

**Н.Е. Кузьменко,  
В.В. Еремин, В.А. Попков**

# **НАЧАЛА ХИМИИ**

**II  
ТОМ**

*современный курс  
для поступающих в вузы*

*рекомендовано Министерством общего  
и профессионального образования в качестве  
учебного пособия для поступающих в ВУЗы*

*Издание седьмое, переработанное и дополненное*

**Издательство  
«ЭКЗАМЕН»  
МОСКВА  
2002**

УДК 54 (075.4)

ББК 24 я 729

К89

**Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.**

**К89** Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. Т. 2 / Н.Е. Кузьменко и др. — 7-е изд., перераб. и доп. — М.: Экзамен, 2002 — 384 с.

ISBN 5-94692-055-3

Пособие предназначено для школьников, абитуриентов и учителей. В пособии изложены основы современной химии, которые надо понимать каждому выпускнику средней школы и совершенно обязательно знать каждому, кто видит себя студентом — химиком, медиком или биологом XXI века.

В новом издании отражены последние достижения химии и приведены новые задачи вступительных экзаменов.

УДК 54 (075.4)

ББК 24 я 729

ISBN 5-94692-055-3

© Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Попков В.А., 2002

© «Издательство «ЭКЗАМЕН», 2002

© ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век», дизайн обложки

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ГЛАВА 14. Подгруппа углерода и кремния</b>	<b>7</b>
§ 14.1. Общее рассмотрение	7
§ 14.2. Химические свойства углерода и кремния	9
§ 14.3. Кислородные соединения	10
§ 14.4. Карбиды и силициды	17
§ 14.5. Некоторые замечания о подгруппе германия	19
§ 14.6. Задачи с решениями	20
§ 14.7. Задачи для самостоятельного решения	22
<b>ГЛАВА 15. Щелочные и щелочноземельные металлы</b>	<b>27</b>
§ 15.1. Общее рассмотрение	27
§ 15.2. Химические свойства металлов	29
§ 15.3. Соединения s-металлов	31
§ 15.4. Задачи с решениями	33
§ 15.5. Задачи для самостоятельного решения	36
<b>ГЛАВА 16. Главная подгруппа III группы</b>	<b>41</b>
§ 16.1. Общее рассмотрение	41
§ 16.2. Физические и химические свойства алюминия и бора	42
§ 16.3. Получение и применение бора и алюминия	44
§ 16.4. Соединения бора и алюминия и их свойства	48
§ 16.5. Задачи с решениями	49
§ 16.6. Задачи для самостоятельного решения	51
<b>ГЛАВА 17. Главные переходные металлы</b>	<b>55</b>
§ 17.1. Общая характеристика	55
§ 17.2. Хром и его соединения	58
§ 17.3. Марганец и его соединения	59
§ 17.4. Железо и его соединения	60
§ 17.5. Медь и ее соединения	61
§ 17.6. Цинк и его соединения	62
§ 17.7. Серебро и его соединения	63
§ 17.8. Задачи с решениями	64
§ 17.9. Задачи для самостоятельного решения	69
<b>ГЛАВА 18. благородные газы</b>	<b>78</b>
§ 18.1. Общая характеристика	78
§ 18.2. Химические соединения благородных газов	80
§ 18.3. Применение благородных газов	83

§ 18.4. Задачи с решениями	83
§ 18.5. Задачи для самостоятельного решения	84

### **Часть III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

<b>ГЛАВА 19. Общая характеристика органических соединений</b>	<b>86</b>
§ 19.1. Предмет органической химии. Теория строения	86
§ 19.2. Классификация органических соединений	88
§ 19.3. Номенклатура органических соединений	91
§ 19.4. Изомерия органических соединений	95
§ 19.5. Взаимное влияние атомов в молекуле и реакционная способность органических соединений	98
§ 19.6. Общая характеристика органических реакций	100
§ 19.7. Промышленное производство органических соединений	104
§ 19.8. Задачи с решениями	111
§ 19.9. Задачи для самостоятельного решения	115
<b>ГЛАВА 20. Предельные углеводороды</b>	<b>120</b>
§ 20.1. Алканы	120
§ 20.2. Циклоалканы	127
§ 20.3. Задачи с решениями	131
§ 20.4. Задачи для самостоятельного решения	135
<b>ГЛАВА 21. Углеводороды с двойной связью</b>	<b>140</b>
§ 21.1. Алкены	140
§ 21.2. Алкадиены (диеновые углеводороды)	146
§ 21.3. Задачи с решениями	148
§ 21.4. Задачи для самостоятельного решения	153
<b>ГЛАВА 22. Алкины</b>	<b>160</b>
§ 22.1. Общее рассмотрение	160
§ 22.2. Получение алкинов	161
§ 22.3. Химические свойства алкинов	162
§ 22.4. Задачи с решениями	165
§ 22.5. Задачи для самостоятельного решения	168
<b>ГЛАВА 23. Ароматические углеводороды (арены)</b>	<b>174</b>
§ 23.1. Общее рассмотрение	174
§ 23.2. Получение и химические свойства аренов	178
§ 23.3. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце	183

§ 23.4. Задачи с решениями	185
§ 23.5. Задачи для самостоятельного решения	190
<b>ГЛАВА 24. Гидроксильные соединения</b>	<b>196</b>
§ 24.1. Одноатомные спирты	196
§ 24.2. Многоатомные спирты	200
§ 24.3. Фенолы	201
§ 24.4. Задачи с решениями	205
§ 24.5. Задачи для самостоятельного решения	209
<b>ГЛАВА 25. Карбонильные соединения</b>	<b>218</b>
§ 25.1. Общая характеристика	218
§ 25.2. Получение и химические свойства	220
§ 25.3. Задачи с решениями	224
§ 25.4. Задачи для самостоятельного решения	227
<b>ГЛАВА 26. Карбоновые кислоты</b>	<b>232</b>
§ 26.1. Общее рассмотрение	232
§ 26.2. Получение и химические свойства карбоновых кислот	236
§ 26.3. Отдельные представители карбоновых кислот	243
§ 26.4. Задачи с решениями	245
§ 26.5. Задачи для самостоятельного решения	249
<b>ГЛАВА 27. Сложные эфиры. Жиры. Моющие средства</b>	<b>257</b>
§ 27.1. Сложные эфиры	257
§ 27.2. Жиры и масла	260
§ 27.3. Мыла и моющие средства	263
§ 27.4. Задачи с решениями	264
§ 27.5. Задачи для самостоятельного решения	268
<b>ГЛАВА 28. Углеводы</b>	<b>274</b>
§ 28.1. Моносахариды	274
§ 28.2. Дисахариды	278
§ 28.3. Полисахариды	280
§ 28.4. Задачи с решениями	282
§ 28.5. Задачи для самостоятельного решения	285
<b>ГЛАВА 29. Амины</b>	<b>289</b>
§ 29.1. Предельные алифатические амины	289
§ 29.2. Анилин — простейший ароматический амин	293
§ 29.3. Задачи с решениями	296
§ 29.4. Задачи для самостоятельного решения	297

