

И.И. НОВОШИНСКИЙ
Н.С. НОВОШИНСКАЯ

Готовимся к Единому государственному экзамену

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Пособие
для учащихся

- теория
- упражнения
- задачи
- тесты



«Русское слово»

**И.И. НОВОШИНСКИЙ
Н.С. НОВОШИНСКАЯ**

Готовимся к Единому государственному экзамену

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Пособие для учащихся

- теория
- упражнения
- задачи
- тесты

3-е издание

Соответствует
Федеральному государственному
образовательному стандарту

**Москва
«Русское слово»
2018**

УДК 373.167.1:54*10/11(075.3)

ББК 24.2я721

Н74

Новошинский И.И., Новошинская Н.С.

Н74 Готовимся к Единому государственному экзамену: органическая химия: пособие для учащихся: теория, упражнения, задачи, тесты / И.И. Новошинский, Н.С. Новошинская. — 3-е изд. — М.: ООО «Русское слово — учебник», 2018. — 176 с.

ISBN 978-5-533-00397-1

В данном пособии в сжатой и доступной форме изложены важнейшие вопросы курса органической химии. По каждой теме предлагаются упражнения и задачи различной сложности, а также тестовые задания. К задачам и тестам даны ответы. Работа с пособием позволит учащимся старших классов более глубоко изучить теорию, научиться решать задачи и тем самым подготовиться к Единому государственному экзамену.

Пособие может быть использовано учащимися старших классов, выпускниками, учителями химии.



УДК 373.167.1:54*10/11(075.3)

ББК 24.2я721

ISBN 978-5-533-00397-1

© И.И. Новошинский,

Н.С. Новошинская, 2011, 2018

© ООО «Русское слово — учебник»,
2011, 2018

Учебное издание

Новошинский Иван Иванович

Новошинская Нина Степановна

**ГОТОВИМСЯ К ЕДИНОМУ
ГОСУДАРСТВЕННОМУ ЭКЗАМЕНУ**

Органическая химия

Пособие для учащихся:

теория, упражнения, задачи, тесты

Ответственный редактор И.А. Костенчук

Подписано в печать 26.09.17. Формат 84х108/32.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,24.
Тираж 2000 экз. Изд. № 08080. Заказ

ISBN 978-5-533-00397-1



9

785533|003971

ООО «Русское слово — учебник».

125009, Москва, ул. Тверская, д. 9, стр. 5.

Тел.: (495)969-24-54, (499)689-02-65

(отдел реализации и интернет-магазин).

Вы можете приобрести книги в интернет-магазине:

www.russkoe-slovo.ru e-mail: zakaz@russlo.ru

I. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – это соединения, состоящие из атомов углерода и водорода.

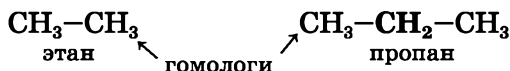
§ 1. АЛКАНЫ

Алканы – это предельные алифатические* углеводороды, в их молекулах все атомы углерода соединены между собой одинарными σ -связями.

СТРОЕНИЕ

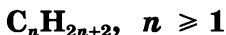
В алканах атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии, длина связи C–C составляет 0,154 нм, валентный угол 109,5°.

Гомологи – это соединения, сходные по строению и химическим свойствам, отвечающие одной общей формуле, но отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 (*гомологическая разность*):



Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют *гомологический ряд*.

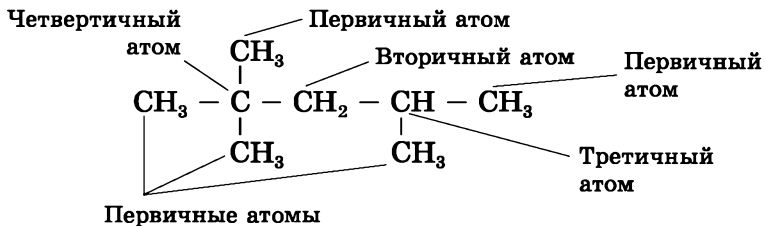
Общая формула алканов:



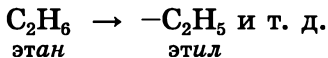
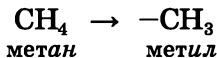
В молекулах алканов, начиная с пропана, каждый атом углерода может быть связан с одним, двумя, тремя или четырьмя атомами углерода, поэтому различают атомы углерода:

- ♦ *первичные* (связаны только с одним атомом углерода);
- ♦ *вторичные* (связаны с двумя другими атомами углерода);
- ♦ *третичные* (связаны с тремя атомами углерода);
- ♦ *четвертичные* (связаны с четырьмя атомами углерода).

* Углеводороды с незамкнутой углеродной цепью.



Углеводородный радикал (алкил) R получается при отрыве атома водорода от молекулы алкана; его название образуют от названия углеводорода заменой суффикса **-ан** на **-ил**:



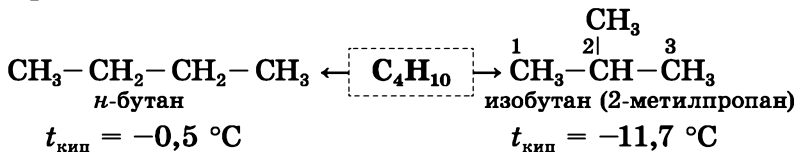
Общая формула алкилов:



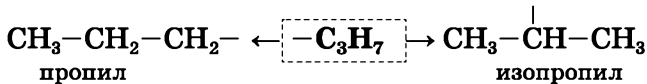
ИЗОМЕРИЯ

Для алканов характерна структурная *изомерия углеродного скелета*.

Изомеры — это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав молекул (т. е. одинаковую молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными физическими и химическими свойствами. Начиная с бутана C_4H_{10} , углеводные цепи могут быть нормальными (неразветвлёнными) и разветвлёнными:



Для радикалов (начиная с $-C_3H_7$) возможна структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета или положением неспаренного электрона:



По положению неспаренного электрона алкилы классифицируют на:

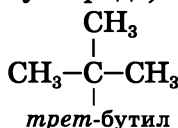
♦ первичные (образованы путём отрыва атома водорода от первичного атома углерода):



♦ вторичные (образованы путём отрыва атома водорода от вторичного атома водорода):



♦ третичные (образованы путём отрыва атома водорода от третичного атома углерода):



НОМЕНКЛАТУРА

Название любого алкана имеет суффикс **-ан**.

Первые четыре члена гомологического ряда имеют исторически сложившиеся названия: метан, этан, пропан, бутан. Названия следующих углеводородов с нормальной (неразветвлённой) углеродной цепью производят от соответствующих греческих числительных с добавлением суффикса **-ан** (табл. 1).

Таблица 1

**Название, состав и физические свойства алканов
с неразветвлённой цепью**

Назва- ние	Молеку- лярная формула	Температура, °С		Агрегатное состояние при обычных условиях	Запах
		плав- ления	кипе- ния		
Метан	CH_4	-182	-162	Газ	Нет
Этан	C_2H_6	-183	-89	»	»
Пропан	C_3H_8	-187	-42	»	»
Бутан	C_4H_{10}	-138	-0,5	»	»
Пентан	C_5H_{12}	-130	36	Жидкость	Бензина
Гексан	C_6H_{14}	-95	69	»	»
Гептан	C_7H_{16}	-91	98	»	»
Октан	C_8H_{18}	-57	126	»	»
Нонан	C_9H_{20}	-54	151	»	»
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-30	174	»	»
Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	-26	196	»	»
Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	-10	216	»	»

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях алканы CH_4 – C_4H_{10} – газы, не обладающие цветом и запахом; C_5H_{12} – $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ – бесцветные жидкости, имеющие запах бензина; начиная с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – твёрдые вещества белого цвета, жирные на ощупь. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи повышаются температуры плавления и кипения (см. табл. 1).

Алканы с разветвлённой цепью кипят при более низкой температуре, чем аналогичные им по составу алканы нормального строения.

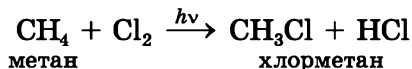
Предельные углеводороды – неполярные соединения. Вследствие этого они практически не растворяются в воде (полярный растворитель), но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол, тетрахлорметан и др. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

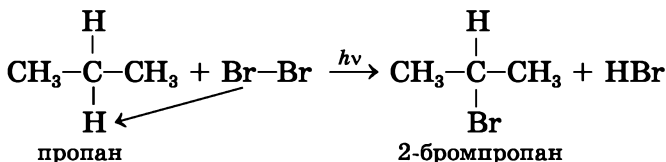
I. Реакции радикального замещения (разрыв связи C–H).

В первую очередь замещаются атомы водорода у третичного, затем – у вторичного, в последнюю очередь – у первичного атома углерода.

1. Галогенирование – реакция замещения атомов водорода в молекуле алкана на атомы хлора или брома с образованием галогенопроизводных; протекает под действием света или высокой температуры:

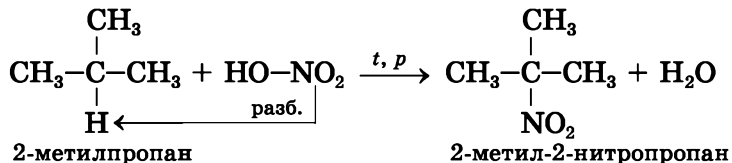


При избытке хлора образующийся хлорметан может подвергаться дальнейшему хлорированию, образуя смесь хлорпроизводных метана: CH_2Cl_2 – дихлорметан, CHCl_3 – трихлорметан (хлороформ), CCl_4 – тетрахлорметан (четырёххлористый углерод).



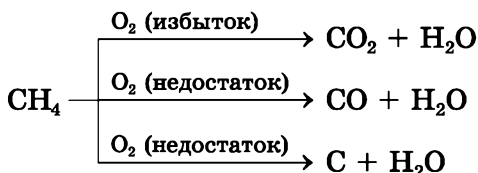
С иодом алканы практически не взаимодействуют ни при каких условиях.

2. Нитрование (реакция Коновалова) – реакция замещения атомов водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу $-\text{NO}_2$ с образованием нитросоединений:

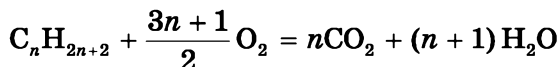


II. Реакции окисления

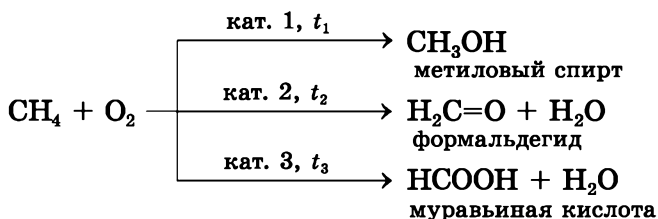
1. Горение (полное и неполное):



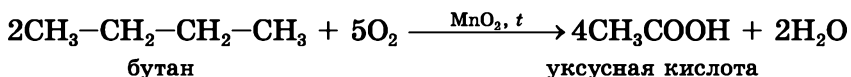
Общее уравнение полного горения алканов:



2. Каталитическое окисление метана кислородом воздуха. В зависимости от катализатора и условий проведения реакции образуются спирт, альдегид или кислота:



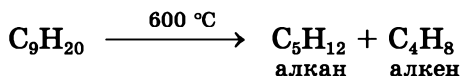
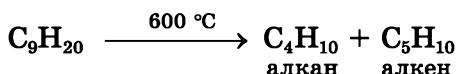
Гомологи метана окисляются при нагревании в присутствии соединений марганца с разрывом углеродной цепи и образованием преимущественно кислот:



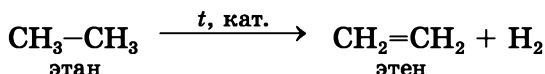
При обычных условиях алканы *не обесцвечивают* раствор перманганата калия KMnO_4 и бромную воду Br_2 .

III. Термические превращения алканов

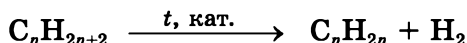
1. **Крекинг** (расщепление) алканов протекает при нагревании или под действием катализаторов преимущественно с разрывом связей $\text{C}-\text{C}$, при этом образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом атомов углерода:



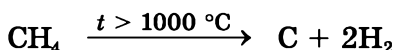
2. **Дегидрирование** – реакция отщепления молекулярного водорода, сопровождающаяся образованием алкенов:



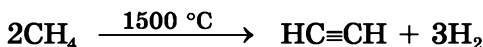
Процесс дегидрирования алканов можно выразить уравнением в общем виде:



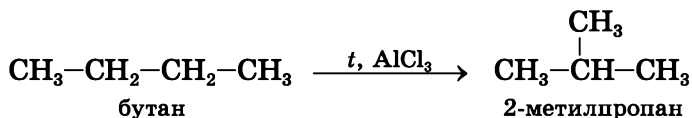
3. **Разложение (пиролиз)**. При сильном нагревании (выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$) без доступа воздуха алканы полностью разлагаются на углерод и водород:



При быстром охлаждении продуктов пиролиза метана образуется ацетилен – промежуточный продукт разложения:

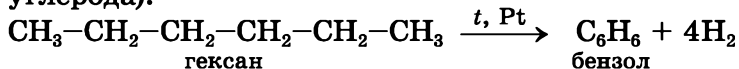


4. **Изомеризация** – превращение алкана неразветвлённого строения в разветвлённый его изомер:



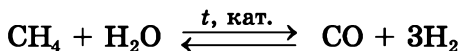
5. **Дегидроциклизация (ароматизация)** алканов сопровождается образованием бензола и его производных

(характерна для алканов, содержащих шесть и более атомов углерода):



IV. Конверсия метана

Этот процесс используют для получения *синтез-газа* $\text{CO} + \text{H}_2$:

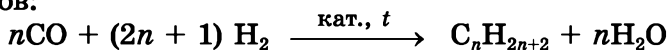


ПОЛУЧЕНИЕ

В промышленности

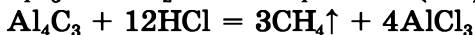
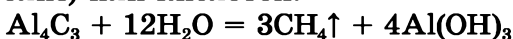
1. Из природного сырья (нефть, природные и попутные газы).

2. Реакция Фишера – Троппа – термokatалитическое восстановление оксида углерода(II), продукт – смесь алканов:

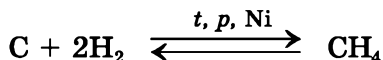


В лаборатории

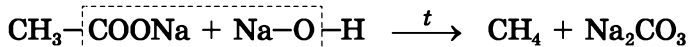
1. Получение метана разложением карбида алюминия водой (гидролиз) или кислотой:



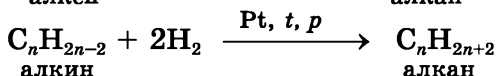
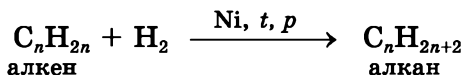
2. Синтез метана из простых веществ:



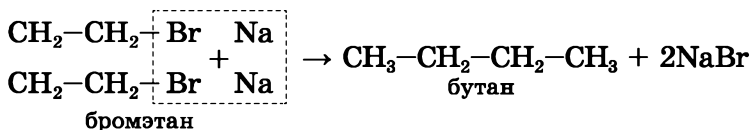
3. Реакция декарбоксилирования (реакция Дюма). При сплавлении солей карбоновых кислот с избытком щёлочи образуются алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль:



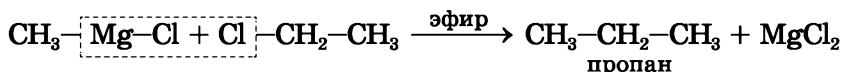
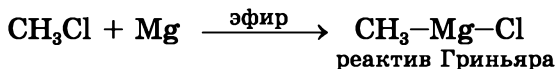
4. Каталитическое гидрирование (присоединение водорода) непредельных углеводородов (катализаторы Ni, Pt или Pd):



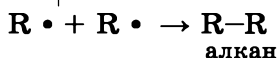
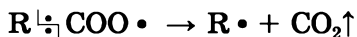
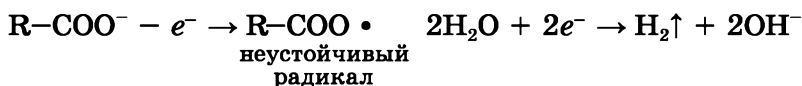
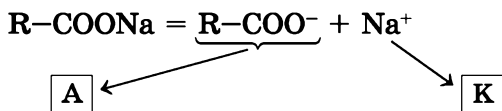
5. Реакция Вюрца – взаимодействие галогеналканов с натрием:



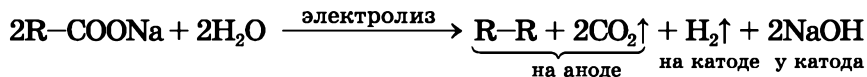
6. Синтез Гриньяра:



7. Электролиз растворов солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). Алканы образуются на аноде:



Общее уравнение:



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Составьте молекулярные, развёрнутые структурные и электронные формулы молекул метана, этана и пропана, определите валентности и степени окисления атомов углерода в этих соединениях. Укажите вид химической связи между атомами:

а) углерода и водорода;

б) углерода.

2. Составьте сокращённую структурную формулу и укажите название алкана, в молекуле которого имеется 6 первичных, но нет вторичных и третичных атомов углерода.

3. Напишите сокращённые структурные формулы всех возможных изомеров гексана и назовите их.

Укажите число первичных, вторичных и третичных атомов углерода в молекуле каждого изомера.

4. Среди перечисленных веществ выберите пары изомеров и напишите их сокращённые структурные формулы: 3-этилпентан, декан, 2,2-диметилпропан, 4-изопропилгептан, 2-метилбутан, 2,2,3-триметилбутан.

5. Составьте сокращённые структурные формулы: а) пентана; б) 2,2-диметилпропана; в) 3,3-диметилпентана; г) гептана; д) бутана. Укажите формулы гомологов и изомеров.

Приведите названия алканов, не имеющих изомеров.

6. Напишите формулы бутана, гептана и 2,2,3-триметилбутана в порядке возрастания температуры кипения.

7. Составьте уравнения реакций получения: а) бутана; б) 2-метилбутана. Укажите условия протекания реакций.

8. Приведите примеры реакций с участием предельных углеводородов, протекающих:

- а) с удлинением углеродной цепи;
- б) с уменьшением углеродной цепи;
- в) без изменения углеродной цепи.

9. Укажите все возможные продукты, образующиеся при взаимодействии натрия со смесью:

- а) бромметана и бромэтана;
- б) бромэтана и 2-бромпропана.

Напишите уравнения реакций.

10. Напишите уравнения термических превращений гексана, которые происходят при:

- а) дегидрировании;
- б) крекинге;
- в) изомеризации;
- г) дегидроциклизации.

11. Используя структурные формулы органических соединений, составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:

- а) $\text{CH}_3\text{MgCl} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$;
 б) $\text{Al}_4\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$;
 в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} \xrightarrow{\text{NaOH}, t} \text{X}_1 \rightarrow \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{C}, t} \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$;
 г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{Na}} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{X}_4 \xrightarrow{\text{NaOH (p-p)}} \text{X}_5$;
 д) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{X}_3 \xrightarrow[\text{недостаток}]{\text{NaOH (p-p)}} \text{X}_4$;
 е) $\text{X}_1 \xrightarrow{\text{p-ция Кольбе}} \text{X}_2 \rightarrow \text{X}_3 \xrightarrow{\text{p-ция Вюрца}} \text{X}_4 \xrightarrow{\text{p-ция изомеризации}} \text{X}_5 \xrightarrow{\text{p-ция Коновалова}} \text{X}_6$.

Назовите органические вещества.

12. Плотность алкана составляет 1,96 г/л (н. у.). Определите молекулярную формулу углеводорода. (C_3H_8 .)

13. В состав 5 моль углеводорода входит $2,7 \cdot 10^{25}$ атомов углерода и $6 \cdot 10^{25}$ атомов водорода. Определите молекулярную формулу углеводорода. Составьте сокращённую структурную формулу изомера с двумя четвертичными атомами углерода, назовите его по систематической номенклатуре. (C_9H_{20} .)

14. Массовая доля углерода в алкане составляет 84%. Определите его молекулярную формулу, составьте структурную формулу изомера, содержащего четвертичный атом углерода, назовите его по систематической номенклатуре. (C_7H_{16} .)

15. Относительная плотность паров углеводорода по водороду равна 43, массовая доля водорода в нём составляет 16,3%. Установите молекулярную формулу углеводорода, укажите его агрегатное состояние при обычных условиях. (C_6H_{14} .)

16. Определите плотность паров предельного углеводорода по воздуху, если плотность его паров по водороду равна 43. Какой это углеводород? (C_6H_{14} .)

* В скобках приведены ответы.

17. При полном сгорании 4,3 г алкана образовалось 6,72 л (н. у.) оксида углерода(IV). Определите молекулярную формулу углеводорода и назовите его. (C_6H_{14} .)

18. Оксид углерода(IV), образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, даёт 60 г осадка при пропускании его через избыток известковой воды. Определите молекулярную формулу и строение углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода. (2,2-Диметилбутан.)

19. При крекинге алкана получена смесь двух углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода. Плотность смеси по воздуху 1,965. Определите молекулярную формулу исходного углеводорода. (C_8H_{18} .)

20. При сжигании 3,2 г органического вещества образовалось 9,9 г оксида углерода(IV) и 4,5 г воды. Относительная плотность паров этого соединения по кислороду равна 4. Установите молекулярную формулу вещества и назовите его. (C_9H_{20} .)

21. В гетерогенной системе C (тв.) + $2H_2$ (г.) = CH_4 (г.) концентрацию водорода увеличили в 2 раза, а массу углерода уменьшили в 5 раз. Вычислите, во сколько раз изменилась (увеличилась или уменьшилась) скорость реакции. (Увеличилась в 4 раза.)

22. Определите объём этана (н. у.), который образуется при нагревании со щёлочью 24 г пропионата натрия C_2H_5COONa , если выход этана составляет 85%. (4,76 л.)

23. Определите количество вещества углерода и число молекул водорода, которые образуются при разложении 11,2 л (н. у.) пропана. (1,5 моль C ; $1,2 \cdot 10^{24}$ молекул H_2 .)

24. Рассчитайте количество теплоты, которая выделяется при сгорании 1 м³ (н. у.) природного газа, содержащего негорючие примеси с объёмной долей 3,68%. Тепловой эффект реакции горения метана 802 кДж. (34486 кДж.)

25. Плотность по гелию газовой смеси, состоящей из метана и пропана, равна 8,2. Определите объёмную и массовую доли пропана в смеси. ($\varphi = 60\%$; $w \approx 80,49\%$.)

26. Четырёххлористый углерод является хорошим растворителем для смол и жиров. Определите, какой объём четырёххлористого углерода ($\rho = 1,595$ г/см³) можно получить при взаимодействии 6,72 л метана и 27 л хлора (н. у.), если выход тетрахлорметана составляет 97%. ($\approx 28,1$ л.)

27. Хлороформ (трихлорметан) применяют для наркоза. Определите массы метана и хлора, необходимых для получения 500 мл жидкого хлороформа, если его плотность 1,48 г/мл. (99,1 г CH_4 ; 1319 г Cl_2 .)

28. Определите массу нитроэтана, образующегося при нитровании 11,2 л этана (н. у.), если выход продукта составляет 80%. (26 г.)

29. При прокаливании 41 г смеси, состоящей из ацетата натрия и избытка гидроксида натрия, выделился газ, который прореагировал при освещении с хлором. В результате последней реакции образовалось 11,95 г трихлорметана (хлороформа). Выход хлороформа составил 60%. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси. (33,3% CH_3COONa ; 66,7% NaOH .)

30. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при хлорировании 112 мл (н. у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,25 см³ 10%-ного раствора ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) гидроксида натрия. Определите, сколько атомов водорода заместились хлором. (4 атома H.)

31. Неизвестный газ объёмом 33,6 мл (н. у.) сожгли в избытке кислорода, продукты реакции пропустили последовательно через трубку с оксидом фосфора(V), масса которой увеличилась на 0,135 г, затем через избыток раствора гидроксида бария, при этом выпало 1,182 г белого осадка. Определите молекулярную формулу исходного газа, если его плотность по гелию равна 14,5. (C_4H_{10} .)

32. При хлорировании на свету 0,12 г неизвестного алкана было получено дихлорпроизводное. Продукты хлорирования пропустили через избыток раствора нитрата серебра и получили 1,148 г белого осадка. Определите формулу алкана. (C_2H_6 .)

33. Карбид алюминия массой 2,16 г обработали избытком воды. Полученный газ сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания полностью поглотили раствором объёмом 10,66 см³ с массовой долей NaOH 20% ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$). Определите массовые доли веществ в растворе. (12,77% Na_2CO_3 ; 12,65% NaHCO_3 .)

34. Для сгорания 22,4 л смеси метана и этана потребовалось 350 л воздуха ($\phi(\text{O}_2) = 20\%$). Определите объёмную и массовую доли метана в смеси и число атомов водорода

в данном объеме смеси. ($\varphi(\text{CH}_4) = 25\%$; $w(\text{CH}_4) = 15,09\%$; $3,3 \cdot 10^{24}$ атомов водорода.)

35. При обработке карбида алюминия хлороводородной кислотой (масса раствора 320 г, массовая доля HCl 22%) выделилось 6,72 л (н. у.) метана. Рассчитайте массовую долю хлороводорода в полученном растворе. (8,07%.)

ТЕСТЫ

1. sp^3 -Гибридизацию имеет каждый атом углерода в молекуле:

- в) C_5H_{10} ; б) C_5H_{12} ; в) C_5H_8 ; г) C_6H_6 .

Составьте формулу и укажите название радикала, который соответствует этому углеводороду.

2. Отличие гомологов друг от друга состоит в:

- а) качественном составе;
б) количественном составе;
в) химическом строении;
г) химических свойствах.

3. Число изомеров гептана равно:

- а) 5; б) 7; в) 9; г) 11.

4. Уравнение реакции, для которой повышение давления вызовет смещение равновесия в сторону образования продуктов:

- $$\begin{aligned} \text{a) } \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O (r.)} &\rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}; \\ \text{б) } \text{CO} + 2\text{H}_2 &\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (r.)}; \\ \text{в) } \text{C}_4\text{H}_{10} &\rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2; \\ \text{г) } \text{CH}_4 &\rightleftharpoons \text{C (тв.)} + 2\text{H}_2. \end{aligned}$$

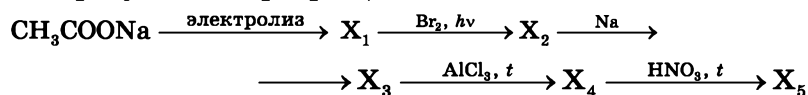
5. Метан не реагирует с:

- а) HNO_3 ; б) Cl_2 ; в) I_2 ; г) CO_2 .

6. Пропан не вступает в реакцию:

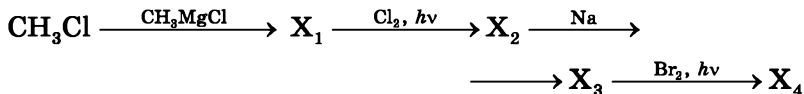
- а) замещения; в) крекинга;
б) нитрования; г) изомеризации.

7. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

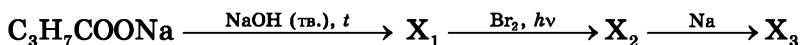
- а) 2-нитропропан; в) 2-нитробутан;
б) 2-метил-2-нитропропан; г) 2-метил-1-нитропропан.
8. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

- а) 2-бромбутан; в) 3-бромбутан;
б) 1-бромбутан; г) бромбутан.

9. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_3):

- а) гексан; в) 2,3-диметилбутан;
б) 3-метилпентан; г) 2,2-диметилбутан.

10. Пропан реагирует с каждым веществом ряда:

- а) H_2O , N_2 , Cl_2 ; в) I_2 , O_2 , HNO_3 ;
б) HNO_3 , Br_2 , O_2 ; г) H_2 , CO_2 , HCl .

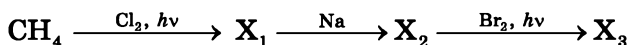
11. Для получения метана применяют вещества ряда:

- а) CH_3COONa , Al_4C_3 , CO_2 ; в) CO_2 , C_2H_2 , CH_3Cl ;
б) CaC_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, C_2H_4 ; г) Al_4C_3 , C , CH_3I .

12. Термин «молекула» применим к каждому соединению ряда:

- а) C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3COONa ; в) CH_3Cl , NaNO_3 , CO_2 ;
б) CCl_4 , C_3H_8 , HNO_3 ; г) NaCl , CHCl_3 , C_4H_{10} .

13. В уравнениях реакций по схеме



общая сумма коэффициентов равна:

- а) 15; б) 17; в) 13; г) 14.

14. Объем (н. у.) метана, полученного при нагревании 41 г ацетата натрия CH_3COONa с 30 г гидроксида натрия, составляет:

- а) 11,2 л; б) 5,6 л; в) 22,4 л; г) 16,8 л.

15. Объем (н. у.) воздуха, необходимого для полного сжигания 50 л (н. у.) метана, равен _____ л. Объемная доля кислорода в воздухе составляет 20%.

16. При дегидрировании 1 л (н. у.) этана с образованием этилена C_2H_4 объём увеличивается на:

- а) 3 л; б) 1 л; в) 2 л; г) 6 л.

17. Суммарный объём (н. у.) газа, необходимого для получения 597,5 г хлороформа из метана, составляет _____ л.

18. Объём (н. у.) кислорода, необходимого для сжигания смеси 5 л метана и 5 л этана, равен _____ л.

19. Масса карбида алюминия, необходимого для получения 10,08 л (н. у.) метана с выходом 80%, составляет _____ г.

20. В соответствии с термохимическим уравнением
 $CH_4 (г.) + 2O_2 (г.) \rightarrow CO_2 (г.) + 2H_2O (г.) + 802 \text{ кДж}$
при образовании 56 л (н. у.) оксида углерода(IV) выделится количество теплоты:

- а) 4450 кДж; в) 6455 кДж;
б) 2005 кДж; г) 1002 кДж.

§ 2. АЛКЕНЫ (ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Алкены (олефины) — непредельные алифатические углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь между атомами углерода $C=C$.

СТРОЕНИЕ

В молекулах алкенов атомы углерода, образующие двойную связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Двойная связь $C=C$ образована одной σ -связью и одной π -связью. Прочность π -связи меньше, чем прочность σ -связи. Длина двойной связи $C=C$ составляет 0,134 нм, валентный угол 120° .

Общая формула алкенов:



Она совпадает с общей формулой циклоалканов (см. с. 47), поэтому *алкены и циклоалканы являются межклассовыми изомерами.*

НОМЕНКЛАТУРА

Названия этиленовых углеводородов образуют от названий соответствующих алканов, изменяя суффикс **-ан** на **-ен** (по систематической номенклатуре) или на **-илен** (по тривиальной номенклатуре):



этан



этен (этилен)



пропан



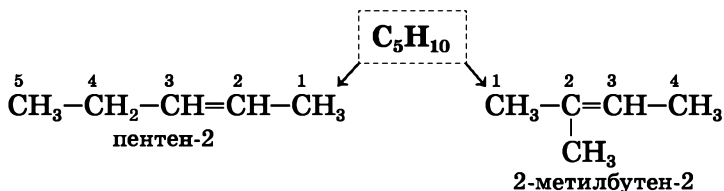
пропен (пропилен)

Цепь нумеруют с того конца, к которому ближе находится двойная связь. Если она в центре цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе радикал (заместитель). Номер атома углерода, от которого отходит двойная связь, указывают цифрой.

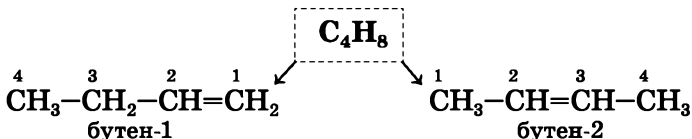
ИЗОМЕРИЯ

I. Структурная изомерия

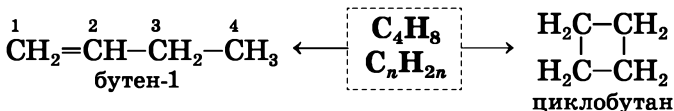
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8):

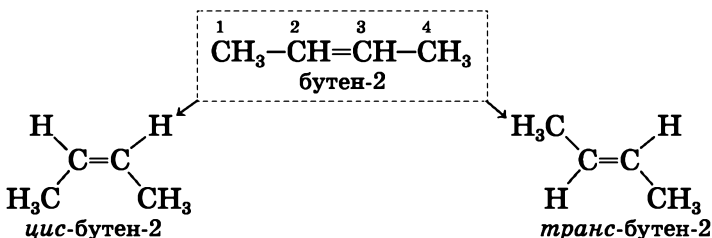


3. Межклассовая изомерия (начиная с C_3H_6 ; алкены изомерны циклоалканам):



II. Пространственная изомерия

Геометрическая, или *цис-транс*-изомерия (начиная с бутена-2): в *цис*-изомере заместители находятся по одну сторону двойной связи, в *транс*-изомере — по разные стороны двойной связи:



Алкены, в молекулах которых хотя бы один из атомов углерода при связи С=С имеет *два одинаковых заместителя*, не имеют *цис-транс*-изомеров.

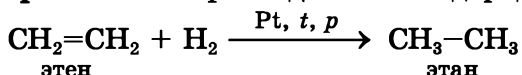
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По *физическим свойствам* алкены близки к алканам, но имеют более низкие температуры плавления и кипения.

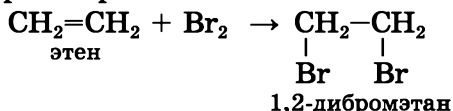
Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи.

1. Реакции присоединения (разрыв π - и образование новых σ -связей).

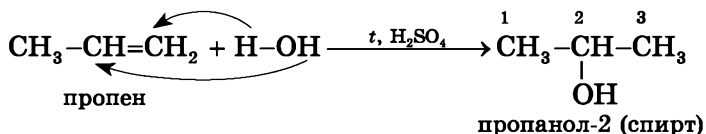
1. Гидрирование – присоединение водорода:



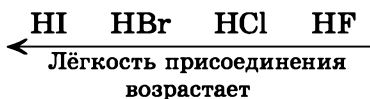
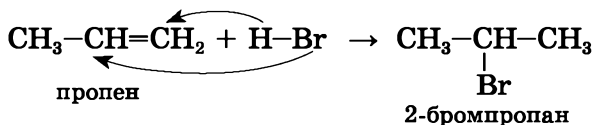
2. Галогенирование – присоединение галогенов. Алкены присоединяют при обычных условиях газообразный хлор или бром из бромной воды или из раствора брома в органических растворителях:



3. Гидратация – присоединение воды. Процесс катализируется кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4):

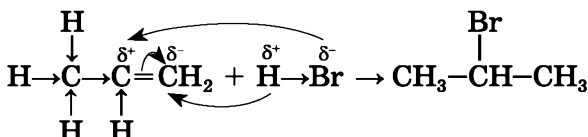


4. Гидрогалогенирование – присоединение галогеноводородов:



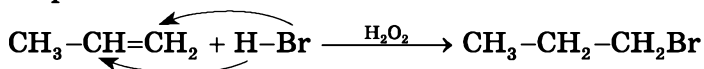
Правило Марковникова. Если алкен несимметричен (атомы углерода при двойной связи имеют различные заместители), то водород в реакциях гидратации и гидрогалогенирования присоединяется к более гидрированному, а гидроксогруппа или галоген – к менее гидрированному атому углерода при двойной связи.

Объяснение правила Марковникова:



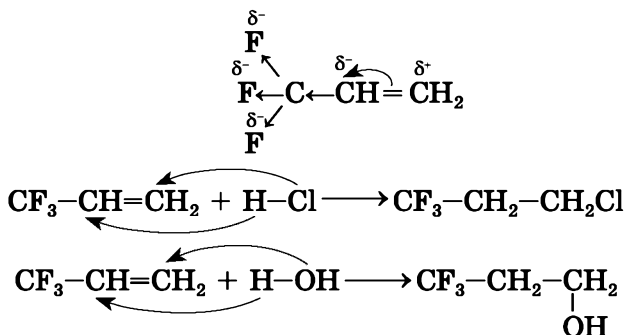
Отклонения от правила Марковникова.

а) *Пероксидный эффект.* Присоединение галогеноводорода в присутствии пероксидов (H_2O_2) идет против правила Марковникова:

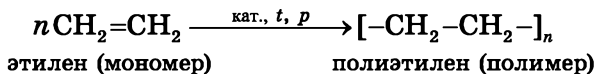


б) Правило Марковникова не выполняется для производных алкенов, в молекулах которых имеются электроотрицательные атомы, проявляющие отрицательный индуктивный эффект.

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности по σ -связям от одного атома к другому вследствие их разной электроотрицательности:



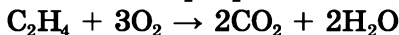
5. Полимеризация – это реакция последовательного соединения одинаковых молекул алкена друг с другом за счёт разрыва π -связей:



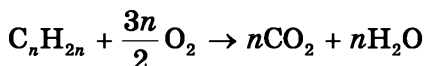
II. Реакции окисления

1. Окисление кислородом:

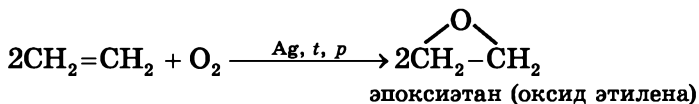
а) горение (окисление с разрывом всех связей):



В общем виде:

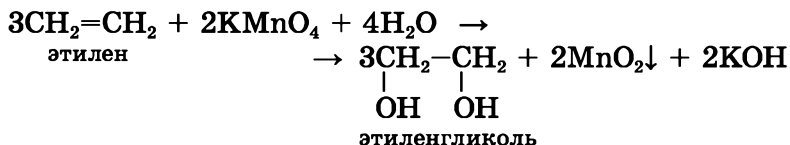


б) каталитическое окисление (разрыв π -связи):

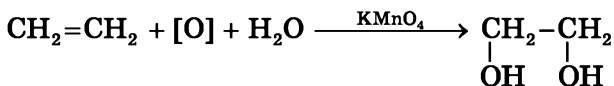


2. Окисление раствором перманганата калия KMnO_4 .

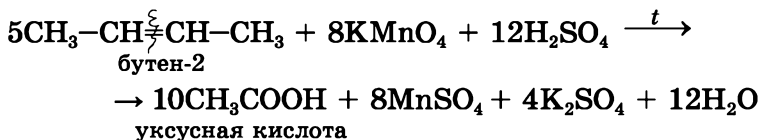
а) Реакция Вагнера – мягкое окисление алкенов водным или слабощелочным раствором перманганата калия (разрывается π -связь):



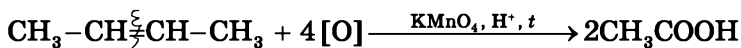
Упрощённое уравнение реакции:

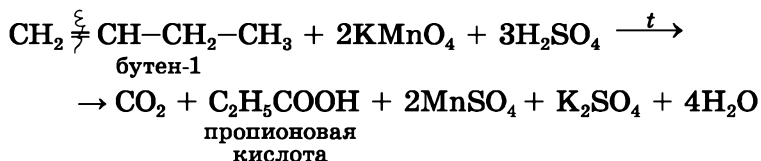


б) Жёсткое окисление алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислотной среде с полным разрывом двойной связи и образованием карбоновых кислот или оксида углерода(IV), что определяется положением двойной связи в молекуле исходного алкена:

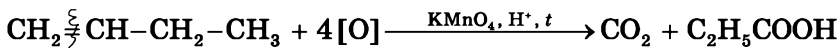


Упрощённое уравнение реакции:



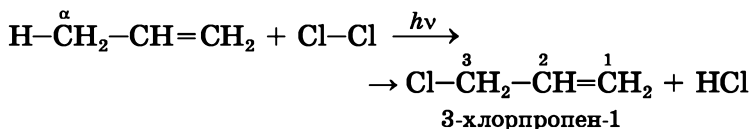


Упрощённое уравнение реакции:



III. Реакции замещения

Атомы водорода в радикале могут быть замещены на атомы галогенов. Наиболее легко замещаются атомы водорода у первого атома углерода, считая от двойной связи (в α -положении):



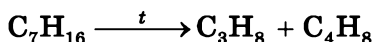
IV. Качественные реакции на непредельные углеводороды

Непредельные углеводороды обесцвечивают водный раствор перманганата калия и бромную воду при обычных условиях.

