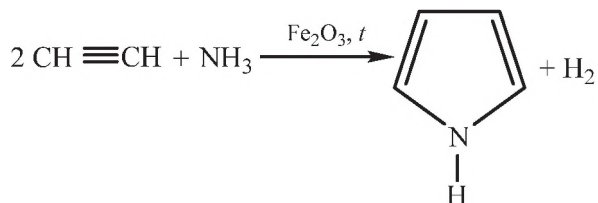
Физические свойства

Пиррол представляет собой бесцветную жидкость, по запаху напоминающую хлороформ. На воздухе пиррол быстро окисляется и темнеет. Он слегка гигроскопичен, немного растворим в воде и хорошо растворим в большинстве органических растворителей; $t_{\text{кип}} = 130^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -23,4^\circ\text{C}$. Сосновая лучина, смоченная соляной кислотой, окрашивается парами пиррола в красный цвет.

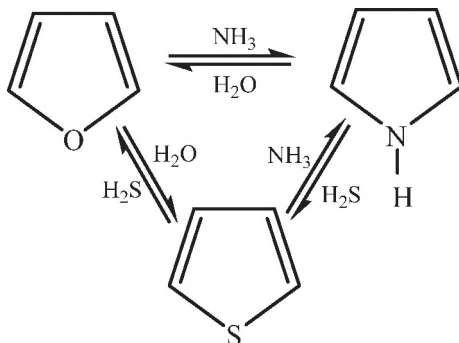
Способы получения

Существует несколько способов получения пиррола.

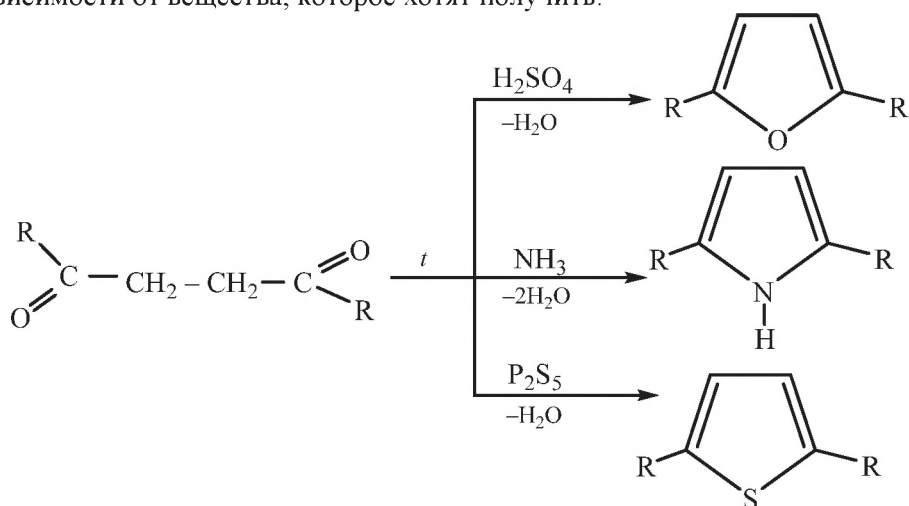
1. Конденсация ацетилен с аммиаком:



2. Реакция Юрьева: пятичленные циклы могут взаимно переходить друг в друга при нагревании над катализатором Al_2O_3 при температуре 450°C :



3. *Синтез Пааля — Кнорра*: 1,4-дикарбонильные соединения нагревают в присутствии либо серной кислоты, либо с аммиаком, либо с сульфидом в зависимости от вещества, которое хотят получить:



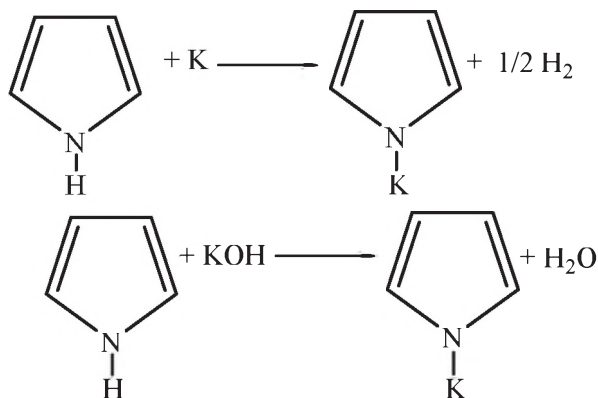
В реакциях Пааля — Кнорра в качестве 1,4-дикарбонильного соединения используют дикетоны, дикарбоновые кислоты, кетокислоты, сложные эфиры дикарбоновых кислот.

Химические свойства

Для пиррола характерны следующие реакции.

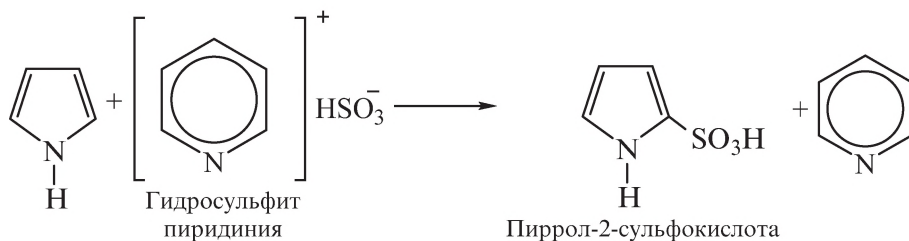
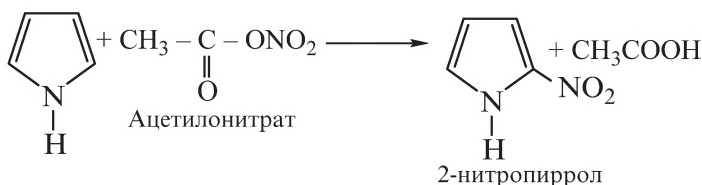
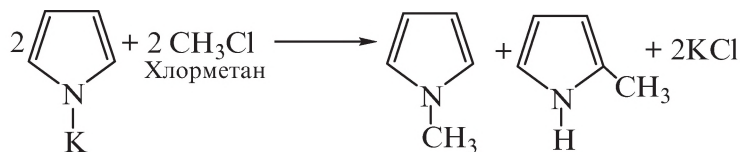
1. Пиррол является *ацидофобным*, т. е. не выдерживающим присутствие кислот, соединением. При действии кислоты ароматичность пиррола нарушается — он превращается в неустойчивое соединение, которое сразу полимеризуется. При действии кислот аналогично пирролу ведут себя *фуран* и (в меньшей степени) *тиофен*. Обработка пиррола минеральными кислотами приводит к образованию темной густой смолы.