<b>ГЛАВА 30. Аминокислоты, пептиды и белки</b>	<b>303</b>
§ 30.1. Аминокислоты	303
§ 30.2. Пептиды	307
§ 30.3. Белки	309
§ 30.4. Задачи с решениями	315
§ 30.5. Задачи для самостоятельного решения	317
<b>ГЛАВА 31. Азотсодержащие гетероциклические соединения</b>	<b>321</b>
§ 31.1. Шестичленные гетероциклы	321
§ 31.2. Соединения с пятичленным циклом	324
§ 31.3. Строение нуклеиновых кислот	328
§ 31.4. Биологическая роль нуклеиновых кислот	334
§ 31.5. Задачи с решениями	337
§ 31.6. Задачи для самостоятельного решения	340
<b>ГЛАВА 32. Синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры)</b>	<b>343</b>
§ 32.1. Общая характеристика полимеров	343
§ 32.2. Пластмассы	345
§ 32.3. Волокна	348
§ 32.4. Каучуки	349
§ 32.5. Задачи с решениями	352
§ 32.6. Задачи для самостоятельного решения	353
<b>ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ</b>	<b>354</b>
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	<b>370</b>

## Глава 14.

# ПОДГРУППА УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

### § 14.1. Общее рассмотрение

Главную подгруппу IV группы составляют углерод, кремний, германий, олово и свинец. Электронные конфигурации внешнего слоя элементов  $ns^2np^2$ , в соединениях они могут проявлять степени окисления от  $-4$  до  $+4$ . Углерод и кремний — типичные неметаллы, германий проявляет промежуточные свойства, а олово и свинец — типичные металлы. Поэтому и здесь (так же, как в V группе) мы рассматриваем отдельно подгруппу углерода и кремния и подгруппу германия.

Углерод имеет два устойчивых изотопа:  $^{12}\text{C}$  (98,9%) и  $^{13}\text{C}$  (1,1%). Важен его радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ , испускающий  $\beta$ -лучи, который постоянно образуется в земной атмосфере (см. гл. 2). Измеряя  $\beta$ -активность углеродсодержащих веществ, определяют возраст углеродсодержащих пород, археологических находок, геологических событий.

Во всех соединениях углерод и кремний четырехвалентны (редкие исключения — оксид углерода (II)  $\text{CO}$ , оксид кремния (II)  $\text{SiO}$ ); уникальность углерода — в способности соединяться между собой в длинные цепи, в том числе циклические, образуя громадное число органических соединений.

Углерод — один из распространенных элементов на Земле (11-е место; 0,3% по массе); он входит в состав атмосферы в виде  $\text{CO}_2$ , мела, известняков, мрамора ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ), доломита ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), малахита ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), ископаемых углей, нефти, природного газа и т.д. Простое вещество углерода может существовать в форме алмаза, графита, карбина, аморфного углерода («древесный уголь», «активированный уголь») и фуллерена.

Кристаллы алмаза образованы атомами в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, все связи эквивалентны и очень прочны. Алмаз — самое твердое вещество, найденное в природе; абсолютно не проводит электрический ток.

В графите атомы находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуя параллельные слои из плоских шестиугольников. Внутри слоя атомы связаны гораздо прочнее, чем между слоями, объеди-

ненными ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому кристаллы графита имеют пластинчатую структуру: этим объясняются «пишущие» свойства графита; в отличие от алмаза графит хорошо проводит электрический ток, но только в определенных направлениях (анизотропия).

Хуже изучены пока структуры карбина, образующего длинные цепи за счет *sp*-гибридизации, аморфного углерода (предполагают, что это свежеприготовленная смесь очень мелкодисперсных графита и карбина; иногда эту форму называют «древесным» или «активированным» углем) и фуллерена.

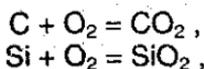
Графит представляет собой серую, непрозрачную, жирную на ощупь массу с плотностью  $2,2 \text{ г/см}^3$ , алмаз — бесцветные прозрачные, сильно преломляющие свет кристаллы с плотностью  $3,5 \text{ г/см}^3$ , карбин — кристаллический порошок черного цвета с плотностью  $1,9 \text{ г/см}^3$ . Алмаз при  $1800\text{--}1850^\circ\text{C}$  без доступа воздуха превращается в графит. Обратный процесс частично протекает при  $3000^\circ\text{C}$  и давлении  $6 \cdot 10^6\text{--}10^7$  кПа (почему здесь необходимы такие большие давления? — сравните плотности графита и алмаза и вспомните принцип Ле Шателье!, § 5.4).

Углерод является важнейшей составной частью тканей растений и животных. В живых организмах его содержание колеблется от 1 до 26% от живого веса и до 45% от сухой массы растений.

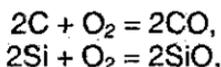
Кремний после кислорода — самый распространенный элемент в земной коре (27,6% по массе). Он имеет три стабильных изотопа:  $^{28}\text{Si}$  (92,97%),  $^{29}\text{Si}$  (4,68%) и  $^{30}\text{Si}$  (3,05%). В отличие от углерода, кремний в свободном состоянии в природе не встречается. Наиболее распространенными его соединениями являются оксид кремния (IV)  $\text{SiO}_2$  (часто его называют *кремнеземом*, иногда — *песком*, *кварцем*) и соли кремниевых кислот, которые входят в состав таких, например, минералов, как слюда  $(\text{KAl}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2)$ , асбест  $(\text{Mg},\text{Fe})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$ , тальк  $(\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ . В зависимости от условий кремний может быть получен восстановлением из его соединений в одной из двух аллотропных модификаций — *кристаллической* или *аморфной*; последняя химически более активна. Аморфный кремний — бурый порошок, кристаллический — светло-серые, твердые, хрупкие кристаллы, плотность  $2,33 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $1420^\circ\text{C}$ , температура кипения  $2355^\circ\text{C}$ . Кристаллическая структура кремния — алмазоподобная, каждый атом кремния окружен четырьмя подобными, с которыми он связан ковалентно, и находится в состоянии *sp*<sup>3</sup>-гибридизации.

## § 14.2. Химические свойства углерода и кремния

Графит и кремний — типичные *восстановители*. При нагревании с избытком воздуха графит (именно этот аллотроп наиболее доступен) и кремний образуют диоксиды:



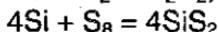
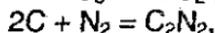
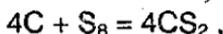
при недостатке кислорода можно получить монооксиды CO или SiO:



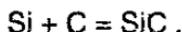
которые образуются также при нагревании простых веществ с их диоксидами:



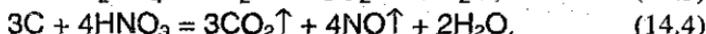
Уже при обычной температуре углерод и кремний реагируют со фтором, образуя тетрафториды  $\text{CF}_4$  и  $\text{SiF}_4$ , при нагревании — с хлором, давая  $\text{CCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . При более сильном нагревании углерод и кремний реагируют с серой и азотом:



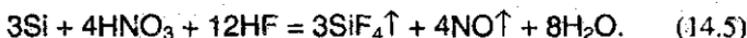
и даже между собой, образуя *карборунд* — вещество, по твердости близкое к алмазу:



Обычные кислоты на углерод и кремний не действуют, тогда как концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  окисляют углерод:



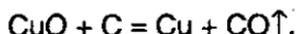
*Кремний растворяется в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот:*



Кроме того, кремний растворяется в водных растворах щелочей:



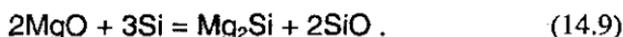
Графит часто используют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов:



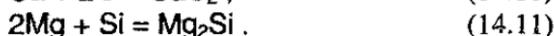
При нагревании с оксидами активных металлов углерод и кремний диспропорционируют, образуя карбиды



или силициды



Активные металлы — более сильные восстановители, чем углерод или кремний, поэтому последние при непосредственном взаимодействии с металлами выступают в качестве окислителей



### § 14.3. Кислородные соединения

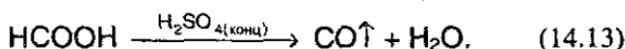
Оксид углерода (II) и оксид кремния (II). Оба оксида получают неполным окислением простых веществ или по реакциям (14.1)-(14.2); они не реагируют при обычных условиях ни с кислотами, ни со щелочами. Оксид кремния (II) мало доступен и очень редко используется, в отличие от *угарного газа* CO, на свойствах которого мы остановимся ниже.