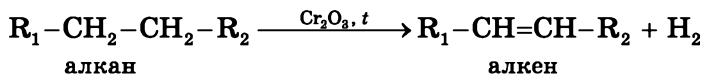
ПОЛУЧЕНИЕ

В промышленности

1. Термический крекинг алканов (нефтепродуктов):



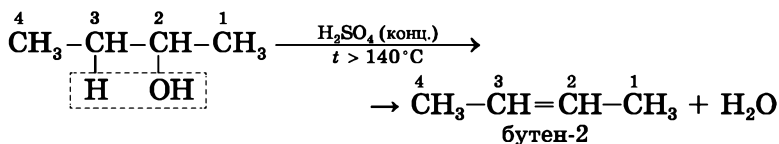
2. Дегидрирование алканов:



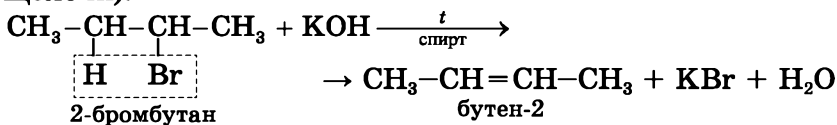
В лаборатории

В лабораторных условиях алкены получают с помощью реакций *элиминирования (отщепления)*. В этих реакциях от двух соседних атомов углерода отщепляются два атома или две группы атомов, а между атомами углерода образуется π -связь. При элиминировании атомы углерода переходят из sp^3 - в sp^2 -гибридное состояние.

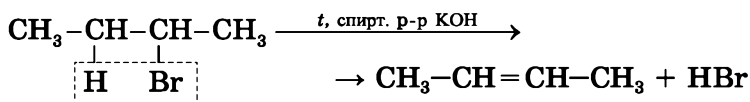
1. Дегидратация спиртов ($t > 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) в присутствии водоотнимающих средств:



2. Дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных (нагревание с концентрированным спиртовым раствором щёлочи):

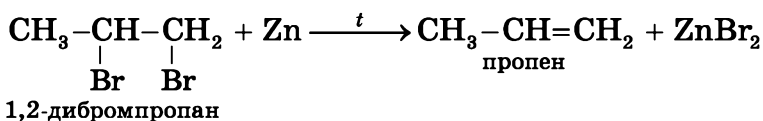


Возможна упрощённая форма записи:



Правило Зайцева. В реакциях дегидратации и дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода.

3. Дегалогенирование – нагревание дигалогенопроизводных, в молекулах которых атомы галогена связаны с соседними атомами углерода, с активными металлами – цинковой пылью или порошком магния:



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

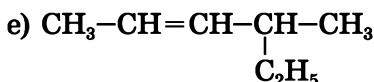
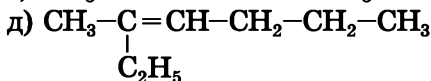
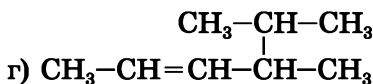
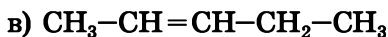
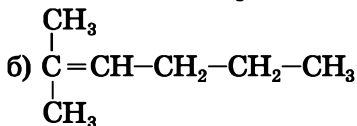
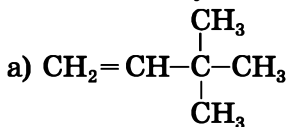
1. Составьте электронную и структурную формулы молекулы 2,3-диметилбутена-1, определите валентности и степени окисления атомов углерода. Укажите типы гибридизации атомов углерода и распределение электронной плотности в молекуле.

2. На примере шестого члена гомологического ряда алкенов составьте структурные формулы двух изомеров, отличающихся:

- а) положением двойной связи;
б) строением углеродного скелета;
в) положением заместителей относительно двойной связи.

Назовите все изомеры.

3. Назовите углеводороды:



Укажите, какие из них существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Напишите для них формулы *цис*- и *транс*-изомеров.

4. Составьте структурные формулы:

- а) 2-метилбутена-1;
б) 3-метил-3-этилпентена-1;
в) 2,3-диметилбутена-2;
г) 3,4-диэтил-5-метилгексена-2.

5. Как необходимо изменить температуру и давление для повышения выхода продуктов следующих реакций:



Ответ поясните.

6. Напишите уравнения реакций:

- а) присоединения хлороводорода к бутену-1, бутену-2;
б) гидратации 3,4-диметилпентена-1;
в) присоединения хлороводорода и воды к 3,3,3-трифторпропену;

г) окисления бутена-2 водным раствором перманганата калия;

д) окисления пропена раствором перманганата калия в кислотной среде;

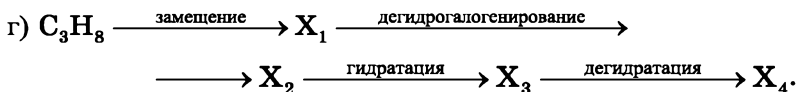
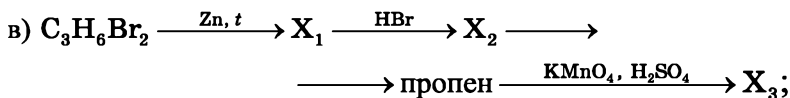
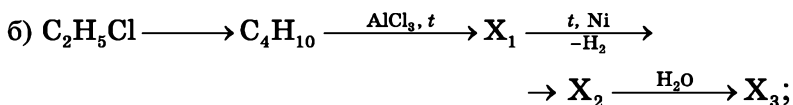
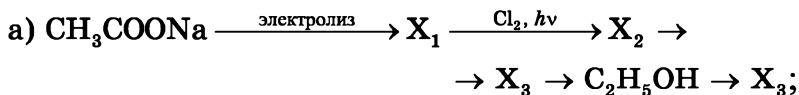
е) дегидратации пентанола-2;

ж) дегидрогалогенирования 3-бром-2-метилпентана;

з) дегалогенирования 2,3-дихлорбутана.

7. Составьте три уравнения реакций получения этилена из органических веществ.

8. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



Назовите органические вещества.

9. Напишите уравнение реакции полимеризации углеводорода C_4H_8 с разветвлённым углеродным скелетом.

10. Определите молекулярную формулу алкена, если на полное сгорание 0,5 моль его израсходовано 50,4 л кислорода (н. у.). (C_3H_6 .)

11. Плотность паров алкена по воздуху равна 1,931. Выведите формулу углеводорода, составьте структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров. (C_4H_8 .)

12. Определите структурную формулу гомолога этилена, если 1,4 г его реагируют с 4 г брома, а при окислении водным раствором KMnO_4 образуется симметричный двухатомный спирт. (Бутен-2.)

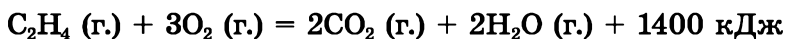
13. Алкен при гидрировании в присутствии катализатора присоединяет 0,025 моль водорода и образует 1,1 г

продукта реакции. Выведите молекулярную формулу алкена. (C_3H_6 .)

14. Смесь этана с алкеном массой 1,86 г может присоединить 4,8 г брома. Такая же масса исходной смеси углеводородов при сжигании в избытке кислорода образует 2,912 л (н. у.) оксида углерода(IV). Выведите молекулярную формулу алкена. (C_2H_4 .)

15. На сжигание 4,48 л смеси этилена и пропилена израсходовали 18,48 л кислорода. Определите объёмную долю (%) каждого газа в смеси. (75% C_3H_6 ; 25% C_2H_4 .)

16. По термохимическому уравнению реакции горения этилена



вычислите количество теплоты, выделяющейся при сжигании 201,6 л (н. у.) этилена. (12600 кДж.)

17. При пропускании 20 л (н. у.) смеси этана и этилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 7 г. Определите объёмную долю каждого газа в исходной смеси. (28% C_2H_4 ; 72% C_2H_6 .)

18. Промышленный способ получения этилового спирта из природного газа основан на реакции гидратации этилена. Вычислите объём спирта с массовой долей этанола 95% ($\rho = 0,84$ г/мл), который можно получить из 1 м³ природного газа, если объёмная доля этилена в нём составляет 6%, а выход спирта равен 80%. (123,5 мл.)

19. Вычислите массу монобромпроизводного, которое вступает в реакцию с избытком спиртового раствора гидроксида калия, если в результате выделяется газ с плотностью по гелию 10,5, который при пропускании через 1 л 0,2 М бромной воды уменьшает концентрацию брома до 0,175 моль/л. (3,075 г.)

20. Смесь этана, этилена и водорода объёмом 10 л пропустили при нагревании над платиновым катализатором. После приведения продуктов реакции к н. у. объём смеси составил 7 л. При сжигании полученной газовой смеси, которая не обесцвечивает бромную воду, образуется 10 л оксида углерода(IV). Определите объёмную долю каждого газа в исходной смеси. (20% C_2H_6 ; 30% C_2H_4 ; 50% H_2 .)

21. Определите объём этана, необходимого для получения 20 л (н. у.) бутена-2, если выход алкена составляет 80%. (50 л.)

22. Этиленовый углеводород массой 0,7 г взаимодействует с 2 г брома. Определите число атомов углерода в молекуле углеводорода. (4 атома.)

23. Газ содержит 85,7% углерода и 14,3% водорода. Масса 5,6 л его при н. у. равна 10,5 г. Определите его молекулярную формулу. (C_3H_6 .)

24. При взаимодействии 8,7 г диоксида марганца с 22,4 г бромидом калия в сернокислой среде выделился бром, практический выход которого составил 88%. Вычислите объём (н. у.) этилена, который может прореагировать с полученным бромом. (1,86 л.)

ТЕСТЫ

1. В образовании π -связи в молекуле этилена участвуют:

- а) один p - и два s -электрона;
- б) sp^2 -гибридные орбитали;
- в) негибридные p -электроны;
- г) два s -электрона.

2. Реакции, обусловленные наличием в молекулах алкенов π -связей, относятся к реакциям:

- а) замещения;
- б) обмена;
- в) присоединения;
- г) разложения.

3. Вопреки правилу Марковникова присоединяет воду:

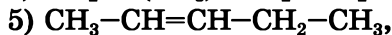
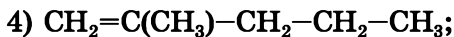
- а) пропен;
- б) 2-метилпропен;
- в) 3,3-диметилбутен-1;
- г) 3,3,3-трихлорпропен.

4. Бутен-1 и 2-метилпропен являются:

- а) геометрическими изомерами;
- б) структурными изомерами;
- в) гомологами;
- г) одним и тем же веществом.

5. Среди веществ, представленных структурными формулами

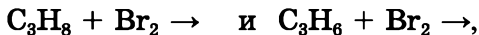
- 1) $CH_3-CH=CH_2$;
- 2) $CH_3-CH=CH-CH_3$;
- 3) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$;



изомерами являются:

- а) 1, 4; б) 3, 5; в) 2, 4; г) 3, 4.

6. Реакции, схемы которых



являются реакциями:

- а) присоединения;
б) замещения;
в) присоединения и замещения;
г) замещения и присоединения.

7. Пропилен не может вступить в реакцию с:

- а) оксидом углерода(IV);
б) водой;
в) раствором перманганата калия;
г) хлороводородом.

8. Химическое равновесие в системе



сместится вправо при:

- а) понижении температуры и повышении давления;
б) повышении температуры и повышении давления;
в) повышении температуры и понижении давления;
г) понижении температуры и понижении давления.

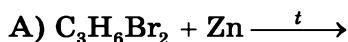
9. Алкены реагируют с каждым веществом ряда:

- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{KMnO}_4 (\text{H}^+)$, NH_3 ;
б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, H_2 , CO_2 ;
в) Br_2 (р-р), $\text{KMnO}_4 (\text{H}_2\text{O})$, H_2O ;
г) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HNO_3 , N_2 .

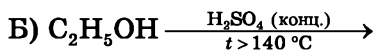
10. Установите соответствие:

исходные вещества

тип реакции



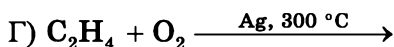
1) гидрогалогенирование



2) окисление



3) дегалогенирование



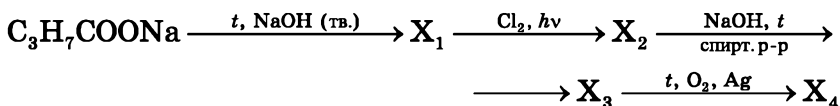
4) дегидратация

11. Установите соответствие:
схема реакции

*изменение
степени окисления
одного из атомов
углерода*

- | | |
|---|--|
| A) $C_3H_6 + H_2 \xrightarrow{Ni, t} C_3H_8$ | 1) $\overset{-3}{C} \longrightarrow \overset{-1}{C}$ |
| Б) $C_3H_6 + Br_2 \longrightarrow C_3H_6Br_2$ | 2) $\overset{-1}{C} \longrightarrow \overset{-2}{C}$ |
| В) $C_3H_6 + Cl_2 \xrightarrow{t} C_3H_5Cl + HCl$ | 3) $\overset{-2}{C} \longrightarrow \overset{0}{C}$ |
| Г) $C_3H_6 + HBr \xrightarrow{H_2O_2} C_3H_7Br$ | 4) $\overset{-1}{C} \longrightarrow \overset{0}{C}$ |

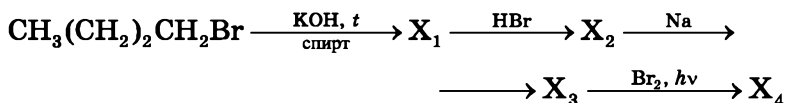
12. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

- | | |
|------------------------|----------------------|
| а) пропан; | в) 1,2-эпоксипропан; |
| б) оксид углерода(IV); | г) пропиловый спирт. |

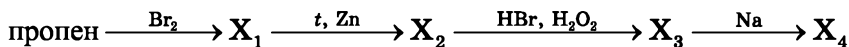
13. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

- | |
|------------------------------|
| а) 3-бромгексан; |
| б) 3-бром-3,4-диметилгексан; |
| в) 4-бром-3,4-диметилгексан; |
| г) 2-бром-3,4-диметилгексан. |

14. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

- | | |
|----------------------|-------------------|
| а) гексан; | в) гексен; |
| б) 2,3-диметилбутан; | г) 2-метилпентан. |

15. Смесь этилена и водорода объёмом 10 л, в которой объёмная доля этилена составляет 40%, пропустили при нагревании над катализатором. Объёмные доли газов после реакции равны _____ %.

16. При взаимодействии бромбутана массой 13,7 г со спиртовым раствором гидроксида калия получено 1,792 л (н. у.) алкена. Практический выход алкена составляет _____ %.

17. Этилен объемом 16,8 л (н. у.) пропустили через бромную воду массой 400 г с массовой долей брома 2%. Масса продукта реакции составляет _____ г.

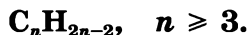
§ 3. АЛКАДИЕНЫ

Алкадиены (диеновые углеводороды) — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи.

СТРОЕНИЕ

В молекулах алкадиенов атомы углерода при двойных связях находятся в состоянии sp^2 -гибридизации*.

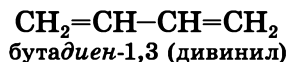
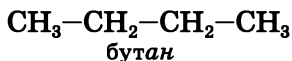
Общая формула алкадиенов:



Она совпадает с общей формулой алкинов (см. с. 36), поэтому *алкадиены* и *алкины* являются *межклассовыми изомерами*.

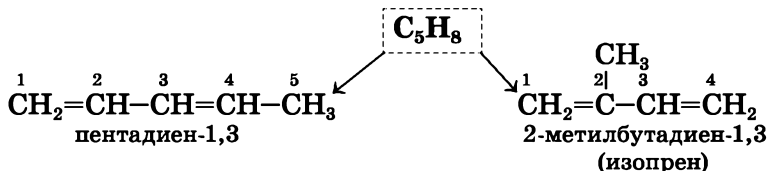
НОМЕНКЛАТУРА

Названия алкадиенов образуют от названий соответствующих алканов, изменяя суффикс **-ан** на **-диен**:



СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):

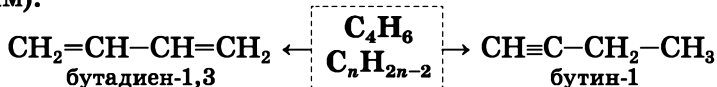


* Исключение: кумулированные алкадиены $R-CH=C=CH-R'$.

2. Изомерия положения двойных связей:



3. Межклассовая изомерия (алкадиены изомерны алкинам):



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из алкадиенов важное промышленное значение имеют *дивинил* (газ, $t_{\text{кип}} = -5^\circ\text{C}$) и *изопрен* (легкокипящая жидкость).

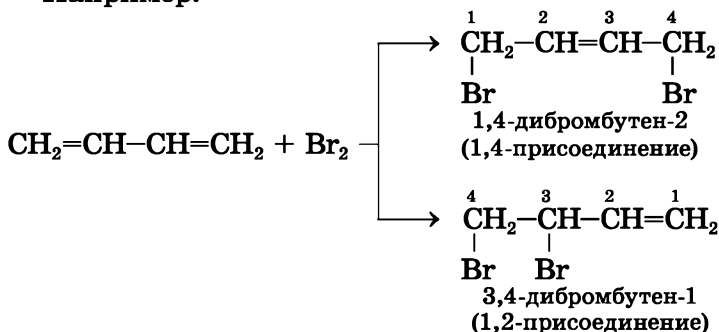
Для алкадиенов, как и для алкенов, характерны реакции *присоединения*, *полимеризации* и *окисления*.

Реакции присоединения протекают ступенчато, т. е. сначала присоединяется одна молекула реагента, а затем вторая. Но в зависимости от условий, прежде всего от температуры и растворителя, на первой ступени реакции присоединения могут протекать в двух направлениях:

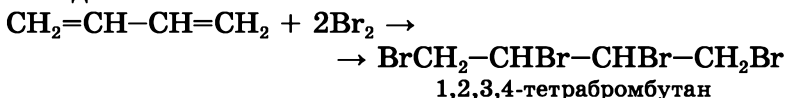
♦ в концевые положения (*1,4-присоединение*) с образованием новой двойной связи в центре молекулы (при нагревании);

♦ к одной из двойных связей (*1,2-присоединение*).

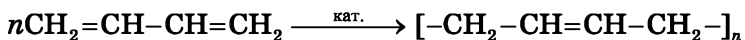
Например:



При избытке галогена молекула диена способна присоединить две молекулы галогена, образуя тетрагалогенопроизводное:



Реакция полимеризации протекает как 1,4-присоединение:



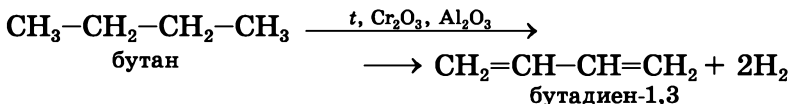
Полимеризацией бутадиена и изопрена получают синтетические каучуки – соответственно бутадиеновый и изопреновый.

ПОЛУЧЕНИЕ

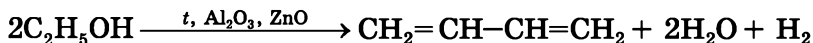
В промышленности

1. *Бутадиен-1,3* получают:

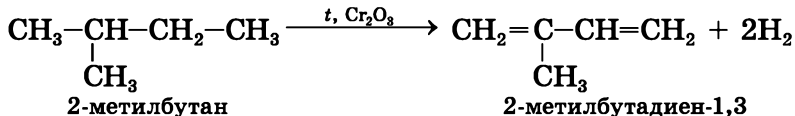
а) дегидрированием бутана:



б) дегидрированием и дегидратацией этилового спирта (реакция Лебедева):



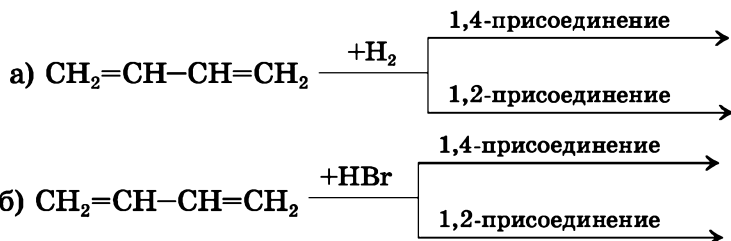
2. *Изопрен* получают дегидрированием 2-метилбутана:

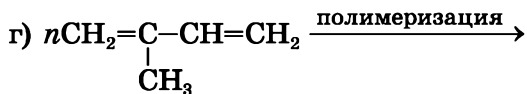
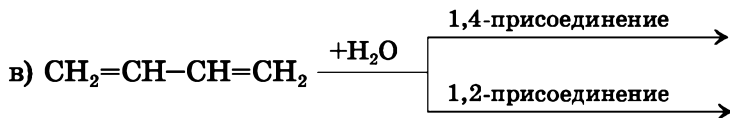


УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

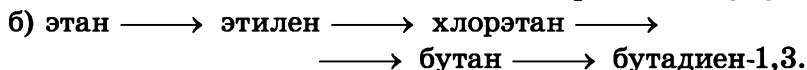
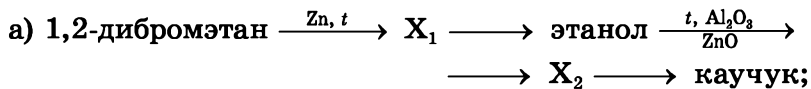
1. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого все четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, и назовите его.

2. Закончите уравнения и назовите продукты реакций:





3. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



4. Напишите уравнения реакций получения бутадиена-1,3 исходя из метана, укажите условия их протекания. Составьте уравнение реакции, с помощью которой можно отличить бутадиен-1,3 от бутана.

5. Относительная плотность паров углеводорода по гелию равна 13,5, массовая доля углерода в нём составляет 88,88%. Установите молекулярную формулу углеводорода. Напишите структурные формулы изомеров такого состава и назовите их. (C_4H_6 .)

6. Определите молекулярную формулу диена, относительная плотность паров которого по воздуху равна 1,38. (C_3H_4 .)

7. Рассчитайте объём бутадиена (н. у.), который можно получить по методу Лебедева из 230 кг этилового спирта, если выход бутадиена составляет 90%. (50,4 м³.)

8. Вычислите максимальное количество вещества брома, который может вступить в реакцию с 3,36 л (н. у.) бутадиена-1,3. Назовите продукт реакции. (0,3 моль.)

9. При гидрировании 10 г бутадиена-1,3 образовалась смесь бутана и бутена-1. После обработки этой смеси бромом образовалось 15 г 1,2-дибромбутана. Определите массовые доли углеводородов, образовавшихся в результате реакции гидрирования. (63,55% C_4H_{10} ; 36,45% C_4H_8 .)

ТЕСТЫ

1. К алкадиенам относятся углеводороды состава:

а) C_4H_{10} ; б) C_3H_4 ; в) C_3H_6 ; г) C_6H_{10} .

2. Углеводород $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ является гомологом:

а) пропана;

в) пентадиена-1,3;

б) бутена;

г) этилена.

3. Установите соответствие:

формула углеводорода

название углеводорода

A) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

1) 2-метилбутадиен-1,3

Б) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$

2) 2-метилпентен-2

B) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CH}=\text{CH}_2$

3) 1,1-диметилбутен-2

$$\Gamma) \text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$$

4) 3-метилбутен-1

5) 3-метилпентадиен-1,3

4. Углеводород состава C_4H_6 , который после бромирования образует 1,4-дибромбутен-2, относится к:

а) алкенам; б) алкадиенам; в) алканам; г) алкинам.

5. Возможно протекание реакций:

а) дегидрирования бутана:

б) гидробромирования бутадиена-1,3;

в) изомеризации пропана;

г) полимеризации бутана;

д) гидратации 2-метилбутадиена-1,3.

6. Пентан и пентадиен-1,4 можно распознать:

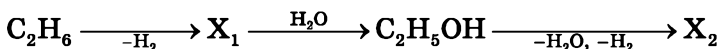
а) бромной водой;

б) спиртовым раствором щёлочи;

в) концентрированной азотной кислотой;

г) аммиачным раствором оксида серебра(I).

7. В схеме превращений



веществами X_1 и X_2 могут быть соответственно:

а) C_2H_4 и $CH_2=CH-CH=CH_2$;

б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ и C_2H_4 ;

в) C_2H_4 и C_2H_2 ;

г) C_2H_2 и $CH_2=CH-CH=CH_2$.

8. При полном сгорании бутадиена-1,3 в кислороде на 1 моль затраченного окислителя выделяется 36 кДж теплоты, следовательно, на 1 моль вступившего в реак-

цию алкадиена приходится количество теплоты (кДж), равное:

а) 99; б) 198; в) 232; г) 396.

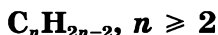
§ 4. АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Алкины – неопределённые углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь $C\equiv C$.

СТРОЕНИЕ

В молекулах алкинов атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Тройная связь образована одной σ - и двумя π -связями. Длина тройной связи $C\equiv C$ составляет 0,120 нм, валентный угол 180° .

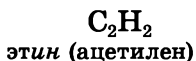
Общая формула алкинов:



Она совпадает с общей формулой алкадиенов, поэтому *алкины и алкадиены являются межклассовыми изомерами.*

НОМЕНКЛАТУРА

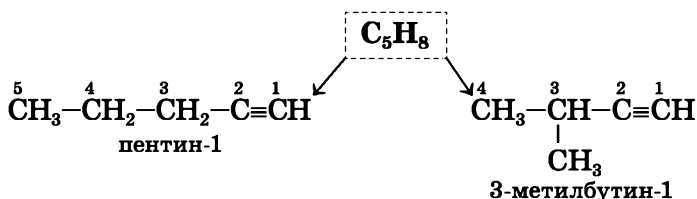
Названия ацетиленовых углеводородов образуют от названий соответствующих алканов, изменяя суффикс **-ан** на **-ин**:



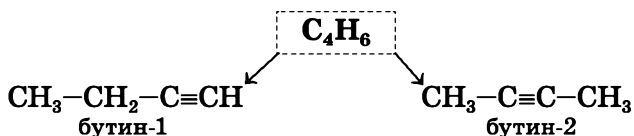
Цепь нумеруют от того конца, к которому ближе находится тройная связь.

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

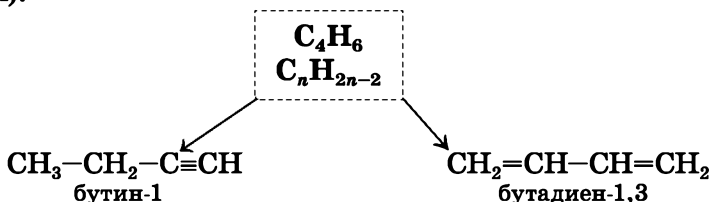
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



2. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



3. Межклассовая изомерия (алкины изомерны алкадиенам):



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

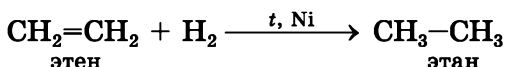
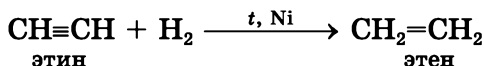
Основные закономерности в изменении *физических свойств* в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов сходны с таковыми в рядах алкенов и алканов. Алкины имеют более высокие температуры плавления и кипения, они более растворимы в воде, чем алканы и алкены.

Химические свойства алкинов определяются наличием в их молекулах тройной связи.

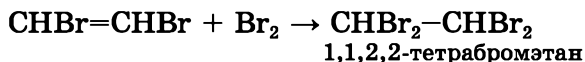
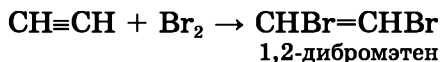
1. Реакции присоединения (разрыв π -связей).

Как и в случае алкадиенов, реакции присоединения могут протекать в *две стадии*.

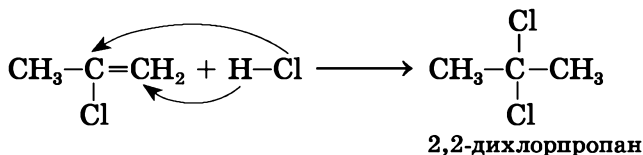
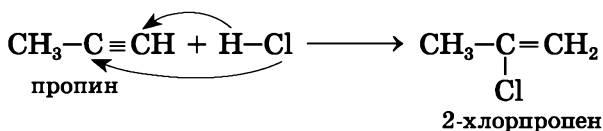
1. Гидрирование:



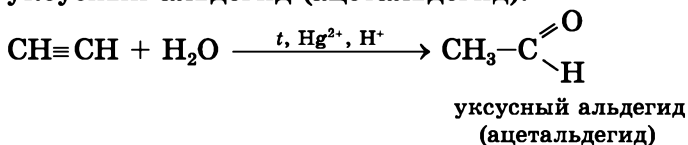
2. Галогенирование. Алкины, как и алкены, обесцвечивают бромную воду, поэтому различить их с помощью этого реактива нельзя:



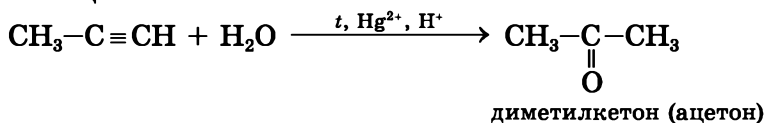
3. Гидрогалогенирование протекает по правилу Марковникова:



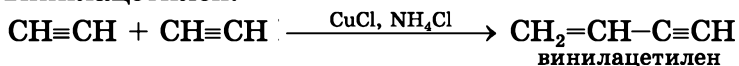
4. Гидратация (реакция Кучерова). Ацетилен превращается в уксусный альдегид (ацетальдегид):



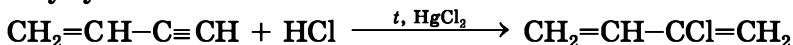
гомологи ацетилена – в кетоны:



5. Полимеризация. Алкины способны полимеризоваться. Так, при пропускании ацетилена через раствор смеси солей меди(І) и аммония он *димеризуется*, образуя винилацетилен:



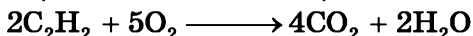
Винилацетилен присоединяет хлороводород, образуя хлоропрен, используемый для получения синтетического каучука:



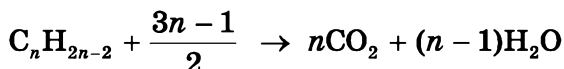
Ацетилен может *циклотримеризоваться* в бензол (см. с 60).

II. Реакции окисления

1. Горение (полное окисление):



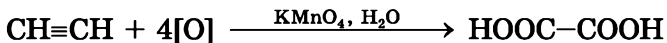
В общем виде:



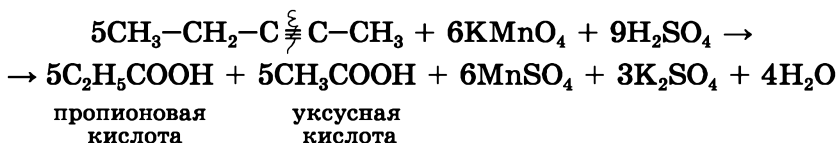
2. Неполное окисление. Ацетилен, как и этилен, обесцвечивает слабощелочной или нейтральный раствор перманганата калия. Продуктом реакции является оксалат калия – соль щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



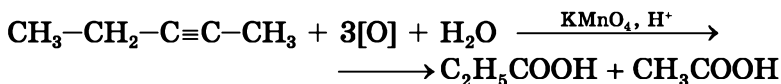
Упрощённое уравнение реакции:



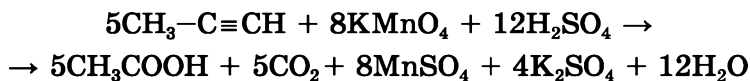
При окислении *гомологов* ацетилена *подкисленным* раствором перманганата калия происходит разрыв тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ с образованием карбоновых кислот:



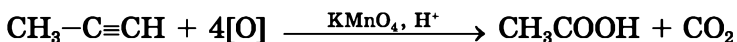
Упрощённое уравнение реакции:



Если тройная связь *концевая*, то образуются карбоновая кислота и углекислый газ:



Упрощённое уравнение реакции:

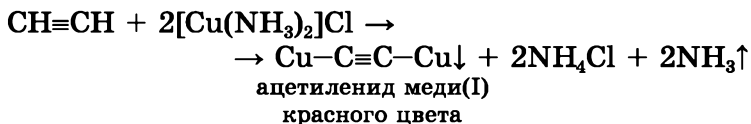
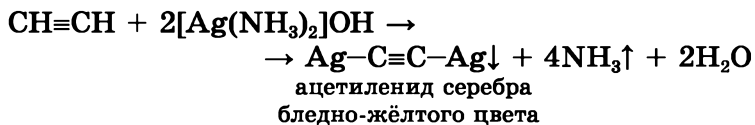


Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия позволяет доказать неопределённость алкинов, алкенов и алкадиенов, т. е. наличие π -связей в их молекулах. Однако различить неопределённые углеводороды с помощью этих реакций нельзя.

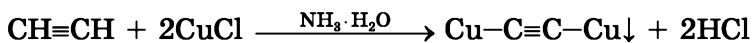
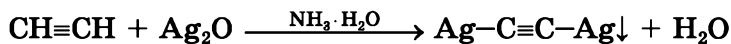
III. Свойства, отличные от свойств алкенов

Реакция замещения (кислотные свойства алкинов). Атом водорода при атоме углерода с *концевой* тройной связью проявляет *очень слабые кислотные свойства* и может замещаться на металл, при этом образуются ацетилениды. Например, при пропускании ацетилена через аммиач-

ные растворы оксида серебра или хлорида меди(I) выпадают осадки соответствующих ацетиленидов:

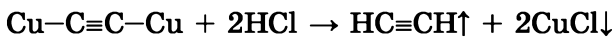


В упрощённом виде:



Эти реакции отличают алкины от других непредельных углеводородов и служат *качественными реакциями на алкины*, в молекулах которых тройная связь находится в конце цепи.

Ацетилениды легко разлагаются сильными кислотами:



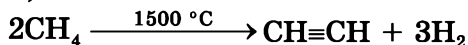
Ацетилениды щелочных и щёлочно-земельных металлов иначе называют *карбидами*.

ПОЛУЧЕНИЕ

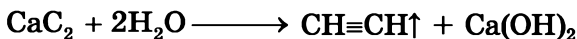
В промышленности

Ацетилен получают:

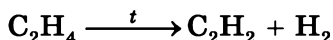
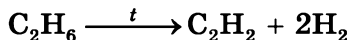
1. Дегидродимеризацией (пиролизом) метана (сырьё – природный газ):



2. Гидролизом карбида кальция:



3. Дегидрированием алканов и алкенов:

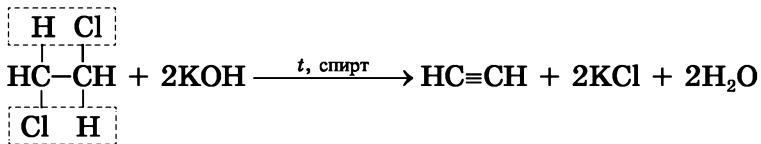


В лаборатории

Ацетилен и его гомологи получают:

1. Гидролизом карбида кальция (см. выше).

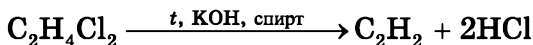
2. Дегидрогалогенированием дигалогеналканов — отщеплением под действием спиртового раствора щёлочи двух молекул галогеноводорода от молекулы дигалогеналкана, в котором два атома галогена связаны с соседними атомами углерода:



или с одним атомом углерода:



Возможна и такая упрощённая запись:



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. На примере пятого члена гомологического ряда алкинов составьте структурные формулы двух изомеров, отличающихся:

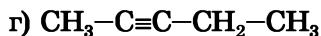
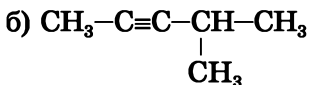
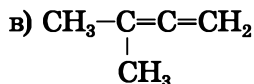
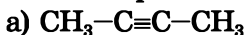
- положением тройной связи;
- строением углеродного скелета;
- принадлежностью к определённой классу.

Назовите все изомеры.

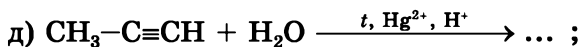
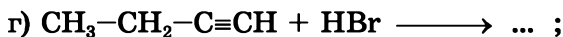
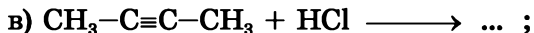
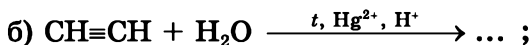
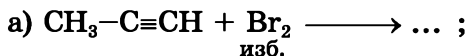
2. Два углеводорода имеют состав C_5H_8 , но принадлежат к двум различным классам. Составьте их структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре.

3. Составьте структурные формулы трёх алкинов, которые изомерны 2-метилбутадиену-1,3, и назовите их.

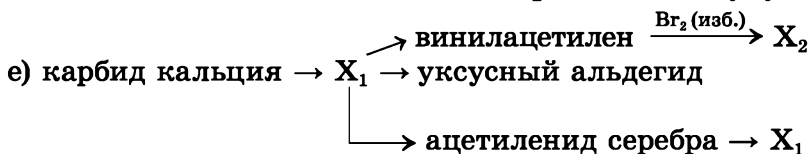
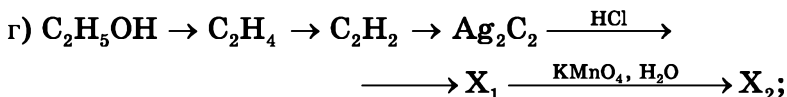
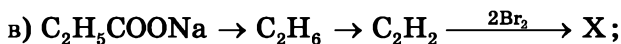
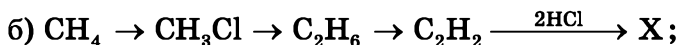
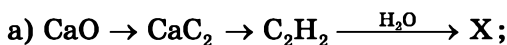
4. Выпишите структурные формулы соединений, которые изомерны пентину-1, и назовите их:



5. Закончите уравнения реакций, назовите исходные вещества и продукты:



6. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите органические вещества.

7. Опишите, как можно различить бутан, бутен-1, бутин-1. Составьте уравнения соответствующих реакций, назовите образующиеся вещества.

8. Углеводород, состав которого выражается формулой C_4H_6 , взаимодействует с бромной водой и аммиачным раствором оксида серебра. Определите структурную формулу углеводорода и назовите его. Напишите структурные формулы его изомеров, которые не реагируют с аммиачным раствором оксида серебра. (Бутин-1.)

9. В состав углеводорода количеством вещества

1,5 моль входит $3,6 \cdot 10^{24}$ атомов углерода и $5,4 \cdot 10^{24}$ атомов водорода. Определите молекулярную формулу углеводорода. (C_4H_6 .)

10. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 88,2% углерода и 11,8% водорода, если плотность его паров по гелию равна 17. Укажите типы гибридизации атомов углерода в молекуле одного из изомеров. (C_5H_8 .)

11. При сжигании 4,1 г углеводорода получено 13,2 г оксида углерода(IV) и 4,5 г воды. Плотность паров вещества по водороду равна 41. Выведите молекулярную формулу вещества. (C_6H_{10} .)

12. Для сжигания 7 г ацетиленового углеводорода потребовалось 15,68 л (н. у.) кислорода. Выведите молекулярную формулу алкина. (C_3H_4 .)

13. При полном гидрохлорировании 21,6 г алкина получили продукт, масса которого на 29,2 г больше массы исходного вещества. Определите молекулярную формулу алкина, напишите структурные формулы возможных изомеров и назовите их. (C_4H_6 .)

14. При пиролизе метана получен ацетилен количеством вещества 15 моль. Вычислите объём выделившегося при этом водорода (н. у.). (1008 л.)

15. Рассчитайте массу бромной воды (массовая доля брома 2,4%), которую может обесцветить ацетилен объёмом 4,48 л (н. у.). (2666,7 г.)

16. При гидрировании 672 мл (н. у.) ацетилена получили смесь этана и этилена, которая обесцвечивает бромную воду массой 40 г с массовой долей брома 4%. Определите массовые доли (%) углеводородов в полученной смеси газов. (31,8% C_2H_4 ; 68,2% C_2H_6 .)

17. Рассчитайте массу кислорода, необходимого для полного сгорания 208 г ацетилена. Какая масса воздуха содержит эту массу кислорода? Массовая доля кислорода в воздухе составляет 23%. (640 г O_2 ; 2782,6 г воздуха.)