2. Пиррол обладает слабыми кислотными свойствами ($K_a = 10^{-15}$). Он взаимодействует со щелочными металлами и щелочами:

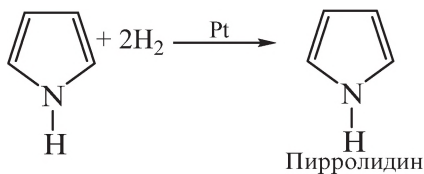


В результате этих реакций идет обогащение электронной плотностью гетероцикла, и тогда возможны реакции электрофильного замещения (S_E).

3. Для реакций электрофильного замещения (S_E) нельзя использовать кислоты, так как пиррол ацидофобен, поэтому используют мягкие электрофильные агенты:



4. При гидрировании используют катализаторы гидрирования — никель, платину, палладий:



В реакции гидрирования аналогично ведут себя фуран и тиофен, который реагирует труднее, чем фуран и пиррол.

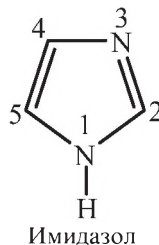
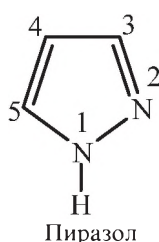
Применение

Пиррол входит в состав гемоглобина, витамина В₁₂, хлорофилла; применяется в медицине.

Свойства пятичленных гетероциклов с двумя атомами азота рассмотрим на примере пиразола и имидазола.

Пиразол, имидазол

Пиразол (1,2-дiazол) и имидазол (1,3-дiazол, глиоксалин) — гетероциклы с двумя атомами азота в пятичленном цикле:



Строение

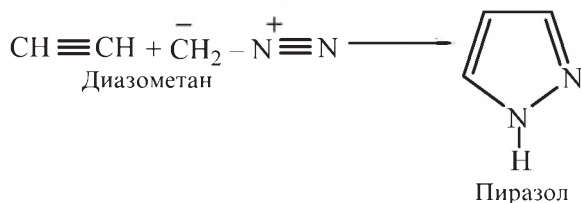
В молекулах пиразола и имидазола сочетаются особенности строения как пиррола, так и пиридина. Пиразол и имидазол относятся к ароматическим циклическим системам. Молекулы этих соединений плоские, что свидетельствует о состоянии sp^2 -гибридизации как атомов углерода, так и гетероатомов азота в кольце.

Отрицательное индуктивное влияние обоих гетероатомов азота приводит к смещению электронной плотности с кольцевых атомов углерода. Наиболее сильно это влияние сказывается на атомах углерода в положениях 3 и 5 пиразола и в положении 2 у имидазола, так как на эти атомы дополнительно влияет мезомерный эффект (π, π -сопряженние). В связи с этим реакции электрофильного замещения (S_E) протекают в жестких условиях.

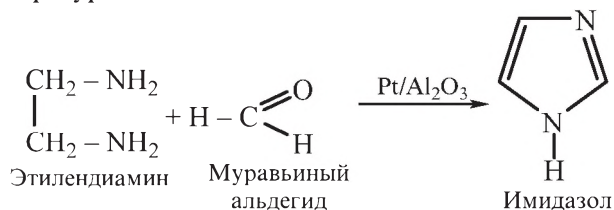
Способы получения

Существуют следующие способы получения пиразола и имидазола.

1. 1,3-Диполярное присоединение диазоалканов (30...40 °С; 0,3 МПа):



2. Имидазол в промышленности получают взаимодействием этилендиамина со спиртами, альдегидами, карбоновыми кислотами или сложными эфирами при температуре 400 °С:



Для получения имидазола можно использовать спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры.

Физические свойства

Пиразол — бесцветное кристаллическое вещество со своеобразным запахом; $t_{\text{кип}}$ — 185...187 °С, $t_{\text{пл}} = 70$ °С; хорошо растворим в воде, намного хуже — в бензоле и циклогексане.

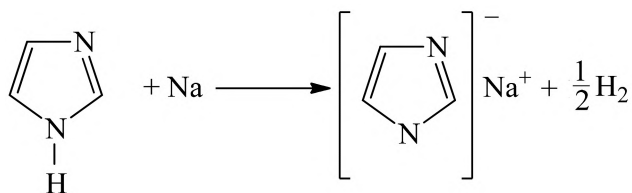
Имидазол — бесцветное кристаллическое вещество со своеобразным запахом; $t_{\text{кип}}$ — 257 °С, $t_{\text{пл}} = 90$ °С; хорошо растворим в воде, этаноле, диоксане, плохо — в углеводородах.

Химические свойства

Для пиразола и имидазола характерны следующие реакции.

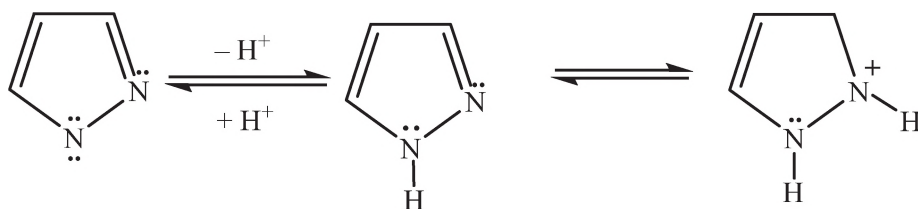
1. Пиразол и имидазол обладают *амфотерными свойствами*.