Оксид углерода (II) — ядовитый газ без цвета и запаха, горит голубоватым пламенем, легче воздуха, температура кипения 81,63 К, температура плавления 68,03 К, плохо растворим в воде (2,3 объема CO на 100 объемов H<sub>2</sub>O при 293 К).

Оксид CO принято считать *несолеобразующим*, однако при пропускании его в расплав щелочи при высоком давлении непосредственно образуется соль муравьиной кислоты:



Отсюда формально можно считать CO ангидридом муравьиной кислоты, что подтверждается обезвоживанием муравьиной кислоты:



Формальная степень окисления углерода +2 не отражает строение молекулы CO, в которой помимо двойной связи, образованной

обобщением электронов С и О, имеется дополнительная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода (изображена стрелкой):

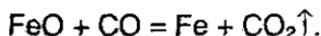


В связи с этим молекула СО очень прочна (энергия связи — 1076 кДж/моль) и способна вступать в реакции окисления-восстановления только при высоких температурах. При обычных условиях СО не взаимодействует с водой, щелочами или кислотами.

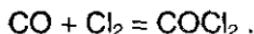
На воздухе СО горит голубоватым пламенем:



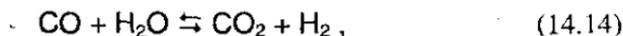
При нагревании он восстанавливает металлы из их оксидов:



В присутствии катализатора или под действием облучения СО окисляется хлором, образуя ядовитый газ *фосген*:



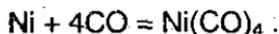
При взаимодействии с парами воды идет обратимая реакция с образованием СО<sub>2</sub> и водорода:



при нагревании с водородом при повышенном давлении образуется метиловый спирт:



Со многими металлами СО образует летучие *карбонилы*:



Ковалентная связь Ni—С в молекуле карбонила никеля образуется по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смещается от атома углерода к атому никеля. Увеличение отрицательного заряда на атоме металла компенсируется участием его *d*-электронов в связи, поэтому степень окисления металла равна 0. При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов особой чистоты.

В природе оксид углерода (II) практически не встречается. В лаборатории его обычно получают обезвоживанием муравьиной кислоты по реакции (14.13).

Оксид углерода (II) может быть также получен при восстановлении оксида углерода (IV) углеродом (реакция (14.1)) или металлами:

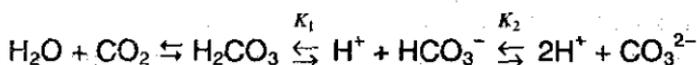


**Оксид углерода (IV), угольная кислота и ее соли.** Оксид углерода (IV) (диоксид углерода, углекислый газ) — газ без цвета и запаха, не поддерживающий дыхания и горения, тяжелее воздуха. Он растворим в воде (88 объемов  $\text{CO}_2$  в 100 объемах  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ ). При обычных давлениях твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние (*сублимируется*), минуя жидкое состояние. При обычной температуре под давлением 60 атм переходит в жидкость.

При большой концентрации оксида углерода (IV) люди и животные задыхаются. При его концентрации в воздухе до 3% у человека наблюдается учащенное дыхание, более 10% — потеря сознания и даже смерть.

Оксид углерода (IV) является *ангидридом угольной кислоты*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и обладает всеми свойствами кислотных оксидов (см. § 8.2).

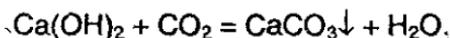
При растворении  $\text{CO}_2$  в воде частично образуется угольная кислота, при этом в растворе существует следующее равновесие:



Существование равновесия объясняется тем, что угольная кислота является очень слабой кислотой ( $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$  при  $25^\circ\text{C}$ ). Даже такая слабая кислота, как уксусная, намного сильнее угольной (сравните константы диссоциации этих кислот — см. табл. 6.4). В свободном виде угольная кислота неизвестна, так как она неустойчива и легко разлагается. Как двухосновная кислота, она образует средние соли — *карбонаты* и кислые — *гидрокарбонаты*. *Качественная реакция* на эти соли — действие на них сильных кислот, при котором кислота вытесняется и разлагается с выделением  $\text{CO}_2$ :

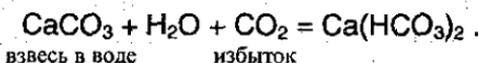


При пропускании выделяющегося  $\text{CO}_2$  в известковую воду выпадает белый нерастворимый осадок; этой реакцией пользуются также для обнаружения оксида углерода (IV):



Из всех карбонатов в воде растворимы карбонаты только щелочных металлов и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде.

Под действием избытка оксида углерода (IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



Гидрокарбонаты при нагревании распадаются на карбонаты, углекислый газ и воду:



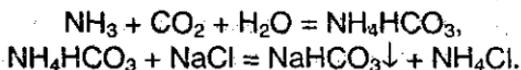
Все карбонаты, кроме карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода:



Из солей угольной кислоты наибольшее значение имеет сода; известны различные кристаллогидраты соды:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; наиболее устойчивым кристаллогидратом является  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , который обычно называют *кристаллической содой*. При ее прокаливании получают безводную, или *кальцинированную соду*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Широко используют также *питьевую соду*  $\text{NaHCO}_3$ . Из других солей угольной кислоты важное значение имеют  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ .

Основные количества соды получают по аммиачному способу, часто его называют также *методом Сольвэ*.

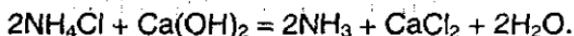
Суть метода заключается в насыщении концентрированного раствора поваренной соли (точнее, насыщенного раствора  $\text{NaCl}$ ) аммиаком *при охлаждении* и последующем пропускании через этот раствор  $\text{CO}_2$  под давлением. При этом идут следующие реакции:



Питьевая сода  $\text{NaHCO}_3$  нерастворима в холодном *насыщенном* растворе и ее отделяют фильтрованием. При прокаливании  $\text{NaHCO}_3$  получают кальцинированную соду; выделяющийся при этом  $\text{CO}_2$  вновь используют в производстве:

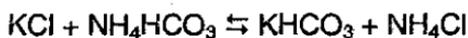


Нагревая раствор, содержащий хлорид аммония с известью, выделяют обратно аммиак:

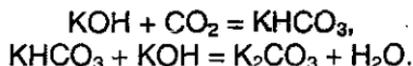


Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным «отходом» является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение.