18. Карбид кальция массой 200 г, содержащий 20% примесей, обработали водой. Образовавшийся ацетилен подвергли гидратации (реакция Кучерова). Рассчитайте массу образовавшегося ацетальдегида, если выход ацетилена составил 75% от теоретического. (82,5 г.)

19. Пропин объёмом 22,4 л (н. у.) пропустили через бромную воду объёмом 5 л с массовой долей брома 3,5% ($\rho = 1,143$ г/мл). Определите массы продуктов реакции и назовите их. (150 г $C_3H_4Br_2$; 90 г $C_3H_4Br_4$.)

20. Смесь этана, этена и этина объёмом 20,16 л (н. у.) пропустили через аммиачный раствор оксида серебра. При этом выпало 72 г осадка. Непоглощённую смесь пропустили через бромную воду. В результате осталось 8,96 л (н. у.) газа. Вычислите плотность по воздуху исходной смеси газов. (0,973.)

21. Определите молекулярную формулу ацетиленового углеводорода, если молярная масса продукта его реакции с избытком бромоводорода в 4 раза больше, чем молярная масса исходного углеводорода. (C_4H_6 .)

ТЕСТЫ

1. Пентину соответствует общая формула:

а) C_nH_{2n-6} ; б) C_nH_{2n-2} ; в) C_nH_{2n} ; г) C_nH_{2n+2} .

2. Длина связи между атомами углерода наименьшая в молекуле:

а) C_2H_4 ; б) C_2H_2 ; в) C_4H_{10} ; г) C_5H_{10} .

3. Углеводород, в молекуле которого все атомы углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации:

а) пропадиен; в) этин;
б) пропин; г) бутadiен-1,3.

4. Углеводород, в молекуле которого присутствуют атомы углерода в состоянии *sp*-, *sp*²- и *sp*³-гибридизации:

а) пропан; в) этен;
б) пропин; г) бутadiен-1,2.

5. Пентадиен-1,4 и 2-метилбутadiен-1,3 являются:

а) гомологами;
б) одним и тем же веществом;
в) геометрическими изомерами;
г) структурными изомерами.

6. Непредельные углеводороды не отличаются от предельных:

а) типом гибридизации атомов углерода;
б) растворимостью в воде;
в) наличием разных связей между атомами углерода;
г) строением молекул.

7. В реакцию гидратации вступают:

- а) этилен, бутин-2, пропадиен;
- б) пропилен, пентан, этин;
- в) бутадиен-1,3, бутан, циклопропан;
- г) этен, этан, этин.

8. С перманганатом калия взаимодействуют:

- а) метан, этин, пропен;
- б) пропадиен, 2-хлорпропан, пропен;
- в) пропин, бутен-2, бутадиен-1,3;
- г) циклопентан, этин, этен.

9. Ацетилен не взаимодействует с:

- а) бромной водой;
- б) бромоводородом;
- в) аммиачным раствором оксида серебра;
- г) азотом.

10. Пентин-1 и 2-метилпентадиен-1,3 можно распознать:

- а) спиртовым раствором гидроксида натрия;
- б) бромной водой;
- в) концентрированной азотной кислотой;
- г) аммиачным раствором оксида серебра.

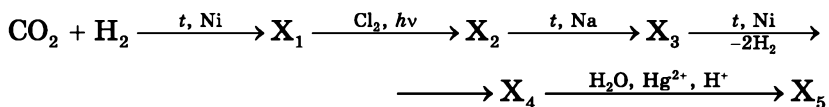
11. Бромную воду при обычных условиях обесцвечивают:

- а) метан, этен, этин;
- б) пропин, бутадиен-1,3, циклогексан;
- в) бутадиен-1,3, этен, пропин;
- г) бутан, бутен-1, этин.

12. Пентин-1 и пентин-2 можно распознать:

- а) раствором перманганата калия;
- б) бромной водой;
- в) раствором хлороводорода;
- г) аммиачным раствором хлорида меди(І).

13. В результате превращений

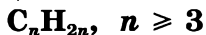


образуется конечный продукт (X_5):

- а) этиловый спирт;
- б) оксид этилена;
- в) диметилкетон;
- г) ацетальдегид.

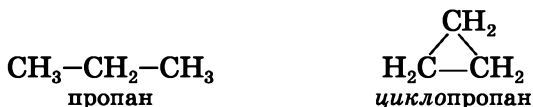
дятся в состоянии sp^3 -гибридизации и образуют четыре σ -связи.

Общая формула циклоалканов:



НОМЕНКЛАТУРА

Названия циклоалканов образуют путём добавления приставки **цикло-** к названию соответствующего алкана:

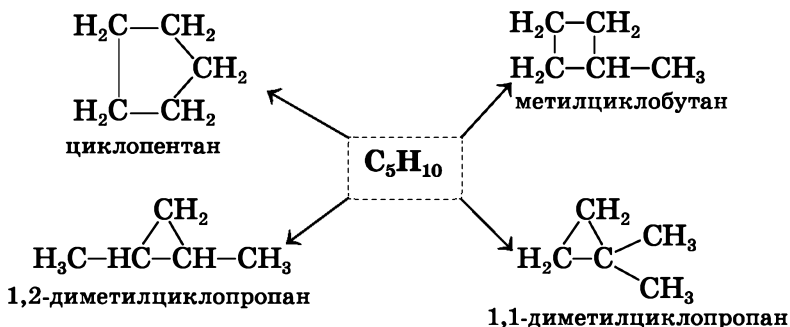


Нумерацию в цикле производят таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера.

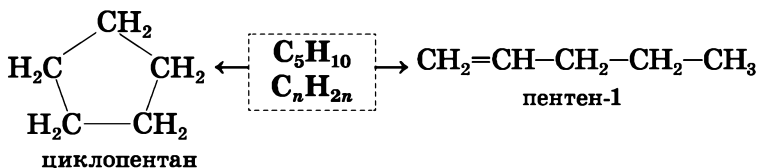
ИЗОМЕРИЯ

I. Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):

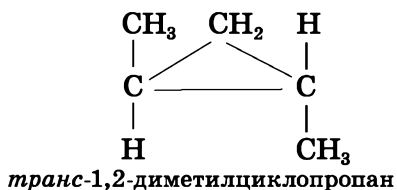
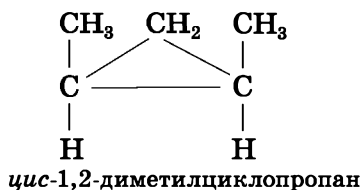


2. Межклассовая изомерия (циклоалканы изомерны алкенам):



II. Пространственная изомерия

Цис-транс-изомерия обусловлена разным расположением заместителей относительно плоскости цикла:



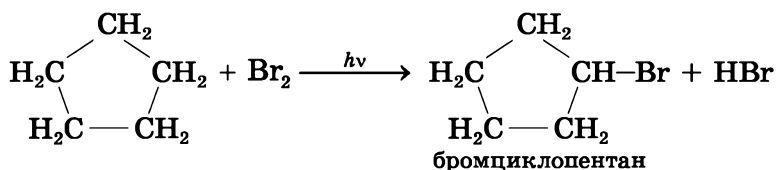
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях циклопропан и циклобутан — газообразные вещества, циклопентан и циклогексан — жидкости, высшие циклоалканы (начиная с $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$) — твёрдые вещества. Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения и плавления по сравнению с соответствующими алканами. В воде они практически не растворяются.

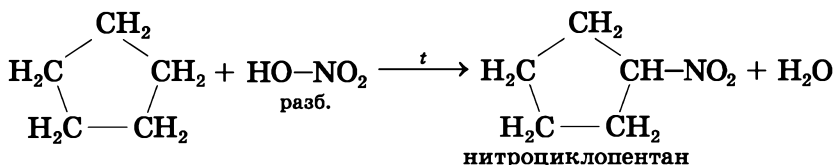
Химические свойства, сходные со свойствами алканов (реакции замещения и дегидрирования), характерны для больших циклов (C_5H_{10} , C_6H_{12}), реакции присоединения — для малых (C_3H_6 , C_4H_8), реакции окисления — для всех циклоалканов.

I. Реакции радикального замещения

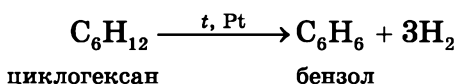
1. Галогенирование:



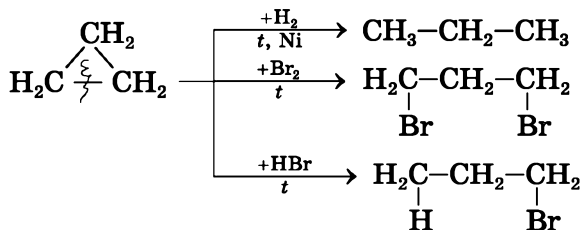
2. Нитрование:



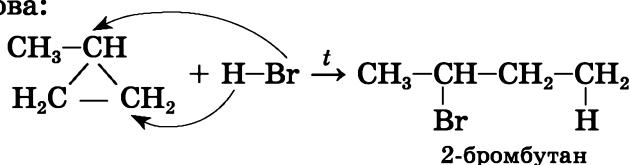
II. Реакции дегидрирования



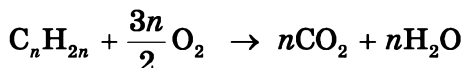
III. Реакции присоединения (протекают с разрывом цикла):



Присоединение галогеноводорода к гомологам циклопропана (циклобутана) происходит по правилу Марковникова:

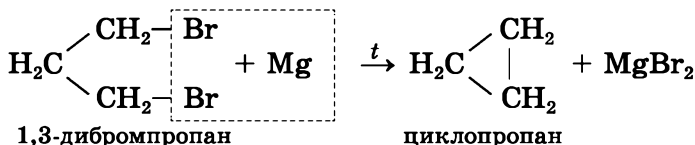


IV. Реакция горения:

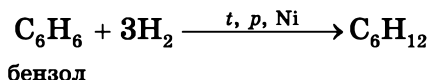


ПОЛУЧЕНИЕ

1. Действие активного металла (магний или цинк) на дигалогеналкан:



2. Гидрирование ароматических углеводородов:



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

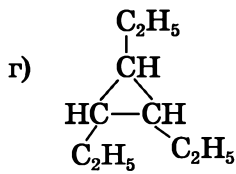
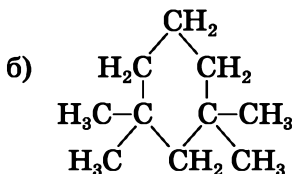
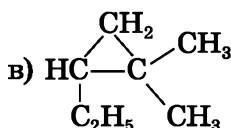
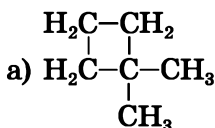
1. Два углеводорода имеют состав C_5H_{10} , но принадлежат к двум различным классам. Составьте их структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре.

2. Составьте структурные формулы:

- а) бутена-2; г) 2-метилпропена;
 б) циклобутана; д) метилциклобутана;
 в) 2-метилбутена-1; е) 1,2-диметилциклопропана.

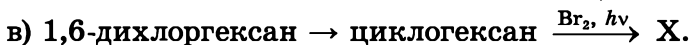
Укажите формулы гомологов, изомеров и виды изомерии. Какие углеводороды могут иметь *цис*- и *транс*-изомеры?

3. Назовите следующие углеводороды:



4. Выведите молекулярную формулу циклоалкана, если плотность его паров по водороду 42. Составьте структурные формулы изомеров такого состава, относящихся к различным классам углеводородов, и назовите их. Укажите, каким образом можно отличить один изомер от другого. Напишите уравнения соответствующих реакций. (Гексен и циклогексан.)

5. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:

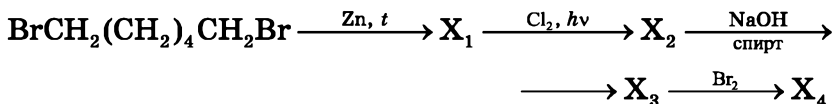


Укажите условия протекания реакций и назовите неизвестные вещества.

6. На полное сгорание 1,12 л циклоалкана необходимо 6,72 л кислорода. Определите молекулярную формулу циклоалкана. (C_4H_8 .)

7. Определите плотность паров циклоалкана по воздуху, если плотность его по водороду равна 42. Какой это

7. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

- а) бромциклогексан;
- б) 2,3-дибромциклогексан;
- в) 1,2-дибромциклогексан;
- г) 3,4-дибромциклогексан.

8. При взаимодействии 12,2 г 1,6-дибромгексана с цинком получено 4 г циклогексана. Выход продукта реакции составляет _____ %.

9. Молекулярная формула циклоалкана, имеющего относительную плотность по гелию 14:

- а) C_4H_{10} ;
- б) C_5H_{10} ;
- в) C_4H_6 ;
- г) C_4H_8 .

§ 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Ароматические углеводороды – это соединения, в молекулах которых содержится бензольное кольцо (ядро). К ним относятся бензол C_6H_6 и его производные.

СТРОЕНИЕ

Молекула бензола имеет форму правильного плоского шестиугольника. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные sp^2 -орбитали каждого атома углерода образуют три σ -связи: одну σ -связь С–Н и две σ -связи С–С, углы между этими тремя связями равны 120° .

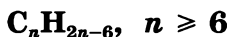
Кроме того, у каждого атома углерода имеется негибридная p -орбиталь. Эти орбитали перекрываются друг с другом над и под плоскостью σ -связей, образуя *единое π -электронное облако* – *ароматическую π -систему из шести электронов*, которую изображают в виде окружности внутри шестиугольника:



Таким образом, в молекуле бензола нельзя выделить одинарные и двойные связи, все связи между ато-

мами углерода равноценны и имеют одинаковую длину 0,140 нм (это среднее значение между длиной одинарной связи C—C 0,154 нм и двойной связи C=C 0,134 нм).

Общая формула аренов:



НОМЕНКЛАТУРА

Названия углеводородов ряда бензола составляют:

♦ из названий радикалов боковой цепи и слова «бензол»;

♦ как названия алканов, содержащих радикал *фенил* C_6H_5 .

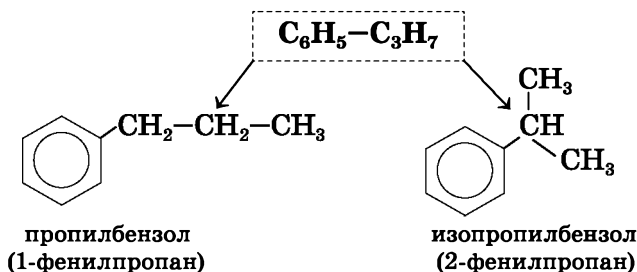
Для многих ароматических углеводородов используют тривиальные названия.



ИЗОМЕРИЯ

Структурная изомерия аренов определяется:

1. Строением заместителей (радикалов):



2. Расположением заместителей в бензольном кольце друг относительно друга.

Однозамещённые производные бензола изомеров положения заместителей *не имеют*, поскольку все атомы в бензольном кольце *равноценны*.

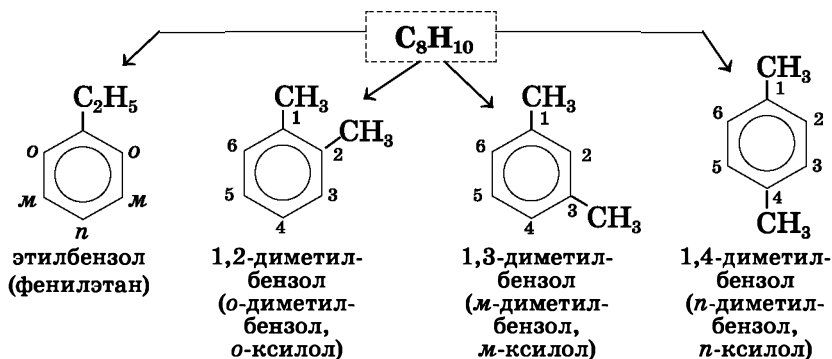
Дизамещённые производные бензола имеют изомеры. Для обозначения относительного расположения радикалов в кольце используют цифры или приставки:

орто- (сокращённо *о*-), если радикалы находятся у соседних атомов углерода (1,2);

мета- (*м*-), если радикалы разделены одним атомом углерода (1,3);

пара- (*п*-), если радикалы разделены двумя атомами углерода (1,4).

Например, гомолог бензола состава C_8H_{10} имеет несколько изомеров:



Все диметилбензолы $C_8H_4(CH_3)_2$ имеют общее тривиальное название — *ксилолы*.

В названиях изомерных аренов, содержащих более двух заместителей, приставки *о*-, *м*- и *п*- не используют.

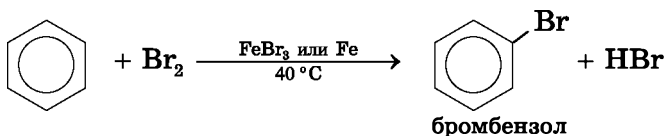
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА

Физические свойства. Бензол в обычных условиях — бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость с неприятным запахом. Он легче воды и с ней не смешивается, но растворяется в органических растворителях и сам хорошо растворяет многие вещества. Бензол и его пары ядовиты. Систематическое вдыхание его паров вызывает анемию и лейкемию.

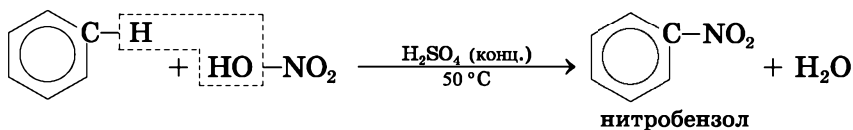
Химические свойства бензола определяются строением его молекулы. Распределение π -электронов по всему кольцу делает бензол химически малоактивным. Бензол склонен к реакциям, в результате которых ароматическая π -система сохраняется, т. е. к реакциям замещения.

I. Реакции замещения (наиболее характерны, сходство с предельными углеводородами).

1. Галогенирование (взаимодействие с хлором и бромом):



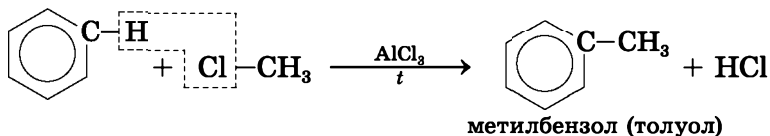
2. Нитрование осуществляется смесью концентрированных азотной и серной кислот – *нитрующей смесью*:



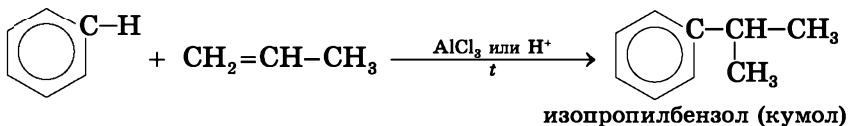
Это *качественная* реакция на бензол. Её признак – появление характерного для нитробензола запаха горького миндаля.

3. Алкилирование (реакция Фриделя – Крафтса) – это замещение атома водорода в бензольном кольце на углеводородный радикал (способ получения гомологов бензола).

Под действием галогеналканов:

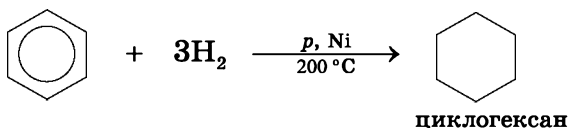


Под действием алкенов:

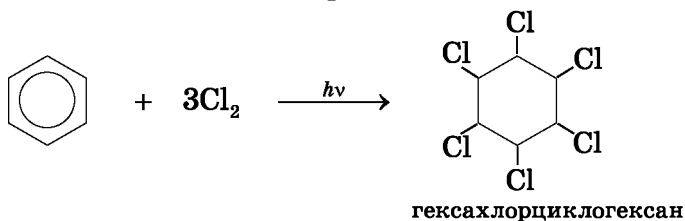


II. Реакции присоединения (сходство с непредельными углеводородами) менее характерны, протекают с трудом (в жёстких условиях), так как происходит *разрушение* единого π -электронного облака.

1. Гидрирование:

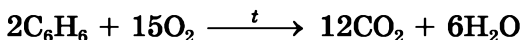


2. Хлорирование протекает при ультрафиолетовом облучении смеси бензола с хлором:



III. Реакция окисления

Для бензола характерно только горение:



В отличие от непредельных углеводородов, бензол не присоединяет воду и галогеноводороды, а также при обычных условиях не обесцвечивает раствор перманганата калия и бромную воду.

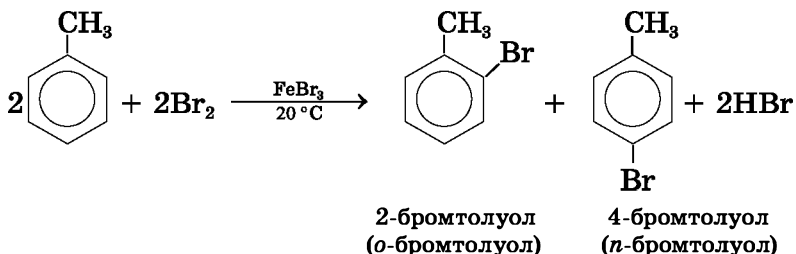
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

Гомологи бензола имеют ряд особых химических свойств, что связано с *взаимным влиянием* алкильного радикала и бензольного кольца.

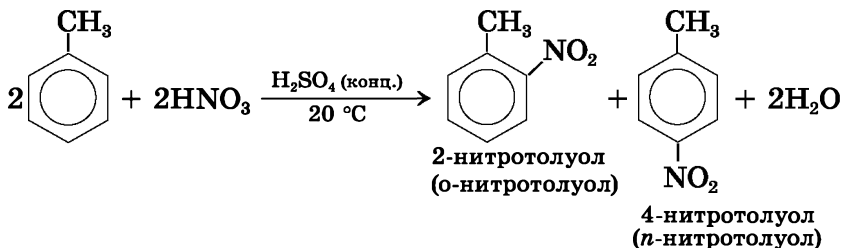
I. Реакции с участием бензольного кольца

1. Реакции замещения протекают легче, чем у бензола. Так, толуол вступает во все реакции замещения, которые характерны для бензола, и проявляет при этом более высокую реакционную способность. Во всех случаях образуется смесь *орто*- и *пара*-замещённых толуолов.

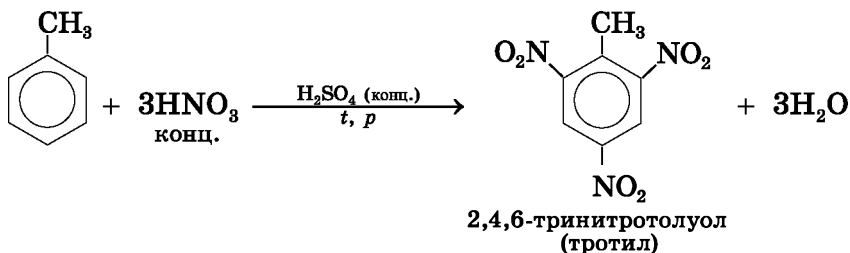
Бромирование:



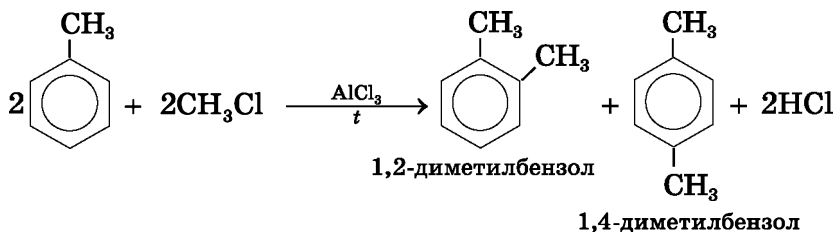
Нитрование:



В жёстких условиях (избыток реагента, нагревание) в бензольное кольцо можно ввести три замещающие группы:



Алкилирование протекает так же, как и галогенирование:



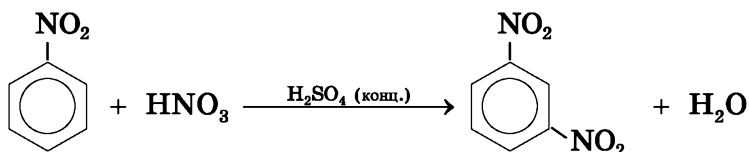
Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Место вступления в бензольное кольцо второго заместителя определяется ориентирующим действием первого заместителя.

По своему ориентирующему действию заместители делят на две группы.

Заместители первого рода (электронодоноры) – алкильные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др.), гидроксил ($-\text{OH}$), аминогруппа ($-\text{NH}_2$), галогены – смещают электронную плотность в сторону бензольного кольца и увеличивают её в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-), и, следовательно,

направляют второй заместитель в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца. Так, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется в *орто*- и *пара*-положения (см. уравнение выше).

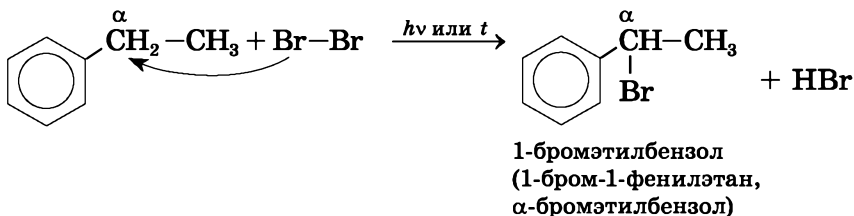
Заместители второго рода (электроноакцепторы) – нитрогруппа ($-\text{NO}_2$), альдегидная ($-\text{CHO}$) и карбоксильная ($-\text{COOH}$) группы – оттягивают электронную плотность от бензольного ядра в свою сторону и уменьшают её преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Поэтому второй заместитель направляется в *мета*-положение. Например, нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется в *мета*-положение:



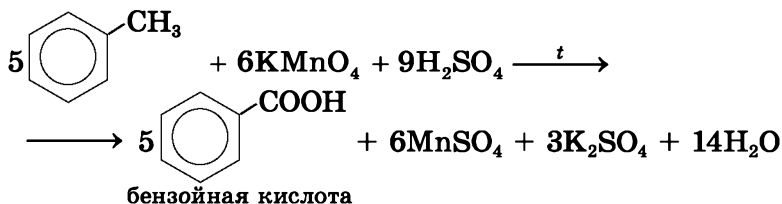
2. Реакции присоединения. Тoluол вступает в такие же реакции присоединения, как и бензол.

II. Реакции с участием боковой цепи

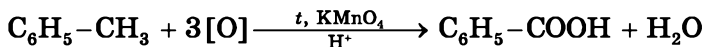
1. Галогенирование. По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Влияние бензольного кольца на алкильный радикал приводит к тому, что *всегда* замещается водород у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом (у α -атома углерода):



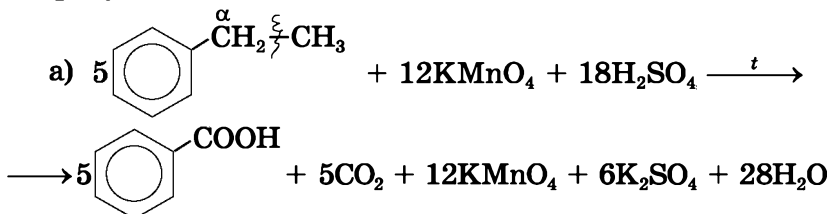
2. Неполное окисление. В отличие от бензола, его гомологи окисляются сильными окислителями, например подкисленным раствором перманганата калия при нагревании. При этом окислению подвергается *боковая цепь по α -атому углерода*, в толуоле – метильный радикал $-\text{CH}_3$:



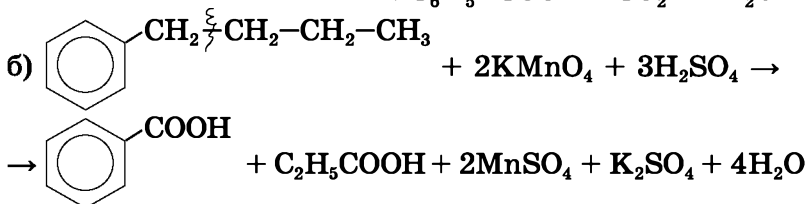
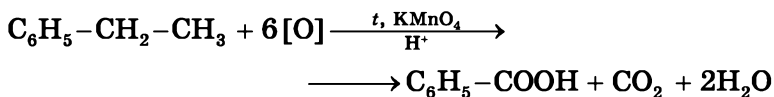
Упрощённое уравнение реакции:



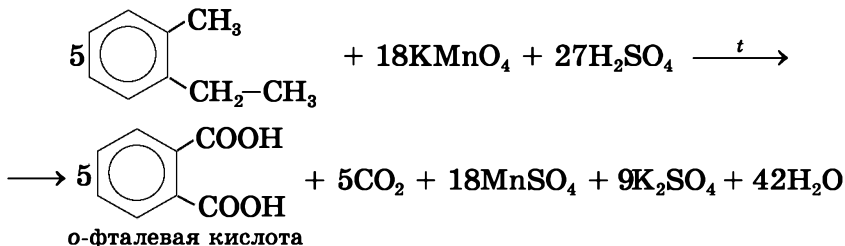
При окислении гомологов бензола с одной боковой цепью обязательно образуется бензойная кислота, состав же второго продукта окисления зависит от длины боковой цепи:



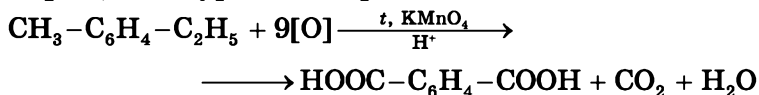
Упрощённое уравнение реакции:



Если в молекуле несколько боковых цепей, то каждая из них окисляется по α-атому углерода до карбоксильной группы и в результате образуются многоосновные ароматические кислоты:

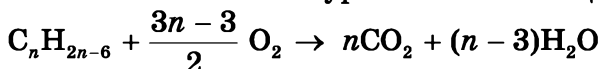


Упрощённое уравнение реакции:



В нейтральном растворе образуются калиевые соли ароматических кислот.

3. Реакция горения (полного окисления). Горение гомологов бензола описывается уравнением в общем виде:

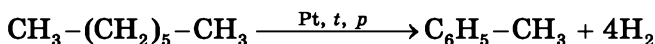
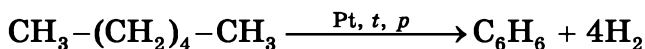


ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

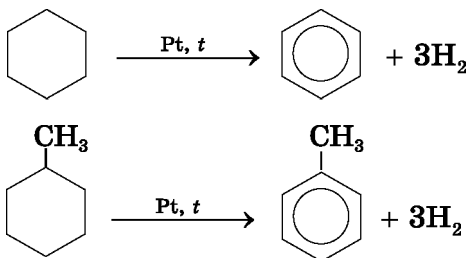
В промышленности

1. Выделение из природных источников (каменный уголь и нефть).

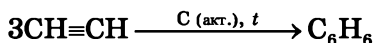
2. Дегидроциклизация алканов. Из гексана получают бензол, из гептана — толуол:



3. Дегидрирование циклоалканов (метод Н. Д. Зелинского):

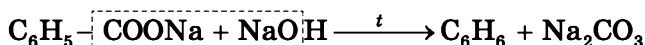


4. Циклотримеризация ацетилена (реакция Зелинского — Казанского):

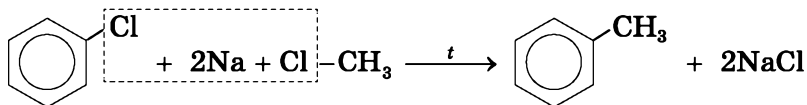


В лаборатории

1. Бензол получают сплавлением солей бензойной кислоты со щелочами:



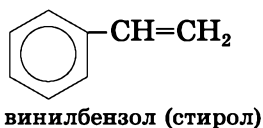
2. Гомологи получают реакцией Вюрца – Фиттига (взаимодействие натрия со смесью галогенбензола и галогеналкана):



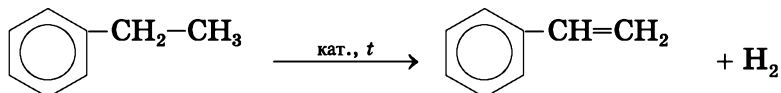
3. Гомологи получают алкилированием бензола (с. 55).

СТИРОЛ

Ароматические углеводороды могут содержать кратную связь в боковой цепи. Например:



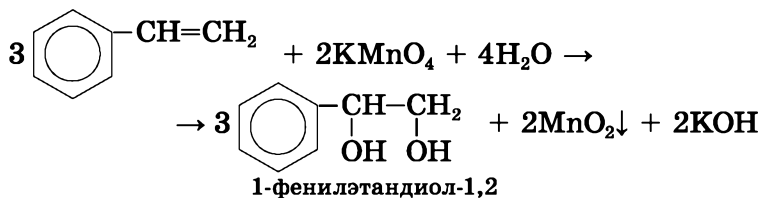
Стирол получают дегидрированием этилбензола:



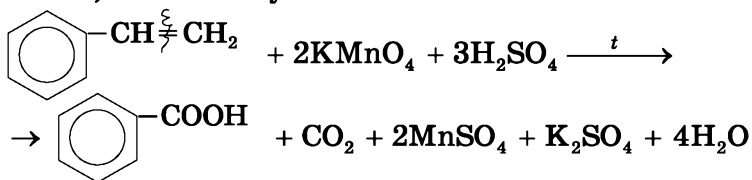
Он представляет собой бесцветную жидкость ($t_{\text{пл}} = -30,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 145,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) с приятным запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях. Стирол раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.

Стирол, в отличие от гомологов бензола, обладает рядом особых химических свойств, что обусловлено наличием двойной связи в боковой цепи. Стирол, как и алкены, взаимодействует с водородом, галогеноводородами, галогенами (обесцвечивает бромную воду), окисляется (обесцвечивает раствор перманганата калия), участвует в реакциях полимеризации.

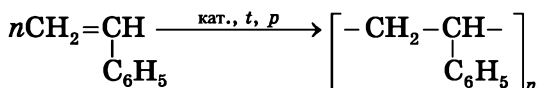
Состав продуктов окисления раствором перманганата калия зависит от условий. При обычных условиях в нейтральной среде, как и в случае алкенов, образуется двухатомный спирт:



При нагревании в кислотной среде образуется бензойная кислота, как и в случае гомологов бензола:



При полимеризации стирола образуется полистирол:

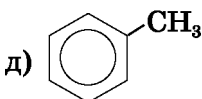
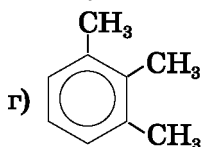
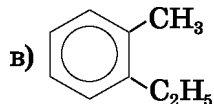
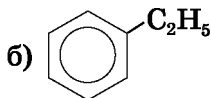
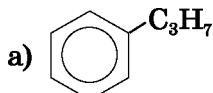


При совместной полимеризации стирола с бутадиеном-1,3 (*сополимеризация*) получают высококачественный синтетический *бутадиен-стирольный каучук*:



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Выпишите структурные формулы соединений, которые изомерны 1,3,5-триметилбензолу, и назовите их:



2. Составьте структурные формулы:

- а) 1,2,4-триметилбензола;
- б) 1-метил-4-этилбензола;
- в) 1-метил-2-этилциклогексана;
- г) 1,4-диметил-2-этилбензола;
- д) 1-метил-3-этилбензола;
- е) пропилбензола.

Укажите формулы гомологов и изомеров.

3. Укажите, к каким классам относятся следующие углеводороды:

- | | |
|------------------|----------------------|
| а) C_6H_{10} ; | г) $C_6H_5-C_3H_7$; |
| б) C_6H_{12} ; | д) C_3H_4 ; |
| в) C_6H_{14} ; | е) C_6H_6 . |

Выпишите формулы, которые отражают состав углеводородов, принадлежащих к двум различным классам. Составьте для них структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре.

4. Используя структурные формулы органических веществ, напишите уравнения реакций:

- а) бензола и этилбензола с хлором при ультрафиолетовом облучении;
- б) нитрования бензола и толуола;
- в) окисления 1,2-диэтилбензола перманганатом калия в нейтральной и кислотной средах;
- г) стирола с бромной водой, хлороводородом и раствором перманганата калия при обычных условиях;
- д) хлорбензола и нитробензола с хлором в присутствии хлорида железа(III).

5. Укажите, какие углеводороды вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества:

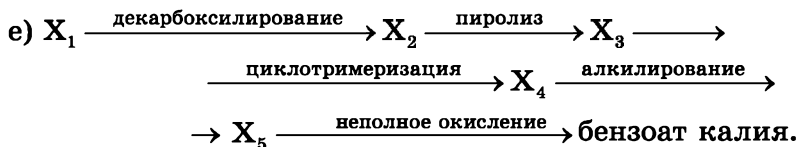
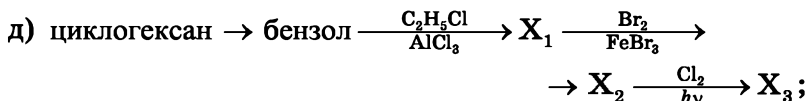
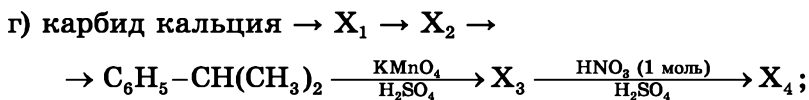
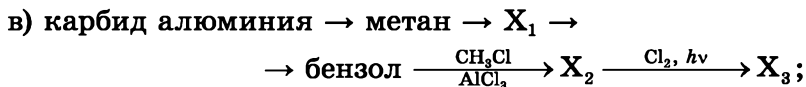
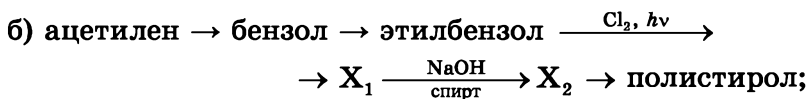
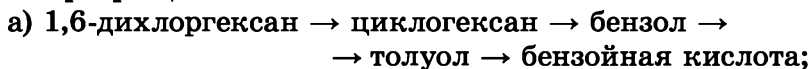
- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| а) $C_6H_5CH_3$ и HCl ; | в) CO_2 и H_2O ; |
| б) $C_6H_5CH_2Cl$ и HCl ; | г) C_6H_5COOH , H_2O и др. |

6. Укажите, какие из приведённых веществ и при каких условиях взаимодействуют с бензолом: пропен, вода, бром, водород, бромоводород, раствор перманганата калия. Напишите уравнения соответствующих реакций, используя структурные формулы органических веществ, и назовите образующиеся соединения.

7. Предложите два способа получения бензола, исходя из неорганических соединений. Напишите уравнения реакций.

8. Предложите три способа получения толуола. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. Составьте уравнение реакции, с помощью которой можно отличить толуол от бензола.

9. Составьте уравнения реакций в соответствии с схемами превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите неизвестные вещества.

10. Даны хлор, бензол, толуол. Напишите уравнения четырёх возможных реакций между этими веществами, укажите условия их протекания и назовите образующиеся соединения.

11. Даны стирол, хлороводород, перманганат калия, бромная вода. Напишите уравнения четырёх возможных реакций между этими веществами, укажите условия их протекания и назовите образующиеся соединения.

12. Из этилбензола в две стадии можно получить 3-нитробензойную кислоту. Напишите уравнения соответствующих реакций, используя структурные формулы органических соединений, укажите условия их протекания.

13. Определите строение соединения состава C_8H_8 , ес-

ли известно, что оно обесцвечивает бромную воду и реагирует с хлороводородом, а при окислении даёт бензойную кислоту. Напишите уравнения описанных реакций и назовите все образующиеся вещества.

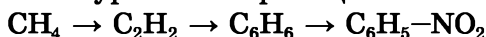
14. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 90% углерода и 10% водорода, если плотность его паров по водороду равна 60. (C_9H_{12} .)

15. Выведите молекулярную формулу ароматического углеводорода, плотность паров которого по гелию равна 26,5. Составьте структурные формулы возможных его изомеров, назовите их и укажите число изомеров. (C_8H_{10} ; 4 изомера.)

16. Для сжигания ароматического углеводорода массой 21,2 г потребовалось 51,52 л (н. у.) кислорода. Выведите молекулярную формулу углеводорода и укажите тип гибридизации каждого из атомов углерода в его молекуле. (C_8H_{10} .)