Наряду с основными свойствами имидазол имеет подвижный протон при «пиррольном» атоме азота и, подобно пирролу, легко образует соли с сильными основаниями (щелочными и щелочно-земельными металлами). Однако имидазол и пиразол обладают несколько более сильными кислотными свойствами, чем пиррол, благодаря электроноакцепторному действию пиридинового атома азота (–M, –I):



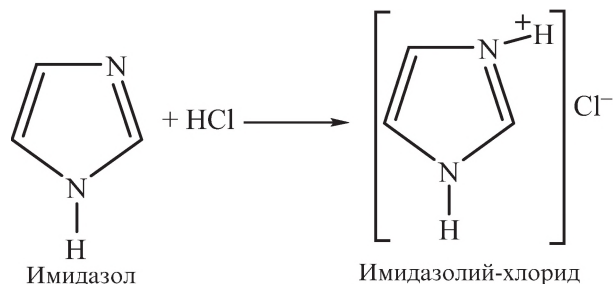
Имидазол

Имидазол обладает более сильными основными свойствами, чем пиразол. В пиразоле наличие непосредственной связи между двумя гетероатомами приводит к значительному снижению его основности по сравнению с основностью имидазола:



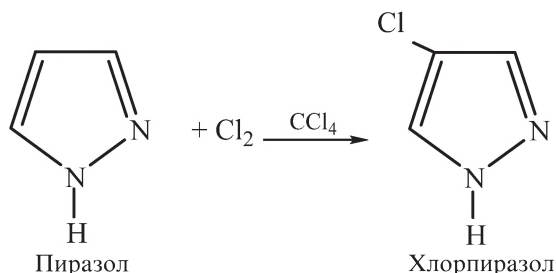
Катион пиразолия

Имидазол и пиразол легко взаимодействуют с сильными минеральными и органическими кислотами, образуя устойчивые соли:

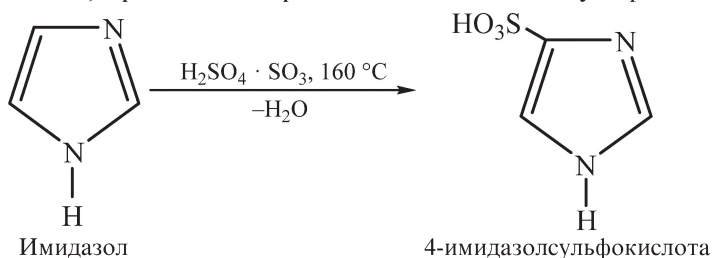


2. Реакции электрофильного замещения протекают сложно вследствие наличия дополнительного атома азота. При этом происходит уменьшение электронной плотности на кольцевых атомах углерода. В имидазоле замещение идет преимущественно в положении 5 кольца (по реакционной способности соответствует β -положению пиридина и α -положению пиррола), в пиазоле — в положении 4 (по реакционной способности соответствует β -положению пиридина и β -положению пиррола).

С хлором и бромом имидазол и пиазол реагируют достаточно легко, с иодом реакция не идет:



Сульфирование имидазола (пиазола) в горячем олеуме $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ (ω (олеум) = 50 %) приводит к образованию 4-имидазолсульфокислоты:



Нитрование пиазола (имидазола) проходит аналогично сульфированию с образованием 4-нитроимидазола (4-нитропиазола) в присутствии серной кислоты.

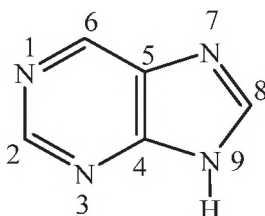
Применение

На основе соединений *пиазола* синтезируют лекарственные препараты (анальгин). *Имидазольное кольцо* является структурным компонентом многих природных соединений (аминокислоты гистидина и продукта ее декарбоксилирования — гистамина).

Пурин

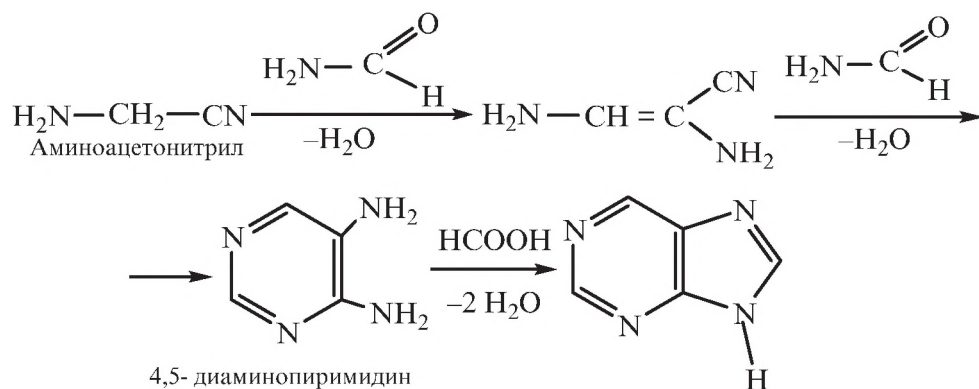
Строение

Молекула пурина состоит из двух циклов — пиримидинового и имидазольного. В ароматической системе имеется 10 π -электронов: восемь электронов двойных связей и два неподеленных электрона пиррольного атома азота в положении 9 имидазольного кольца:



Способы получения

Пурин получают циклизацией 4,5-диаминопиримидина:



Диаминопиримидин получают при температуре 250 °С взаимодействием amino-ацетонитрила с формамидом.

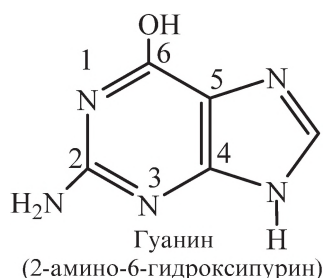
Физические свойства

Пурин — бесцветное кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 216 \dots 217$ °С, легко возгорается в вакууме, хорошо растворим в воде, горячем этаноле и бензоле, плохо — в ацетоне и диэтиловом эфире.