*Поташ*  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нельзя получить по методу Сольвэ, так как он основан на малой растворимости кислой соли  $\text{NaHCO}_3$  в насыщенном растворе, тогда как  $\text{KHCO}_3$  (в отличие от  $\text{NaHCO}_3$ ) хорошо растворим в таких растворах. Реакция



будет полностью обратимой (ни один из продуктов не удастся выделить из сферы реакции в индивидуальном виде). Поэтому карбонат калия получают действием  $\text{CO}_2$  на раствор едкого кали:



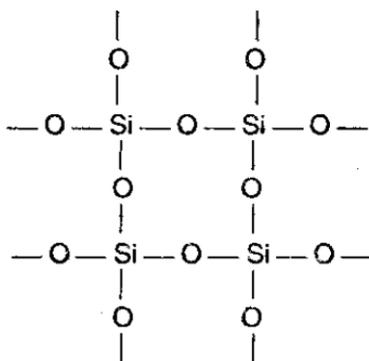
Производство соды является одним из крупнейших среди производств неорганических веществ; в настоящее время ее мировое производство составляет десятки млн. тонн.

**Оксид кремния (IV) и кремниевые кислоты.** Оксид кремния  $\text{SiO}_2$  — твердое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления более  $1700^\circ\text{C}$ ), широко распространенное в природе, где оно встречается главным образом в виде минерала кварца, а также кристобалита и тридимита.

При обычных температурах устойчивой модификацией является кварц, с ростом температуры наблюдаются превращения:



Кремнезем всех модификаций *в виде мономера не существует, он всегда полимерен* и «построен» из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , образующих очень прочную *атомную* решетку:



Каждый атом кремния в кристаллах  $(\text{SiO}_2)_n$  тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, каждый из которых является мостиковым. Через общий атом кислорода тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  под разными углами связываются друг с другом, образуя непрерывную трехмерную решетку; взаимное расположение тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезема.

В различных модификациях кремнезема прочность связей неодинакова. Это влияет на величину углов Si-O-Si и расстояний Si-O, например угол связи Si-O-Si в различных модификациях кремнезема изменяется от 120 до 180°. Переходы кварц → тридимит → кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием связей, что может происходить только при высоких температурах.

*Кварц.* Нередко встречается в природе в форме чрезвычайно хорошо образованных кристаллов, иногда значительной величины. Кристаллы образованы из тетраэдров, расположенных винтообразно вокруг центральной оси, в виде спирали. В одном и том же кристалле направление спирали может быть противоположным. Такие кристаллы являются оптическими изомерами. Они вращают плоскость поляризации света, причем могут быть как право-, так и левовращающими. Те и другие кристаллы отличаются как предмет от своего зеркального изображения.

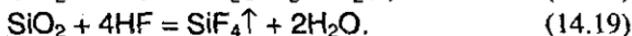
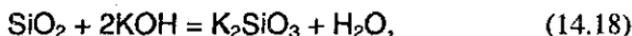
Кварц используется в различных областях науки и техники, и его кристаллы часто выращиваются искусственно. Некоторые разновидности кварца носят особые названия. Прозрачные бесцветные кристаллы называют *горным хрусталем*. Встречаются и окрашенные разновидности кварца: розовый кварц, фиолетовый (*аметист*), темно-коричневый (дымчатый *топаз*), зеленый (*хризопраз*) и др. Мелкокристаллическая модификация кварца с примесями других веществ называется халцедоном. Разновидностями халцедона являются *агат*, *яшма* и др. Горный хрусталь и окрашенные разновидности кварца используют как драгоценные и полудрагоценные камни.

*Тридимит* встречается в вулканических породах, однако в очень небольших количествах. Известен тридимит и метеоритного происхождения.

*Кристобалит* в природе иногда встречается в виде мелких кристаллов, включенных в лаву, подобно тридимиту. Тридимит и кристобалит обладают более «рыхлой» структурой, нежели кварц. Так, плотность кристобалита, тридимита и кварца равна 2,32; 2,26 и 2,65 г/см<sup>3</sup> соответственно.

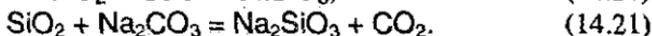
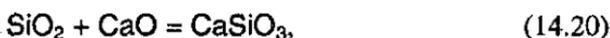
Расплав кремнезема при медленном охлаждении легко образует *аморфное* кварцевое стекло. Кремнезем в виде стекла встречается и в природе. Плотность аморфного стекла равна 2,20 г/см<sup>3</sup> — ниже, чем у всех кристаллических модификаций. Кварцевое стекло имеет незначительный температурный коэффициент расширения, поэтому из него готовят лабораторную посуду, устойчивую к резким изменениям температуры.

Все модификации кремнезема в воде практически нерастворимы (при температуре 25 °С растворимость кварца составляет 7, кристобалита — 12, тридимита — 16, кварцевого стекла — 83 мг/л). Поэтому при обычных условиях на них действуют лишь растворы щелочей и плавиковая кислота:

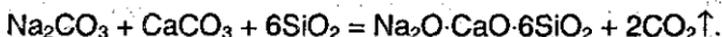


Последняя реакция используется при «травлении» стекла.

При *сплавлении* диоксид кремния реагирует с основными оксидами, щелочами (реакция (14.18)) и карбонатами с образованием силикатов:



Реакции (14.20) и (14.21) лежат в основе промышленного получения различных *стекол*, а также *цемента* (см. ниже). Так, состав обычного стекла (например, оконного, для изготовления посуды) выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Такое стекло получают сплавлением смеси соды, песка и известняка. Процесс проводят при температуре ~1400 °С до полного удаления газов:



Для получения специальных сортов стекла — огнеупорного, «небьющегося» — при варке добавляют оксиды бария, свинца, бора. Для получения цветных стекол вносят также различные добавки, например добавка оксида кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  дает синий цвет, оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — зеленый, двуоксида марганца  $\text{MnO}_2$  — розовый.

Оксид  $\text{SiO}_2$  является *ангидридом* ряда *кремниевых кислот*, состав которых можно выразить общей формулой  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  и  $y$  — целые числа: 1)  $x = 1, y = 1$ :  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т.е.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — *метакремниевая кислота*; 2)  $x = 1, y = 2$ :  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т.е.  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  — *ортокремниевая кислота*; 3)  $x = 2, y = 1$ :  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т.е.  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  — *двуметакремниевая кислота*.

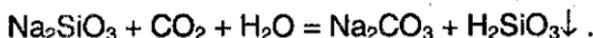
Кислоты, молекулы которых содержат более одной молекулы  $\text{SiO}_2$ , относятся к поликремниевым.

Самая простая из кремниевых кислот —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , которую часто называют просто *кремниевой*, а ее соли — *силикатами*. Из силикатов в воде растворимы только силикаты натрия и калия, остальные силикаты — тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества.

Растворы силикатов мутнеют при стоянии на воздухе, так как находящийся в нем  $\text{CO}_2$  вытесняет кремниевую кислоту из ее солей

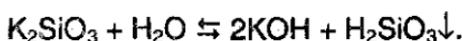
( $\text{H}_2\text{SiO}_3$  слабее угольной кислоты; константа диссоциации  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  по первой ступени равна  $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ ).

$\text{H}_2\text{SiO}_3$  практически нерастворима в воде — это свойство используют как *качественную реакцию* для обнаружения силикат-ионов:



Получают силикаты сплавлением  $\text{SiO}_2$  со щелочами или карбонатами (см. выше).