17. Вычислите массу бензола, который подвергли хлорированию на свету, если при этом было получено 11,35 г гексахлорциклогексана, что составляет 65% от теоретически возможного. (4,68 г.)

18. Напишите уравнения реакций:



Вычислите, используя приведённую схему, объём природного газа с массовой долей метана 90%, необходимого для получения 3 моль нитробензола. (448 л.)

19. Смесь бензола с гексеном-1 массой 20 г обесцвечивает 381 г 4,2%-ного раствора брома в тетрахлорметане. Определите массовые доли бензола и гексена-1 в исходной смеси. (42% C_6H_{12} ; 58% C_6H_6 .)

20. При хлорировании бензола в присутствии хлорида железа(III) получили хлороводород, который пропустили через раствор нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 28,7 г. Вычислите массу бензола, вступившего в реакцию. (15,6 г.)

21. При сжигании 1,2 г гомолога бензола в кислороде получили оксид углерода(IV), который пропустили через избыток раствора гидроксида кальция. При этом образовался осадок массой 9 г. Определите молекулярную формулу углеводорода, составьте структурные форму-

лы возможных его изомеров и укажите их число. (C_9H_{12} , 8 изомеров.)

22. Смесь бензола и стирола обесцвечивает бромную воду массой 500 г с массовой долей брома 3,2%. При сжигании смеси такой же массы выделилось 44,8 л (н. у.) оксида углерода(IV). Определите массовую долю (%) бензола в смеси. (60%.)

23. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена образовалось 23,4 г бензола и выделилось 11,2 л (н. у.) водорода. Исходная смесь такой же массы может присоединить 16 г брома. Определите массовые доли (%) веществ в исходной смеси. (32% C_6H_6 ; 33,6% C_6H_{10} ; 34,4% C_6H_{12} .)

ТЕСТЫ

1. Общая формула аренов:

а) C_nH_{2n-2} ; б) C_nH_{2n+2} ; в) C_nH_{2n} ; г) C_nH_{2n-6} .

2. Гомологом бензола не является:

а) метилбензол;

в) винилбензол;

б) **этилбензол;**

г) 1,2-диметилбензол.

3. Углеводород, в молекуле которого все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, — это:

а) метилбензол;

в) бензол;

б) **этилбензол;**

г) пропен.

4. Число изомерных триметилбензолов равно:

a) 1;

б) 3;

B) 4:

г) 2.

5. Масса порции толуола (г), содержащая $2,4 \cdot 10^{24}$ атомов водорода, составит:

a) 4,6;

6) 46;

B) 36,8;

Г) 368.

6. Число атомов углерода в 3,9 г бензола равно:

a) $3 \cdot 10^{22}$;

6) $3 \cdot 10^{23}$;

В) $1,8 \cdot 10^4$

г) $1,8 \cdot 10^{24}$.

7. Водород при соответствующих условиях присоеди-
от:

а) этан, диметилбензол, бутадиен-1,3;

б) бензол, метан, ацетилен;

в) бензол, пропин, пентан;

г) циклогексан, хлорэтен, толуол.

8. Жидкости – гексан, гексен, бензол – можно распознать:

а) раствором перманганата калия и нитрующей смесью;

- б) раствором хлороводорода и бромной водой;
- в) раствором щёлочи и нитрующей смесью;
- г) раствором перманганата калия и бромной водой.

9. Жидкости – бензол, стирол, толуол – можно распознать:

- а) раствором бромоводорода;
- б) бромной водой;
- в) нитрующей смесью;
- г) раствором перманганата калия.

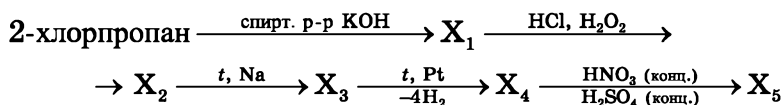
10. Раствор перманганата калия при обычных условиях не обесцвечивает:

- а) этилен;
- б) толуол;
- в) стирол;
- г) ацетилен.

11. При нитровании пропилбензола проходит замещение атомов водорода в положениях:

- а) 3, 5 радикала C_6H_5 ;
- б) 2, 4, 6 радикала C_6H_5 ;
- в) 2, 3 радикала C_6H_5 ;
- г) 2, 3 радикала C_3H_7 .

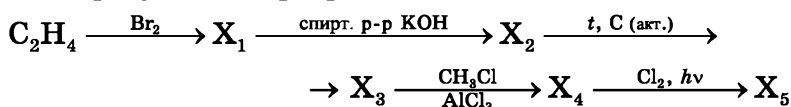
12. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) нитропропан;
- б) нитробензол;
- в) 2-нитрогексан;
- г) 2-метил-2-нитропентан.

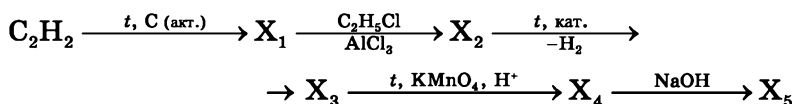
13. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) 1-метил-2-хлорбензол;
- б) хлорметилбензол;
- в) 1-метил-4-хлорбензол;
- г) хлорэтилбензол.

14. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) 1-фенилэтандиол-1,2;
- б) бензойная кислота;
- в) бензоат натрия;
- г) винилбензол.

20. При нитровании 0,2 моль толуола раствором массой 50 г с массовой долей азотной кислоты 94,6% получается тринитротолуол массой:

а) 180,2 г; б) 170,3 г; в) 45,4 г; г) 56,8 г.

21. При взаимодействии 9,36 г бензола и 17,6 г брома получен бромбензол массой:

а) 18,84 г; б) 15,70 г; в) 17,90 г; г) 17,27 г.

22. Из бензола массой 117 г получено 180 г нитробензола. Практический выход продукта составляет _____ %.

23. Объем бензола ($\rho = 0,8$ г/мл), полученного из 56 л ацетилен (н. у.), составляет _____ мл.

II. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на атомы или группы атомов, называемые функциональными группами.

Функциональная группа — это атом или группа атомов, определяющая характерные химические свойства данного класса органических соединений.

§ 7. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гидроксильные соединения — производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу.

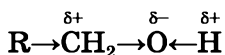
7.1. Предельные одноатомные спирты

Предельные одноатомные спирты — это производные предельных углеводородов, в молекулах которых один атом водорода замещён на гидроксильную группу.

СТРОЕНИЕ

Атомы углерода и кислорода в молекулах спиртов находятся в sp^3 -гибридном состоянии, все атомы соединены между собой одинарными σ -связями. Спирты представляют собой полярные соединения.

Распределение электронной плотности в молекулах спиртов:



Общая формула предельных одноатомных спиртов:



НОМЕНКЛАТУРА

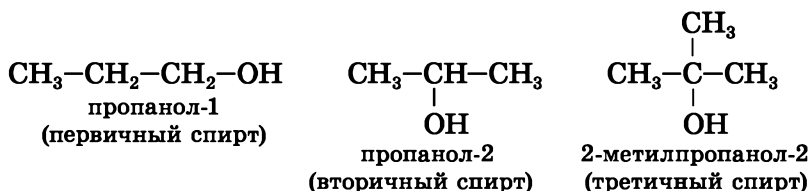
Систематические названия получают, добавляя к названию соответствующего алкана суффикс -ол. Цифрой показывают номер атома углерода, с которым связан гидроксил. Самую длинную углеродную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена гидроксильная группа.

Тривиальное название образуется из названия соответствующего радикала, выраженного прилагательным, и слова «спирт»:



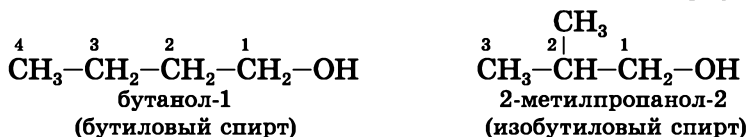
КЛАССИФИКАЦИЯ

В зависимости от того, с каким атомом углерода связана гидроксильная группа, различают спирты *первичные*, *вторичные* и *третичные*:

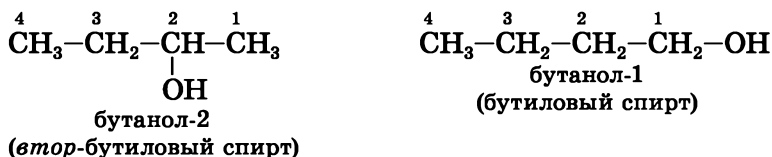


СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

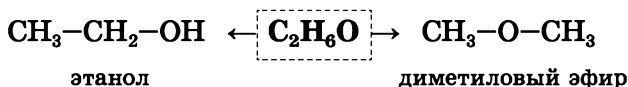
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$):



2. Изомерия положения функциональной группы $-\text{OH}$ (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$):



3. Межклассовая изомерия (спирты изомерны простым эфирам $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ или $\text{R}'-\text{O}-\text{R}$):



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие спирты (от CH_3OH до $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$) – жидкости, высшие (начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$) – твёрдые вещества. Ме-

танол, этанол и пропанол-1 имеют специфический алкогольный запах, другие жидкие спирты обладают удушливым неприятным запахом, высшие – без запаха. Спирты в отличие от алканов с близкой молекулярной массой не являются газообразными веществами, имеют более высокие температуры плавления и кипения; метиловый, этиловый и пропиловый спирты хорошо растворимы в воде. С увеличением числа атомов углерода растёт неполярный углеводородный радикал, и их растворимость понижается.

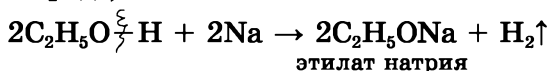
Отличительные особенности спиртов обусловлены наличием *полярной гидроксильной группы* и способностью молекул спиртов образовывать *водородные связи* как между собой, так и с молекулами воды. Спирты – хорошие растворители. Наличие в молекулах полярных гидроксильных групп позволяет спиртам растворять полярные вещества (гидроксиды натрия и калия), а неполярного алкильного радикала – неполярные вещества (углеводороды).

Химические свойства спиртов обусловлены наличием функциональной группы –ОН и полярностью связи С–О, поэтому для спиртов характерны реакции, которые протекают с разрывом связей О–Н и С–О.

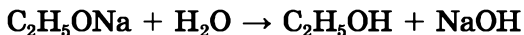
Спирты – неэлектролиты. Они не обладают ярко выраженными основными или кислотными свойствами, *не изменяют* окраску индикаторов.

1. Реакции с разрывом связи О–Н

1. Слабые кислотные свойства. Спирты реагируют с щелочными и щёлочно-земельными металлами с образованием солей – *алкоголятов* (реакция протекает только в безводной среде):

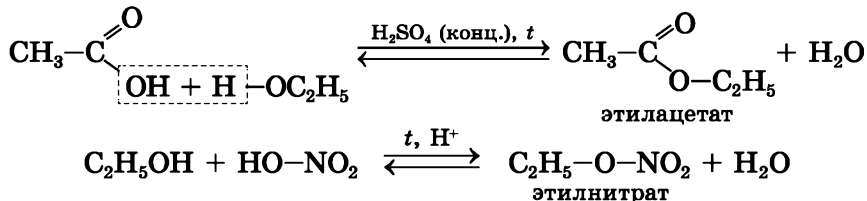


В присутствии воды алкоголяты полностью гидролизуются:



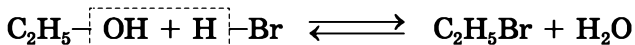
Эта реакция свидетельствует о том, что спирты проявляют *более слабые кислотные свойства*, чем вода. Алкоголяты – соли очень слабых кислот и сильных оснований.

2. Реакция этерификации — взаимодействие спиртов с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров:



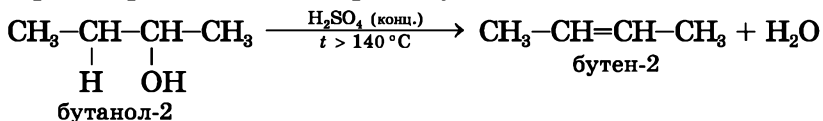
II. Реакции с разрывом связи С–О

1. Слабые основные свойства. Спирты взаимодействуют с газообразными галогеноводородами с образованием галогеналканов:



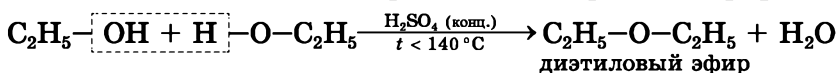
2. Реакции дегидратации

Внутримолекулярная дегидратация (реакция элиминирования) — отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта — протекает при сильном нагревании с образованием алкенов. Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит по правилу Зайцева:



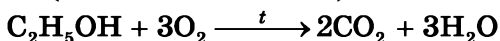
Метанол не вступает в реакцию внутримолекулярной дегидратации.

Межмолекулярная дегидратация — отщепление молекулы воды от *двух* молекул спирта — протекает при нагревании смеси до 140 °С с образованием простых эфиров:

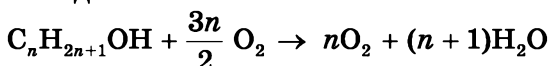


III. Реакции окисления

1. Горение (полное окисление):

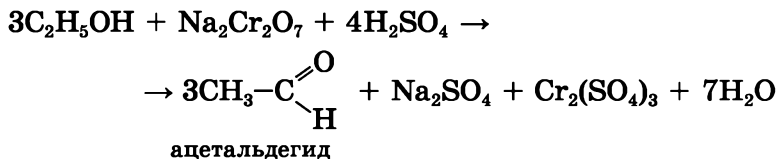


В общем виде:

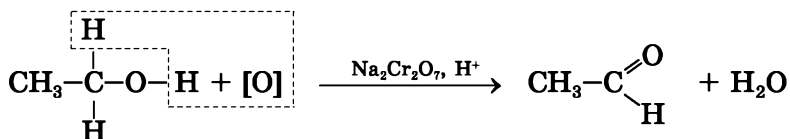


2. Неполное окисление. Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии меди и такими окислителями, как дихромат натрия, перманганат калия и др.

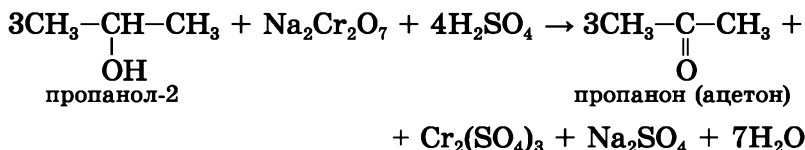
Первичные спирты, кроме метанола, окисляются до *альдегидов* (метанол – до CO_2):



Упрощённое уравнение реакции:

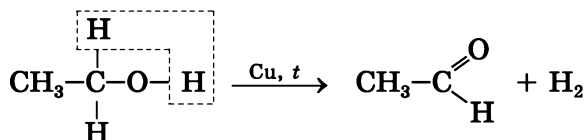


Вторичные спирты окисляются до *кетонов*:

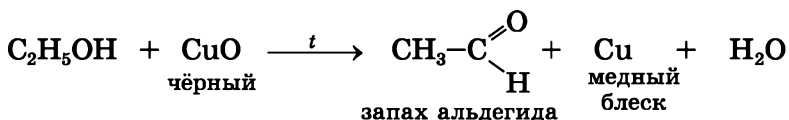


Для *третичных спиртов* данная реакция не характерна.

3. Реакция дегидрирования протекает при нагревании спиртов над металлическим катализатором (Cu, Pt, Ni, Pd и др.) с образованием альдегидов:



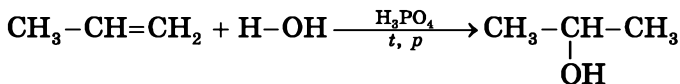
4. Качественная реакция на спирты – окисление спиртов оксидом меди(II):



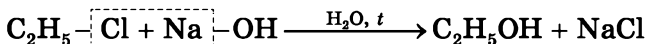
ПОЛУЧЕНИЕ

Общие способы

1. Гидратация алкенов (идёт по правилу Марковникова):

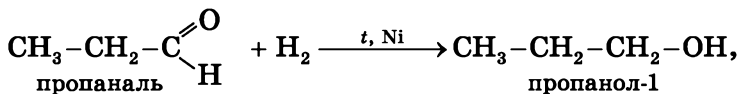


2. Гидролиз галогеналканов под действием водного раствора щёлочи:

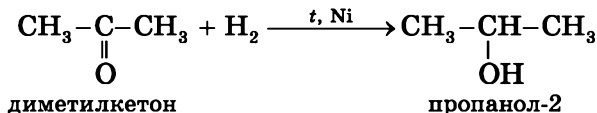


3. Восстановление (гидрирование) карбонильных соединений.

При восстановлении *альдегидов* образуются *первичные* спирты:

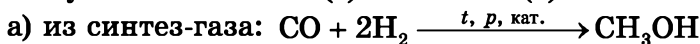


а при восстановлении *кетонов* – *вторичные*:

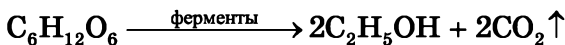


Специфические способы

Получение метанола (а) и этанола (б):



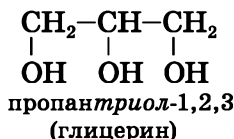
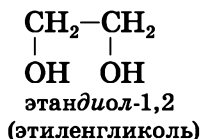
б) спиртовое (ферментативное) брожение глюкозы:



7.2. Многоатомные спирты

Многоатомные спирты – это производные углеводов, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп, связанных с разными атомами углерода.

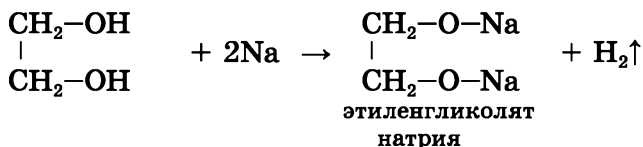
Важнейшие из них – этиленгликоль и глицерин:



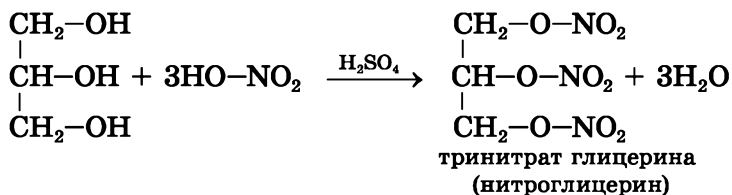
Это бесцветные вязкие жидкости сладковатого вкуса, смешиваются с водой в любых соотношениях. Глицерин очень гигроскопичен. Этиленгликоль токсичен.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В химическом отношении этиленгликоль и глицерин похожи на одноатомные спирты, однако в реакциях могут участвовать одна или все гидроксильные группы. Так, многоатомные спирты реагируют с *активными металлами*, образуя соли – гликоляты или глицераты:

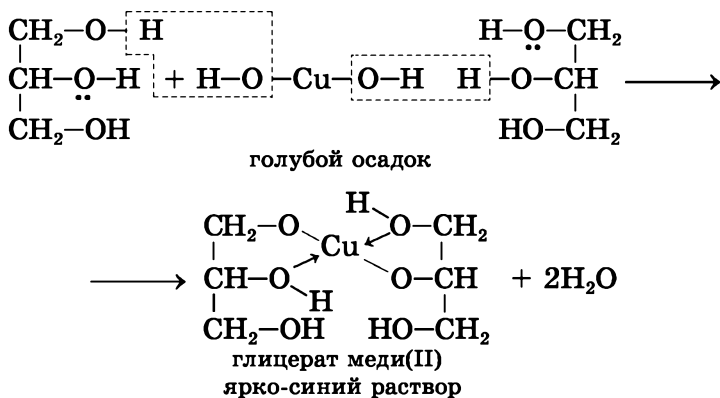


Многоатомные спирты, как и одноатомные, взаимодействуют с *неорганическими* и *органическими кислотами* (реакция этерификации) с образованием полных (по всем OH-группам) и неполных сложных эфиров:



Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот – жиры (см. с. 117).

Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле усиливает кислотные свойства спирта, по этой причине этиленгликоль и глицерин обладают *более сильными кислотными свойствами*, чем вода. Это проявляется в способности этиленгликоля и глицерина взаимодействовать не только с активными металлами, образуя соли, но и с *гидроксидами тяжёлых металлов*. Если к свежеприготовленному гидроксиду меди(II) в присутствии щёлочи добавить глицерин, то голубой осадок растворяется и образуется прозрачный раствор глицерата меди(II) ярко-синего цвета. Это *качественная реакция* на многоатомные спирты:



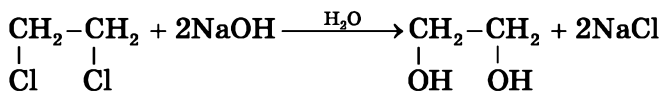
Цвет раствора обусловлен комплексным соединением меди(II).

Несмотря на усиление кислотных свойств по сравнению с одноатомными спиртами, этиленгликоль и глицерин *не изменяют* окраску индикаторов.

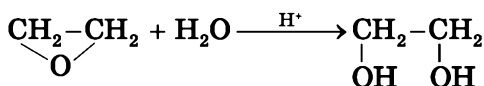
ПОЛУЧЕНИЕ

Получение этиленгликоля.

1. Гидролиз 1,2-дихлорэтана:



2. Взаимодействие эпоксиэтана (оксида этилена) с водой:

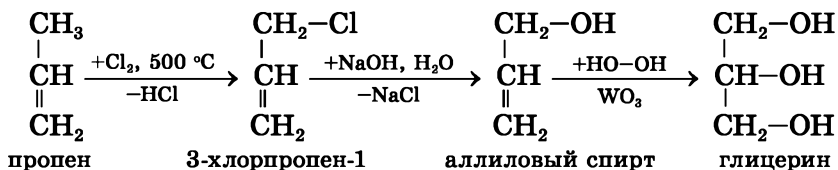


3. Окисление этилена водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера, см. с. 22).

Получение глицерина.

1. Гидролиз жиров (см. с. 118).

2. Из пропена:



7.3. Фенолы

Фенолы — производные ароматических углеводов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с бензольным кольцом.

Простейшим представителем этого класса органических соединений является фенол C_6H_5OH — бесцветное кристаллическое легкоплавкое вещество с характерным запахом. На воздухе фенол окисляется, приобретая розовый оттенок. При обычной температуре малорастворим в воде, но выше $66\text{ }^{\circ}C$ смешивается с водой в любых соотношениях.

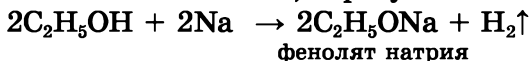
Фенол токсичен, вызывает ожоги кожи, является антисептиком.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства фенола обусловлены взаимным влиянием гидроксильной группы и бензольного кольца.

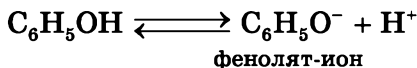
I. Реакции с участием гидроксильной группы

Кислотные свойства. Фенол, как и спирты, взаимодействует с активными металлами, образуя соли — феноляты:

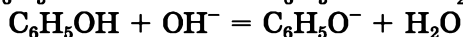
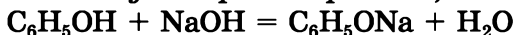


Но в отличие от спиртов фенол:

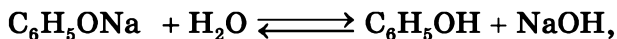
♦ *диссоциирует* в водном растворе по кислотному типу (старинное название фенола — карболовая кислота) и *действует на индикаторы* (лакмус краснеет):



♦ *взаимодействует с растворами щелочей:*

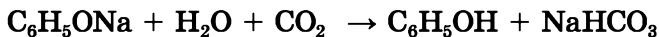


Но фенол — очень слабая кислота, поэтому феноляты в водном растворе легко гидролизуются:



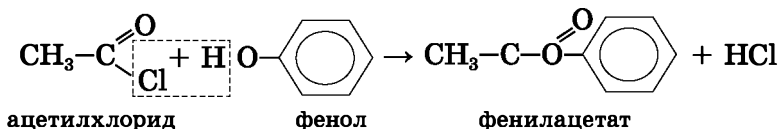
анион катион
слабой сильного
кислоты основания
 $C_6H_5O^-$ $NaOH$

а кислоты, даже такая слабая, как угольная, вытесняют фенол из растворов его солей:



♦ *не образует сложных эфиров* при действии на него карбоновых кислот и *не вступает* в реакцию межмолекулярной дегидратации с образованием простых эфиров, *не реагирует* с галогеноводородами.

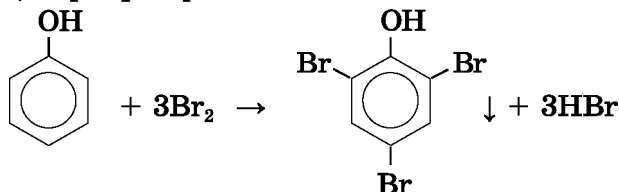
В качестве исходных веществ для получения сложных эфиров вместо кислот используют их хлорангидриды:



II. Реакции с участием бензольного кольца

Реакции замещения в бензольном кольце фенола протекают легче, чем у бензола, и в более мягких условиях. Гидроксильная группа направляет заместители в *орто*- и *пара*-положения.

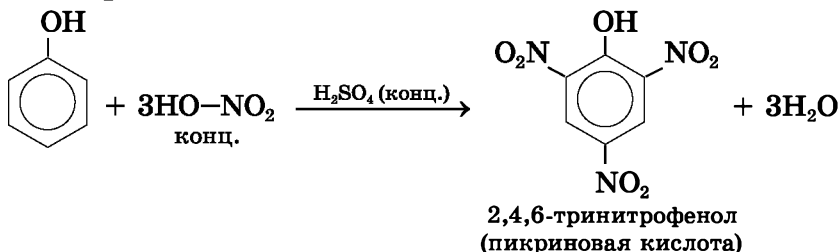
Галогенирование. В отличие от бензола фенол реагирует с бромной водой *при комнатной температуре в отсутствии катализатора* с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола:



Эта реакция является *качественной* на фенол.

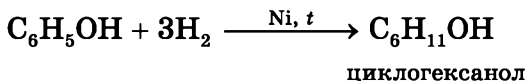
Помимо бромной воды реактивом на фенол служит *водный раствор хлорида железа(III)*, который при взаимодействии с фенолом образует комплексное соединение фиолетового цвета.

Нитрование:



Пикриновая кислота более сильная, чем карболовая, её константа диссоциации составляет $4,2 \cdot 10^{-1}$.

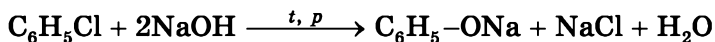
Гидрирование (реакция присоединения):



ПОЛУЧЕНИЕ

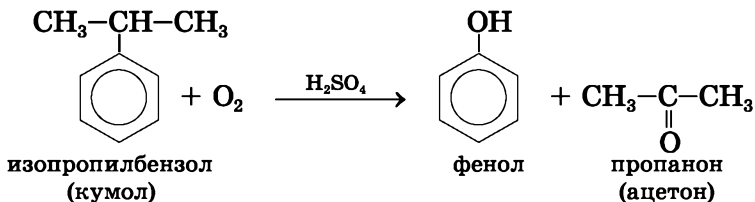
1. Выделение из каменноугольной смолы.

2. Щелочной гидролиз хлорбензола:



При дальнейшей обработке фенолята натрия кислотой получают фенол.

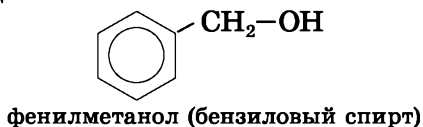
3. Каталитическое окисление изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха:



Помимо фенола этим способом получают другой важный промышленный продукт – ацетон.

7.4. Ароматические спирты

Ароматические спирты – это производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильную группу в боковой цепи:



По способам получения и химическим свойствам ароматические спирты сходны с предельными одноатомными спиртами. В отличие от фенола они не реагируют со щелочами.

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

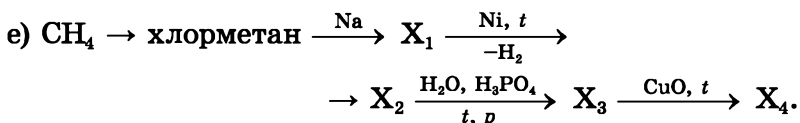
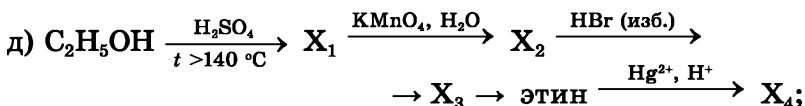
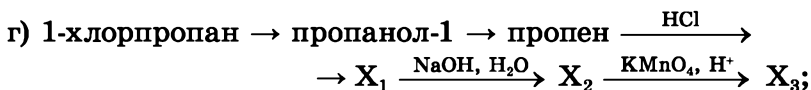
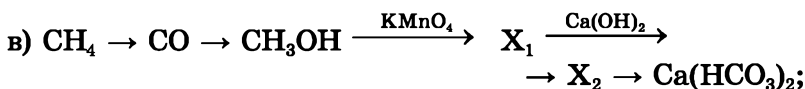
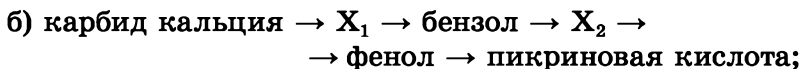
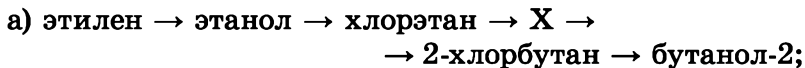
1. Составьте электронную и структурную формулы пропанола, определите валентность и степень окисления каж-

дого атома углерода, укажите распределение электронной плотности в молекуле.

2. Составьте структурные формулы четырёх изомерных спиртов, соответствующих формуле $C_4H_{10}O$. Назовите их.

3. Составьте структурные формулы изомерных спиртов и простых эфиров, соответствующих формуле C_3H_8O . Назовите их.

4. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений и назовите неизвестные вещества:

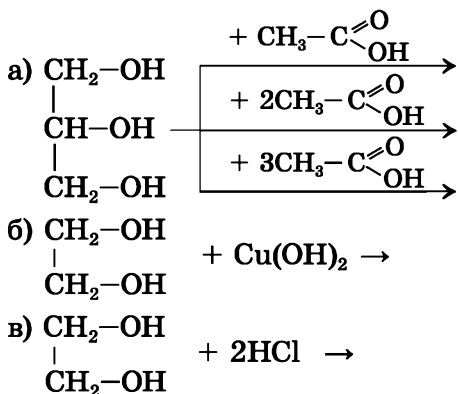


5. Из какого вещества в результате последовательно протекающих реакций гидролиза, циклотримеризации, замещения, гидролиза, замещения можно получить 2,4,6-трибромфенол? Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.

6. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых бутанол-1 можно превратить в бутанол-2.

7. Составьте уравнения реакций этанола и фенола с: а) натрием; б) гидроксидом натрия; в) бромной водой; г) уксусной кислотой; д) хлороводородом; е) азотной кислотой; ж) водородом. Сравните химические свойства фенола и этанола.

8. Закончите уравнения реакций:



9. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ реагирует с натрием с выделением водорода, а при нагревании с серной кислотой превращается в вещество, формула которого C_4H_8 . Последнее соединение при взаимодействии с раствором перманганата калия образует несимметричный двухатомный спирт. Назовите исходное соединение.

10. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:

метан \rightarrow хлорметан \rightarrow метанол \rightarrow метилат натрия.

Рассчитайте, используя приведённую схему, объём природного газа с объёмной долей метана 90%, который потребуется для получения 300 г раствора с массовой долей метанола 96%. (224 л.)

11. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:

гексан \rightarrow бензол \rightarrow хлорбензол \rightarrow фенол.

Вычислите, используя приведённую схему, массу раствора с массовой долей гидроксида натрия 50%, который потребуется для взаимодействия с фенолом, полученным из бензола объёмом 100 мл ($\rho = 0,80$ г/мл). (≈ 82 г.)

12. При сгорании 6 г одноатомного предельного спирта образовалось 6,72 л (н. у.) оксида углерода(IV). Определите, какой это спирт. ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.)

13. При дегидратации спирта массой 1,5 г получено 0,56 л этиленового углеводорода (н. у.). Определите молекулярную формулу спирта. ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.)

14. При взаимодействии 8 мл предельного одноатомного спирта ($\rho = 0,80$ г/мл) с натрием выделился водород в

объёме, достаточном для гидрирования 2,24 л этена (н. у.). Определите молекулярную формулу спирта. ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.)

15. Натрий массой 2,3 г растворили в 100 мл этилового спирта. Вычислите массу полученного раствора и массовую долю (%) этилата натрия в этом растворе. (102,2 г; 6,65%.)

16. Вычислите объём водорода (н. у.), который выделяется при взаимодействии натрия массой 34,5 г и 1 моль этиленгликоля. (16,8 л.)

17. При бромировании 0,3 моль фенола получен осадок массой 79,44 г. Вычислите выход продукта реакции. (80%.)

18. К смеси толуола и фенола массой 60 г добавили натрий, при этом выделилось 0,1 моль водорода. Определите массовую долю толуола в исходной смеси. (68,67%.)

19. При окислении 9 г предельного одноатомного спирта оксидом меди(II) получили 9,6 г меди. Определите молекулярную формулу спирта. Вычислите массу образовавшегося альдегида, если его выход составляет 90%. (7,83 г; пропанол-1.)

20. При действии избытка натрия на смесь этанола и фенола выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовался раствор объёмом 25 мл ($\rho = 1,4$ г/мл) с массовой долей гидроксида калия 40%. Определите массовые доли веществ в исходной смеси. (59,3% фенола; 40,7% этанола.)

21. При взаимодействии хлороводорода с предельным одноатомным спиртом образовалось хлорпроизводное, массовая доля хлора в котором составляет 70,3%. Определите, какой спирт был взят для реакции. ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.)

22. Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромоводорода с образованием 9,84 г продукта (выход 80%), пары которого имеют плотность по водороду 61,5. Определите строение исходного вещества, вступившего в реакцию, и его массу. ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 6 г.)

ТЕСТЫ

1. Функциональной группой спиртов является:

а) $-\text{NO}_2$; б) $-\text{OH}$; в) $-\text{COOH}$; г) $-\text{CHO}$.

2. Кислотные свойства в большей степени проявляет:

- а) этанол; в) этиленгликоль;**
б) ацетилен; г) фенол.

3. Кислотные свойства возрастают в ряду:

- а) этанол – этиленгликоль – фенол;
б) глицерин – ацетилен – метанол;
в) вода – этанол – фенол;
г) глицерин – бензиловый спирт – этиленгликоль.

4. Для окисления этанола в ацетальдегид используют:

- а) хлороводород;
б) уксусную кислоту;
в) раскалённую медную проволоку;
г) бром.

Составьте уравнение реакции.

5. Для распознавания этиленгликоля и фенола используют:

- а) натрий; в) бромную воду;
б) кислород; г) оксид углерода(IV).

Составьте уравнение реакции.

6. Для распознавания этанола и глицерина используют:

- а) хлороводород; в) уксусную кислоту;
б) натрий; г) гидроксид меди(II).

Составьте уравнение реакции.

7. Число веществ, образующихся при нагревании смеси этанола и метанола с концентрированной серной кислотой, равно:

- а) 5; б) 4; в) 6; г) 3.

Составьте уравнения соответствующих реакций.

8. Этанол и этандиол можно распознать:

- а) хлороводородом; в) натрием;
б) гидроксидом меди(II); г) уксусной кислотой.

9. Этанол, фенол и глицерин можно распознать:

- а) натрием и гидроксидом меди(II);
б) гидроксидом натрия и лакмусом;
в) уксусной кислотой и хлороводородом;
г) хлоридом железа(III) и гидроксидом меди(II).

10. Бензол, фенол и гексен можно распознать растворами:

- а) лакмуса и брома;
б) хлорида железа(III) и гидроксида натрия;

- в) перманганата калия и хлороводорода;
г) гидроксида калия и карбоната натрия.

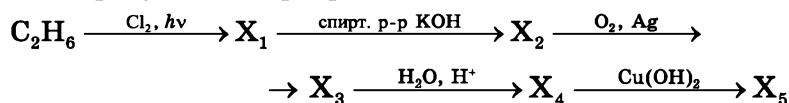
11. Хлороводород реагирует с:

- а) фенолом, глицерином, метанолом;
б) этанолом, этандиолом, этеном;
в) этаном, пропанолом, этином;
г) этиленгликолем, пропенном, бензолом.

12. Натрий реагирует с каждым веществом набора:

- а) бензол, этанол, этандиол;
б) фенол, толуол, ацетилен;
в) метанол, глицерин, фенол;
г) этилен, бензол, пропанол.

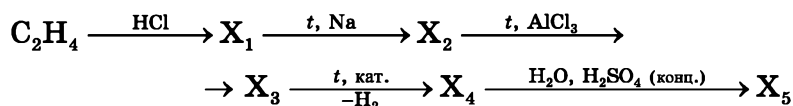
13. В результате превращений



образуется конечный продукт (X₅):

- а) глицерат меди(II); в) фенолят меди(II);
б) гликолят меди(II); г) этилат меди(II).

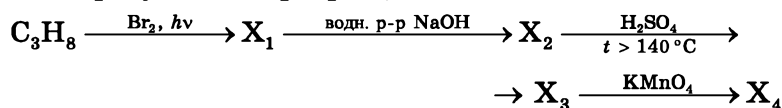
14. В результате превращений



образуется конечный продукт (X₅):

- а) бутанол-2; в) 2-метилпропанол-1;
б) 2-метилпропанол-2; г) бутанол-1.

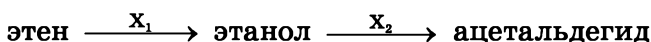
15. В результате превращений



образуется конечный продукт (X₄):

- а) пропанол; в) пропаналь;
б) пропандиол-1,2; г) пропандиол-1,3.

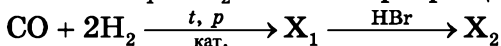
16. Веществами X₁ и X₂ в схеме превращений



являются соответственно:

- а) водород, вода; в) вода, оксид меди(II);
б) щёлочь, вода; г) щёлочь, водород.

17. Веществами X_1 и X_2 в схеме превращений



являются соответственно:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2Br_6 ; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$;
б) CH_3OH , CBr_4 ; г) CH_3OH , CH_3Br .

18. Бромную воду не обесцвечивает:

- а) этанол; б) фенол; в) этен; г) пропиен.

19. Установите соответствие:

исходные вещества

продукт реакции

- | | |
|---|---|
| А) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ | 1) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Б) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})}$ | 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| В) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 3) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ |
| Г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{p, t}$ | 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ |
| | 5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ |

20. Этанол в промышленности получают:

- а) гидролизом хлорэтена;
б) гидратацией этилена;
в) восстановлением ацетальдегида;
г) гидролизом этилацетата.

21. Этандиол может быть получен в реакции:

- а) этилена с раствором перманганата калия;
б) 1,2-дихлорэтана со спиртовым раствором щёлочи;
в) гидратации ацетальдегида;
г) гидратации этана.

22. Метанол не может быть получен в реакции:

- а) гидрирования формальдегида;
б) хлорметана с водным раствором щёлочи;
в) угарного газа с водородом;
г) гидратации метановой кислоты.

23. Фенол может быть получен в реакции:

- а) дегидратации бензойной кислоты;
б) хлорбензола с гидроксидом калия;
в) гидратации стирола (винилбензола);
г) гидратации бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

24. При окислении 13,8 г этанола оксидом меди(II) массой 28 г получили 9,24 г альдегида с практическим выходом:

- а) 70%; б) 75%; в) 60%; г) 85%.

25. Для сжигания 50 мл метанола ($\rho = 0,80$ г/мл) необходим воздух объемом (н. у.):

а) 150 л; б) 200 л; в) 250 л; г) 180 л.

26. При взаимодействии 9,4 г фенола с раствором массой 240 г с массовой долей гидроксида калия 14% получили фенолят калия массой:

а) 9,5 г; б) 15,3 г; в) 11,2 г; г) 13,2 г.

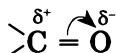
27. Объем раствора с массовой долей этанола 0,96 ($\rho = 0,80$ г/мл), который можно получить из 78,4 л этилена (н. у.), составляет _____ мл.

§ 8. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Карбонильные соединения – это производные углеводов, содержащие карбонильную группу >C=O .

СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

В карбонильной группе атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи, которые располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Негибридная p -орбиталь атома углерода перекрывается с p -орбиталью атома кислорода, образуя π -связь. Двойная связь C=O является сочетанием одной σ - и одной π -связи. Электронная плотность π -связи в карбонильной группе смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода:



связь полярная

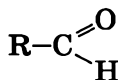
Карбонильные соединения подразделяют на две группы: *альдегиды* и *кетоны*.

Общая формула предельных альдегидов и кетонов:



НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛЬДЕГИДОВ

В молекулах альдегидов атом углерода карбонильной группы связан с одним атомом водорода и углеводородным радикалом (в формальдегиде – с двумя атомами водорода):



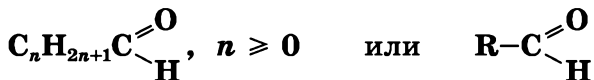
альдегид



альдегидная группа

Альдегиды – органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, соединённую с углеводородным радикалом.

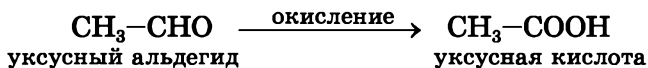
Общая формула предельных альдегидов:



Называя альдегиды по *систематической* номенклатуре, к названию соответствующего алкана добавляют суффикс **-аль**:

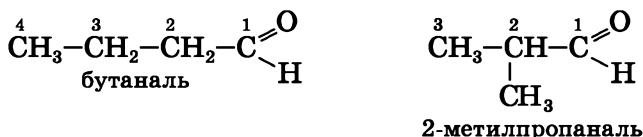


Тривиальные названия происходят от названий кислот, в которые альдегиды переходят при окислении:

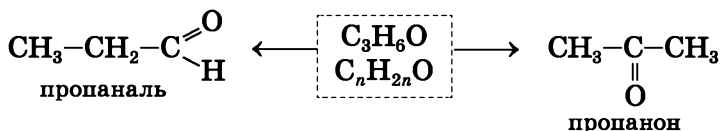


Для альдегидов характерна *структурная* изомерия.

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_7H_7CHO):



2. Межклассовая изомерия. Альдегиды изомерны кетонам:



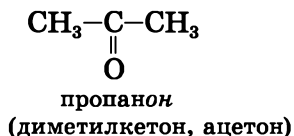
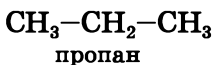
НОМЕНКЛАТУРА КЕТОНОВ

В молекулах кетонов атом углерода карбонильной группы связан с двумя одинаковыми или разными радикалами:



Названия по *систематической* номенклатуре: к названию соответствующего алкана добавляют суффикс **-он**. Нумерацию начинают от ближайшего к карбонильной группе конца цепи.

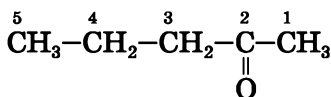
Название по *рациональной* номенклатуре: к наименованиям радикалов, связанных с карбонильной группой, прибавляют слово «кетон»:



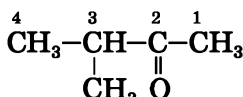
ИЗОМЕРИЯ КЕТОНОВ

Для кетонов характерна *структурная* изомерия.

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$):

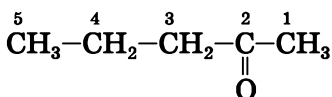


пентанон-2
(метилпропилкетон)

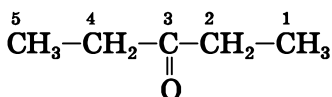


3-метилбутанон-2
(метилизопропилкетон)

2. Изомерия положения карбонильного кислорода:



пентанон-2
(метилпропилкетон)



пентанон-3
(диэтилкетон)

3. Межклассовая изомерия (см. с. 88).

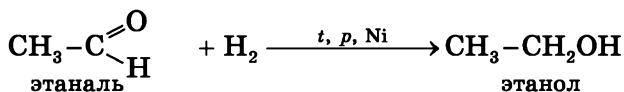
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулы карбонильных соединений не образуют водородных связей между собой. Вследствие этого температура кипения этих веществ значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Низшие альдегиды и кетоны — бесцветные легкокипящие жидкости (формальдегид — газ) с резким запахом, хорошо растворимы в воде.

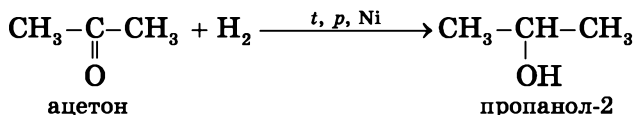
Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены наличием в их молекулах карбонильной группы с полярной двойной связью.

1. **Реакции присоединения** (за счёт разрыва π -связи карбонильной группы) характерны как для альдегидов, так и для кетонов.

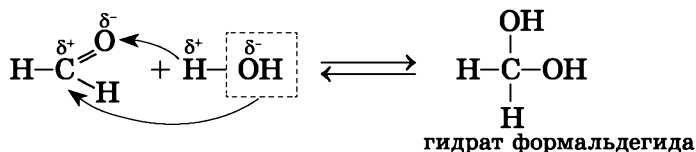
1. Гидрирование (восстановление). При взаимодействии альдегидов с водородом образуются первичные спирты:



Кетоны в этих условиях дают вторичные спирты:

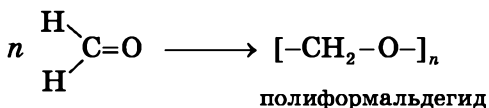


2. Гидратация – присоединение воды. Альдегиды в водных растворах существуют в виде *гидратов*:



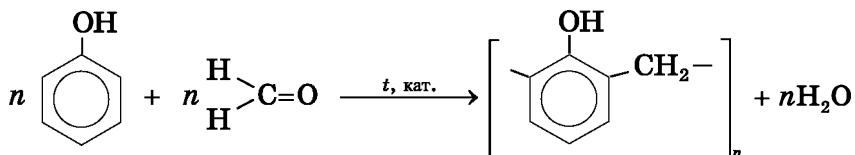
Эта реакция обратима, положение равновесия зависит от реакционной способности карбонильного соединения. Так, формальдегид гидратирован практически полностью, ацетальдегид – примерно на 50%, высшие альдегиды и кетоны почти не гидратируются.

3. Реакции полимеризации характерны для низших альдегидов:



4. Реакции поликонденсации – это процессы образования полимеров из низкомолекулярных веществ, сопровождающиеся выделением побочных низкомолекулярных продуктов: воды, хлороводорода, аммиака и др.

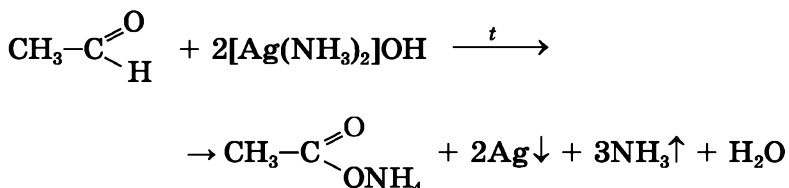
Формальдегид вступает в реакцию поликонденсации с фенолом, в ходе которой образуется феноло-формальдегидная смола и выделяется низкомолекулярный продукт – вода:



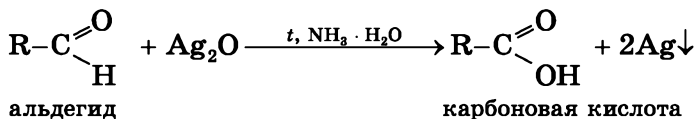
II. Реакции окисления

1. Неполное окисление (характерно *только* для альдегидов):

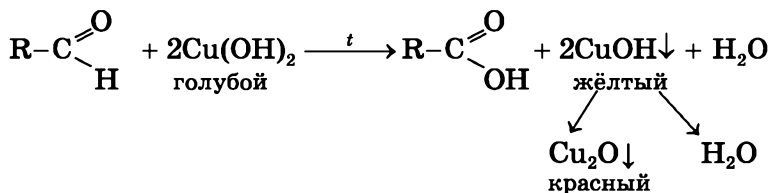
а) аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») – качественная реакция на альдегиды:



Упрощённое уравнение реакции:

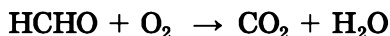


б) гидроксидом меди(II) (для реакции используют свежеприготовленный гидроксид меди(II)):

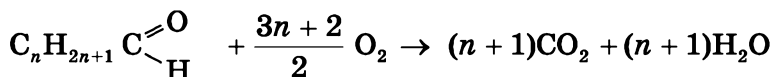


Эта реакция также является *качественной* на альдегиды.

3. Горение (полное окисление):

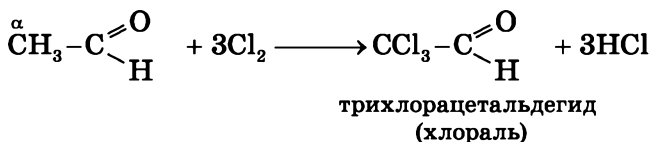


В общем виде:



III. Реакции замещения

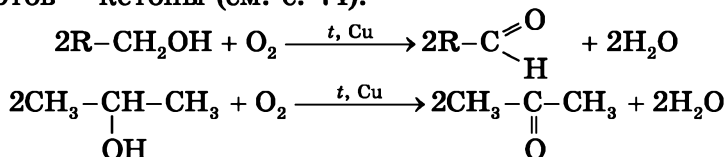
Протекают по α-атому углерода. Карбонильная группа активирует атомы водорода, связанные с α-атомом углерода:



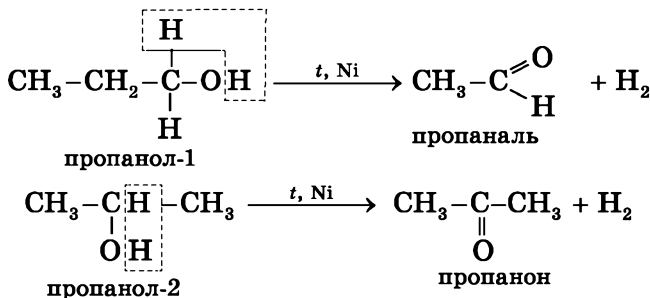
ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Общие способы

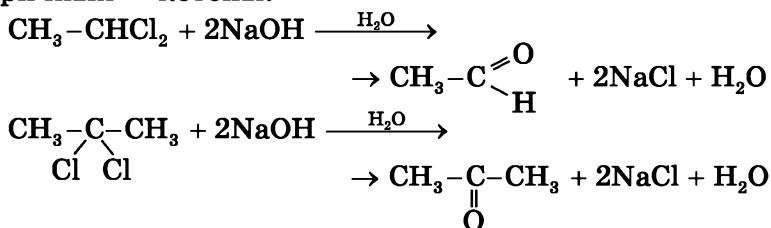
1. Окисление спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, при окислении вторичных спиртов — кетоны (см. с. 74):



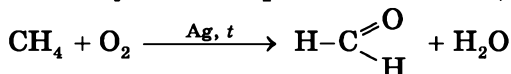
2. Каталитическое дегидрирование спиртов:

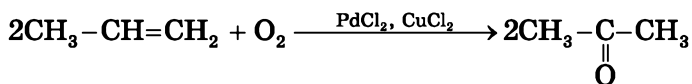
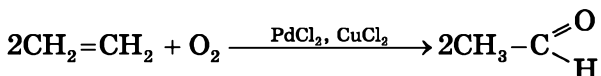


3. Щелочной гидролиз дигалогеналканов. Из первичных дигалогенопроизводных получают альдегиды, а из вторичных — кетоны:



4. Окисление углеводородов кислородом воздуха в присутствии катализатора (это самый современный промышленный способ получения карбонильных соединений):





Специфические способы

Ацетальдегид получают реакцией Кучерова (см. с. 38). Из-за токсичности и дороговизны соединений ртути в настоящее время этот способ практически не применяют.

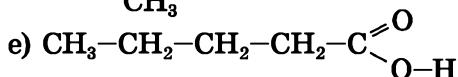
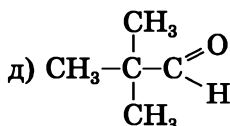
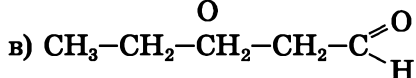
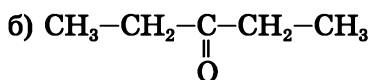
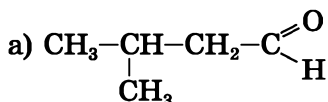
Ацетон в промышленности получают вместе с фенолом кумольным способом (см. с. 80).

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Составьте электронную и структурную формулы метанала, укажите валентность и степень окисления атома углерода и напишите уравнения реакций, в которых метаналь является: а) окислителем; б) восстановителем.

2. Напишите структурные формулы возможных изомеров состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и назовите их.

3. Выпишите структурные формулы веществ, которые изомерны 2-метилбутаналу, и назовите их:



4. Напишите уравнения реакций получения:

а) ацетальдегида исходя из природного газа;

б) полиформальдегида исходя из алюминия и углерода;

в) ацетона исходя из пропана.

5. Предложите схемы получения из ацетальдегида следующих веществ: а) метана; б) бутана; в) ацетилен.

6. Расположите структурные формулы формальдегида, диметилкетона и этанала в порядке увеличения активности в реакциях присоединения.

7. Используя структурные формулы органических соединений, составьте уравнения реакций, соответствующих схемам:

- а) ацетат натрия → метан → ацетилен →
→ этаналь → этанол → этаналь → уксусная кислота;
б) карбид алюминия → метан → бромметан →
→ метанол → формальдегид → полиформальдегид;
в) алкан → алкин → альдегид → спирт →
→ бромалкан → спирт → альдегид → кислота.

Укажите условия протекания реакций.

8. Укажите, какие вещества из приведённых могут реагировать между собой: глицерин, бромная вода, формальдегид, гидроксид меди(II), фенол, этанол, хлороводород. Напишите уравнения соответствующих реакций, используя структурные формулы органических соединений. Назовите образующиеся вещества.

9. Опишите, как можно различить жидкости: бензол, ацетальдегид, гексен. Напишите уравнения соответствующих реакций.

10. Как одним реактивом распознать глицерин, формалин, этиловый спирт? Напишите уравнения реакций.

11. Определите молекулярную формулу альдегида, плотность паров которого по водороду равна 36. Составьте структурные формулы его возможных изомеров. (C_4H_8O .)

12. Для сжигания 24,2 г альдегида потребовалось 30,8 л кислорода (н. у.). Выведите молекулярную формулу альдегида и укажите тип гибридизации каждого атома углерода в его молекуле. (C_2H_6O .)

13. Выведите формулу органического вещества, если при сгорании порции его массой 6 г получено 4,48 л оксида углерода(IV) (н. у.) и 3,6 г воды. Плотность паров вещества по воздуху составляет 1,034. (CH_2O .)

14. Определите молекулярную формулу и строение кислородсодержащего органического вещества, которое содержит 62,1% углерода и 10,3% водорода, плотность его па-

ров по гелию равна 14,5. Органическое вещество вступает в реакцию «серебряного зеркала». ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$.)

15. В реакции «серебряного зеркала» альдегид массой 0,18 г восстановил 0,54 г серебра. Определите молекулярную формулу альдегида. Составьте структурные формулы его возможных изомеров и назовите их. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.)

16. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений: метан \rightarrow ацетилен \rightarrow ацетальдегид \rightarrow этанол \rightarrow этилен \rightarrow этан.

Вычислите, используя приведённую схему, объём этана, который можно получить из 280 л метана (н. у.), содержащего 20% примесей. (112 л.)

17. Определите количество вещества и массу продукта каталитического гидрирования 55 г уксусного альдегида. (1,25 моль; 57,5 г.)

18. К смеси ацетальдегида и пропионового альдегида массой 1,46 г добавили при нагревании избыток аммиачного раствора оксида серебра и получили осадок массой 6,48 г. Определите массовые доли веществ в смеси. (60,3% CH_3CHO ; 39,7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$.)

19. Вычислите массу ацетальдегида, который образуется при окислении этанола (реакция протекает с выходом 75%), если известно, что при взаимодействии спирта такой же массы с натрием выделилось 5,6 л водорода (н. у.). (16,5 г.)

20. Органическое вещество содержит углерода 54,55%, водорода — 9,09%, кислорода — 36,36%. Плотность его паров по водороду 22. Оно восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. При восстановлении 11 г этого соединения водородом в присутствии платинового катализатора при 300 °С и последующем пропускании продукта реакции через концентрированную серную кислоту при нагревании образуются углеводород, который обесцвечивает бромную воду, и 37,6 г дибромпроизводного. Определите строение исходного соединения и полученного дибромпроизводного. Определите выход дибромпроизводного (%). (Ацетальдегид; 1,2-дибромэтан; 80%.)

21. Определите массу негашёной извести (содержит 80% оксида кальция) и угля (содержит 90% углерода), необходимых для получения карбида кальция такой массы, которая потребуется для получения ацетилена, если известно, что ацетальдегид, образующийся из полученного

ацетилену, при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра даёт 50,4 г осадка. (20 г CaO; 10 г C.)

ТЕСТЫ

1. Число связей одинаково в молекулах:

- а) C_2H_6 , C_2H_5OH ; в) CH_3CHO , C_3H_4 ;
б) CH_4 , H_2CO ; г) C_2H_2 , CH_3OCH_3 .

2. Число σ -связей одинаково в молекулах:

- а) H_2CO , CH_3OH ;
б) C_2H_5OH , CH_3CHO ;
в) $HOCH_2-CH_2OH$, CH_3CH_2CHO ;
г) C_2H_4 , CH_3CHO .

3. Число π -связей одинаково в молекулах:

- а) C_2H_2 , CH_3CHO ; в) C_2H_4 , CH_3CHO ;
б) CH_3OH , H_2CO ; г) C_6H_6 , C_2H_4 .

4. Масса (г) порции уксусного альдегида, содержащей $6 \cdot 10^{22}$ атомов водорода, составит:

- а) 11; б) 4,4; в) 1,1; г) 2,2.

5. Масса (г) порции пропаналя, содержащей $1,8 \cdot 10^{23}$ атомов углерода, составит:

- а) 58; б) 17,4; в) 5,8; г) 2,9.

6. Массовая доля кислорода наибольшая в:

- а) CH_3CHO ; в) CH_3COONa ;
б) H_2CO ; г) CH_3OH .

7. Реагируют друг с другом:

- а) глицерин и аммиачный раствор оксида серебра;
б) формальдегид и соляная кислота;
в) уксусный альдегид и гидроксид меди(II);
г) уксусный альдегид и этан.

8. Растворы фенола, глицерина, этанала можно распознать:

- а) бромной водой и раствором карбоната калия;
б) гидроксидом меди(II) и бромной водой;
в) аммиачным раствором оксида серебра и водой;
г) оксидом меди(II) и водородом.

9. Число альдегидов, соответствующих формуле $C_5H_{10}O$, равно:

- а) 3; б) 4; в) 5; г) 2.

10. Для альдегидов наиболее характерна реакция:

- а) окисления; в) замещения;
б) гидролиза; г) отщепления.

11. Ацетон реагирует с каждым из двух веществ, формулы которых:

- а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и Cl_2 ; в) H_2 и O_2 ;
б) H_2O и CuO ; г) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и Br_2 .

12. Установите соответствие:

общая формула

название вещества

- А) C_nH_{2n-6} 1) бутен
Б) $C_nH_{2n+2}O$ 2) бутадиен-1,3
В) $C_nH_{2n}O$ 3) 1,2-диметилбензол
Г) C_nH_{2n-2} 4) этанол
5) глицерин
6) ацетон

13. Установите соответствие:

формула вещества

формулы веществ,

с которыми оно реагирует

- A) CH_3OH
 Б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 В) CH_3CHO
 Г) $\text{CH}\equiv\text{CH}$
- 1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, H_2O , H_2
 2) CH_3COOH , H_2 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
 3) Br_2 (p-p), NaOH , FeCl_3
 4) H_2O , Cl_2 , HNO_3
 5) CuO , HCl , Na

14. Установите соответствие:

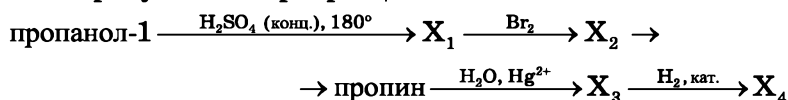
схема реакции

изменение степени

окисления атома углерода

- А) $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ 1) $\overset{0}{\text{C}} \rightarrow \overset{+3}{\text{C}}$
 Б) $\text{H}_2\text{CO} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, t} \text{HCOOH}$ 2) $\overset{0}{\text{C}} \rightarrow \overset{0}{\text{C}}$
 В) $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{CH}_3\text{OH}$ 3) $\overset{0}{\text{C}} \rightarrow \overset{+4}{\text{C}}$
 Г) $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 4) $\overset{0}{\text{C}} \rightarrow \overset{-2}{\text{C}}$
 5) $\overset{0}{\text{C}} \rightarrow \overset{+2}{\text{C}}$

15. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

а) пропанол-2;

в) пропанол-1;

б) пропаналь;

г) пропан.

16. Для получения 2 л формалина (40%-ный раствор формальдегида в воде, $\rho = 1,11$ г/мл) необходим метанол массой:

а) 920,8 г

б) 947,2 г

в) 887,5 г

г) 993,7 г

17. При окислении 2 г технического ацетальдегида аммиачным раствором оксида серебра получено 5,4 г серебра. Массовая доля (%) примесей в исходном веществе составляет:

а) 25

б) 38

в) 55

г) 45

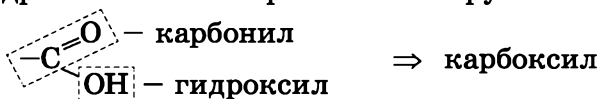
18. При нагревании 8,7 г пропаналя и 14,7 г гидроксида меди(II) образуется оксид меди(I) массой _____ г.

§ 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

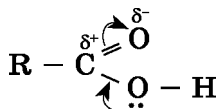
Карбоновые кислоты – производные углеводородов, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$.

СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Карбоксильная группа представляет собой сочетание гидроксильной и карбонильной групп:



Эти две группы оказывают взаимное влияние друг на друга:



Атом углерода карбонильной группы несёт частичный положительный заряд и притягивает к себе электроны атома кислорода гидроксильной группы. Вследствие смещения электронной плотности полярность связи $\text{O}-\text{H}$ увеличивается настолько, что атом водорода способен отщепляться в виде иона H^+ . Поэтому карбоновые кислоты – *более сильные* кислоты, чем спирты, фенол, угольная кислота.

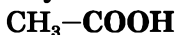
Смещение электронов от гидроксильной группы к карбонильной понижает положительный заряд на атоме углерода, поэтому карбонильная группа в кислотах, в отличие

от альдегидов и кетонов, теряет способность к реакциям присоединения. Следовательно, для кислот *не характерны реакции присоединения* по двойной связи $C=O$.

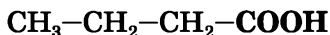
КЛАССИФИКАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В зависимости от *числа карбоксильных групп* в молекуле карбоновые кислоты подразделяют на:

♦ *одноосновные*, или *монокарбоновые* (содержат одну группу $-COOH$)

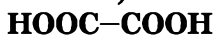


этановая кислота

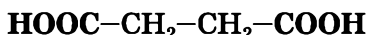


бутановая кислота

♦ *двухосновные*, или *дикарбоновые* (содержат две группы $-COOH$)



щавелевая кислота



янтарная кислота

В зависимости от *природы углеводородного радикала* различают кислоты:

♦ *предельные* (производные алканов)



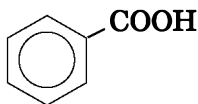
пропановая кислота

♦ *непредельные* (производные алкенов и других ненасыщенных углеводородов)

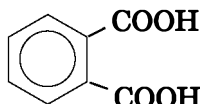


пропеновая кислота

♦ *ароматические* (производные бензола, содержащие одну или несколько карбоксильных групп, непосредственно связанных с атомами углерода бензольного ядра)



бензойная кислота



о-фталевая кислота

В зависимости от *числа атомов углерода* в радикале различают кислоты:

♦ *низшие* (до 10 атомов углерода);

♦ *высшие* (свыше 10 атомов углерода).

9.1. Предельные одноосновные карбоновые кислоты

Предельные одноосновные карбоновые кислоты — это производные алканов, в молекулах которых один атом водорода замещён на карбоксильную группу.

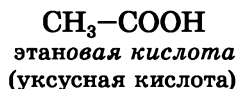
Общая формула веществ этого ряда:



Исключение составляет муравьиная кислота $\text{H}-\text{COOH}$.

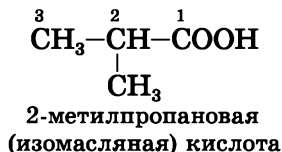
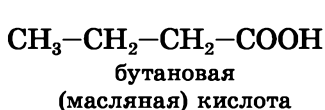
НОМЕНКЛАТУРА

Название кислоты образуют от названия соответствующего алкана с добавлением окончания **-овая** и слова **«кислота»**. Часто употребляют исторически сложившиеся (*тривиальные*) названия.

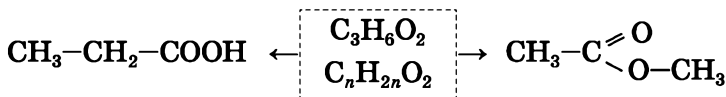


СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_2H_7COOH):

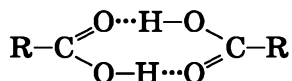


2. Межклассовая изомерия (одноосновные карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам):



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При одинаковом числе атомов углерода кислоты кипят при более высоких температурах, чем спирты. Объясняется это тем, что молекулы кислот ассоциированы. Кислоты обычно состоят из удвоенных молекул – димеров, которые удерживаются двумя водородными связями:



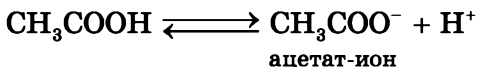
Образование водородных связей с молекулами воды обуславливает и растворимость в ней низших кислот.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

I. Реакции с разрывом связи O-H

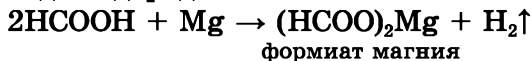
По свойствам карбоновые кислоты сходны со слабыми минеральными кислотами.

1. Диссоциация кислот. В водном растворе монокарбоновые кислоты обратимо диссоциируют, поэтому вызывают изменение окраски индикаторов:

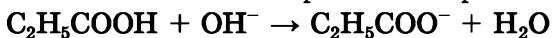
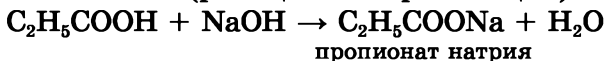


2. Образование солей. Карбоновые кислоты, подобно неорганическим, вступают в реакции:

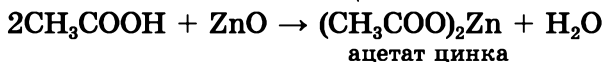
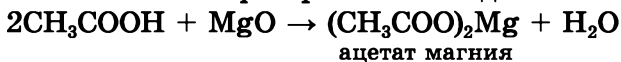
♦ с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода



♦ с основаниями (реакция нейтрализации)



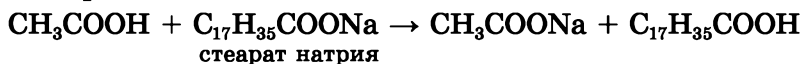
♦ с основными и амфотерными оксидами



♦ с солями, образованными более слабыми и летучими кислотами, как неорганическими

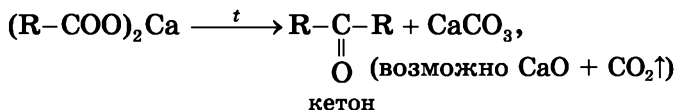


так и органическими

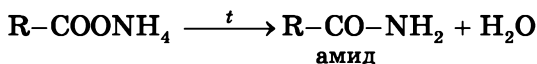


Некоторые *свойства солей* карбоновых кислот уже рассматривались ранее. Декарбоксилированием (реакция Дюма), а также электролизом (реакция Кольбе) солей карбоновых кислот получают углеводороды (см. с. 10, 11).

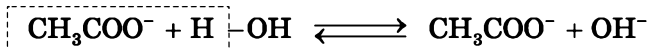
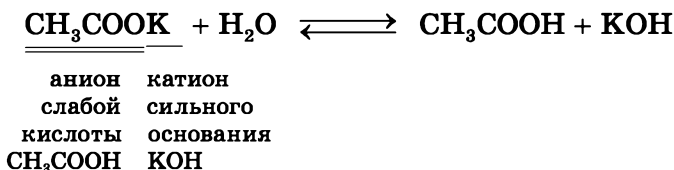
Соли карбоновых кислот, образованные кальцием, барием, марганцем, железом(II), при сухой перегонке образуют кетоны:



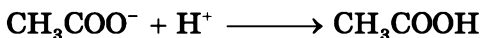
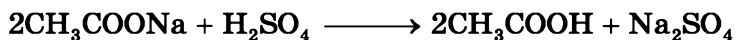
аммониевые соли — амиды:



Соли карбоновых кислот в водном растворе легко гидролизуются:



Сильные неорганические кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

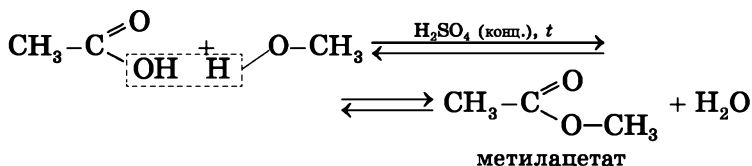


Эта реакция является *качественной на ацетат-ион* CH₃COO⁻. Признак её – появление запаха уксусной кислоты.

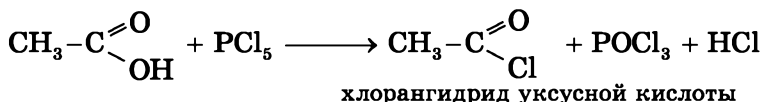
II. Реакции с разрывом связи С–О

При замещении группы –ОН в молекулах карбоновых кислот на другие группы образуются *функциональные производные кислот*, имеющие общую формулу R–CO–X.

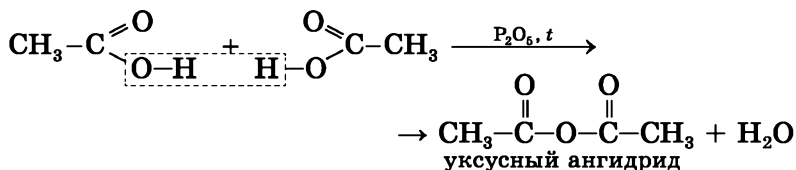
1. Реакция этерификации – образование *сложного эфира* при взаимодействии кислоты со спиртом (замещение ОН-группы на остаток спирта –OR):



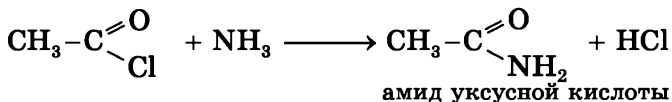
2. Образование галогенангидридов при взаимодействии кислот с галогенидами фосфора (замещение ОН-группы на атом галогена):



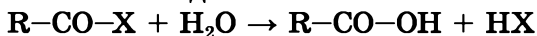
3. Межмолекулярная дегидратация карбоновых кислот с образованием *ангидридов*:



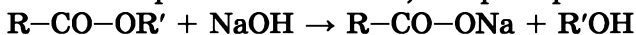
К функциональным производным карбоновых кислот относятся также *амиды*, которые получают взаимодействием хлорангидридов с аммиаком:



Все функциональные производные легко гидролизуются с образованием исходной кислоты:

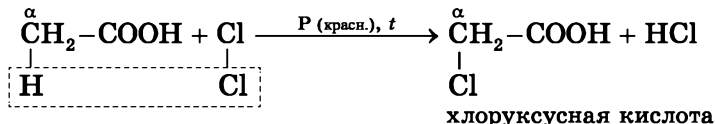


В кислотной среде эти реакции могут быть обратимы. Гидролиз в щелочной среде необратим и приводит к образованию солей карбоновых кислот, например:

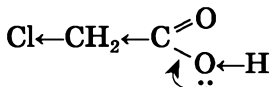


III. Реакции с участием углеводородного радикала

Атомы водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода (α -атоме) способны замещаться на атомы галогена с образованием α -галогенкарбоновых кислот:

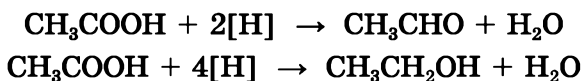


Введение в молекулу кислоты атома галогена существенно повышает её степень диссоциации, так как увеличивается полярность связи между атомами водорода и кислорода в гидроксильной группе за счёт смещения электронов к более электроотрицательному атому галогена:



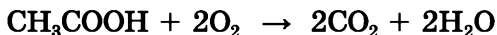
IV. Реакции с участием двойной связи C=O

Восстановление (гидрирование). Кислоты восстанавливаются до альдегидов или первичных спиртов под действием сильных восстановителей:

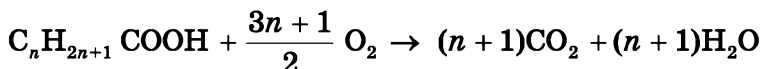


V. Реакции окисления

Горение в кислороде:

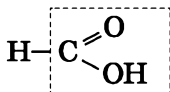


Общее уравнение горения предельных одноосновных карбоновых кислот:

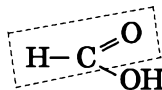


ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

В молекуле муравьиной кислоты карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода, поэтому она обладает не только общими свойствами предельных монокарбоновых кислот, но и специфическими. В молекуле муравьиной кислоты наряду с карбоксильной группой имеется и *альдегидная группа*:

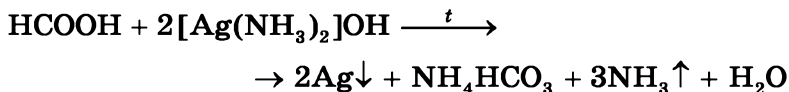


карбоксильная группа

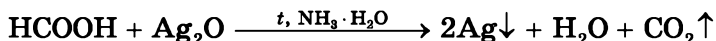


альдегидная группа

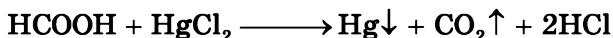
Поэтому муравьиная кислота, подобно альдегидам, проявляет сильные восстановительные свойства и легко окисляется до оксида углерода(IV), например вступает в реакцию «серебряного зеркала»:



В упрощённом виде:

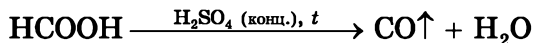


Муравьиная кислота окисляется и другими окислителями (хлор, хлорид ртути(II) и т. д.):

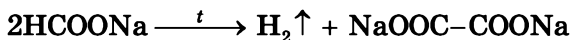


Муравьиная кислота, в отличие от других карбоновых

кислот, при нагревании с концентрированной серной кислотой отщепляет воду и образует оксид углерода(II):



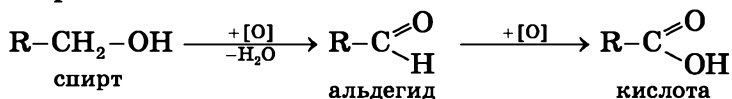
Формиаты щелочных металлов при сплавлении образуют соли щавелевой кислоты:



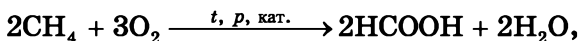
ПОЛУЧЕНИЕ

Общие способы

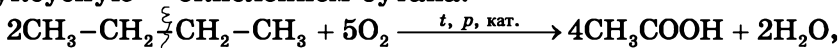
1. Окисление первичных спиртов и альдегидов под действием различных окислителей:



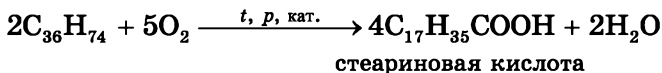
2. Окисление алканов кислородом воздуха в присутствии катализатора. Так, муравьиную кислоту получают окислением метана:



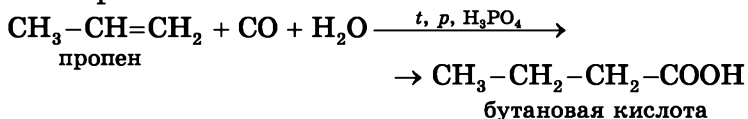
уксусную – окислением бутана:



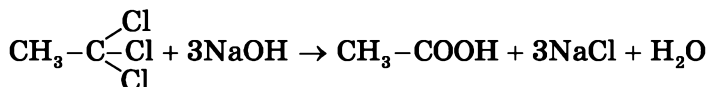
стеариновую и пальмитиновую – окислением парафина:



3. Карбоксилирование алкенов. Кислоты, содержащие три атома углерода и больше, получают взаимодействием этиленовых углеводородов с оксидом углерода(II) и водяным паром:



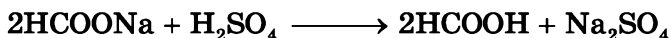
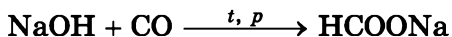
4. Гидролиз тригалогенпроизводных углеводородов, в молекулах которых все атомы галогена связаны с первичным атомом углерода:



5. Гидролиз сложных эфиров (см. с. 116).

Специфические способы

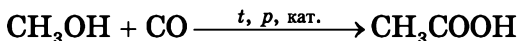
Муравьиную кислоту получают взаимодействием оксида углерода(II) с нагретым гидроксидом натрия под давлением с последующей обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



Уксусную кислоту для пищевых целей получают ферментативным брожением (окислением) жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво):



Кроме того, уксусную кислоту получают оксосинтезом (карбонилированием метанола). Реакцию осуществляют пропусканием оксида углерода(II) под давлением через нагретый метанол:



Ледяная и концентрированная уксусная кислота при попадании на кожу вызывает ожоги.

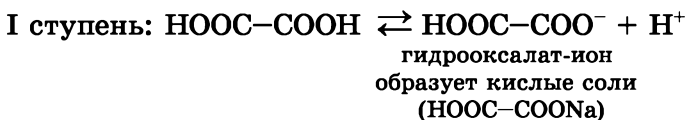
9.2. Двухосновные, неперелачные и ароматические кислоты

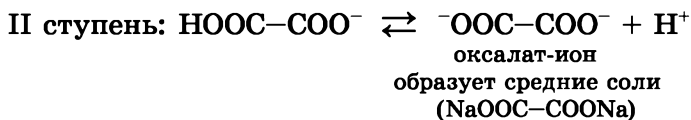
ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Двухосновные, или *дикарбоновые*, кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы. **Общая формула** этих кислот:

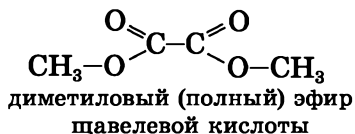
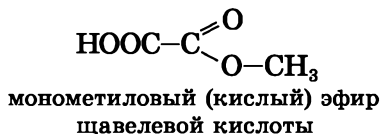


Дикарбоновые кислоты более сильные, чем соответствующие им по числу атомов углерода монокарбоновые. Двухосновные кислоты диссоциируют ступенчато, а потому образуют кислые и средние соли:

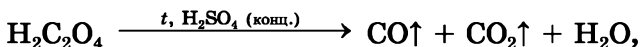




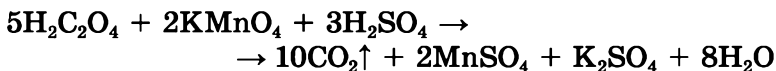
Двухосновные кислоты вступают в те же реакции, которые характерны для одноосновных кислот, при этом они образуют два ряда производных в зависимости от числа участвующих в реакции карбоксильных групп. Так, они могут образовывать кислые и полные эфиры:



Специфические свойства щавелевой кислоты – разложение при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты:



а также её восстановительная способность:



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Непредельные кислоты – это производные непредельных углеводов.

В молекулах непредельных кислот имеются карбоксильная группа и кратная связь, поэтому они обладают свойствами кислот и непредельных углеводов.

Как *кислоты* они реагируют с основаниями, активными металлами, спиртами и т. д.

Как *непредельные соединения* они вступают в реакции присоединения, полимеризации и окисления.

Растительные масла содержат остатки высших непредельных кислот (см. с. 117).

АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Ароматические кислоты — это производные ароматических углеводов. Они могут быть, подобно алифатическим кислотам, одноосновными (бензойная кислота), двухосновными (о-фталевая кислота) и многоосновными.

Ароматические кислоты вступают в те же реакции, что и алифатические кислоты. Так, бензойная кислота с щелочами образует соли — *бензоаты*, со спиртами — сложные эфиры.