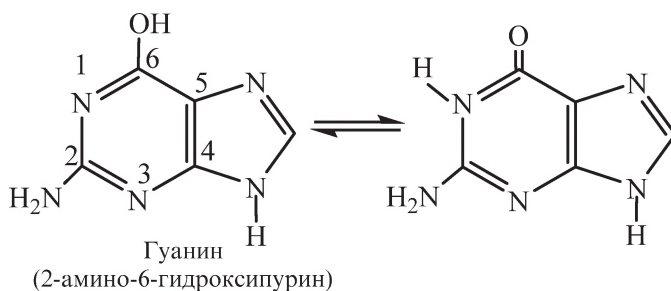
Химические свойства

Пурин обладает амфотерными свойствами. Основные свойства — слабые, они определяются наличием атомов азота в шестичленном цикле. Кислотные свойства выражены слабо и определяются группой NH пятичленного цикла.

Пурин является родоначальником класса *пуриновых оснований* — *аденина* и *гуанина*:



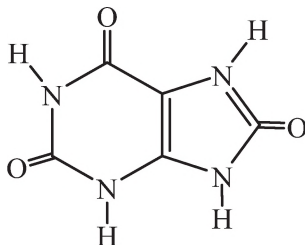
Для гуанина, как и для пиримидиновых оснований, характерна лактам-лактимная таутомерия:



Гуанин в больших количествах получают из рыбьей чешуи.

Природными источниками пуриновых алкалоидов являются листья чая (кофеин, теofilлин), зерна кофе (теofilлин).

Конечным продуктом распада пуриновых оснований в организме человека и животных является *мочевая кислота*:



Мочевая кислота содержится в тканях (мозг, печень, кровь), поте и моче млекопитающих. *Ураты* — соли мочевой кислоты, которая является конечным продуктом обмена веществ, — в организме человека могут откладываться в почках и мочевом пузыре в составе камней, а также в виде подагрических отложений.

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды)

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) — это природные высокомолекулярные соединения, которые играют огромную роль в хранении и передаче

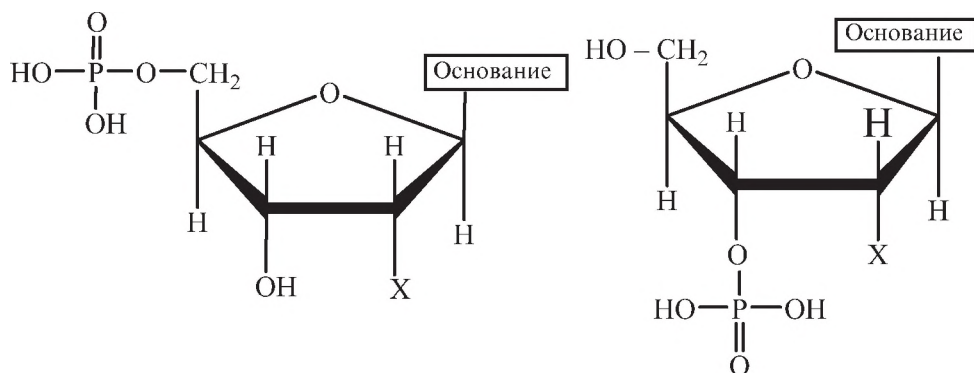
наследственной информации в живых организмах. Молярная масса нуклеиновых кислот может изменяться от сотен тысяч до десятков миллиардов грамм на моль.

Строение

Строение молекул нуклеиновых кислот можно установить по продуктам их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых (цитозин, урацил, тимин) и пуриновых (аденин, гуанин) оснований, моносахарид (β -рибоза или β -дезоксирибоза) и фосфорная кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.

При частичном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь нуклеотидов, молекулы которых построены из остатков фосфорной кислоты, моносахарида (β -рибозы или β -дезоксирибозы) и азотистого основания (пуринового или пиримидинового). Остаток фосфорной кислоты связан с третьим или пятым атомом углерода моносахарида, а остаток основания — с первым атомом углерода моносахарида.

Приведем общие формулы нуклеотидов:



где $X = \text{OH}$ для рибонуклеотидов, построенных на основе рибозы, и $X = \text{H}$ для дезоксирибонуклеотидов, построенных на основе дезоксирибозы.

Тип азотистого основания определяют пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды.

Первичная структура нуклеиновых кислот определяется последовательностью расположения нуклеозидов, связанных фосфодиэфирной связью, или просто последовательностью производных пиримидина и пурина.

Нуклеозид — органическое соединение, состоящее из азотистого (пуринового или пиримидинового) основания и связанного с ним гликозидной связью пятичленного углевода (β -рибозы или β -дезоксирибозы); в зависимости от вида углевода различают соответственно рибо- и дезоксирибонуклеозиды.

Нуклеотид (фосфат нуклеозида) — мономерное звено нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называют *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК). Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называют *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (ДНК).

Состав нуклеотидов в нуклеиновых кислотах

ДНК

Аденин — А

Гуанин — G

Цитозин — C

Тимин — Т

РНК

Аденин — А

Гуанин — G

Цитозин — C

Урацил — U

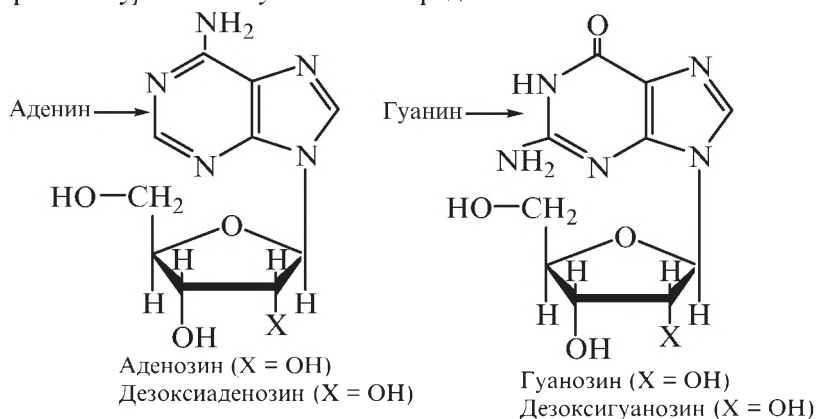
Последовательность расположения нуклеозидов и определяет свойства ДНК и РНК.