Концентрированные растворы силикатов натрия и калия называют *жидким стеклом*, они имеют *сильнощелочную реакцию* вследствие того, что сильно гидролизованы:



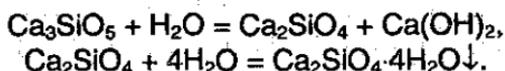
Жидкое стекло используют, например, для изготовления клея, водонепроницаемых тканей.

*Цемент* очень широко используется в строительстве как вяжущий материал, который при смешивании с водой затвердевает. Обычно цемент получают в больших вращающихся печах, где производят обжиг и размол различных силикатов (при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ ).

Различают несколько типов цементов, однако условно можно выделить два типа цементов по принципу их «свертывания» — *обычный цемент* и *портландский цемент*. Процесс «схватывания» обычного цемента, состоящего из силиката кальция, происходит вследствие образования карбоната кальция за счет углекислого газа воздуха:

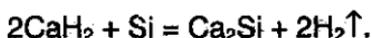


При схватывании портландского цемента углекислота не участвует в процессе, а происходит гидролиз силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов:

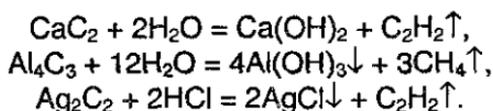


## § 14.4. Карбиды и силициды

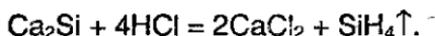
Соединения углерода и кремния с металлами — *карбиды* и *силициды* — могут быть получены по реакциям (14.7)-(14.11); силициды получают также взаимодействием кремния с гидридами металлов, например:



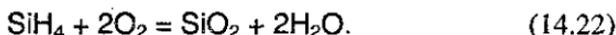
Все эти реакции протекают при высоких температурах. Среди карбидов выделяют так называемые «метаниды» и «ацетилениды». Первые рассматривают как производные метана, содержащие углерод в степени окисления  $-4$  ( $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ), вторые — как производные ацетилена со степенью окисления углерода  $-1$  ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ). Ацетилениды серебра и меди (I) могут быть легко получены при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I) (см. гл. 17). Большинство метанидов и ацетиленидов активно реагируют с водой (тем более с кислотами), выделяя соответствующие углеводороды:



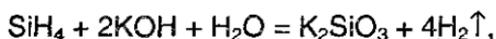
В отличие от карбидов, с водой и кислотами взаимодействуют лишь силициды щелочных или щелочноземельных металлов, выделяя простейшее водородное соединение кремния *моносилан*, которое чаще всего называют просто *силан*  $\text{SiH}_4$ :



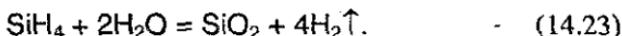
Силан — бесцветный газ, имеющий запах плесени, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе, сгорая до  $\text{SiO}_2$  и воды:



Щелочи очень легко реагируют с силаном по уравнению:



вода также гидролизует силан, но значительно медленнее:



При нагревании выше  $400^\circ\text{C}$  без доступа воздуха силан распадается на кремний и водород (один из способов получения кремния):



Кроме моносилана, известны также *дисилан*  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , *трисилан*  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , *тетрасилан*  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  и т.д. В индивидуальном состоянии выделены соединения лишь до  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  включительно. Все эти соединения относятся к гомологическому ряду силанов, которым отвечает общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Подобно алканам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газообразны, следующие — жидкости. Химическая активность силанов и углево-

дородов различна: в противоположность достаточно инертным алканам, силаны весьма реакционноспособны (реакции (14.22) и (14.23)). Это объясняется меньшим по сравнению с углеродом сродством кремния к водороду и очень большим сродством кремния к кислороду. К тому же связи Si-Si менее прочны, чем связи C-C. В отличие от связи C-H, связь Si-H имеет более ионный характер. В табл. 14.1 приведены соответствующие энергии связей.

Таблица 14.1. Энергии связей Si-Э и C-Э.

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
Si-H	334	C-H	410
Si-Si	213	C-C	347
Si-O	443	C-O	357
Si-C	313	C-Si	313

Малой прочностью связи Si-Si обусловлена ограниченность гомологического ряда силанов.

Среди карбидов и силицидов особое место занимает *карборунд* SiC, который можно назвать как карбидом кремния, так и силицидом углерода. Карборунд имеет высокую температуру плавления благодаря алмазоподобной структуре; его твердость близка к твердости алмаза. Химически SiC очень стоек.

## § 14.5. Некоторые замечания о подгруппе германия

Германий Ge, олово Sn и свинец Pb — полные электронные аналоги. Как у типичных элементов IV группы, валентными у них являются  $s^2p^2$ -электроны. В ряду Ge — Sn — Pb уменьшается роль внешней  $s$ -электронной пары в образовании химических связей (как правило, участвуют уже не четыре, а только два электрона). Так, если для германия (подобно углероду и кремнию) наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца +2; в соединениях олова равновероятны степени окисления как +4, так и +2.

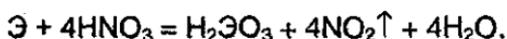
Германий — рассеянный элемент; образование рудных скоплений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Основной минерал олова — *касситерит* SnO<sub>2</sub> (*оловянный камень*), свинца — *галенит* PbS (*свинцовый блеск*). Свинец как конечный продукт радиоактивного распада U содержится в урановых минералах (см. рис. 2.4).

Усиление металлических свойств у простых веществ в ряду Ge — Sn — Pb отчетливо наблюдается в характере изменения их химиче-

ских свойств. В обычных условиях Ge и Sn устойчивы по отношению к воздуху, в то время как свинец окисляется до оксида PbO.

В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец находятся до водорода, германий — после. Поэтому свинец и олово реагируют с HCl и разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с выделением водорода, а германий не реагирует.

Различия в химической природе простых веществ особо наглядно проявляются в их отношении к азотной кислоте. При окислении концентрированной HNO<sub>3</sub> германий переходит в германиевую кислоту H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>, а олово — в оловянную кислоту H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> по реакции:



В разбавленной HNO<sub>3</sub> олово ведет себя как металл, образуя нитрат олова (II):



Свинец по отношению к HNO<sub>3</sub> любых концентраций выступает как металл и образует с ней Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Материал данного параграфа в достаточной мере иллюстрирует целесообразность разбиения подгруппы углерода на две самостоятельные части — подгруппу углерода и кремния и подгруппу германия.

## § 14.6. Задачи с решениями

**Задача 86.** При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 13,44 л смеси двух газов (н.у.). Рассчитайте массу углерода, вступившего в реакцию.

**Решение.** Пусть в реакцию

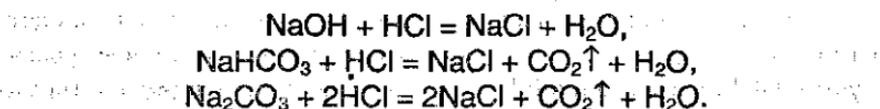


вступило  $x$  моль C, тогда образовалось  $x$  моль CO<sub>2</sub> и  $2x$  моль SO<sub>2</sub>, всего  $3x$  моль газов. По условию, количество газов в смеси равно  $13,44/22,4=0,6=3x$ , откуда  $x=0,2$ . Масса углерода равна  $0,2 \cdot 12=2,4$  г.