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Составьте структурные формулы четырёх изомерных кислот, соответствующих формуле $C_5H_{10}O_2$. Назовите их.

2. Используя структурные формулы органических соединений, составьте уравнения реакций, соответствующих схемам превращений:

а) пропаналь \rightarrow пропионовая кислота \rightarrow

→ пропионат натрия → этан → этин → ацетальдегид;

б) оксид углерода(II) \rightarrow метанол \rightarrow метаналь \rightarrow

→ муравьиная кислота → оксид углерода(IV);

в) **этилен** → **этанол** → **ацетальдегид** →

→ уксусная кислота → хлоруксусная кислота;

↓
этилацетат

г) **этилбензол → стирол → бензойная кислота**

метилбензоат бензоат натрия;

д) 1-хлорпропан \rightarrow пропанол-1 \rightarrow пропаналь \rightarrow

→ пропионовая кислота → метилпропионат;

↓
2-бромпропионовая кислота

е) ацетат натрия \rightarrow метан \rightarrow этин \rightarrow бензол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}}$

→ X₁ → бензойная кислота;

ж) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{этин} \rightarrow \text{этаналь} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{CaCO}_3}$

$$\rightarrow \mathbf{X}_2 \xrightarrow{t} \mathbf{X}_3.$$

Укажите условия протекания реакций.

3. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно превратить:

а) ацетат натрия в формиат цинка;

б) 2-метилпропан в 2-метилпропионовую кислоту;

в) метан в метилформиат.

4. Определите, какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие продукты:

- а) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2$; г) $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
б) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; д) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{HCl}$; е) CH_3COOH .

5. Напишите уравнения реакций хлора с муравьиной, акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и уксусной кислотами, укажите условия их проведения.

6. Закончите уравнения реакций:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{t, P \text{ (красн.)}}$
б) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba} \xrightarrow{t}$
в) $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \xrightarrow{t}$
г) $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{t, \text{P}_2\text{O}_5}$
д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)}, t}$
е) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$

7. Даны вещества: фенолят натрия, этанол, уксусная кислота, карбонат натрия, угольная кислота. Определите, какие из них могут реагировать между собой. Напишите не менее пяти уравнений соответствующих реакций, назовите образующиеся соединения.

8. Опишите, как можно различить водные растворы уксусной и хлороводородной кислот и этанола. Составьте уравнения соответствующих реакций, назовите образующиеся вещества.

9. Опишите, как можно одним реактивом распознать муравьиную кислоту, этандиол и формальдегид. Составьте уравнения соответствующих реакций и назовите образующиеся вещества.

10. Выведите формулу органического вещества, если при сгорании образца массой 11 г образуется 11,2 л оксида углерода(IV) (н. у.) и 9 г воды. Плотность паров вещества по гелию составляет 22. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.)

11. При обработке карбоната натрия неизвестной кислотой массой 7,4 г выделилось 1,12 л углекислого газа (н. у.). Выведите молекулярную формулу кислоты. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.)

12. Плотность паров одноосновной карбоновой кислоты по водороду равна 37. Вычислите объем раствора с массовой долей гидроксида натрия 20% ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$), необходимого для нейтрализации 22,2 г этой кислоты. (50 мл.)

13. В 200 г раствора с массовой долей уксусной кислоты 30% поместили 26,5 г карбоната натрия. Определите массовую долю ацетата натрия в образовавшемся растворе. (19,03%.)

14. При сплавлении натриевой соли одноосновной органической кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11,2 л (н. у.) газообразного органического соединения, которое при н. у. имеет плотность 1,340 г/л. Определите массу соли, вступившей в реакцию, и молекулярную формулу газа. (48 г; C_2H_6 .)

15. Вычислите объём уксусной эссенции ($\rho = 1,07$ г/мл), необходимой для приготовления столового уксуса объёмом 100 мл ($\rho = 1,007$ г/мл). Массовая доля уксусной кислоты в уксусной эссенции равна 80%, в столовом уксусе — 6%. (7,06 мл.)

16. На нейтрализацию 7,6 г смеси муравьиной и уксусной кислот израсходовано 35 мл 20%-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1,20$ г/мл). Рассчитайте массу уксусной кислоты и её массовую долю в исходной смеси кислот. (3 г; 39,5%.)

17. Смесь этанола, этанала и метановой кислоты при обработке аммиачным раствором оксида серебра образует 86,4 г осадка. Исходная смесь такой же массы в реакции этерификации образует 5,4 г воды. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси. (43,125% этанола; 13,75% этанала; 43,125% метановой кислоты.)

18. Смесь муравьиной кислоты и уксусного альдегида может восстановить 135 г серебра из аммиачного раствора оксида серебра. При обработке смеси такой же массы избытком раствора карбоната натрия выделяется 5,6 л (н. у.) углекислого газа. Определите массовые доли муравьиной кислоты и уксусного альдегида в смеси. (80,7% $HCOOH$; 19,3% CH_3CHO .)

19. Продукты хлорирования уксусной кислоты поглотили водой массой 200 г. Для нейтрализации полученного раствора потребовалось 145,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,1$ г/мл). При действии на продукт нейтрализации избытка раствора нитрата серебра выпадает 28,7 г осадка. Определите массовые доли продук-

тов хлорирования уксусной кислоты в водном растворе.
(8,36% CH_2ClCOOH ; 3,23% HCl .)

ТЕСТЫ

1. Температура кипения увеличивается в ряду:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_3CHO ;
- б) CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO ;
- в) CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH ;
- г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO , CH_3COOH .

2. Кислотные свойства веществ усиливаются в ряду:

- а) CH_3COOH , HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
- б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH ;
- в) CH_2ClCOOH , HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$;
- г) CH_3COOH , HCOOH , CH_2ClCOOH .

3. Сила кислот ослабевает в ряду:

- а) CH_3COOH , HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$;
- б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, CH_3COOH , HCOOH ;
- в) HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, CH_3COOH ;
- г) HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

Стрелками покажите смещение электронной плотности в молекулах этих кислот. Укажите, какие из них образуют изомеры. Напишите формулы этих изомеров и назовите их.

4. Сила кислот возрастает в ряду:

- а) F_2CHCOOH , CH_3COOH , FCH_2COOH ;
- б) CH_3COOH , FCH_2COOH , F_3CCOOH ;
- в) F_3CCOOH , F_2CHCOOH , FCH_2COOH ;
- г) FCH_2COOH , CH_3COOH , F_2CHCOOH .

Стрелками покажите смещение электронной плотности в молекулах этих кислот и назовите их.

5. Неизомерны между собой вещества следующих классов:

- а) альдегиды и кетоны;
- б) спирты и простые эфиры;
- в) карбоновые кислоты и соли;
- г) сложные эфиры и карбоновые кислоты.

6. Уксусная и разбавленная серная кислоты отличаются:

- а) характером диссоциации в растворе;
- б) взаимодействием с основаниями;
- в) реакцией с активными металлами;
- г) способностью к окислению.

7. Специфическим свойством карбоновых кислот, в отличие от минеральных, является реакция:

- а) галогенирования;
- б) нейтрализации;
- в) замещения;
- г) обмена.

8. Уксусная кислота и метилформиат являются:

- а) гомологами;
- б) пространственными изомерами;
- в) структурными изомерами;
- г) одним и тем же веществом.

9. Вещество, вступающее в реакцию «серебряного зеркала» и окрашивающее раствор лакмуса в красный цвет, это:

- а) уксусная кислота;
- б) метилформиат;
- в) муравьиная кислота;
- г) муравьиный альдегид.

10. Число атомов водорода в 11 г ацетата аммония равно:

- а) $8,6 \cdot 10^{22}$;
- б) $6 \cdot 10^{23}$;
- в) $2,6 \cdot 10^{23}$;
- г) $3,4 \cdot 10^{23}$.

11. Среди предложенных солей:

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ – гидролизу подвергается(-ются):

- а) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$;
- б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$;
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$;
- г) все соли.

12. Установите соответствие:

схема процесса

*изменение типа
гибридизации одного
из атомов углерода*

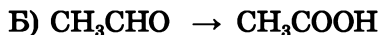
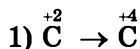
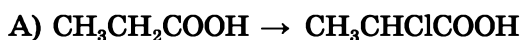
- A) $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
- Б) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
- В) $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Г) $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

- 1) $sp^3 \rightarrow sp^2$
- 2) $sp \rightarrow sp^2$
- 3) $sp^3 \rightarrow sp$
- 4) изменений нет
- 5) $sp^2 \rightarrow sp^3$

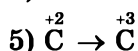
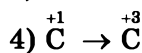
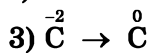
13. Установите соответствие:

схема реакции

изменение степени окисления одного из атомов углерода



2) изменений нет



14. Установите соответствие:

формула вещества

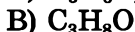
класс (группа) соединений



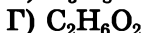
1) одноатомные спирты



2) многоатомные спирты



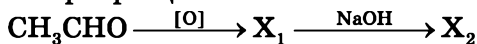
3) фенолы



4) карбоновые кислоты

5) карбонильные соединения

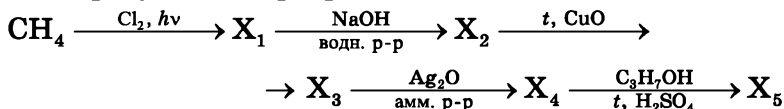
15. В схеме превращений



относительная молекулярная масса вещества X_2 равна (с точностью до целых):

а) 44; б) 56; в) 60; г) 82.

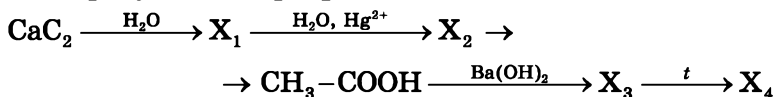
16. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

а) метилпропионат; в) пропилформиат;
б) дипропиловый эфир; г) пропилацетат.

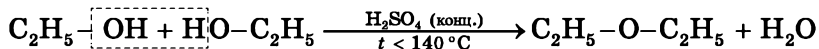
17. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_4):

а) пропаналь; в) пропанол-2;
б) пропанон; г) этанол.

Один из способов получения простых эфиров – межмолекулярная дегидратация спиртов:

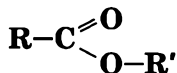


По химическим свойствам простые эфиры – малоактивные соединения. Натрий не действует на них, они не гидролизуются водой, не взаимодействуют с щелочами и большинством кислот.

10.2. Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры карбоновых кислот – это соединения, образующиеся при взаимодействии органических кислот со спиртами.

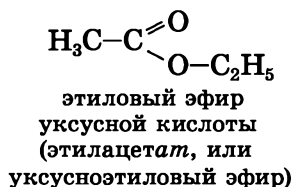
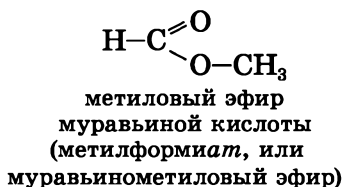
Общая формула сложных эфиров одноатомных спиртов и монокарбоновых кислот:



Здесь R и R' – углеводородные радикалы (исключение – эфиры муравьиной кислоты H-CO-OR).

НОМЕНКЛАТУРА

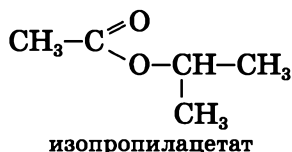
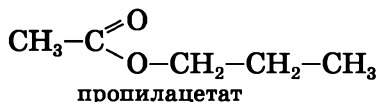
Названия сложных эфиров образуют от названий соответствующих кислот и спиртов:



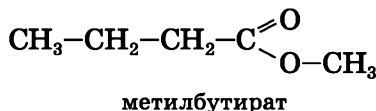
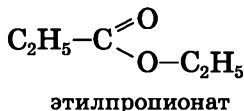
ИЗОМЕРИЯ

Для сложных эфиров возможны все виды *структурной изомерии*.

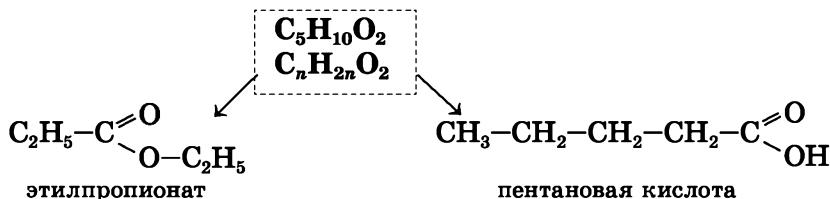
1. Изомерия углеродного скелета:



2. Изомерия положения функциональной группы $-\text{COO}-$:

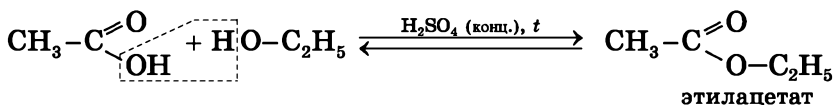


3. Межклассовая изомерия (сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам):



ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

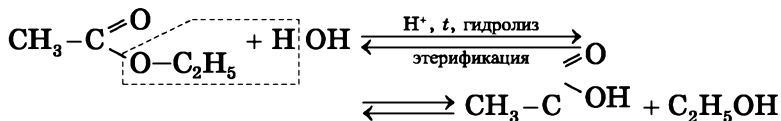
Сложные эфиры получают реакцией этерификации:



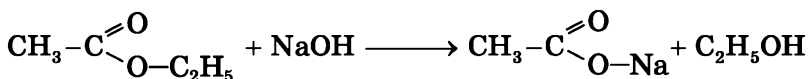
Сложные эфиры простейших кислот и спиртов – бесцветные летучие жидкости, малорастворимые в воде, обладают приятным запахом, кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты.

1. Характерное свойство сложных эфиров – гидролиз (взаимодействие с водой).

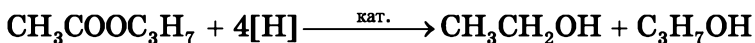
Кислотный гидролиз протекает *обратимо*:



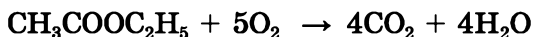
Щелочной гидролиз (*омыление*) протекает *необратимо*, поскольку образующаяся соль не реагирует со спиртом:



2. Восстановление (гидрирование) сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов:

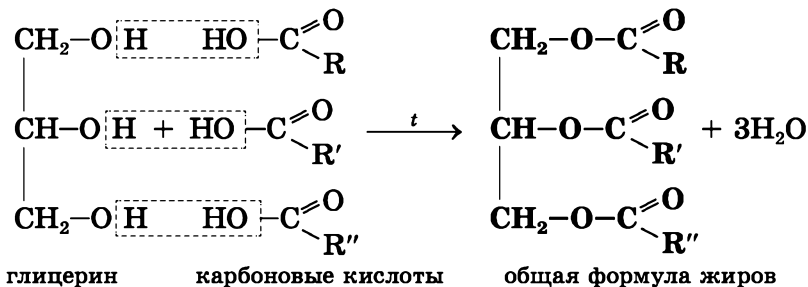


3. Эфиры хорошо горят (полное окисление):



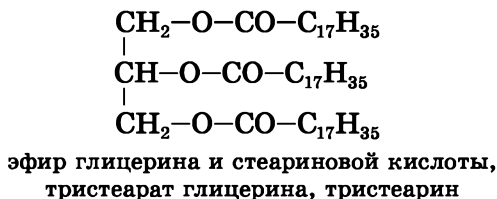
10.3. Жиры

Жиры – это сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот:



Здесь R, R' и R'' – углеводородные радикалы (могут быть разными и одинаковыми, как правило, с большим числом (≥ 15) атомов углерода).

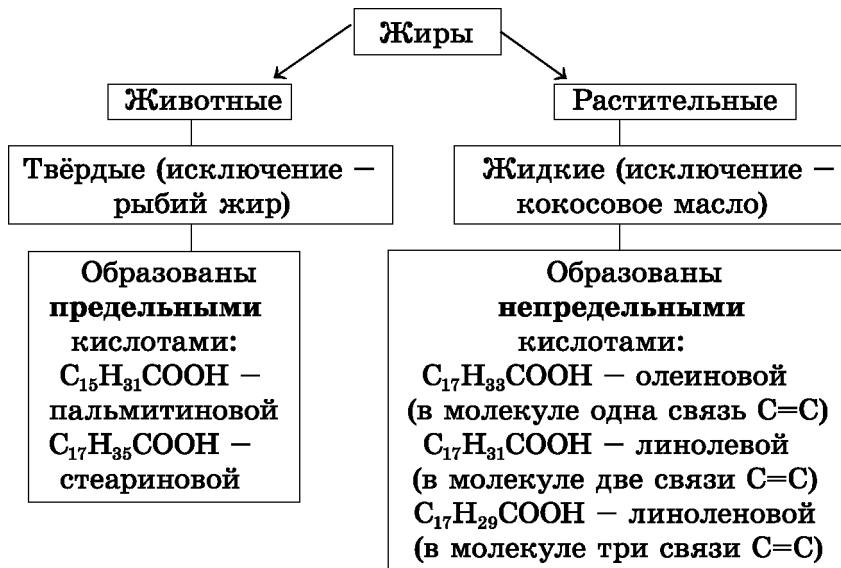
Поскольку жиры – это сложные эфиры, то они имеют соответствующие названия:



В зависимости от состава остатков кислот различают твёрдые и жидкие жиры. *Твёрдые жиры* являются эфирами преимущественно предельных высших кислот, а *жидкие жиры* – непредельных.

По происхождению жиры подразделяют на растительные и животные (см. схему).

Состав и свойства жиров

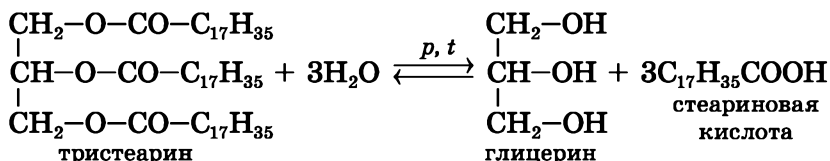


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

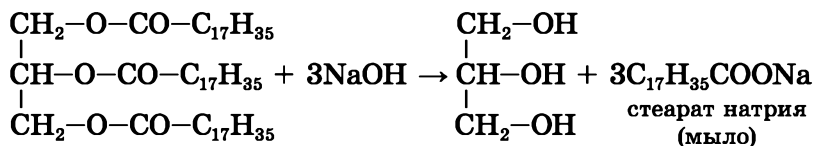
1. Гидролиз. В зависимости от условий различают гидролиз жиров:

- ♦ *водный* (без катализатора, при высоких температуре и давлении);
- ♦ *кислотный* (в присутствии кислоты в качестве катализатора);
- ♦ *щелочной* (омыление, под действием щелочей);
- ♦ *ферментативный* (происходит в живых организмах).

Гидролиз жиров используют в технике для получения глицерина, карбоновых кислот и мыла:

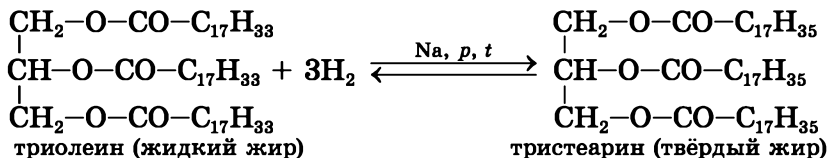


При щелочном гидролизе (омылении) образуются соли высших карбоновых кислот — *мыла*:



2. Реакции присоединения. Растительные масла содержат остатки непредельных карбоновых кислот, поэтому они вступают во все реакции ненасыщенных соединений.

Гидрирование (гидрогенизация) жиров:



Таким образом из растительного масла в промышленности получают пищевой саломас, который используют для производства маргарина.

Галогенирование. Жидкие жиры обесцвечивают бромную воду. Эта реакция является *качественной на растительные масла*.

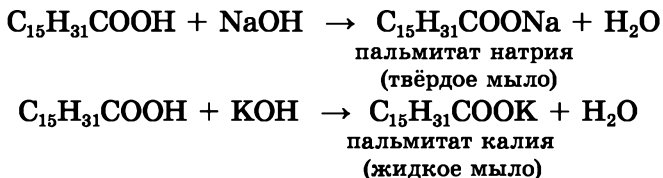
10.4. Мыла

Мыла — это натриевые или калиевые соли высших предельных карбоновых кислот.

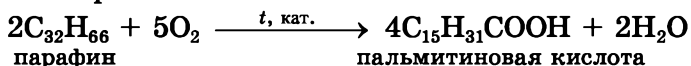
Калиевые соли — это жидкие мыла, а натриевые — твёрдые.

Получение. Ещё до недавнего времени мыла получали щелочным гидролизом жиров.

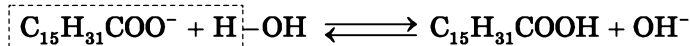
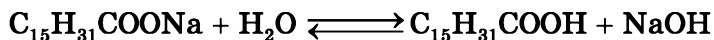
В настоящее время их получают нейтрализацией синтетических кислот:



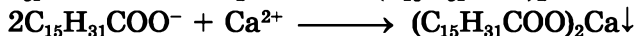
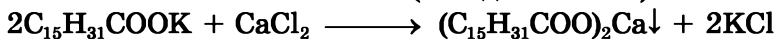
Кислоты, необходимые для производства мыла, преимущественно получают каталитическим окислением парафинов нефти:



Недостатки мыла. Растворение мыла как соли сильного основания и слабой кислоты сопровождается гидролизом, при этом создаётся *щелочная среда*, которая оказывает вредное воздействие на многие ткани:



В жёсткой и морской воде моющее действие мыла уменьшается вследствие образования нерастворимых кальциевых или магниевых солей (в виде хлопьев):



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Составьте уравнения следующих реакций:

а) этерификации уксусной кислоты 3-метилбутанол-1;

б) гидролиза пропилового эфира бензойной кислоты;

в) этерификации муравьиной кислоты этиленгликолем.

2. Напишите уравнения реакций получения этилацетата из хлорэтана и неорганических реагентов.

3. Напишите структурные формулы:

а) тристеарина;

в) триолеина;

б) трипальмитина;

г) триолеина.

Укажите, какие из этих веществ входят в состав твёрдых жиров.

4. Выберите формулы веществ, с которыми взаимодействует олеиновая кислота:

а) SO_2 ;

б) KOH ;

в) H_2 ;

г) KNO_3 .

Составьте уравнения реакций.

5. Опишите, как можно распознать растворы глицерина, мыла, формалина и этилового спирта. Составьте план опыта и уравнения реакций.

6. Имеются два изомерных вещества, плотность паров которых по водороду равна 30. Одно из них при гидролизе образует два кислородсодержащих вещества, другое легко вступает со спиртами в реакцию этерификации. Напишите формулы этих веществ и уравнения описанных реакций. ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.)

7. Определите формулу сложного эфира, если для омыления 60 г этого соединения необходимо 280 г 20%-ного раствора гидроксида калия. (HCOOCH_3 .)

8. При взаимодействии предельной карбоновой кислоты с 3,2 мл метанола ($\rho = 0,8$ г/мл) образовалось 8,16 г сложного эфира. Выведите молекулярную формулу сложного эфира, составьте структурные формулы его возможных изомеров и назовите их. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.)

9. Вычислите массу эфира, образующегося при взаимодействии раствора объёмом 226 мл ($\rho = 1,058$ г/мл) с массовой долей уксусной кислоты 50% и этилового спирта объёмом 120 мл ($\rho = 0,8$ г/мл) с массовой долей этанола 96%. (176 г.)

10. Установите молекулярную формулу предельной карбоновой кислоты, имеющей такую же плотность паров по кислороду, как и сложный эфир, содержащий 43,24% кислорода. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.)

11. При гидролизе 222,5 г жира получили предельную карбоновую кислоту массой 213 г и глицерин. Определите формулу жира. (Тристеарин.)

12. При омылении тристеарата получено 460 г глицерина. Определите массу натриевой соли, образовавшейся при этом. (4590 г.)

13. Жир массой 44,5 г, представляющий собой триглицерид предельной карбоновой кислоты, нагрели с 70 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,2$ г/мл). Для нейтрализации избытка щёлочи потребовалось 22,5 мл 36,5%-ной соляной кислоты ($\rho = 1,2$ г/мл). Установите структурную формулу жира. (Тристеарат.)

ТЕСТЫ

1. В реакции этерификации выделяется вода. При этом группа —OH отщепляется от молекулы:

- | | |
|---------------|-------------|
| а) спирта; | в) кетона; |
| б) альдегида; | г) кислоты. |

2. Твёрдые и жидкие жиры обладают наименьшей растворимостью в:

- | | |
|---------------------|--------------|
| а) толуоле; | в) воде; |
| б) тетрахлорметане; | г) керосине. |

3. Омылением называют:

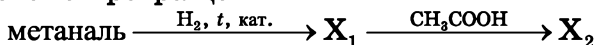
- а) гидролиз жира в присутствии щёлочи;
- б) превращение жидкого жира в твёрдый;
- в) процесс растворения жира в воде при нагревании;
- г) взаимодействие глицерина и высших карбоновых

кислот.

4. Жидкое мыло — это:

- а) сложный эфир;
- б) жир;
- в) калиевая соль высшей карбоновой кислоты;
- г) натриевая соль высшей карбоновой кислоты.

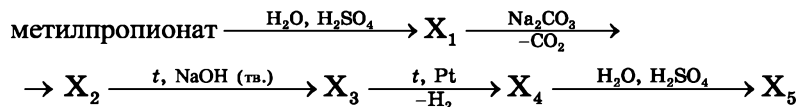
5. В схеме превращений



вещества X_1 и X_2 — это соответственно:

- а) CH_3OH , $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$;
- б) HCHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$;
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- г) CH_3CHO , HCOOCH_3 .

6. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) этанол;
- б) уксусный альдегид;
- в) метанол;
- г) пропанол-2.

7. Для распознавания стеариновой и олеиновой кислот используют:

- а) бромную воду;
- б) карбонат натрия;
- в) гидроксид меди(II);
- г) метанол.

8. Растворы мыла, кальцинированной соды и щёлочи можно распознать:

- а) соляной кислотой;
- б) раствором хлорида кальция;
- в) гидроксидом меди(II);
- г) раствором фенолфталеина.

9. Раствор мыла можно определить раствором:

- а) щёлочи;
- б) соли калия;
- в) соли магния;
- г) индикатора.

Составьте уравнения реакций.

10. Для омыления 202 кг тристеарина с массовой долей примесей 4% необходим гидроксид натрия массой:

а) 35,6 кг; б) 30,2 кг; в) 26,15 кг; г) 23,5 кг.

11. При взаимодействии 2,4 г метанола с 3,6 г уксусной кислоты получено 3,7 г метилацетата. Выход эфира составляет:

а) 75,5%; б) 83,3%; в) 93,3%; г) 98,2%.

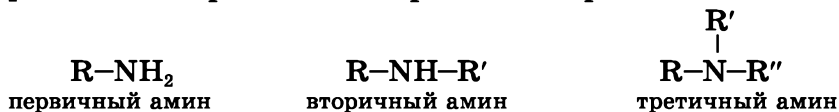
§ 11. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

11.1. Амины

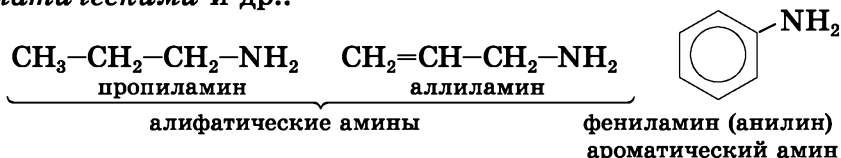
Амины – это производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.

СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ

В зависимости от *числа замещённых атомов водорода* различают *первичные, вторичные и третичные* амины:



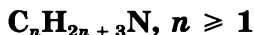
В зависимости от *природы радикала* амины могут быть *алифатическими* (предельными и непредельными), *ароматическими* и др.:



Группу $-\text{NH}_2$ называют *аминогруппой*.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Общая формула предельных алифатических аминов:

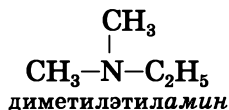


Для первичных аминов её можно записать так:



В молекулах аминов, как и в молекулах аммиака, атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

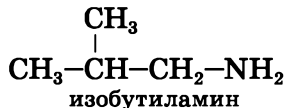
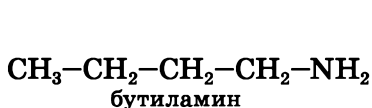
Названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса **-амин**:



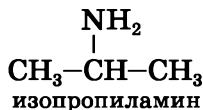
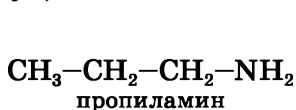
ИЗОМЕРИЯ

Для предельных аминов характерна *структурная изомерия*.

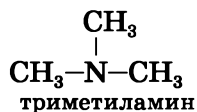
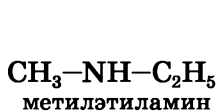
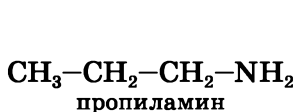
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$):



2. Изомерия положения аминогруппы (начиная с $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$):



3. Первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой:

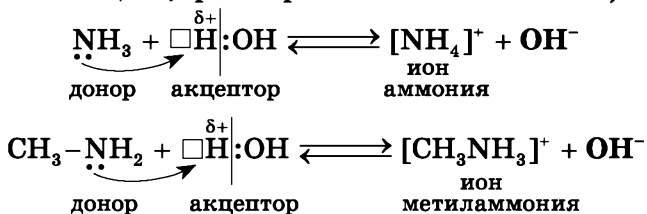


ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие амины — метиламин, диметиламин и триметиламин — газообразные вещества с запахом аммиака, хорошо растворимы в воде, так как их молекулы образуют водородные связи с молекулами воды. Далее идут жидкости со слабым запахом тухлой рыбы, с постепенно повышающейся температурой кипения. Высшие амины — твёрдые нерастворимые вещества, не имеющие запаха.

Химические свойства аминов обусловлены наличием в их молекулах функциональной группы, атом азота которой содержит неподелённую электронную пару, способную взаимодействовать с вакантной орбиталью иона водорода по донорно-акцепторному механизму. Поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства.

1. Взаимодействие с водой. Подобно аммиаку, амины при растворении в воде присоединяют ион водорода из молекулы воды. В результате в растворе накапливаются гидроксид-ионы, и он становится щелочным (лакмус приобретает синий цвет, фенолфталеин – малиновый):

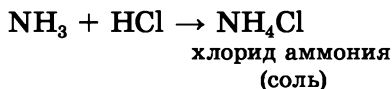


Амины – более сильные основания, чем аммиак. Это объясняется различием состава их молекул. Если в молекуле аммиака к атому азота смещаются электроны от атомов водорода, то в молекуле амина к атому азота смещаются ещё и электроны углеводородного радикала. В результате электронная плотность на атоме азота увеличивается и основные свойства аминов усиливаются. Вторичные амины – более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один.

В третичных аминах три радикала заслоняют электронную пару атома азота и затрудняют её взаимодействие с реагентами. Вследствие этого третичные амины – более слабые основания, чем первичные или вторичные. Они занимают промежуточное положение между аммиаком и первичными аминами:



2. Взаимодействие с кислотами (кроме азотистой). Как основания амины реагируют с кислотами, образуя соли:

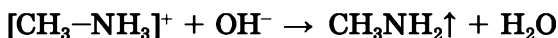
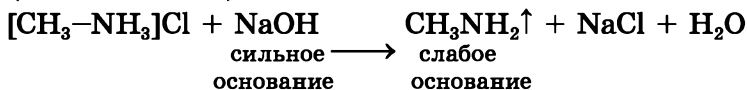


Соли аминов (как и соли аммония) – кристаллические вещества *немолекулярного* строения, хорошо раство-

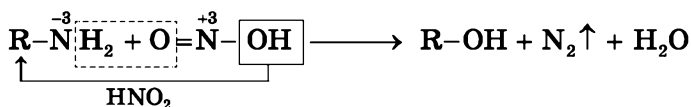
римы в воде. В водных растворах они диссоциируют как сильные электролиты:



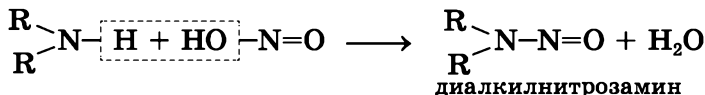
Щёлочи как более сильные основания вытесняют амины (как и аммиак) из их солей:



3. Взаимодействие с азотистой кислотой. Первичные амины реагируют с азотистой кислотой с образованием спиртов:

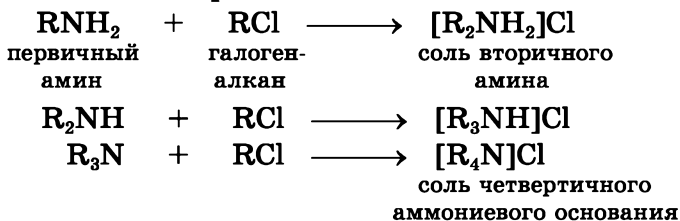


Вторичные амины при действии азотистой кислоты образуют нитрозамины – маслянистые жидкости с характерным запахом:

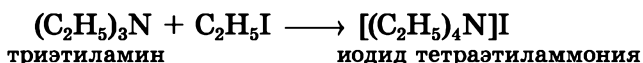


Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют, так как атом азота не связан с атомом водорода. Таким образом, азотистая кислота – реактив, позволяющий определить *тип амина*.

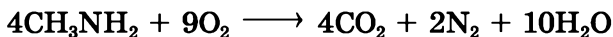
4. Взаимодействие с галогеналканами. Амины реагируют с галогеналканами, образуя соли аминов более высокой степени замещённости и четвертичные соли (другое название – соли четвертичных аммониевых оснований):



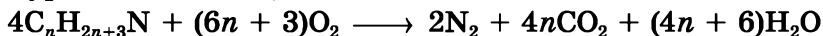
Например:



5. Горение. Амины, в отличие от аммиака, горят на воздухе:

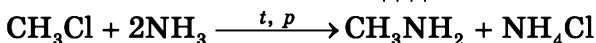


Горение предельных алифатических аминов выражает уравнение в общем виде:

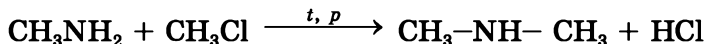


ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ

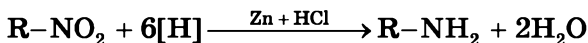
1. Алкилирование аммиака осуществляют нагреванием галогеналканов с аммиаком под давлением:



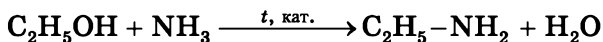
При избытке галогеналкана полученный первичный амин также вступает в реакцию алкилирования, превращаясь во вторичный и далее в третичный амин:



2. Восстановление нитросоединений водородом с образованием первичных аминов. В лаборатории в качестве восстановителя используют атомарный водород, который образуется при взаимодействии цинка или железа с кислотой, а также алюминия со щёлочью:

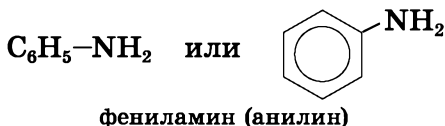


3. Пропускание паров спирта и аммиака при температуре 300 °С над катализатором:



11.2. Анилин

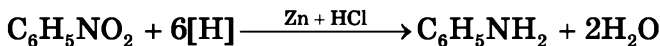
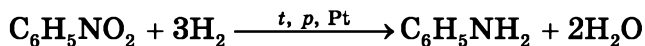
В анилине аминогруппа —NH_2 непосредственно связана с атомом углерода бензольного кольца:



ПОЛУЧЕНИЕ

Анилин получают восстановлением нитробензола (**реакция Зинина**):

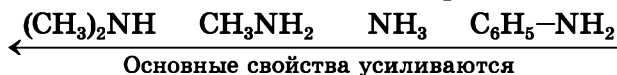




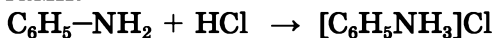
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Анилин — бесцветная маслянистая жидкость со слабым характерным запахом, малорастворимая в воде, но хорошо растворимая в спирте, эфире, бензоле. Анилин — сильный яд, действует на кровь.

1. Реакции с участием аминогруппы. Анилин — более слабое основание, чем предельные амины и аммиак, что объясняется влиянием бензольного ядра на аминогруппу:

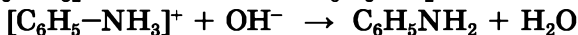
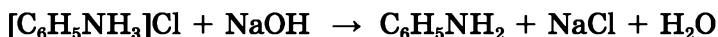


Водный раствор анилина *не изменяет* окраску индикаторов. Со слабыми кислотами и водой анилин практически не взаимодействует и образует соли *только* с сильными кислотами:

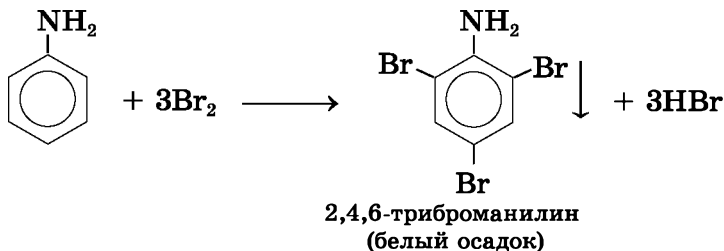


хлорид фениламмония

Соли фениламмония растворимы в воде. Щёлочи вытесняют из них анилин:



2. Реакции с участием бензольного кольца. Аминогруппа увеличивает электронную плотность в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях, поэтому анилин в отличие от бензола легко (при обычных условиях и без катализатора) реагирует с бромной водой, образуя белый осадок 2,4,6-триброманилина. Это *качественная реакция* на анилин:

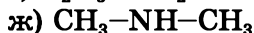
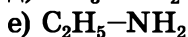
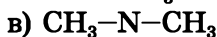
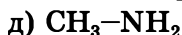
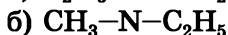
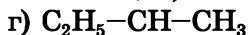
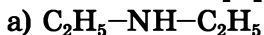


На воздухе анилин быстро *буреет* вследствие окисления.

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Укажите распределение электронной плотности в молекулах диметиламина и анилина.

2. Выпишите формулы: 1) гомологов; 2) изомеров:



3. Составьте структурные формулы:

а) диметилпропиламина; г) бромида фенилammония;

б) метилдиэтиламина; д) метилфениламина;

в) фениламина; г) триэтиламина.

4. Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ и назовите их.

5. Составьте уравнения реакций:

а) диметиламина с серной кислотой;

б) метиламина и диметиламина с азотистой кислотой;

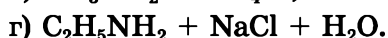
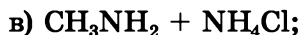
в) хлорида диметиламмония с гидроксидом калия;

г) анилина с хлорной и бромной водой;

д) этиламина с хлорметаном;

е) триэтиламина с хлорэтаном.

6. Укажите, какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие соединения:



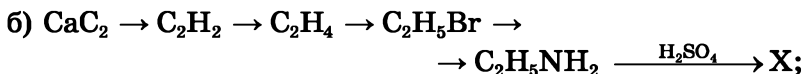
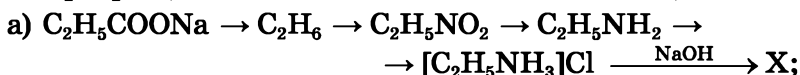
7. Напишите уравнения реакций получения:

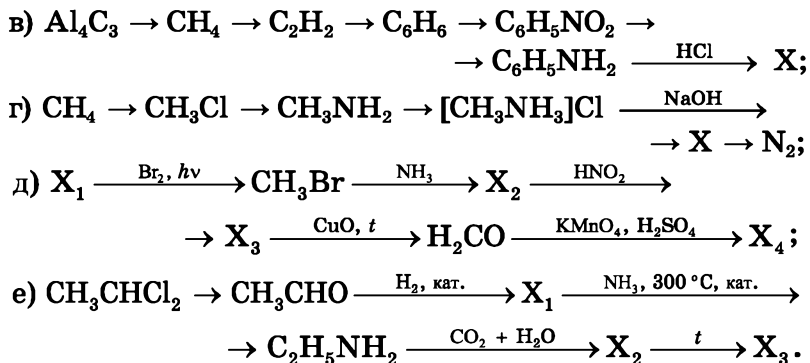
а) анилина исходя из метана;

б) бутанамина-2 исходя из этана;

в) изопропиламина исходя из пропена.

8. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений и назовите неизвестные вещества:





9. Как можно различить фенол, анилин и гексен-2? Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите образующиеся вещества.

10. Укажите, какой цвет приобретёт лакмус в водных растворах хлорида фениламмония, этиламина, этанола.

11. Как с помощью химических реакций можно отделить анилин от нитробензола? Составьте уравнения соответствующих реакций.

12. Определите молекулярную формулу предельного амина, плотность паров которого по водороду 22,5. Составьте структурные формулы его возможных изомеров. ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.)

13. Выведите формулу органического вещества, если при сгорании образца массой 14,6 г образуется 17,92 л оксида углерода(IV), 2,24 л азота (н. у.) и 19,8 г воды. Плотность паров вещества по гелию равна 18,25. Составьте структурные формулы его возможных изомеров и назовите их. ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.)

14. Первичный амин образует с бромоводородом соль, массовая доля брома в которой составляет 71,4%. Определите молекулярную формулу амина и назовите его. (CH_3NH_2 .)

15. При действии бромной воды на 10 г раствора анилина в бензоле образовался осадок массой 1,1 г. Определите массовую долю бензола в исходном растворе. (96,9%.)

16. При сжигании 30 л смеси метиламина и этиламина образовалось 40 л оксида углерода(IV). Определите массовую долю метиламина в смеси. (57,97%.)

17. При пропускании смеси метиламина и этилена через склянку с соляной кислотой масса склянки увеличилась на 7,3 г. При пропускании смеси такой же массы через ёмкость с бромной водой масса ёмкости увеличилась на 4,2 г. Определите массовую долю метиламина в смеси. (42,47%.)

18. Через 50 г смеси фенола, анилина и бензола пропустили газообразный хлороводород, при этом выпал осадок массой 12,95 г. С такой же порцией смеси полностью прореагировал раствор, содержащий 8,4 г гидроксида калия. Вычислите массовые доли компонентов в смеси. (18,6% анилина; 28,2% фенола; 53,2% бензола.)

19. Для нейтрализации 100 г раствора метиламина и анилина в этаноле потребовалось 83,4 мл 36,5%-ной соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл). Определите массу каждого амина в растворе, если известно, что на полное сжигание газообразного метиламина такой же массы, как и в растворе, необходимо 22,4 л (н. у.) кислорода. (13,78 г метиламина; 51,6 г анилина.)

20. При сгорании 36 г первичного амина выделилось 8,96 л (н. у.) азота. Определите молекулярную формулу амина и назовите его. ($C_2H_5NH_2$.)

ТЕСТЫ

1. Нейтральную реакцию на индикатор покажет каждое из двух веществ, формулы которых:

- а) CH_3COONa и $C_6H_5NH_2$; в) C_6H_5OH и CH_3OH ;
б) C_2H_5OH и $C_6H_5NH_2$; г) C_6H_5ONa и $CH_3COOC_2H_5$.

2. Основные свойства веществ усиливаются в ряду:

- а) $Ca_6H_5NH_2$, NH_3 , $C_2H_5-NH_2$;
б) NH_3 , C_6H_5OH , C_2H_5OH ;
в) CH_3-NH_2 , $CH_3-NH-CH_3$, $(CH_3)_3N$;
г) NH_3 , $C_2H_5-NH_2$, $C_6H_5-NH_2$.

3. Метиламин не вступает в реакцию с:

- а) водой; в) щёлочью;
б) кислородом; г) кислотой.

4. Анилин взаимодействует с:

- а) гидроксидом калия; г) водой;
б) бромной водой; д) хлороводородом;
в) хлором; е) этанолом.

5. Третичный амин, в котором массовая доля азота равна 19,18%, — это:

- а) диметилэтиламин; в) *трет*-бутиламин;
б) метилпропиламин; г) триметиламин.

6. В уравнении реакции полного сгорания изобутиламина коэффициент перед формулой кислорода равен:

- а) 9; б) 11; в) 27; г) 38.

7. Соль четвертичного аммониевого основания образуется в результате реакции:

- а) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3 \rightarrow$; в) $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow$;
б) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow$; г) $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow$.

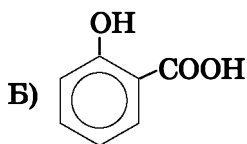
8. Установите соответствие:

формула вещества

название вещества

А) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$

1) уксусный ангидрид



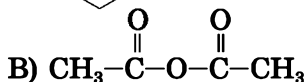
2) этилацетат

3) гидрокарбонат

метиламмония

4) 3-хлорпропановая кислота

5) *о*-гидроксibenзойная кислота



Г) $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{HCO}_3$

9. Установите соответствие:

название вещества

функциональная группа

А) анилин

1) карбоксильная группа

Б) пропионовая кислота

2) нитрогруппа

В) этаналь

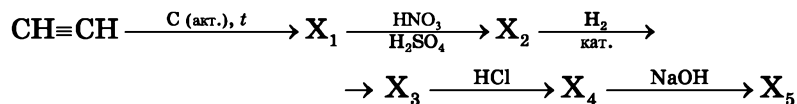
3) аминогруппа

Г) этиленгликоль

4) альдегидная группа

5) гидроксильная группа

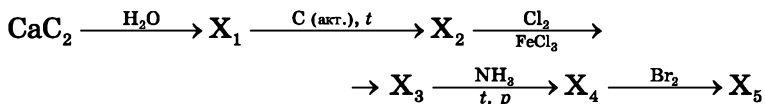
10. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) фениламин; в) хлорид фениламмония;
б) фенол; г) бензоат натрия.

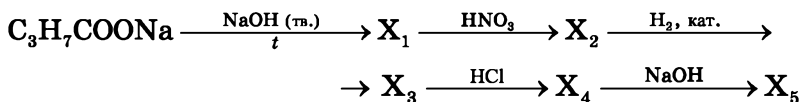
11. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) 2,4,6-трибромфенол; в) 2,4,6-триброманилин;
б) бромбензол; г) бромид фениламмония.

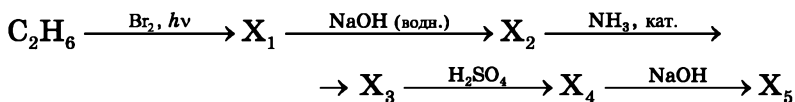
12. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) метилэтиламин; в) триметиламин;
б) пропиламин; г) изопропиламин.

13. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) этиламин; в) диметиламин;
б) гидроксид аммония; г) гидроксид метиламмония.

14. Хлороводород, выделившийся при хлорировании (по первой стадии) 5 л метана (н. у.), добавили к анилину массой 13,95 г. Масса образовавшегося хлорида фенил-аммония равна:

- а) 17,5 г; б) 18,2 г; в) 21,2 г; г) 19,4 г.

15. При сгорании 20 л метиламина, содержащего 2% примесей, образуется азот объёмом:

- а) 10,2 л; б) 9,8 л; в) 10 л; г) 9,6 л.

16. Масса анилина, полученного из 492 г нитробензола (практический выход анилина составляет 94%), равна:

- а) 355,7 г; б) 349,7 г; в) 372 г; г) 328,5 г.

III. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения, содержащие две различные функциональные группы, называют **бифункциональными** или **соединениями со смешанными функциями**.

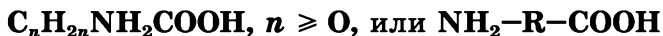
Химические свойства такого соединения обусловлены функциональными группами, входящими в состав его молекул. В то же время появляются и новые свойства, возникающие как результат взаимного влияния и расположения этих групп.

§ 12. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

12.1. Аминокислоты

Аминокислоты — это органические соединения, содержащие две функциональные группы: аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$.

Общая формула аминокислот:



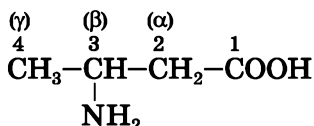
НОМЕНКЛАТУРА

Названия аминокислот образуют от названий соответствующих карбоновых кислот с добавлением приставки **амино-** и указанием места расположения аминогруппы. По *систематической номенклатуре* углеродную цепь нумеруют, начиная с атома углерода *карбоксильной группы*. По *рациональной номенклатуре* атом углерода, *связанный с карбоксильной группой*, обозначают буквой α , следующие — буквами β , γ , δ , ϵ . Многие аминокислоты имеют *тривиальные* названия.

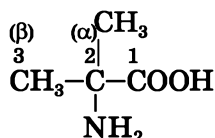
ИЗОМЕРИЯ

Для аминокислот характерны все виды *структурной изомерии*.

1. **Изомерия углеродного скелета** (начиная с $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{COOH}$):

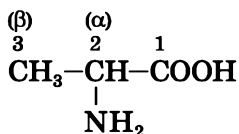


3-аминобутановая кислота
(β -аминомасляная кислота)

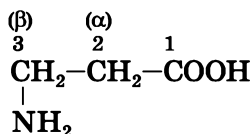


2-амино-2-метилпропановая кислота
(α -амино- α -метилпропионовая кислота)

2. Изомерия положения аминогруппы (начиная с $C_2H_4NH_2COOH$):

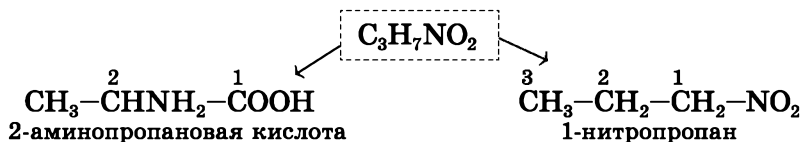


2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая кислота)



3-аминопропановая кислота
(β -аминопропионовая кислота)

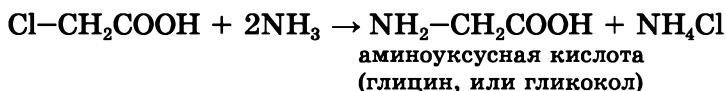
3. Межклассовая изомерия (аминокислоты изомерны нитросоединениям):



Наибольшее значение имеют α -аминокислоты, остатки которых являются структурными компонентами белков.

ПОЛУЧЕНИЕ

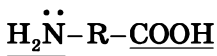
1. Гидролиз белковых веществ (см. с. 138).
2. Замещение атома галогена в соответствующих галогенопроизводных карбоновых кислот на аминогруппу:



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Многие из них имеют сладкий вкус.

Аминокислоты являются *органическими амфотерными соединениями*:



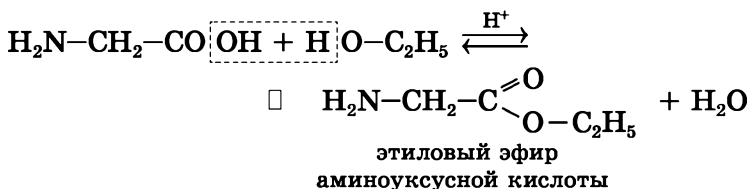
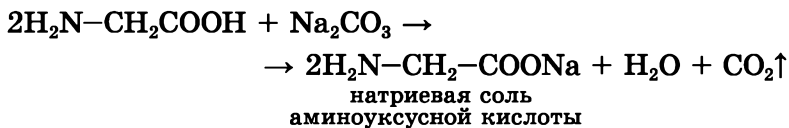
основные свойства
(свойства аминов)

кислотные свойства
(свойства карбоновых кислот)

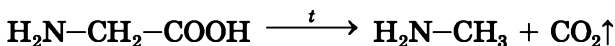
I. Реакции с участием карбоксильной группы

Проявляя свойства *кислот*, аминокислоты взаимодействуют с активными металлами, оксидами и гидроксида-

ми металлов, солями слабых или летучих кислот, а также со спиртами (реакция этерификации). Например:

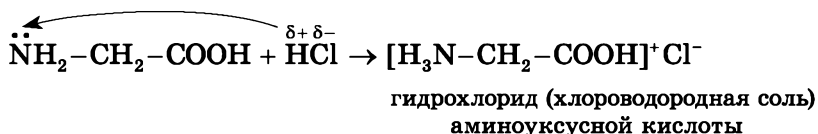


При нагревании аминоксусная кислота может отщеплять углекислый газ:

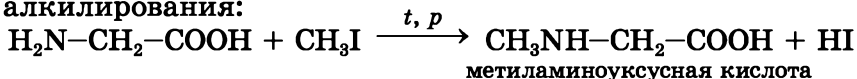


II. Реакции с участием аминогруппы

Как *основания* аминокислоты реагируют с кислотами:

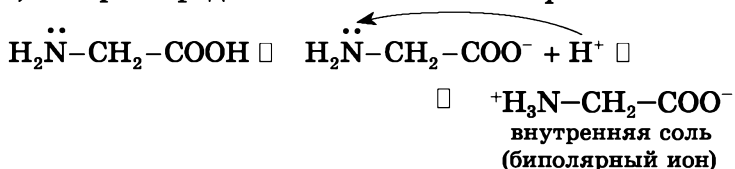


Подобно аминам аминокислоты вступают в реакцию алкилирования:



III. Особые свойства аминокислот

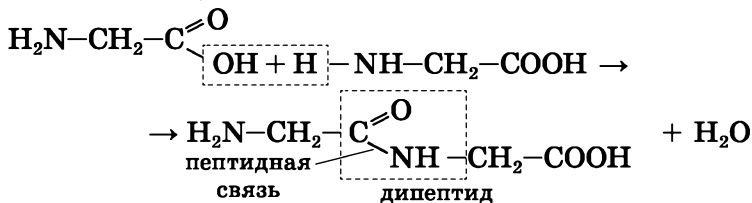
1. Внутримолекулярная нейтрализация. При растворении в воде карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который присоединяется к аминогруппе (кислота + основание). Это приводит к образованию *внутренней соли*, которая представляет собой *биполярный ион*:



Отсюда следует, что водные растворы аминокислот могут иметь нейтральную, щелочную или кислотную среду в

зависимости от того, сколько они содержат аминогрупп и карбоксильных групп. Растворы моноаминомонокарбоновых кислот нейтральны (одна группа $-\text{COOH}$ и одна группа $-\text{NH}_2$). Глутаминовая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ образует кислотный раствор, так как её молекулы содержат две группы $-\text{COOH}$ и одну группу $-\text{NH}_2$, а лизин $\text{H}_2\text{NCH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ – щелочной (в его составе одна группа $-\text{COOH}$ и две группы $-\text{NH}_2$).

2. Взаимодействие аминокислот друг с другом. Молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом (взаимодействие карбоксильной группы одной молекулы и аминогруппы другой молекулы), образуя пептиды (*реакция конденсации*):



Группу атомов $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}- \end{smallmatrix}$ называют пептидной (амидной) группой, а связь между атомами углерода и азота в ней – пептидной (амидной) связью.

12.2. Белки

Белки — это природные высокомолекулярные соединения, построенные из остатков α -аминокислот, соединённых между собой пептидными (амидными) связями, и имеющие высокие значения относительных молекулярных масс (более 10 000).

По химическому составу белки делят на две группы:

♦ **протеины (простые)** – белки, при гидролизе которых образуются только α -аминокислоты;

♦ *протеиды (сложные)* – белки, при гидролизе которых помимо аминокислот образуются и другие компоненты (остатки полисахаридов, ортофосфорной кислоты, катионы металлов и т. д.).

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По агрегатному состоянию различают твёрдые, жидкие или полужидкие (студнеобразные) белки.

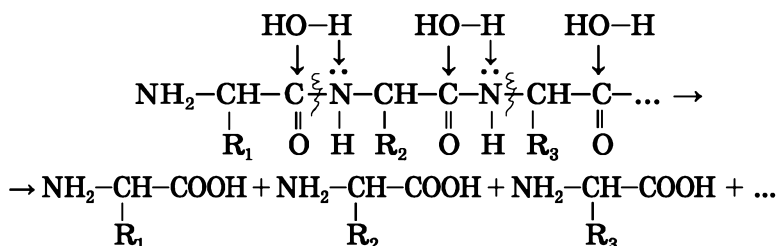
По растворимости в воде белки подразделяют на две группы:

♦ *глобулярные белки*, например белок куриного яйца (альбумин), растворимы в воде либо образуют в ней коллоидные растворы;

♦ *фибриллярные белки* нерастворимы в воде, например кератин, из которого состоят волосы, ногти, перья, роговые ткани.

Молекулы белков содержат аминогруппы и карбоксильные группы, следовательно, они обладают *амфотерными свойствами* и образуют соли как с кислотами, так и с основаниями.

1. Гидролиз. При нагревании белков с растворами кислот, щелочей или при действии ферментов происходит гидролиз по пептидным связям (разрушение белков). Конечным продуктом гидролиза являются α -аминокислоты:



2. Денатурация – частичное или полное разрушение пространственной структуры белка (при сохранении им первичной структуры). Она происходит под действием физических или химических факторов (нагревание, радиация, действие кислот, щелочей, солей тяжёлых металлов и т. д.). Денатурация протекает, например, при варке мяса и яиц.

При сильном нагревании белки *разлагаются* с выделением летучих продуктов, обладающих *запахом жжёных перьев*. На этом свойстве основано обнаружение белков, установление белкового происхождения волокон (шерсть, натуральный шёлк).

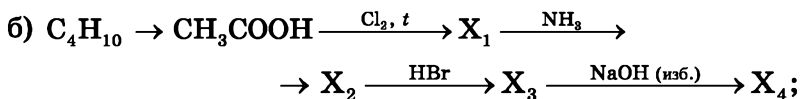
3. Качественные (цветные) реакции на белки:

1) *биуретовая реакция* (на пептидную группу):

раствор белка + NaOH + CuSO₄ →

→ фиолетовое окрашивание;

2) *ксантопротеиновая реакция* (на остатки аромати-



9. Напишите уравнения реакций между валином (2-амино-3-метилбутановой кислотой) и следующими веществами: а) гидроксидом натрия; б) бромоводородной кислотой; в) магнием; г) метанолом.

10. Определите строение вещества состава $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, которое при нагревании с разбавленной кислотой образует два вещества, формулы которых $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$. Первое при взаимодействии с натрием выделяет водород, а второе с аммиаком образует вещество состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, которое является биполярным ионом, и раствор которого нейтрален. (Этиловый эфир хлоруксусной кислоты.)

11. При сжигании 18,3 г аминокислоты получено 8,1 г воды, 6,72 л углекислого газа и 3,36 л азота (н. у.). Выведите молекулярную формулу аминокислоты. (NH_2COOH .)

12. Массовая доля брома в продукте взаимодействия бромоводорода с аминокислотой составляет 51,3%. Выведите формулу продукта и вычислите молярную массу аминокислоты. (75 г/моль.)

13. Вычислите объём 10%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,1$ г/мл), который может прореагировать с глицином, полученным из 3,2 г карбида кальция (при расчёте используйте стехиометрическую схему). (18,2 мл.)

14. Вычислите массу амина, который образуется при нагревании 106,8 г аланина (α -аминопропионовой кислоты). (54 г.)

15. В сложном эфире аминоксусной кислоты и предельного одноатомного спирта массовая доля кислорода составляет 36%. Какой спирт образует эфир с аминокислотой? (Метанол.)

16. При нагревании 4,12 г аминокислоты выделилось 896 мл (н. у.) газа. Определите структурную формулу аминокислоты, если известно, что она является предельной и содержит аминогруппу при втором атоме углерода. (2-Аминобутановая кислота.)

17. На 10 г смеси анилина, глицина и уксусной кислоты подействовали бромной водой массой 20 г с массо-

8. Подобно аминам аминокислоты реагируют:

- а) с минеральными кислотами; в) с оксидами;
б) со спиртами; г) с солями.

9. При взаимодействии четырёх молекул аминокислот выделяется молекул воды:

- а) две; б) три; в) одна; г) четыре.

10. Продуктом реакции поликонденсации является:

- а) $[-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_n$;
б) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$;
в) $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$;
г) $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-]_n$.

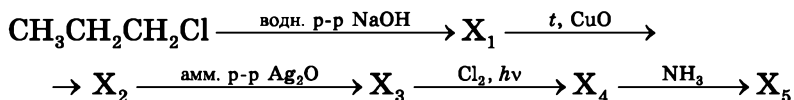
11. Аминокислоты не реагируют с:

- а) активными металлами;
б) оксидами металлов;
в) солями сильных кислот;
г) гидроксидами металлов.

12. При нагревании 2-аминобутановой кислоты образуется амин, формула которого:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$; в) CH_3-NH_2 ;
б) $\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH}_2$; г) $\text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}_2$.

13. В результате превращений



образуется конечный продукт (X_5):

- а) аминоуксусная кислота;
б) β -аминопропионовая кислота;
в) α -аминопропионовая кислота;
г) β -аминомасляная кислота.

14. Для всех белков характерны свойства:

- а) растворимость и свёртывание;
б) амфотерность и денатурация;
в) гидролиз и растворимость в солях;
г) летучесть и горение.

15. При действии концентрированной азотной кислоты на белки появляется окрашивание:

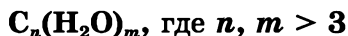
- а) фиолетовое; в) зелёное;
б) жёлтое; г) синее.

16. Из метана объёмом 448 л (н. у.) получено 700 г аминокусусной кислоты. Её выход составляет _____ %.

17. Этанол массой 2,3 г взаимодействовал с 4,5 г β -аминопропионовой кислоты. Масса непрореагировавшей кислоты равна _____ г.

§ 13. УГЛЕВОДЫ

Углеводы – это природные органические соединения, состав которых отвечает общей формуле



Углеводы – соединения со смешанными функциями. Они содержат альдегидную группу или кетоногруппу и несколько гидроксильных групп, т. е. являются альдегидоспиртами или кетоноспиртами.

В зависимости от строения углеводы подразделяются на *моносахариды*, *дисахариды* и *полисахариды*.

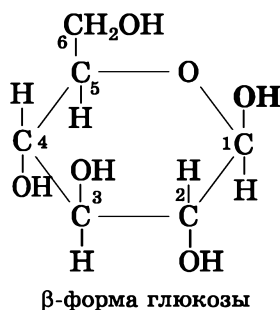
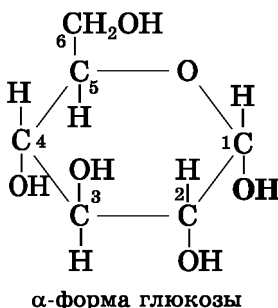
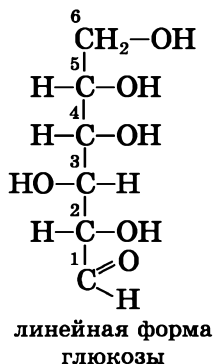
13.1. Моносахариды

Моносахариды – это углеводы, которые не гидролизуются с образованием более простых углеводов.

Моносахариды, содержащие шесть атомов углерода, называются *гексозы* (глюкоза, фруктоза), а пять атомов углерода – *пентозы* (рибоза, дезоксирибоза).

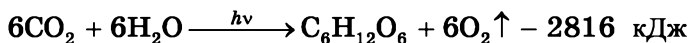
ГЛЮКОЗА

Глюкоза (виноградный сахар) $C_6H_{12}O_6$ относится к гексозам, её молекулы существуют в линейной и циклических формах:



В линейной форме глюкоза — альдегидоспирт с пятью гидроксильными группами в молекуле.

В природе глюкоза образуется в процессе фотосинтеза:

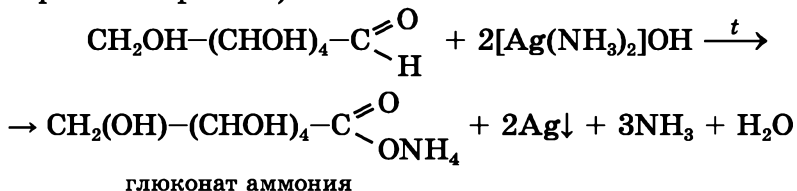


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛЮКОЗЫ

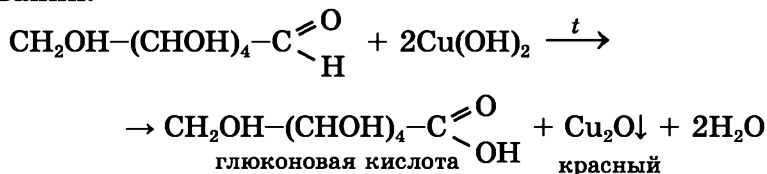
I. Реакции с участием альдегидной группы

1. Реакции окисления. Глюкоза как *альдегид* реагирует:

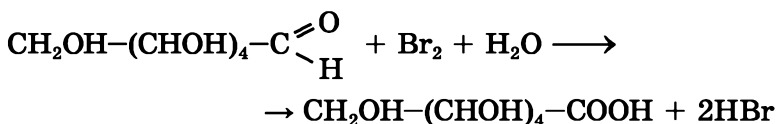
а) с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»):



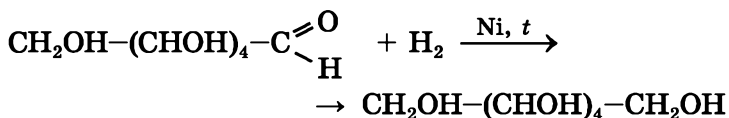
б) со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) при нагревании:



в) с бромной водой:



2. Реакция восстановления протекает с образованием шестиатомного спирта — *сорбита*:



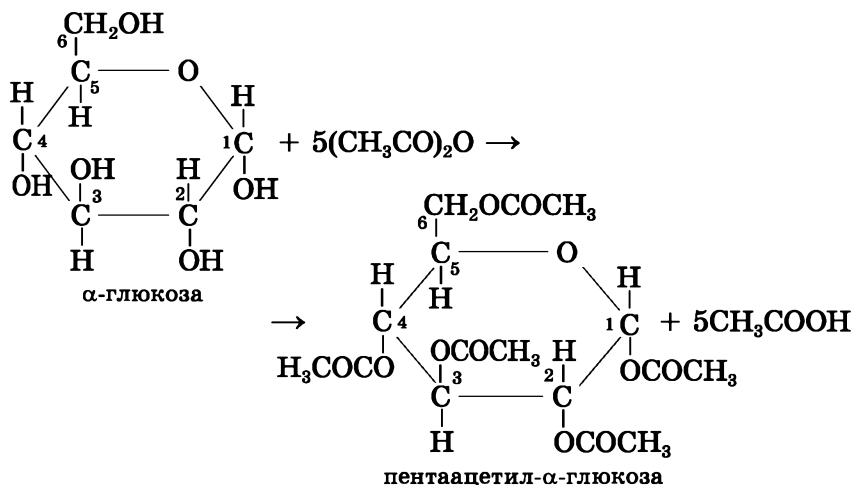
II. Реакции с участием гидроксильных групп

1. Взаимодействие с гидроксидом меди(II) на холоду. Глюкоза как *многоатомный спирт* реагирует со све-

жеприготовленным гидроксидом меди(II) без нагревания (на холоду), образуя комплексное соединение ярко-синего цвета. Эту реакцию используют для обнаружения сахара в моче.

Для доказательства наличия глюкозы в растворе проводят реакции как на альдегидную группу (с аммиачным раствором оксида серебра или с гидроксидом меди(II) при нагревании), так и на гидроксильные группы (с гидроксидом меди(II) на холоду).

2. Реакция этерификации. При взаимодействии глюкозы с уксусным ангидридом или хлорангидридом уксусной кислоты получают сложный эфир — пентаацетил-глюкозу:



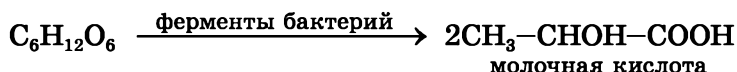
III. Специфические свойства глюкозы

Под действием биологических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами, молекулы глюкозы подвергаются *брожению (расщеплению)*:

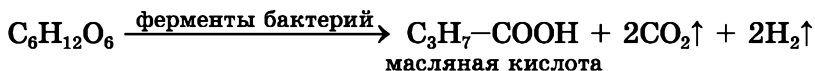
а) спиртовое брожение:



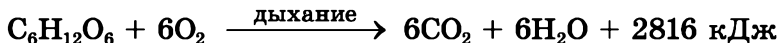
б) молочнокислое брожение:



в) маслянокислое брожение:

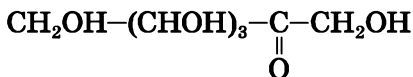


Одна из функций глюкозы в живых организмах — обеспечение их энергией, которая выделяется при её окислении:



ФРУКТОЗА

Фруктоза (фруктовый сахар) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — *кетоноспирт (кетоза)*, структурный изомер глюкозы:

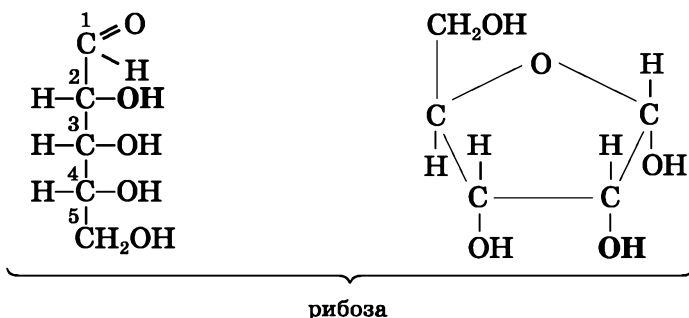


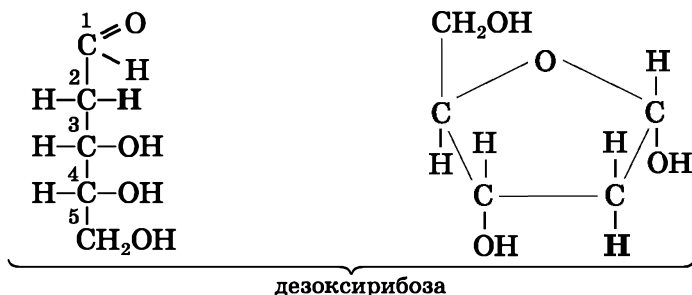
Фруктоза обладает химическими свойствами многоатомных спиртов и кетонов.

В отличие от глюкозы фруктоза *не окисляется* аммиачным раствором оксида серебра (не даёт реакции «серебряного зеркала») и бромной водой.

РИБОЗА И ДЕЗОКСИРИБОЗА

Из *пентоз* важны рибоза и дезоксирибоза, поскольку они входят в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК). Различие между ними заключается в том, что в молекуле дезоксирибозы у второго атома углерода отсутствует гидроксигруппа. Как и глюкоза, рибоза и дезоксирибоза в растворе существуют в линейной и циклической формах:





13.2. Дисахариды

Дисахариды — углеводы, при гидролизе которых из одной молекулы образуются две молекулы моносахаридов.

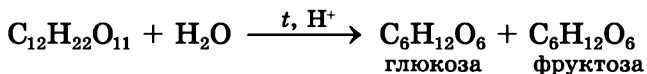
Сахароза (тростниковый или свекловичный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ представляет собой дисахарид, молекула которого состоит из остатков молекул двух моносахаридов — α -глюкозы и β -фруктозы, соединённых между собой атомом кислорода.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САХАРОЗЫ

Молекулы сахарозы не содержат альдегидные группы, поэтому она не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди(II).

Сахароза, как и многоатомные спирты, реагирует с гидроксидом меди(II) без нагревания, образуя ярко-синий раствор.

Для сахарозы характерна *реакция гидролиза*, которая протекает в кислотной среде:



Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить реакцией «серебряного зеркала» или взаимодействием с гидроксидом меди(II) при нагревании.

В живых организмах гидролиз сахарозы протекает под действием ферментов.

13.3. Полисахариды

Полисахариды — это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых содержат сотни и тысячи остатков моносахаридов.

Наибольшее значение из полисахаридов имеют *крахмал*, *гликоген* (животный крахмал), *клетчатка* (целлюлоза). Все эти полисахариды состоят из остатков циклических молекул глюкозы. Их состав выражается общей формулой:



В отличие от моно- и дисахаридов, полисахариды не обладают сладким вкусом, нерастворимы в воде.

Крахмал является одним из продуктов фотосинтеза:

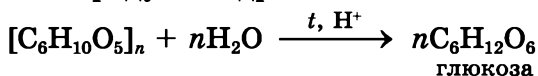


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАХМАЛА

Крахмал, подобно сахарозе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди(II).

1. С раствором иода крахмал образует комплексное соединение синего цвета — это *качественная реакция на крахмал*.

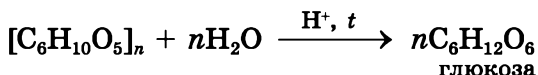
2. Крахмал сравнительно легко подвергается гидролизу, который протекает под действием кислот или ферментов. Конечный продукт гидролиза — глюкоза:



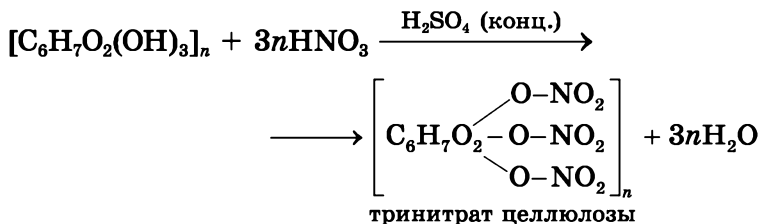
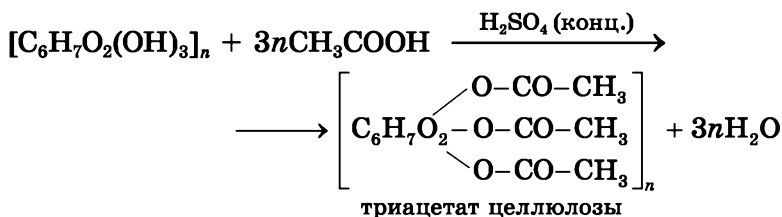
Целлюлоза, так же как и крахмал, образуется в зелёных растениях в процессе фотосинтеза.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

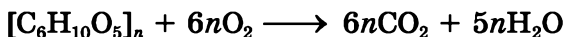
1. **Гидролиз.** В отличие от крахмала, целлюлоза гидролизуется в более *жёстких* условиях (длительное нагревание с концентрированной серной кислотой):



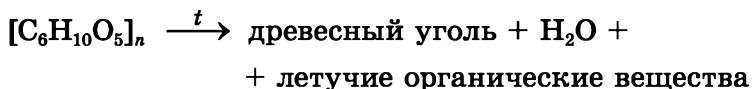
2. **Реакция этерификации.** В макромолекуле целлюлозы каждое элементарное звено $C_6H_{10}O_5$ содержит три гидроксильные группы, поэтому как многоатомный спирт целлюлоза образует сложные эфиры:



3. Горение – реакция окисления:



4. Термическое разложение без доступа воздуха:



Целлюлоза, как и крахмал, не вступает в реакцию «серебряного зеркала».

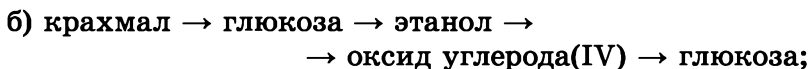
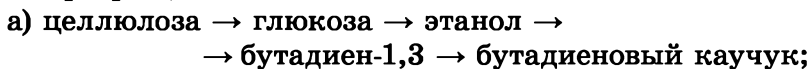
УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

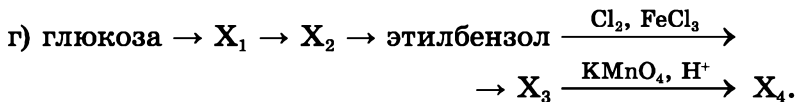
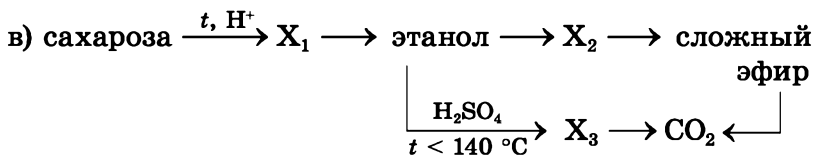
1. Как можно одним реактивом доказать, что в молекуле глюкозы имеются две функциональные группы? Составьте план опыта и уравнения реакций.

2. Составьте схемы реакций, которые нужно провести для получения глюконата кальция из крахмала.

3. Укажите общее химическое свойство, которое присуще сахарозе, крахмалу и целлюлозе. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:





Укажите условия протекания реакций, назовите неизвестные вещества.

5. Как можно распознать растворы глюкозы, сахарозы и крахмала? Составьте план опыта и уравнения реакций.

6. Как можно свежеприготовленным гидроксидом меди(II) распознать растворы глюкозы и сахарозы? Напишите уравнения реакций.

7. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



Вычислите, используя приведённую схему, количество вещества оксида углерода(IV), образующегося на третьей стадии, если был взят крахмал массой 243 г. (6 моль.)

8. Дерево при фотосинтезе способно превращать за сутки приблизительно 50 г оксида углерода(IV) в углеводы. Определите, сколько литров кислорода (н. у.) при этом выделяется. (25,4 л.)

9. При сжигании 0,9 г органического вещества образовалось 672 мл (н. у.) оксида углерода(IV) и 0,54 мл воды. Установите молекулярную формулу вещества, если его молярная масса 180 г/моль. ($C_6H_{12}O_6$.)

10. Сахарозу массой 25 г подвергли кислотному гидролизу. Вычислите выход продуктов, если при их нагревании с аммиачным раствором оксида серебра образовалось 27 г осадка. (86,6%.)

11. При сбраживании 200 г раствора глюкозы выделился оксид углерода(IV), который пропустили через раствор гидроксида кальция. При этом выпал осадок массой 20 г. Вычислите массовую долю глюкозы в растворе. (9%.)

12. В 200 г воды растворили 10 г сахарозы. Затем раствор упарили так, что его масса уменьшилась вдвое. Определите массовую долю (%) углевода в конечном растворе. Ответ дайте с точностью до сотых. (9,52%.)

13. Рассчитайте массу древесных опилок, которые нужно взять, чтобы в результате ряда последовательных химических реакций получить 896 л этилена (н. у.). Известно, что в древесных опилках содержится 50% чистой целлюлозы. Приведите уравнения всех протекающих реакций. (6,48 кг.)

14. Некоторую порцию глюкозы разделили на две части в соотношении 1 : 2 по массе. Первую (меньшую) окислили аммиачным раствором оксида серебра, при этом выделилось 216 г осадка. Вычислите массу шестиатомного спирта, который можно получить при восстановлении второй части глюкозы, если выход продукта этой реакции составляет 75%. (273 г.)

15. При спиртовом брожении глюкозы получили этанол, который окислили до кислоты. На полученную кислоту подействовали избытком гидрокарбоната калия, при этом выделилось 8,96 л газа (н. у.). Определите массу глюкозы, подвергшейся брожению. (36 г.)

ТЕСТЫ

1. Тип гибридизации атомов углерода в молекуле глюкозы линейной формы:

- | | |
|--------------------|----------------------|
| а) sp^3 и sp ; | в) sp^3 и sp^2 ; |
| б) sp и sp^2 ; | г) s^2p и sp^2 . |

2. В молекуле глюкозы линейной формы содержатся функциональные группы:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| а) $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$; | в) $-\text{CHO}$ и $-\text{OH}$; |
| б) $-\text{COOH}$ и $-\text{Cl}$; | г) $-\text{OH}$ и $-\text{Br}$. |

Составьте структурную формулу глюкозы.

3. Двойственные функции проявляет:

- | | |
|--------------|------------------|
| а) этандиол; | в) глюкоза; |
| б) этанол; | г) формальдегид. |

4. Гидролизу подвергается:

- | | | | |
|-------------|--------------|--------------|------------|
| а) глюкоза; | б) сахароза; | в) фруктоза; | г) рибоза. |
|-------------|--------------|--------------|------------|

5. Формула вещества, образующегося при восстановлении глюкозы:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$; | в) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; |
| б) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; | г) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. |

6. Реакцию «серебряного зеркала» дают:

- а) ацетилен, глюкоза, этиленгликоль;
- б) рибоза, глицерин, сахароза;
- в) фруктоза, ацетальдегид, уксусная кислота;
- г) муравьиная кислота, глюкоза, формальдегид.

7. Глюкоза не может вступить в реакцию с:

- а) $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- б) CH_3OH ;
- в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- г) NaOH .

8. Глюкоза при окислении превращается в:

- а) сорбит;
- б) этанол;
- в) молочную кислоту;
- г) глюконовую кислоту.

Составьте уравнение реакции.

9. Продукт(ы) гидролиза сахарозы:

- а) глюкоза и фруктоза;
- б) глюкоза;
- в) этанол;
- г) фруктоза.