Свойства ДНК и РНК обусловлены также пространственным строением полимерной цепи. Генетическую информацию содержит последовательность оснований; остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (носителей оснований).

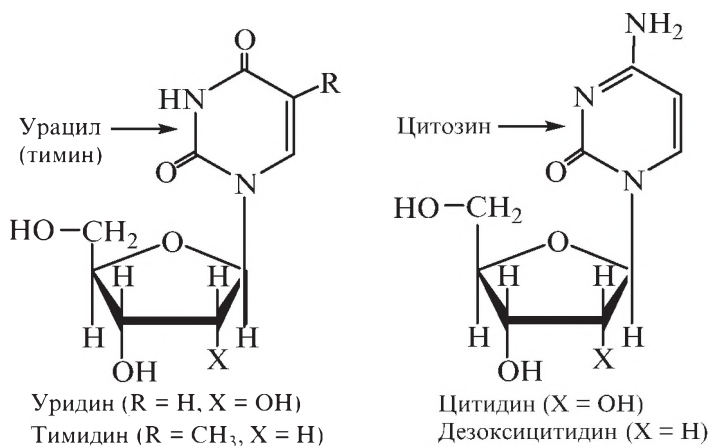
Первичную структуру нуклеиновых кислот схематично изображают совокупностью букв, например: ApGpCpUpGpU... . В этой записи буква «р» означает остаток фосфорной кислоты.

Нуклеозиды могут быть пуриновыми и пиримидиновыми.

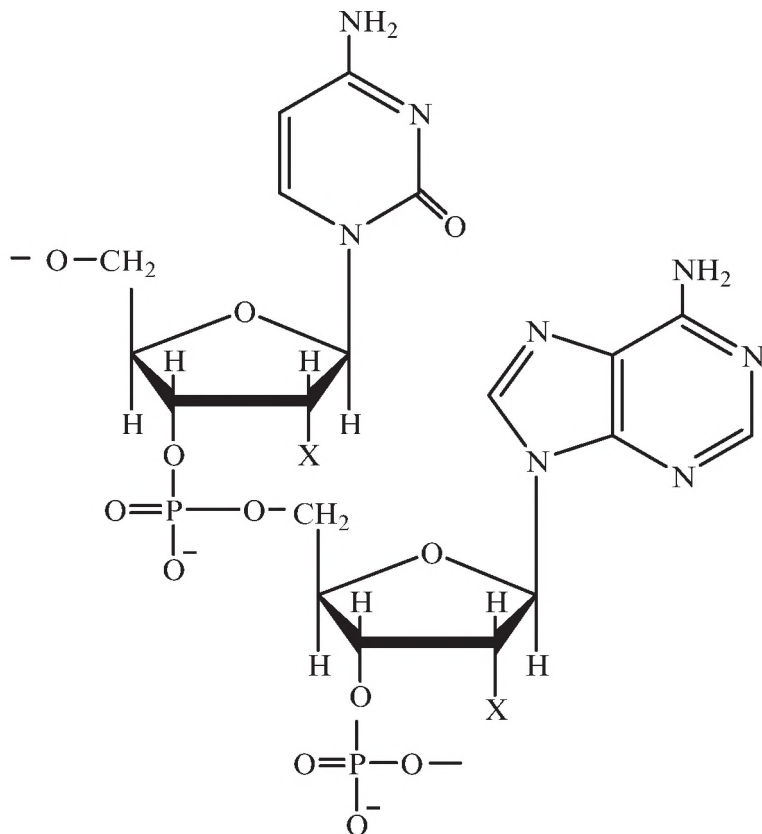
Строение пуриновых нуклеозидов представлено ниже:



Строение пиримидиновых нуклеозидов представлено ниже:



В молекулах ДНК и РНК отдельные нуклеотиды связаны в единую полимерную цепь посредством сложноэфирных связей между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при третьем и пятом атомах углерода моносахарида:



Одним из самых крупных открытий в области биохимии XX в. стала модель двухспиральной структуры ДНК, которую в 1953 г. предложили Дж. Уотсон и Ф. Крик. Согласно этой модели, молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных в противоположные стороны вокруг общей оси. Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфата и дезоксирибозы — снаружи. Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (*комплементарность*). Размеры оснований и двойной спирали подобраны в природе таким образом, что тимин (Т) образует водородные связи только с аденином (А), а цитозин (С) — только с гуанином (Г).

Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной спирали однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой спирали.

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований — пуриновое, другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что общее число остатков пуриновых оснований в молекуле ДНК равно числу остатков пиримидиновых оснований.

В отличие от молекул ДНК молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов в цепи колеблется от 75 до нескольких тысяч, а молярная масса РНК может изменяться в пределах от 2500 до нескольких миллионов грамм на моль. Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры.

Биологическая роль нуклеиновых кислот

Молекула ДНК — главная в живом организме. Она хранит генетическую информацию, которую передает от одного поколения к другому. В молекулах ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в молекуле ДНК, т. е. некоторая последовательность азотистых оснований.

Хотя молекула ДНК содержит всю генетическую информацию, непосредственно в синтезе белков она не участвует. Роль посредника между молекулами ДНК и рибосомами выполняют молекулы РНК.

Клетки живых организмов содержат *РНК трех типов*, они выполняют различные функции.

1. *Информационная*, или матричная, РНК (ее обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию от молекул ДНК, содержащихся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот.

2. *Транспортная* РНК (тРНК) переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидной связью в определенной последовательности, которую задает мРНК.