**Ответ.** 2,4 г C.

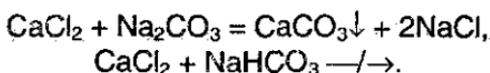
**Задача 87.** В одной из трех склянок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой склянки? Приведите уравнения реакций.

Решение. Слянка с гидроксидом натрия – единственная, где не выделяется газ при добавлении соляной кислоты:



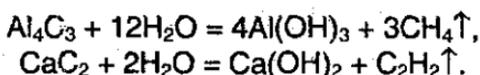
(Выделение  $\text{CO}_2$  при действии сильных кислот – качественная реакция на карбонаты и гидрокарбонаты).

Карбонат натрия можно отличить гидрокарбоната по реакции с раствором хлорида кальция:



**Задача 88.** При полном гидролизе смеси карбидов кальция и алюминия образуется смесь газов, которая в 1,6 раза легче кислорода. Определите массовые доли карбидов в исходной смеси.

Решение. В результате гидролиза образуются метан и ацетилен:



Пусть в исходной смеси содержалось  $x$  моль  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $y$  моль  $\text{CaC}_2$ , тогда в газовой смеси содержится  $3x$  моль  $\text{CH}_4$  и  $y$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Средняя молярная масса газовой смеси равна:

$$M_{\text{cp}} = M(\text{O}_2) / 1,6 = 20 = (3x \cdot 16 + y \cdot 26) / (3x + y),$$

откуда  $y = 2x$ .

Массовые доли карбидов в исходной смеси равны:

$$\alpha(\text{Al}_4\text{C}_3) = 144x / (144x + 64y) \cdot 100\% = 52,9\%,$$

$$\alpha(\text{CaC}_2) = 64y / (144x + 64y) \cdot 100\% = 47,1\%.$$

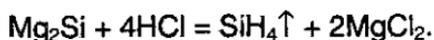
Ответ. 52,9%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , 47,1%  $\text{CaC}_2$ .

**Задача 89.** При взаимодействии сложного вещества «А» с избытком магния при нагревании образуются два вещества, одно из которых — «В» — под действием соляной кислоты выделяет ядовитый газ «С». При сжигании газа «С» образуются исходное вещество «А» и вода. Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения перечисленных химических реакций.

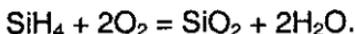
Решение. Вещество «А» – оксид кремния,  $\text{SiO}_2$ . При взаимодействии  $\text{SiO}_2$  с магнием сначала образуется кремний, который реагирует с избытком магния и образует силицид кремния,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (вещество «В»):



Силицид магния легко гидролизуеться с образованием ядовитого газа силана,  $\text{SiH}_4$  (вещество «С»):

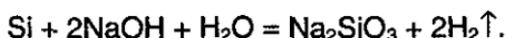


При сгорании силана образуются исходное вещество  $\text{SiO}_2$  и вода:



**Задача 90.** Смесь кремния и угля, массой 5,0 г, обработали избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании. В результате реакции выделилось 2,8 л водорода (н.у.). Вычислите массовую долю углерода в этой смеси.

Решение. С раствором щелочи реагирует только кремний:

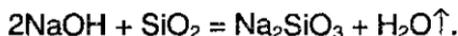


$\nu(\text{H}_2) = 2,8/22,4 = 0,125$  моль.  $\nu(\text{Si}) = 0,125/2 = 0,0625$  моль.  $m(\text{Si}) = 0,0625 \cdot 28 = 1,75$  г.  $m(\text{C}) = 5,0 - 1,75 = 3,25$  г. Массовая доля углерода равна:  $\omega(\text{C}) = 3,25/5,0 = 0,65$ , или 65%.

Ответ. 65% С.

**Задача 91.** При сплавлении гидроксида натрия и оксида кремния (IV) выделилось 4,5 л водяных паров (измерено при 100 °С и 101 кПа). Какое количество силиката натрия при этом образовалось?

Решение. При сплавлении происходит реакция:



Количество выделившейся воды равно:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = PV/RT = 101 \cdot 4,5 / (8,31 \cdot 373) = 0,147 \text{ моль}.$$

Количество образовавшегося  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  также равно 0,147 моль.

Ответ. 0,147 моль  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

## § 14.7. Задачи для самостоятельного решения

**571.** Напишите не менее 3-х формул важнейших соединений углерода, относящихся к разным классам неорганических соединений.

**572.** Почему сильно раскаленный уголь сгорает синим пламенем, а слабо раскаленный — без пламени?

**573.** Как очистить CO от примесей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ? Напишите уравнения реакций.

**574.** Напишите уравнение реакции оксида углерода (II) с оксидом меди (II).

**575.** Для обнаружения оксида углерода (II) используют его способность восстанавливать металлы. Запишите окончание уравнения окислительно-восстановительной реакции:



**576.** Тонкий порошок гидрокарбоната натрия применяется для сухого огнетушения. Какое превращение происходит с этой солью и как оно связано с противопожарным действием?

**577.** Один из технических способов получения соды заключается в действии воды и углекислого газа на алюминат натрия. Составьте уравнение реакции.

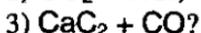
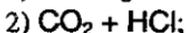
**578.** Одна из солей угольной кислоты при нагревании не дает твердого остатка. Что это за соль? Предложите способ ее получения. Напишите уравнение реакции термического разложения.

**579.** Образец стали массой 5 г при сжигании в токе кислорода дал углекислый газ массой 0,1 г. Какова массовая доля углерода в стали?

**580.** При сжигании антрацита массой 6 кг образовалось  $10,6 \text{ м}^3$  углекислого газа (н.у.). Рассчитайте массовую долю углерода в антраците.

**581.** Имеется газовая смесь, состоящая из оксида углерода (II), хлороводорода и оксида серы (IV). Как химическим способом доказать наличие каждого из компонентов в данной смеси?

**582.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

**583.** Используя карбонат кальция, карбонат натрия, пероксид водорода и (при необходимости) катализаторы, получите в чистом виде гидрокарбонат натрия.

**584.** Используя карбонат магния, нитрит аммония и водород, получите в чистом виде гидрокарбонат аммония.

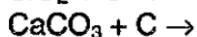
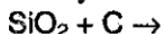
585. Используя гидрокарбонат натрия, сульфит калия и гидроксид бария, получите в чистом виде гидрокарбонат калия.

586. В трех пробирках находились водные растворы хлорида бария, нитрата меди (II), сульфата алюминия. В каждую пробирку добавили водный раствор карбоната натрия и нагрели. Газ выделился в двух случаях. Составьте уравнения реакций, принимая во внимание, что при обработке осадков соляной кислотой газ выделился тоже в двух случаях.

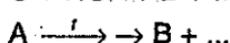
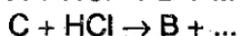
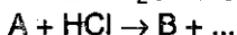
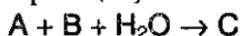
587. После пропускания  $1 \text{ м}^3$  воздуха (н.у.) через раствор гидроксида бария образовалось 2,64 г осадка. Вычислите объемную долю углекислого газа в воздухе.

588. Через известковую воду пропущен 1 л (н.у.) смеси оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Выпавший при этом осадок был отфильтрован и высушен, масса его оказалась равной 2,45 г. Установите содержание газов в исходной смеси (в % по объему).

589. Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания процессов:



590. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

591. При действии гидроксида кальция на раствор соли «А» образуется осадок «В», а при действии хлорида кальция на раствор соли «А» ничего не происходит. Сильные кислоты растворяют вещество «А» с выделением газа «С», не обесцвечивающего раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества «А», «В» и «С»? Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

592. В пробирке находится смесь карбонатов: бария, железа (II), натрия. Какие операции необходимо совершить, чтобы получить растворы или осадки, в состав одного из которых входят катионы только натрия, в состав другого — катионы только железа (II), в состав третьего — катионы только бария? Напишите уравнения реакций.

593. При кипячении водного раствора пищевой соды образуется водный раствор карбоната натрия. Рассчитайте, какова должна быть массовая доля гидрокарбоната натрия в исходном растворе, чтобы после кипячения получить 5,83%-ный раствор карбоната натрия. Потерями воды при кипячении пренебречь.

594. При обработке кислотой 9,92 г смеси карбидов кальция и алюминия образуется 4,48 л (н.у.) смеси газов. Определите состав смеси карбидов (в % по массе).

595. После прокаливания смеси карбонатов магния и кальция масса выделившегося газа оказалась равна массе твердого остатка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси. Какой объем углекислого газа (н.у.) может быть поглощен 10 г этой смеси, находящейся в воде в виде суспензии?

596. Смесь сульфата бария и углерода, массой 30 г, прокалили без доступа кислорода при температуре 1200 °С. Полученный после прокаливания продукт обработали избытком соляной кислоты. Масса нерастворившегося осадка составила 1,9 г. Запишите уравнения соответствующих реакций и определите массовые доли веществ в исходной смеси.

597. К раствору массой 150 г, в котором массовые доли гидроксида натрия и карбоната натрия равны соответственно 1,87% и 2,83%, добавили некоторое количество гидрокарбоната натрия, при этом массовая доля гидроксида натрия снизилась до 1,05%. Вычислите массовые доли остальных веществ в растворе.

598. Пропуская кислород через избыток раскаленного углерода, получили 232 л газообразных продуктов, измеренных при  $t = 800$  °С и  $P = 101,3$  кПа. Плотность полученной смеси газов по водороду составила 17,2. Рассчитайте количество кислорода, вступившего в реакцию, и состав (в % по объему) образовавшихся газов.

599. Сожгли 4 л газовой смеси, содержащей пропан. Продукты горения пропустили через раствор гидроксида кальция, в результате чего образовалось 16 г карбоната и 25,9 г гидрокарбоната кальция. Определите объемную долю пропана в газовой смеси.

600. Нитрат свинца массой 66,2 г прокалили до постоянной массы. Оставшийся твердый продукт восстановили оксидом углерода (II). Какой объем оксида (при н.у.) потребовался для этого? Сколько образуется осадка, если полученный после восстановления газ пропустить через раствор, содержащий 11,1 г гидроксида кальция?

**601.** Как из кремнезема получить кремниевую кислоту?

**602.** В чем заключается причина резкого различия в свойствах оксида кремния (IV) и оксида углерода (IV)?

**603.** Приведите уравнение реакции горения простейшего водородного соединения кремния.

**604.** Карборунд получают прокаливанием песка с избытком угля. Напишите уравнение реакции.

**605.** Составьте уравнения реакций, по которым из оксида кремния можно получить растворимые в воде соединения.

**606.** Приведите формулу летучего соединения кремния, имеющего минимальную плотность по воздуху. Докажите, что соединения кремния с меньшей относительной молекулярной массой нет.

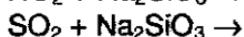
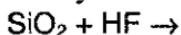
**607.** Простое вещество «А» реагирует с водородом со взрывом, образуя газ «В», водный раствор которого является слабой кислотой, растворяющей оксид кремния (IV) с выделением газа «С». Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**608.** При получении кремния путем восстановления его оксида избытком магния получается смесь продуктов. Назовите их. Предложите способ выделения чистого кремния из этой смеси.

**609.** Осуществите цепочку превращений: кремнезем  $\rightarrow$  силицид магния  $\rightarrow$  силан  $\rightarrow$  кремнезем  $\rightarrow$  силикат натрия.

**610.** Определите объем водорода (н.у.), выделившегося при обработке раствором гидроксида натрия смеси, полученной при сплавлении 6 г магния с 45 г оксида кремния (IV).

**611.** Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания процессов:



**612.** Смесь оксида кремния (IV) и карбоната кальция сильно нагрели, масса выделившегося при этом газа оказалась в 1,818 раза меньше твердого остатка. Масса твердого остатка при промывании водой уменьшилась. Вычислите, во сколько раз в исходной смеси число атомов кислорода было больше числа атомов кремния.

# Глава 15.

## ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

### § 15.1. Общее рассмотрение

Все элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы, а также водород и гелий, относят к *s*-элементам. Все они, кроме водорода и гелия, — *металлы*. Металлы I группы называют *щелочными*, так как они реагируют с водой, образуя щелочи. Металлы II группы, за исключением бериллия и магния, называют *щелочноземельными*. Франций, завершающий I группу, и радий, завершающий II группу, являются *радиоактивными*.

Все *s*-металлы имеют во внешней оболочке по одному или два электрона, могут легко их отдавать, образуя ионы с устойчивыми конфигурациями благородных газов. Высокая восстановительная активность этих металлов проявляется в очень низких значениях их потенциалов (энергий) ионизации (ПИ) и электроотрицательностей (ЭО) (табл. 15.1).

Таблица 15.1. Некоторые свойства *s*-металлов

Элемент	Металлический радиус, нм	Ионный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C
<i>Группа I</i>							
Li	0,152	0,078	5,32	1,0	0,53	181	1347
Na	0,190	0,098	5,14	0,9	0,97	98	883
K	0,227	0,133	4,34	0,8	0,86	64	774
Rb	0,248	0,149	4,18	0,8	1,53	39	688
Cs	0,265	0,165	3,89	0,8	1,87	28	678
<i>Группа II</i>							
Be	0,113	0,034	9,32	1,6	1,85	1278	2970
Mg	0,160	0,078	7,65	1,3	1,74	649	1090
Ca	0,197	0,106	6,11	1,0	1,55	839	1484
Sr	0,215	0,127	5,70	1,0	2,54	769	1384
Ba	0,217	0,148	5,21	0,9	3,59	729	1637

Сравните значения потенциалов ионизации щелочных металлов (самые низкие значения из всех элементов) с аналогичными значениями благородных газов (самые высокие значения из всех элементов — см. табл.18.1).

**Физические свойства.** При обычных условиях *s*-металлы находятся в кристаллическом состоянии. Все металлы I группы имеют *объемно-центрированную кубическую упаковку* (ОЦКУ — см. § 4.4 и рис. 4.4в, 4.5в). Бериллий и магний имеют *гексагональную плотную упаковку* (ГПУ), кальций и стронций — *гранецентрированную кубическую упаковку* (ГКУ), барий — ОЦКУ.

Металлы I группы — мягкие и имеют небольшую плотность по сравнению с другими. Литий, натрий и калий *легче воды* и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы II группы тверже и плотнее щелочных. Низкие значения температур плавления и кипения *s*-металлов (табл. 15.1) объясняются сравнительно слабыми металлическими связями в кристаллических решетках этих металлов. Так, энергия связи (в эВ) лития составляет 1,65; натрия — 1,11; калия — 0,92; рубидия — 0,84; цезия — 0,79; соответствующие значения у бериллия — 3,36; магния — 1,53; кальция — 1,85; стронция — 1,70; бария — 1,87.