Составьте уравнение реакции.

10. Глюкоза и сахароза:

- а) распространены в природе;
- б) твёрдые кристаллические вещества;
- в) вступают в реакцию с $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- г) подвергаются гидролизу;
- д) реагируют с водородом;
- е) вступают в реакцию с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

11. Глицерин, сахарозу и глюкозу можно распознать:

- а) аммиачным раствором оксида серебра, раствором щёлочи;
- б) медной проволокой, раствором щёлочи;
- в) растворами сульфата меди(II), щёлочи, серной кислоты;
- г) иодной водой, растворами медного купороса, щёлочи.

12. При спиртовом брожении глюкозы образуются этанол и:

- а) CH_4 ;
- б) H_2O ;
- в) O_2 ;
- г) CO_2 .

13. При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой образуется:

- а) жидкое мыло;
- б) углевод;
- в) сложный эфир;
- г) нитросоединение.

Составьте уравнение реакции.

19. Массовая доля целлюлозы в древесине составляет 50%. Из 200 кг древесины можно получить этанол массой _____ кг.

IV. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

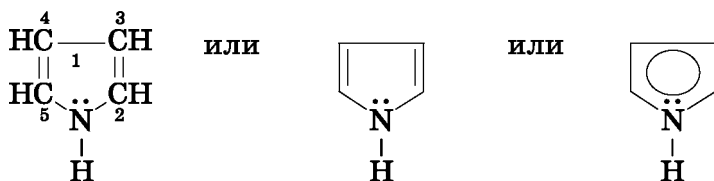
Гетероциклические соединения (гетероциклы) – это органические вещества, молекулы которых содержат циклы, включающие атомы не только углерода, но и других элементов, называемые **гетероатомами*** (атомы азота, серы, кислорода и некоторых других элементов).

Среди гетероциклических соединений наиболее распространёнными и имеющими важное биологическое значение являются азотсодержащие гетероциклы.

§ 14. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

14.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

К данной группе относится ароматическое гетероциклическое соединение **пиррол** C_4H_5N или C_4H_4NH :

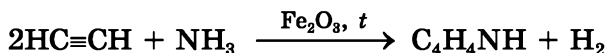


СТРОЕНИЕ ПИРРОЛА

В молекуле пиррола атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Четыре электрона, расположенные на негибридных орбиталях четырёх атомов углерода, и два электрона на негибридной орбитали атома азота образуют шестизлектронную ароматическую π -систему.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пиррол получают конденсацией ацетилена с аммиаком:



Пиррол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом хлороформа, он малорастворим в воде,

* От греч. «гетерос» – другой.

но хорошо растворяется в органических растворителях. На воздухе пиррол быстро окисляется и темнеет.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРРОЛА

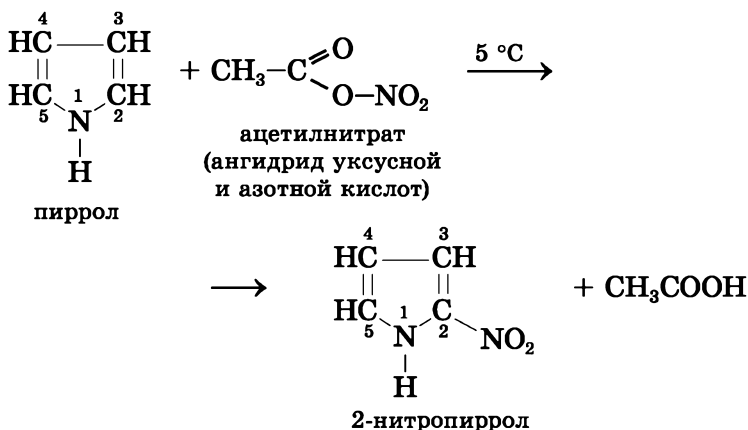
I. Реакции с участием ароматического кольца

1. Реакции замещения. Подобно бензолу, пиррол вступает в реакции замещения (пиррол более реакционноспособен, чем бензол). При этом:

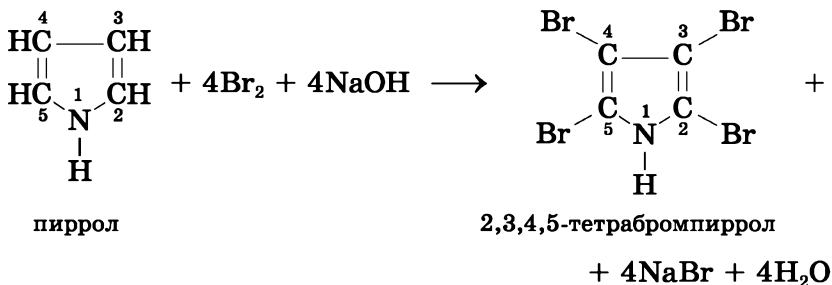
♦ преимущественно замещается водород, находящийся в соседнем положении с гетероатомом (положение 2);

♦ необходимы реагенты, не содержащие протонов, поскольку в сильноокислотных средах пиррол полимеризуется.

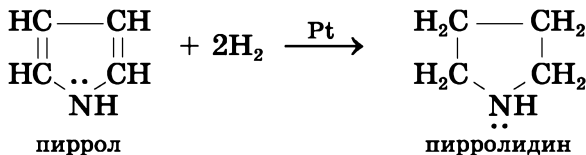
а) Нитрование:



б) Галогенирование (бромирование или иодирование) осуществляется действием галогена в щелочной среде. При этом происходит замещение четырёх атомов водорода:



2. Реакция присоединения (гидрирования):



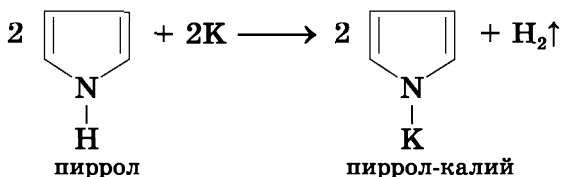
3. Реакции окисления. Пиррол, в отличие от бензола, легко окисляется азотной кислотой, перманганатом калия и другими окислителями.

Для обнаружения пиррола используют его способность окрашивать сосновую палочку, смоченную в соляной кислоте, в красный цвет.

II. Реакции с участием аминогруппы

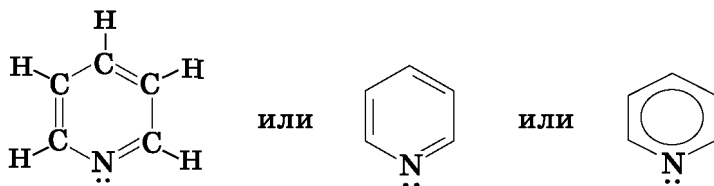
В молекуле пиррола неподелённая пара электронов атома азота входит в состав ароматической π -электронной системы, поэтому пиррол практически *не проявляет основные свойства*. Он не образует солей с кислотами. Кроме того, в сильноокислотных средах пиррол полимеризуется.

Пиррол проявляет свойства очень *слабой кислоты* и образует соли со щелочными металлами:



14.2. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Данную группу представляет **пиридин** $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Его можно рассматривать как аналог бензола, в молекуле которого *одна* группа CH заменена на атом азота:



СТРОЕНИЕ ПИРИДИНА

Пиридин имеет много общего с бензолом и по электронному строению. Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В молекуле пиридина, как и в молекуле бензола, имеется общее π -электронное облако, образованное шестью электронами, пять из которых предоставляют атомы углерода (электроны, находящиеся на негибридных p -орбиталях), а шестой даёт атом азота (электрон, находящийся на негибридной p -орбитали). Из трёх гибридных орбиталей атома азота две образуют σ -связи C–N, а третья содержит неподелённую пару электронов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, а также из костного масла, полученного при пиролизе костей.

Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с характерным, очень неприятным запахом. С водой смешивается в любых соотношениях, отличаясь этим от бензола.

Пиридин ядовит, вызывает резкие головные боли и общее отравление.

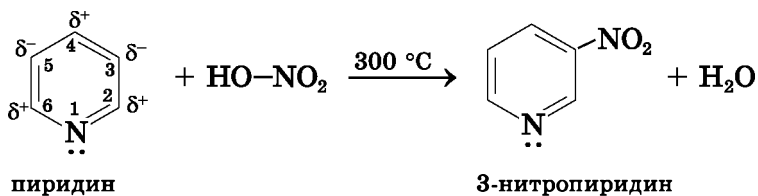
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподелённой электронной парой.

I. Реакции с участием ароматического кольца

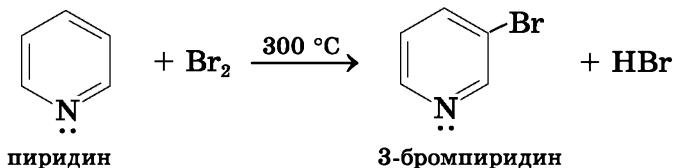
1. Реакции замещения. Пиридин как ароматическое соединение вступает в реакции замещения, но его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, что связано с влиянием более электроотрицательного атома азота. Он оттягивает на себя электронную плотность и уменьшает её в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-), поэтому замещение происходит в положении 3 (*мета*-) и протекает в жёстких условиях:

а) нитрование:

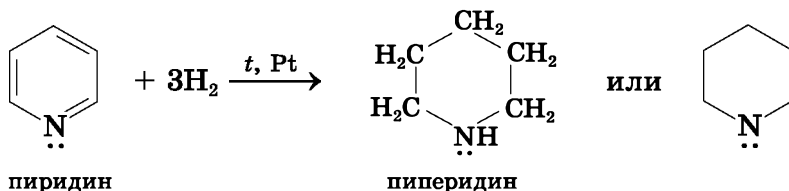


Выход продукта очень низкий;

б) галогенирование (бромирование):



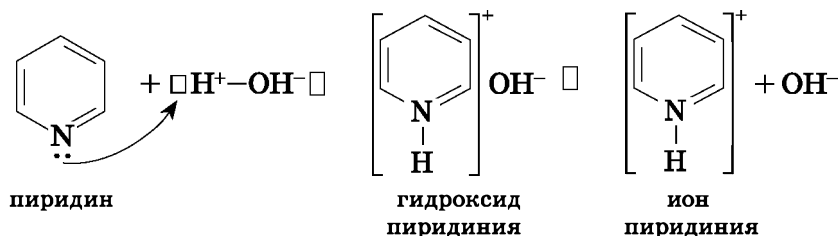
2. Реакция присоединения (гидрирования):



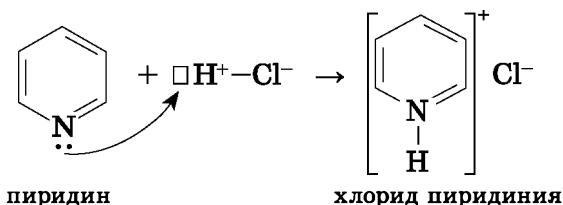
3. Устойчивость к окислению. Пиридин, как и бензол, устойчив по отношению к окислителям (даже при нагревании не обесцвечивает раствор перманганата калия).

II. Реакции с участием аминогруппы (основные свойства)

Неподелённая электронная пара атома азота в молекуле пиридина не участвует в образовании π -электронной системы, поэтому пиридин, в отличие от пиррола, проявляет свойства слабого основания. Пиридин – *азотистое ароматическое основание*, более слабое, чем алифатические амины. Его водный раствор изменяет окраску индикаторов:



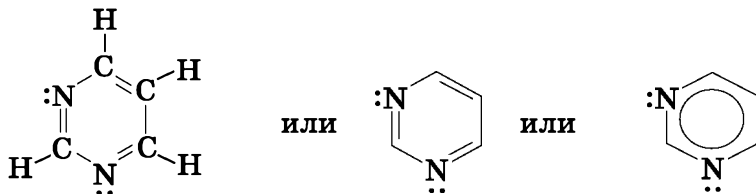
При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются *соли пиридиния*:



По причине проявления основных свойств пиридин и его гомологи получили название *пиридиновые основания*.

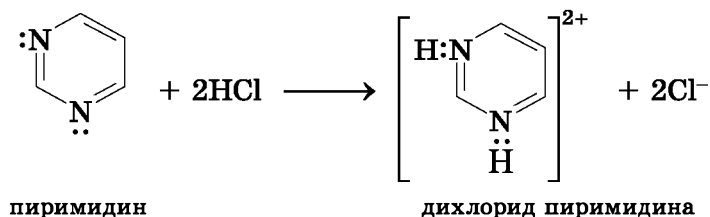
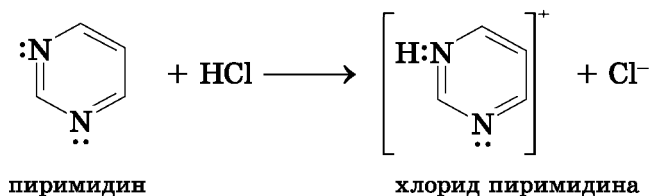
14.3. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

Пиримидин $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ можно рассматривать как аналог бензола, в котором *две* группы CH заменены на атомы азота:



По своему строению и свойствам пиримидин сходен с пиридином, но из-за наличия в кольце двух атомов азота он ещё менее активен в реакциях замещения, чем пиридин.

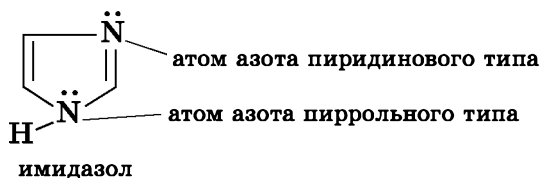
Пиримидин также является *ароматическим основанием*, но более слабым, чем пиридин. Он взаимодействует с кислотами, образуя соли:



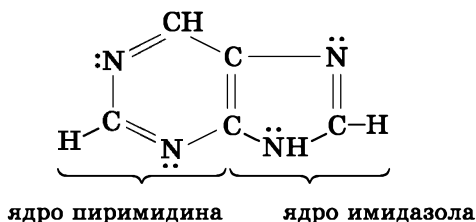
14.4. Конденсированные гетероциклические соединения

Молекулы *конденсированных (полиядерных)* гетероциклических соединений состоят из двух и более ядер. Представитель таких гетероциклов – **пурин** $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ – бициклическое вещество, молекула которого состоит из пиримидинового и имидазольного циклов.

Имидазол представляет собой пятичленный гетероцикл с двумя атомами азота, один из которых пиридинового типа, а второй – пиррольного:



В **пурине** ядра пиримидина и имидазола сконденсированы так, что два атома углерода у них общие:



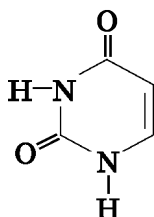
§ 15. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения (**полинуклеотиды**). Структурными звеньями нуклеиновых кислот являются нуклеотиды.

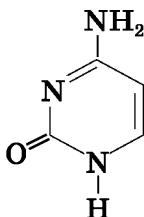
В состав нуклеотидов входят:

♦ остатки азотистых оснований (пиримидиновых и пуриновых).

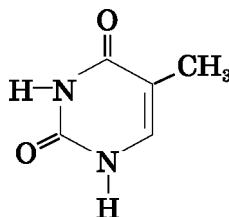
Пиримидиновые основания (для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения):



урацил (У)

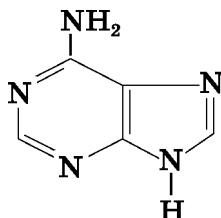


цитозин (Ц)

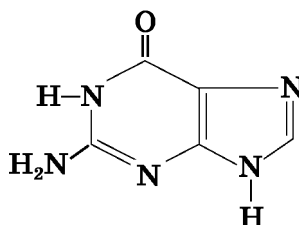


тимин (Т)

Пуриновые основания:

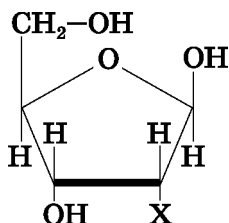


аденин (А)



гуанин (Г)

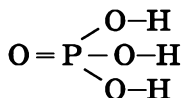
♦ углеводные компоненты (*пентозы*). Это остатки β -рибозы $C_5H_{10}O_5$ или β -дезоксирибозы $C_5H_{10}O_4$:



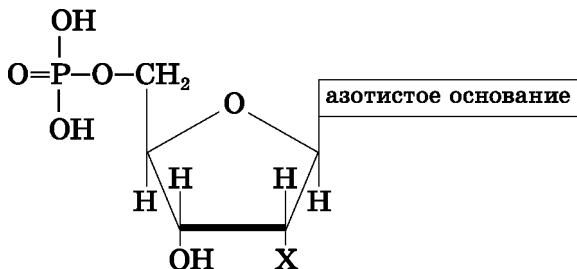
X = OH в рибозе

X = H в дезоксирибозе

♦ остатки ортофосфорной кислоты H_3PO_4 :



Общая формула нуклеотидов:



В зависимости от состава нуклеотидов различают нуклеиновые кислоты двух типов.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК) содержат остатки рибозы, пуриновых оснований (аденина и гуанина) и пиримидиновых оснований (*урацила* и *цитозина*).

Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) содержат остатки дезоксирибозы и тех же оснований, что и РНК, за исключением урацила, вместо которого в их состав входит *тимин*.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика белков и нуклеиновых кислот.

Таблица 2

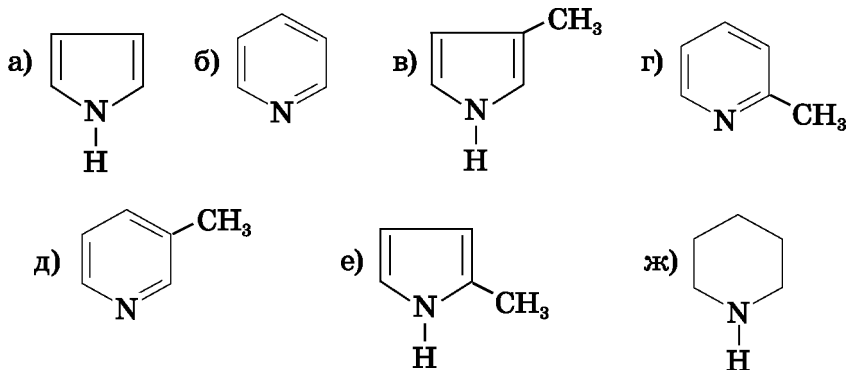
Сравнительная характеристика белков и нуклеиновых кислот

Признаки сравнения	Белки	Нуклеиновые кислоты
Происхождение	Природные биополимеры	Природные биополимеры
Мономеры	α -Аминокислоты	Нуклеотиды
Структура	Первичная, вторичная, третичная, четвертичная	Первичная, вторичная, третичная
Продукты частичного гидролиза	Пептиды	Нуклеотиды
Продукты полного гидролиза	α -Аминокислоты	Фосфорная кислота, пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и азотистые основания
Кислотно-основные свойства	Амфотерные (содержат карбоксильные группы и аминогруппы)	Амфотерные (содержат гидроксильные группы ортофосфорной кислоты и аминогруппы)

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Напишите электронные формулы пиррола и пиридина. Объясните, почему пиррол в отличие от пиридина не обладает основными свойствами.

2. Из приведённых ниже формул выпишите формулы гомологов и изомеров, назовите вещества:



3. Составьте структурные формулы веществ:

- а) 2-метилпиридина;
- б) 3-этилпиррола;
- в) 2,3-диметилпиррола;
- г) 2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

4. Укажите, с какими из приведённых веществ взаимодействует пиридин:

- а) вода;
- б) гидроксид калия;
- в) калий;
- г) соляная кислота;
- д) водород;
- е) кислород.

Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их протекания и назовите образующиеся вещества.

5. Как разделить пиррол от пиридина? Составьте план опыта.

6. В чём сходство и в чём различие химических свойств: а) аммиака и пиридина; б) пиридина и бензола; в) пиридина и пиррола? Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.

7. При действии калия на 20 г смеси пиррола и пиридина выделилось 2,24 л (н. у.) водорода. Определите массовую долю пиридина в исходной смеси. (66,5%.)

8. Определите объём воздуха ($\varphi(\text{O}_2) = 21\%$), необходимого для сгорания 1,58 г пиридина. (13,33 л.)

9. Определите массу пиррола, способного присоединить водород, полученный при действии 800 мл раствора с массовой долей серной кислоты 10% ($\rho = 1,2$ г/мл) на 28 г железа. (16,75 г.)

10. Определите массу пиррола, который должен прореагировать с калием, чтобы выделившегося водорода хватило на гидрирование 39,5 г пиридина. (201 г.)

11. Определите объём соляной кислоты ($\rho = 1,1$ г/мл) с массовой долей хлороводорода 20%, необходимой для взаимодействия с 20 г пиримидина. (≈ 83 мл.)

ТЕСТЫ

1. Природным гетероциклическим соединением не является:

- | | |
|------------|-------------------|
| а) фенол; | в) глюкоза; |
| б) рибоза; | г) дезоксирибоза. |

2. Число изомерных метилпиридинов равно:

- а) 5; б) 2; в) 1; г) 3.

3. Способность присоединять протон уменьшается в ряду:

- а) пиррол – анилин – пиридин – пиримидин;
б) анилин – пиридин – пиримидин – пиррол;
в) пиррол – пиримидин – пиридин – анилин;
г) пиридин – анилин – пиррол – пиримидин.

4. Тип гибридизации атомов углерода в молекуле пиридина:

- а) sp^3 ; в) sp ;
б) sp^2 ; г) гибридизации не подвергаются.

5. Соляная кислота реагирует с каждым веществом ряда:

- а) пиррол, пиридин, анилин;
б) бензол, анилин, пиррол;
в) пиримидин, пиридин, анилин;
г) пиридин, бензол, пиримидин.

6. В синий цвет окрашивает лакмус водный раствор:

- а) анилина; б) пиррола; в) пиридина.

Выберите вещество, в ответе укажите также число атомов в его молекуле.

7. Легко окисляется раствором перманганата калия:

- а) пиррол; б) пиридин; в) бензол.

Выберите вещество, в ответе укажите также число атомов в его молекуле.

8. Пиридин в отличие от бензола реагирует с:

- а) H_2O и H_2 ; в) H_2O и HCl ;
б) HNO_3 и HCl ; г) Br_2 и H_2O .

9. Продуктом восстановления пиррола является:

- а) пиридин; в) пурин;
б) пиримидин; г) пирролидин.

10. При взаимодействии ортофосфорной кислоты с рибозой образуется низкомолекулярное вещество:

- а) P_2O_5 ; б) NH_3 ; в) CO_2 ; г) H_2O .

11. Число атомов азота в молекуле пурина равно:

- а) 5; б) 3; в) 2; г) 4.

12. Кислотные свойства нуклеиновым кислотам придают:

- а) остатки аминокислот;
б) остатки ортофосфорной кислоты;
в) остатки азотистых оснований;
г) гидроксильные группы остатков углевода.

13. РНК не реагирует с веществом, формула которого:

- а) KOH ; б) CuSO_4 ; в) Ag_2O ; г) HCl .

14. РНК в отличие от ДНК содержит:

- а) урацил и рибозу; в) рибозу и тимин;
б) урацил и дезоксирибозу; г) урацил и тимин.

15. Комплементарными основаниями в макромолекулах нуклеиновых кислот являются:

- а) тимин и гуанин, аденин и цитозин;
б) тимин и аденин, цитозин и гуанин;
в) цитозин и аденин, гуанин и тимин;
г) тимин и цитозин, аденин и гуанин.

16. При гидрировании пиридина массой 7,9 г получено 6,8 г пиперидина. Практический выход составляет _____ %.

17. Смесь бензола и пиридина массой 10 г обработали соляной кислотой, при этом образовалось 11,55 г соли. Массовая доля бензола в смеси равна _____ %.

18. Масса нитропиридина, полученного при нитровании 23,7 г пиридина азотной кислотой массой 20 г (практический выход нитропиридина составляет 75%), равна _____ г.

V. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ)

Высокомолекулярные соединения (полимеры) – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых содержат несколько тысяч повторяющихся группировок атомов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО СПОСОБУ ПОЛУЧЕНИЯ

Природные полимеры – это высокомолекулярные соединения растительного и животного происхождения (натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты).

Химические полимеры подразделяют на искусственные и синтетические.

Искусственные высокомолекулярные соединения получают переработкой природных высокомолекулярных соединений. Например, такое искусственное волокно, как ацетатное, изготавливают путём химической обработки природного полимера – целлюлозы.

Синтетические высокомолекулярные соединения получают путём синтеза из низкомолекулярных веществ. Например, полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон и т. д.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Мономеры – это низкомолекулярные вещества, из которых синтезируют молекулы полимеров.

Молекулы полимеров являются *макромолекулами* (от греч. «макрос» – большой).

Структурное (элементарное) звено – группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера.

Степень полимеризации (n) – число, которое показывает, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу полимера; n – величина непостоянная, поэтому молекулярная масса полимеров определяется средним значением степени полимеризации ($n_{\text{ср}}$):

$$M_r (\text{полимера}) = M_r (\text{структурного звена}) \cdot n_{\text{ср}}.$$

По структуре молекулы полимеров могут быть:

♦ *линейными* — структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим (целлюлоза, полиэтилен, полипропилен);

♦ *разветвлёнными* — цепь имеет разветвления (крахмал);

♦ *сетчатыми* (сшитыми) — линейные молекулы соединены между собой химическими связями (феноло-формальдегидные смолы, резина).

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимеров зависят от *молекулярной массы, состава и структуры макромолекул*.

В зависимости от строения полимеры могут находиться в аморфном и кристаллическом состояниях. Они не могут быть газообразными, так как их большой молекулярной массе соответствует чрезвычайно высокая (выше температуры разложения) температура кипения.

По отношению к нагреванию полимеры делят на:

♦ *термопластичные* — при нагревании размягчаются и вновь затвердевают при охлаждении. Многократное нагревание с последующим охлаждением не вносит существенных изменений в их свойства. К ним относятся преимущественно линейные полимеры — полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и др.;

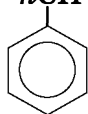
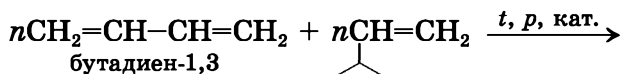
♦ *термореактивные* — при нагревании не размягчаются и не плавятся, обладают сетчатой структурой (феноло-формальдегидные смолы, эбонит).

При низкой температуре (ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) большинство полимеров становятся хрупкими.

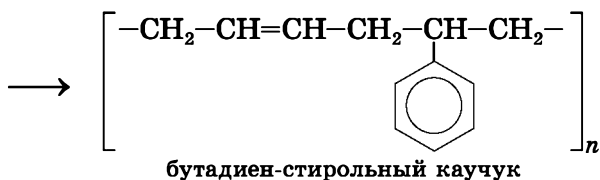
Деструкция — это разрушение полимеров под действием кислорода, света, тепла и радиации. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются физические и химические свойства полимеров, они становятся непригодными для дальнейшего применения.

Старение — это процесс ухудшения свойств полимеров с течением времени в результате деструкции макромолекул. Для замедления деструкции в состав полимеров вводят стабилизаторы, т. е. ингибиторы реакций окисления: фосфиты, ароматические амины, фенолы.

При совместной полимеризации бутадиена и стирола получают бутадиен-стирольный каучук:

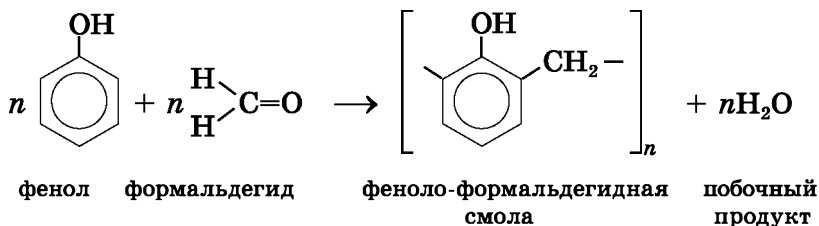


стирол



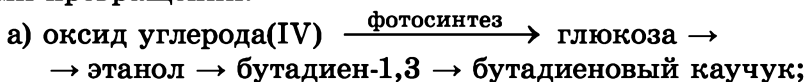
Реакция поликонденсации — это процесс образования полимеров из низкомолекулярных веществ, протекающий за счёт взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, сопровождающийся образованием низкомолекулярных (побочных) продуктов (H_2O , NH_3 , HCl , H_2CO и др.). Так как при поликонденсации образуются побочные продукты, то состав структурного звена макромолекул и исходных веществ *не совпадает* (см. с. 137).

Например, поликонденсация фенола и формальдегида:



УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:

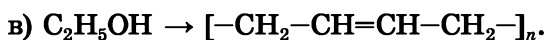
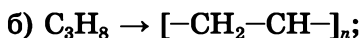
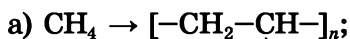


- б) карбид кальция \rightarrow ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow
 \rightarrow хлорбензол \rightarrow фенол \rightarrow
 \rightarrow феноло-формальдегидная смола;
в) этен \rightarrow 1,2-дихлорэтан \rightarrow ацетилен \rightarrow
 \rightarrow хлорвинил \rightarrow полихлорвинил;
г) метан \rightarrow ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow этилбензол \rightarrow
 \rightarrow винилбензол (стирол) \rightarrow полистирол.

Укажите условия протекания реакций.

2. Имеются карбид кальция, вода, хлорид натрия, серная кислота. Напишите уравнения реакций получения поливинилхлорида.

3. Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам:



Укажите условия их протекания.

4. Волокно нитрон по внешнему виду более других похоже на шерсть, достаточно прочно и хорошо сохраняет тепло. Нитрон получают полимеризацией нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$. Составьте уравнение реакции получения этого волокна и укажите структурное звено полимера.

5. Напишите уравнение реакции сополимеризации бутадиена-1,3 с метакриловой кислотой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

6. Полиамидное волокно нейлон получают реакцией поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Составьте уравнение реакции получения этого волокна и укажите структурное звено полимера.

7. Полиамидное волокно энант, отличающееся от капрона большей стойкостью к действию кислот и щелочей, получают реакцией поликонденсации аминоксантовой кислоты $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$. Составьте уравнение реакции получения этого волокна и укажите структурное звено полимера.

8. Укажите признаки, по которым можно отличить термореактивные полимеры от термопластичных. Назовите все известные вам термореактивные и термопластичные полимеры. Напишите уравнение химической реакции получения приведённого вами термопластичного полимера.

9. Полиэтилен высокого давления имеет среднюю относительную молекулярную массу 45000, а полиэтилен низкого давления — 300000. Определите степень полимеризации каждого полимера. (1607; 10714.)

10. Полистирол хорошо растворяется в неполярных органических растворителях: бензоле, толуоле, ксилоле, тетрахлориде углерода. Вычислите массовую долю полистирола в растворе, полученном растворением 25 г полистирола в бензоле массой 85 г. (22,73%.)

11. Полимеризацией хлоропрена получают хлоропреновый каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей. Найдите молекулярную формулу хлоропрена, если известно, что массовые доли элементов в нём составляют: углерода — 54,24%; водорода — 5,65%; хлора — 40,11%, а плотность его паров по водороду равна 44,25. Напишите уравнение реакции полимеризации хлоропрена и укажите структурное звено полученного полимера. (C_4H_5Cl .)

12. Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) получают дегидрированием 2-метилбутана. Вычислите массу изопрена, который можно получить из 420 кг 2-метилбутана, массовая доля примесей в котором составляет 12%. Выход изопрена равен 85%. Напишите уравнение реакции полимеризации изопрена и укажите структурное звено полученного полимера. (296,7 кг.)

13. В качестве мономера для производства полимерных электроизоляционных покрытий используют газ, содержащий 85,7% углерода и 14,3% водорода. Относительная плотность газа по водороду равна 21. Найдите молекулярную формулу газа, напишите уравнение реакции его полимеризации и укажите структурное звено полученного полимера. (C_3H_6 .)

ТЕСТЫ

1. К искусственным волокнам относятся:

- а) лавсан, вискозное, нитрон;
- б) шерсть, ацетатное, капрон;
- в) вискозное, медно-аммиачное, ацетатное;
- г) лавсан, нитрон, льняное.

2. Старение (окисление) происходит быстрее у:

- а) каучука;
- б) резины;
- в) эбонита;
- г) полиэтилена.

3. К синтетическим волокнам относятся:

- а) хлопковое, вискозное, капрон;
- б) нитрон, хлорин, лавсан;
- в) ацетатное, льняное, нитрон;
- г) медно-аммиачное, лавсан, вискозное.

4. Сетчатую структуру имеет:

- а) изопрен;
- б) резина;
- в) полиэтилен;
- г) целлюлоза.

5. Сырьём для промышленного производства ацетатного волокна служит _____

6. Молекула полимера состоит из многократно повторяющихся:

- а) элементов;
- б) структурных звеньев;
- в) мономеров;
- г) атомов элемента.

7. Степень полимеризации дивинилового каучука ($M_r \approx 40\,000$) примерно равна:

- а) 740;
- б) 550;
- в) 400;
- г) 800.

8. Мономер природного каучука отвечает формуле:

- а) $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- б) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{C}-\text{CH}_3$
- в) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$
- г) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

9. Структурное звено поливинилхлорида содержит атомов:

- а) 4;
- б) 5;
- в) 6;
- г) 7.

10. Углеводороды, представителем которых является изопрен, называют:

- | | |
|--------------------|-----------------|
| а) предельными; | в) диеновыми; |
| б) ароматическими; | г) этиленовыми. |

11. Структурным звеном нуклеиновых кислот является:

- | | |
|-----------------|------------------|
| а) моносахарид; | в) аминокислота; |
| б) нуклеотид; | г) нуклеозид. |

12. Водород при соответствующих условиях присоединяется к:

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| а) полиэтилену; | в) дивиниловому каучуку; |
| б) полипропилену; | г) поливинилхлориду. |

13. Изопреновый каучук взаимодействует с:

- | | |
|--------------------------|-------------------|
| а) раствором щёлочи; | в) азотом; |
| б) оксидом углерода(IV); | г) бромной водой. |

14. Полиэтилен и поливинилхлорид можно распознать пропусканием продуктов разложения через раствор:

- | | |
|-------------------|---------------------|
| а) хлороводорода; | в) нитрата серебра; |
| б) нитрата калия; | г) хлорида бария. |

15. Относительная молекулярная масса полипропилена, макромолекула которого состоит из 1000 структурных звеньев, равна _____ кг/моль.

16. Из этилена объёмом 8,96 м³ (н. у.) получили 10 кг полиэтилена. Практический выход полиэтилена составляет _____ %.

17. При получении капрона выделилось 72 кг воды, следовательно, масса вступившей в реакцию 6-аминогексановой кислоты равна _____ кг.

Ответы к тестам

К § 1

1. б. 2. б. 3. в. 4. б. 5. в. 6. г. 7. б. 8. а. 9. в. 10. б.
11. а. 12. б. 13. а. 14. а. 15. ≈ 500 . 16. б. 17. 448. 18. 27,5.
19. 27. 20. б.

К § 2

1. в. 2. в. 3. г. 4. б. 5. б. 6. г. 7. а. 8. в. 9. в.
10. 3,4,1,2. 11. 2,4,1,2. 12. в. 13. б. 14. а. 15. $\varphi(\text{H}_2) = 33\%$;
 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 67\%$. 16. 80. 17. 9,4.

К § 3

1. б, г. 2. в. 3. 4152. 4. б. 5. а, б, д. 6. а. 7. а. 8. б.

К § 4

1. б. 2. б. 3. в. 4. г. 5. г. 6. б. 7. а. 8. в. 9. г. 10. г.
11. в. 12. г. 13. г. 14. в. 15. г. 16. б. 17. в. 18. 48. 19. 13,44.
20. 64. 21. 81,17.

К § 5

1. а. 2. б. 3. б. 4. г. 5. а. 6. а. 7. в. 8. ≈ 95 . 9. г.

К § 6

1. г. 2. в. 3. в. 4. б. 5. б. 6. в. 7. г. 8. а. 9. г. 10. б.
11. б. 12. б. 13. б. 14. в. 15. б. 16. б. 17. 3,4,2,1. 18. 3,4,5,2.
19. 4,3,1,2. 20. в. 21. г. 22. 97,56. 23. 81,25.

К § 7

1. б. 2. г. 3. а. 4. в. 5. в. 6. г. 7. б. 8. б. 9. г. 10. а.
11. б. 12. в. 13. б. 14. б. 15. б. 16. в. 17. г. 18. а. 19. 2,3,1,5.
20. б. 21. а. 22. г. 23. б. 24. а. 25. б. 26. г. 27. 209,6.

К § 8

1. б. 2. в. 3. в. 4. в. 5. в. 6. б. 7. в. 8. б. 9. б. 10. а.
11. в. 12. 3,4,6,2. 13. 5,3,1,1. 14. 3,5,4,2. 15. а. 16. б.
17. г. 18. 10,8.

К § 9

1. в. 2. г. 3. г. 4. б. 5. в. 6. а, г. 7. а. 8. в. 9. в. 10. б.
11. г. 12. 2,4,5,1. 13. 3,4,1,5. 14. 3,4,1,2. 15. г. 16. в. 17. б. 18. б.
19. а. 20. а. 21. 17,92. 22. б.

К § 10

1. г. 2. в. 3. а. 4. в. 5. а. 6. а. 7. а. 8. а. 9. в, г. 10. в.
11. б.

К § 11

1. б. 2. а. 3. в. 4. б, в, д. 5. а. 6. в. 7. г. 8. 4,5,1,3.
9. 3,1,4,5. 10. а. 11. в. 12. г. 13. а. 14. г. 15. б. 16. б.

К § 12

1. г. 2. б. 3. а. 4. а. 5. б. 6. б. 7. г. 8. а. 9. б. 10. а. 11. в.
12. б. 13. в. 14. б. 15. б. 16. 93,3. 17. 0,05.

К § 13

1. в. 2. в. 3. в. 4. б. 5. г. 6. г. 7. г. 8. г. 9. а. 10. а, б, е.
11. в. 12. г. 13. в. 14. в. 15. а. 16. б. 17. а. 18. б. 19. 56,8.

К § 14–15

1. а. 2. г. 3. б. 4. б. 5. в. 6. в; 11. 7. а; 10. 8. в. 9. г. 10. г.
11. г. 12. б. 13. б. 14. а. 15. б. 16. 80. 17. 21. 18. 27,9.

К главе V

1. в. 2. а. 3. б. 4. б. 5. Целлюлоза. 6. б. 7. а. 8. г. 9. в.
10. в. 11. б. 12. в. 13. г. 14. в. 15. 42. 16. 89,3. 17. 1048.

СОДЕРЖАНИЕ

I. УГЛЕВОДОРОДЫ	3
§ 1. Алканы	3
§ 2. Алкены (этиленовые углеводороды)	18
§ 3. Алкадиены.	31
§ 4. Алкины (ацетиленовые углеводороды)	36
§ 5. Циклоалканы.	46
§ 6. Ароматические углеводороды (арены)	52
II. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	70
§ 7. Гидроксильные соединения	70
§ 8. Карбонильные соединения	87
§ 9. Карбоновые кислоты и их производные	98
§ 10. Эфиры	114
§ 11. Азотсодержащие соединения.	123
III. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	134
§ 12. Аминокислоты и белки	134
§ 13. Углеводы	143
IV. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	154
§ 14. Азотсодержащие гетероциклы	154
§ 15. Нуклеиновые кислоты	161
V. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ)	166
ОТВЕТЫ К ТЕСТАМ	174

Пособие для учащихся

**И.И. Новошинский
Н.С. Новошинская**

**ГОТОВИМСЯ К ЕДИНОМУ
ГОСУДАРСТВЕННОМУ ЭКЗАМЕНУ**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Теория, упражнения, задачи, тесты

3-е издание

Редактор *И.А. Костенчук*
Художественный редактор *А.С. Побезинский*
Корректор *Л.Н. Федосеева*
Вёрстка *Л.Х. Матвеевой*

Подписано в печать 26.09.17. Формат 84×108/32.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1. Тираж 2000 экз. Заказ

Изд. № 08080.

ООО «Русское слово — учебник».

115035, Москва, Овчинниковская наб., д. 20, стр. 2.

Тел.: (495)969-24-54, (499)689-02-65

(отдел реализации и интернет-магазин)

Вы можете приобрести книги в интернет-магазине:

www.russkoe-slovo.ru e-mail: zakaz@russlo.ru.

ISBN 978-5-533-00397-1



9 785533 005654