3. *Рибосомная* РНК (рРНК) непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах (где происходит производство белков).

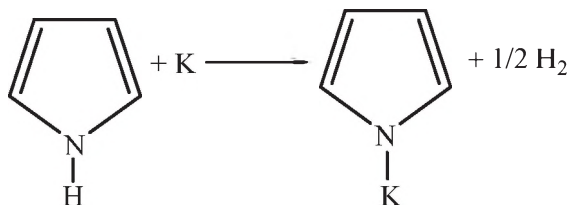
Все виды РНК синтезируются на двойной спирали молекулы ДНК.

Последовательность оснований в мРНК — это генетический код, управляющий последовательностью аминокислот в белках. Замечательная особенность генетического кода состоит в том, что он универсален для всех живых организмов.

Примеры решения задач

1. При взаимодействии 200 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 2,24 л (н.у.) газа. Вычислите массовые доли пиррола и бензола в исходном растворе.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия пиррола с калием. В результате реакции выделяется газ — водород:



Найдем число моль водорода (н.у.):

$$n(\text{H}_2) = \frac{2,24 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,1 \text{ моль.}$$

Следовательно, по уравнению реакции число моль пиррола в 2 раза больше, чем число моль водорода, т. е. 0,2 моль.

Тогда масса пиррола

$$m = n \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 67 \text{ г/моль} = 13,4 \text{ г.}$$

Масса растворителя бензола

$$m = 200 - 13,4 = 186,6 \text{ г.}$$

Массовая доля пиррола

$$\omega = \frac{m_{\text{п-ра}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% = \frac{13,4}{200} = 6,7 \%.$$

Отсюда массовая доля бензола $\omega = 100 - 6,7 = 93,3 \%$.

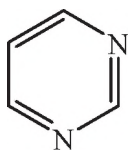
Ответ: 93,3 %.

2. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не имеющего заместителей в кольце, образовалось 0,6 моль углекислого газа, 0,3 моль воды и 0,15 моль азота. Установите структуру исходного соединения и назовите его.

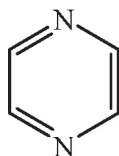
Решение. В 0,6 моль углекислого газа содержится 0,6 моль атомов углерода. В 0,3 моль воды содержится вдвое больше моль атомов водорода — 0,6 моль, в 0,15 моль азота также содержится вдвое больше моль атомов азота. Соотношение моль атомов элементов в неизвестном исходном соединении составит:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = 0,6 : 0,6 : 0,3 = 2 : 2 : 1.$$

Такое соотношение атомов элементов соответствует молекуле пиримидина (1,3-диазина) или пиразина (1,4-диазина):



Пиримидин

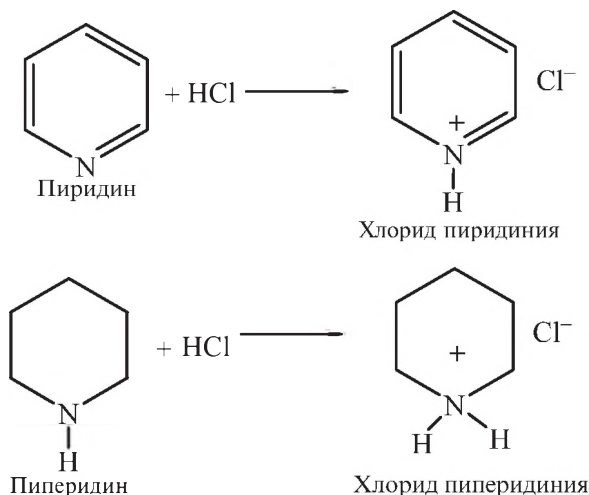


Пиразин

Ответ: пиримидин или пиразин.

3. Что общего у пиперидина и пиридина и в чем различие в их химических свойствах? Дайте объяснение и приведите соответствующие уравнения реакций.

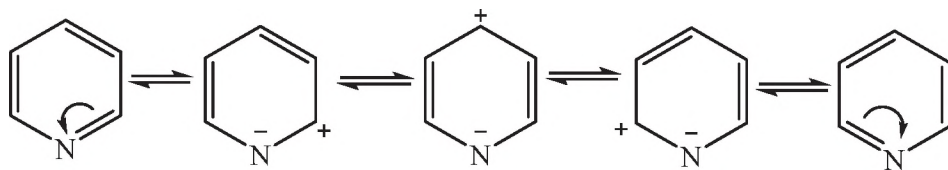
Решение. Основные свойства пиридина ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$) и пиперидина ($K_b = 1,6 \cdot 10^{-3}$) различны. Пиридин C_5H_5N обладает более слабыми основными свойствами, чем пиперидин:



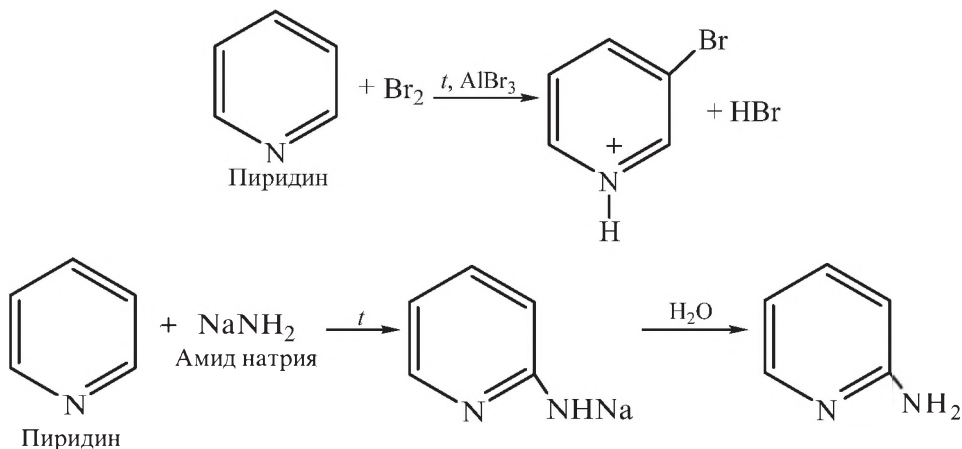
По химическим свойствам пиперидин является типичным вторичным алифатическим амином (сильным основанием), и может реагировать с сильными минеральными кислотами, а также с уксусной, кремневой, бензойной кислотами.

При взаимодействии с кислотами пиперидин может давать амиды, например алкалоид черного перца — *пиперин*.

В молекуле пиридина атом азота является электроноакцептором, понижая электронную плотность на атомах углерода кольца. Он проявляет –I- и –M-эффекты. В связи с этим распределение π -электронной плотности можно показать с помощью граничных структур, из которых следует, что наибольшие эффективные положительные заряды, вызванные акцепторным влиянием атома азота, создаются в α - и γ -положениях:



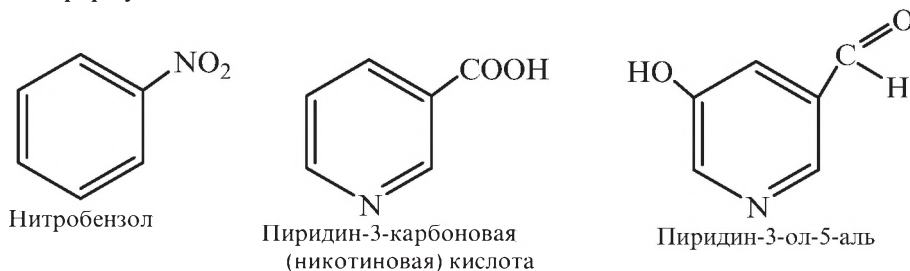
Пиридин обладает также ароматическими свойствами. Он в 10^6 раз реже, чем бензол, вступает в реакции электрофильного присоединения (S_E), и для него также характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N):



В реакциях S_E пиридин ведет себя как ориентант второго рода (реакция происходит в *м*-положении).

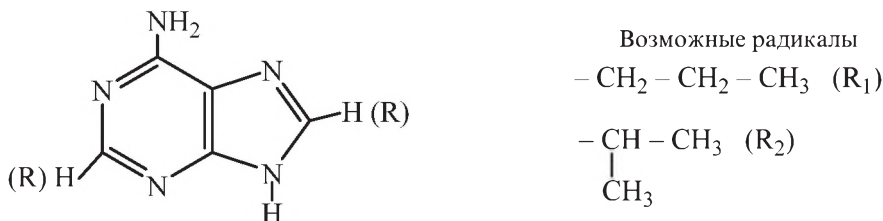
4. Напишите структурные формулы трех ароматических соединений, имеющих молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, и дайте им названия по систематической номенклатуре.

Решение. Приведем структурные формулы ароматических соединений с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$:



5. Напишите формулы всех изомерных соединений, в составе которых имеются только адениновая гетероциклическая система и пропильный радикал.

Решение. Три изомера образуются при замещении атомов водорода у атомов углерода в пуриновой системе гетероциклов на пропильный или изопропильный радикал:



Ответ: адениновая система может иметь в своем составе радикалы R, R₁, R₂.

6. Дезоксирибонуклеотид массой 14,49 г, в котором массовая доля азота составляла 8,7 %, подвергли гидролизу. Продукты гидролиза обработали избытком известковой воды, в результате чего выпал осадок массой 6,975 г. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и запишите уравнения реакций.

Решение. При полном гидролизе 1 моль дезоксирибонуклеотида образуется 1 моль фосфорной кислоты. Можно установить количество вещества исходного соединения по взаимодействию фосфорной кислоты с избытком известковой воды.

Запишем уравнение реакции взаимодействия фосфорной кислоты и известковой воды:



Число моль фосфата кальция

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{m}{M} = \frac{6,975 \text{ г}}{310 \text{ г/моль}} = 0,0225 \text{ моль.}$$

Тогда по уравнению реакции число моль фосфорной кислоты будет в 2 раза больше и составит 0,045 моль.

Отсюда молярная масса дезоксирибонуклеотида

$$M(\text{нукл.}) = \frac{m}{n} = \frac{14,49 \text{ г}}{0,045 \text{ моль}} = 322 \text{ г/моль.}$$

Найдем массу азота в 1 моль дезоксирибонуклеотида:

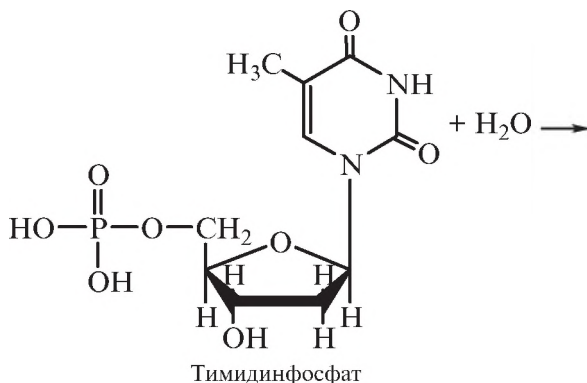
$$m(\text{N}) = m(\text{нукл.}) \cdot \omega(\text{N}) = 322 \cdot 0,087 = 28 \text{ г.}$$

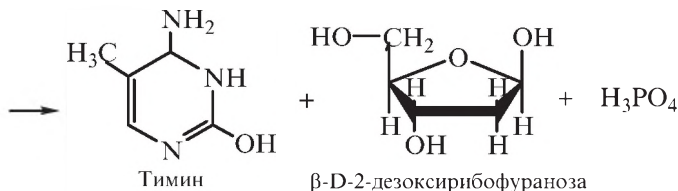
Определим число моль азота:

$$n(\text{N}) = \frac{m}{M} = \frac{28 \text{ г}}{114 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль.}$$

Молярная масса соответствует молекуле тимидина $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$.

Запишем уравнение реакции гидролиза тимидинфосфата:

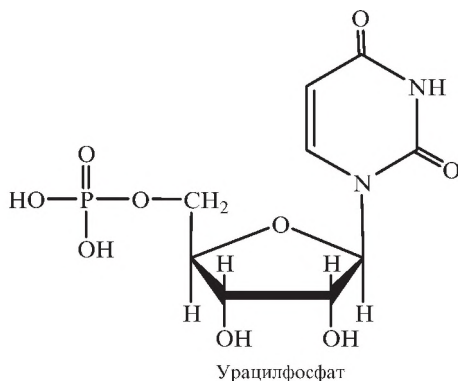




Ответ: тимидинфосфат.

7. Приведите формулу рибонуклеотида, в состав которого входит урацил.

Решение. Рибонуклеотид состоит из рибозы, азотистого основания и остатка фосфорной кислоты. Из условия известно, что азотистое основание — пиримидиновое (урацил). Тогда соответствующий рибонуклеотид — урацилфосфат, его формула приведена ниже:



Ответ: урацилфосфат.

8. Молекула ДНК мушки дрозофилы имеет контурную длину 2,0 см. Оцените число пар оснований в молекуле ДНК и ее молекулярную массу.

Решение. Контурная длина — длина полностью вытянутой макромолекулы без искажения валентных углов и связей. Известно, что каждой тысяче пар оснований соответствует спираль молекулы ДНК с контурной длиной 3400 Å и молекулярной массой примерно 660 тыс.

Поскольку $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, значит, 3400 \AA составит $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Следовательно, число тысяч оснований таково:

$$N = \frac{2 \text{ см}}{3,4 \cdot 10^{-5}} \approx 6 \cdot 10^4 \text{ тыс.} = 60 \text{ млн.}$$

Молекулярная масса

$$Mr = \frac{6 \cdot 10^4 \cdot 2}{3,4 \cdot 10^{-5}} \approx 40 \text{ млрд.}$$

Ответ: 60 млн пар оснований, молекулярная масса $Mr = 40$ млрд.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие основные вещества входят в состав молекул ДНК и РНК? Напишите структурные формулы этих веществ и дайте им названия.

2. Опишите реакцию Юрьева. Укажите ее условия.

3. Получите тиофен из этана в несколько стадий. Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания. Назовите органические вещества по систематической номенклатуре.

4. Напишите уравнение синтеза трипептида, в молекуле которого на четыре атома кислорода приходится три атома серы.

Литература

Артеменко А.И. Органическая химия: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2000.

Иванов В.Г., Горленко В.А., Гева О.Н. Органическая химия: учеб. пособие для студентов высш. пед. учеб. заведений. М.: Мастерство, 2003.

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. 7-е изд., перераб. и доп. М.: Экзамен, 2002.

Пузаков С.А., Попков В.А. Пособие по химии. Вопросы, упражнения, задачи. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004.

Шабаров Ю.С. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 т. 3-е изд., стер. М.: Химия, 2000.

Резятин В.И. 700 задач по химии с примерами решения для старшеклассников и абитуриентов. Минск: ООО «Юнипресс», 2003.

Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 4-е изд., стер. М.: Дрофа, 2005.

Решение типовых задач по органической химии для различных классов соединений: метод. указания / М.Б. Степанов, Л.А. Хмарцева, Е.А. Якушева [и др.]. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013.

Решение типовых задач по органической химии для различных классов соединений: метод. указания / М.Б. Степанов, Е.А. Якушева, А.М. Голубев, Е.В. Быстрицкая. Ч. 2–3. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2015.

Химия: задачник / Ю.А. Лебедев [и др.]; под общ. ред. Г.Н. Фадеева. М.: Юрайт, 2016.

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Электронные эффекты	5
Контрольные вопросы и задания	7
Глава 2. Предельные углеводороды (алканы, парафины)	9
Примеры решения задач	12
Контрольные вопросы и задания	17
Глава 3. Непредельные углеводороды (алкены, олефины)	19
Диеновые углеводороды (диены)	23
Алкины (ацетиленовые углеводороды)	26
Примеры решения задач	29
Контрольные вопросы и задания	39
Глава 4. Циклические углеводороды	43
Циклоалканы (циклопарафины)	43
Ароматические углеводороды (арены)	47
Примеры решения задач	53
Контрольные вопросы и задания	56
Глава 5. Кислородсодержащие органические соединения	60
Предельные одноатомные и многоатомные спирты	60
Фенолы	66
Альдегиды и кетоны	73
Карбоновые кислоты	81
Сложные эфиры	89
Жиры	95
Примеры решения задач	98
Контрольные вопросы и задания	115
Глава 6. Азотсодержащие органические соединения	127
Нитросоединения	127
Амины	130
Предельные алифатические амины	131

Ароматические амины	136
Аминокислоты	138
Примеры решения задач	146
Контрольные вопросы и задания	151
Глава 7. Углеводы	157
Моносахариды	157
Дисахариды (олигосахариды)	164
Полисахариды	166
Примеры решения задач	169
Контрольные вопросы и задания	173
Глава 8. Гетероциклические соединения	175
Пиридин	177
Пиримидин	181
Пиррол	184
Пиразол, имидазол	188
Пурин	191
Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды)	192
Примеры решения задач	196
Контрольные вопросы и задания	202
Литература	203

Учебное издание

**Степанов Михаил Борисович
Елисеева Елена Анатольевна**

Теоретические основы органической химии с примерами решения задач

Редактор *Е.К. Кошелева*
Художник *Э.Ш. Мурадова*
Корректор *О.В. Новикова*
Компьютерная графика *Т.К. Сегеды*
Компьютерная верстка *Н.Ф. Бердавцевой*

Оригинал-макет подготовлен
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В оформлении использованы шрифты Студии Артемия Лебедева.

Подписано в печать 06.07.2020. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 16,737. Изд. № 495-2018.
Тираж 100 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
press@bmstu.ru
<https://bmstu.press/>

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com