Для сравнения приведем значения энергий связи (в эВ) для алюминия (3,38), цинка (1,35), железа (4,31), меди (3,51), серебра (2,94), титана (4,87), молибдена (6,82), вольфрама (8,80).

Металлические связи образуются делокализованными валентными электронами, удерживающими вместе положительные ионы атомов металла (см. § 3.6). Чем больше металлический радиус в каждой из групп, тем более «тонким слоем» распределены делокализованные электроны по положительным ионам и тем слабее связь. Этим и объясняются низкие температуры плавления и кипения для металлов I и II групп. Температуры плавления и кипения во II группе в отличие от щелочных металлов изменяются несистематически, что объясняется неодинаковой кристаллической структурой у металлов этой группы (см. выше).

**Распространенность в природе.** Все *s*-металлы встречаются в природе только в виде соединений, либо в составе минералов (KCl, NaCl, CaCO<sub>3</sub> и т.п.), либо в виде ионов в морской воде. Так, кальций, натрий, калий и магний по распространенности на Земле занимают соответственно пятое, шестое, седьмое и восьмое места. Стронций распространен в умеренных количествах. Остальные *s*-металлы составляют незначительную часть земной коры и океанических вод. Так, например, если на долю натрия приходится 2,3% земной коры и 1,1% морской воды, то на долю цезия приходится всего лишь  $3 \cdot 10^{-4}$ % коры и  $3 \cdot 10^{-8}$ % морской воды.

Натрий, цезий и бериллий имеют только по одному стабильному изотопу, литий, калий и рубидий по два:  ${}^6\text{Li}$  7,5% и  ${}^7\text{Li}$  92,5%;  ${}^{39}\text{K}$  93,26% и  ${}^{41}\text{K}$  6,74%;  ${}^{85}\text{Rb}$  72,17% и  ${}^{87}\text{Rb}$  27,83%. Магний имеет

три устойчивых изотопа ( $^{24}_{12}\text{Mg}$  79,0%,  $^{25}_{12}\text{Mg}$  10,0% и  $^{26}_{12}\text{Mg}$  11,0%). Другие щелочноземельные металлы имеют большее число стабильных изотопов, главные из них следующие:  $^{40}_{20}\text{Ca}$  96,94% и  $^{44}_{20}\text{Ca}$  2,09%;  $^{88}_{38}\text{Sr}$  82,58%,  $^{86}_{38}\text{Sr}$  9,86% и  $^{87}_{38}\text{Sr}$  7,0%;  $^{138}_{56}\text{Ba}$  71,7%,  $^{137}_{56}\text{Ba}$  11,23%,  $^{136}_{56}\text{Ba}$  7,85% и  $^{135}_{56}\text{Ba}$  6,59%.

## § 15.2. Химические свойства металлов

На свежем разрезе *s*-металлы имеют блестящую поверхность, однако вступая в контакт с кислородом воздуха, они окисляются и быстро тускнеют, поэтому в случае необходимости их хранят под слоем керосина (за исключением бериллия и магния, которые образуют на поверхности защитный слой оксида).

Все *s*-металлы горят в атмосфере воздуха, образуя оксиды одного или нескольких типов — нормальные оксиды состава  $\text{Me}_2\text{O}$  (I группа) и  $\text{MeO}$  (II группа), пероксиды состава  $\text{Me}_2\text{O}_2$  (I группа) и  $\text{MeO}_2$  (II группа), супероксиды состава  $\text{MeO}_2$  (I группа) и  $\text{MeO}_4$  (II группа).

Например, только литий сгорает на воздухе с образованием оксида



а натрий образует смесь пероксида и супероксида:

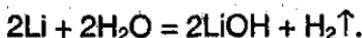


Оксиды натрия и калия могут быть получены только при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



Все *s*-металлы, за исключением бериллия, соединяются с водородом при нагревании, образуя гидриды (см. § 10.2); при взаимодействии с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием образуются соответственно галогениды (§ 11.2), сульфиды (§ 12.3), нитриды и фосфиды (§ 13.2), карбиды и силициды (§ 14.4).

При взаимодействии щелочных металлов с водой образуются щелочи и водород. Активность металлов возрастает сверху вниз по группе. Так, литий реагирует с водой относительно медленно, тогда как калий реагирует со взрывом и горит фиолетовым пламенем на поверхности воды.



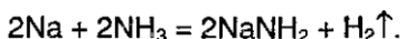
Реакционная способность щелочноземельных металлов падает при перемещении снизу вверх II группы. Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой:



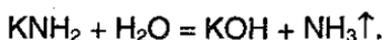
Магний очень медленно реагирует с холодной водой, но бурно с водяным паром. Бериллий практически не реагирует с холодной водой и медленно реагирует не только с горячей водой, но даже с паром.

С кислотами все щелочные металлы реагируют *со взрывом*, поэтому такие реакции специально не проводят. Щелочноземельные металлы также бурно реагируют с кислотами; исключением является бериллий.

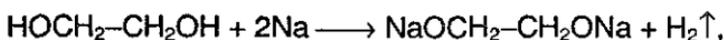
Металлы I группы, а также кальций, стронций и барий при взаимодействии с *жидким* аммиаком или при нагревании в парах аммиака, образуют *амиды* и водород:



Образующиеся амиды — кристаллы, легко гидролизующиеся с образованием щелочи и аммиака:

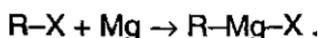


Металлы I и II групп (за исключением бериллия) могут взаимодействовать *со спиртами* (см. § 24.1), образуя *алкоголяты*:



а также с *органическими кислотами*, образуя соли, подобные ацетату натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Натриевые соли высших жирных кислот широко используются для получения мыла.

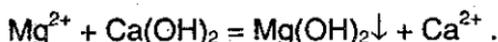
Щелочные и щелочноземельные металлы способны вступать в реакции и со многими другими органическими веществами, образуя большой набор так называемых *металлоорганических соединений*. Важнейшими из них оказались *магнийорганические соединения* типа  $\text{R—Mg—X}$  (R — алкильный или арильный радикал, X — галоген), называемые *реактивами Гриньяра*. Реактивы Гриньяра получают при добавлении раствора соответствующего галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке, при этом происходит экзотермическая реакция:



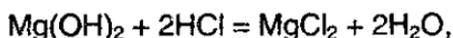
Реактивы Гриньяра играют важную роль в органическом синтезе (см. § 25.2).

**Получение.** Большинство *s*-металлов имеют высокие электродные потенциалы и являются сильнейшими среди известных восстановителей (см. табл. 8.1), поэтому электролиз водных растворов солей этих металлов не приводит к получению самих металлов, а лишь к образованию щелочей (см. § 11.3). Свободные металлы получают электролизом расплавов их галогенидов, чаще всего — хлоридов, образующих природные минералы.

Для получения магнезии в промышленных масштабах часто используют морскую воду. На первой стадии катионы  $Mg^{2+}$ , содержащиеся в морской воде, осаждают в виде гидроксида магнезии:



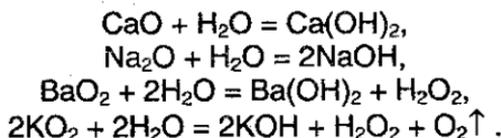
Далее гидроксид превращают в хлорид магнезии с помощью соляной кислоты:



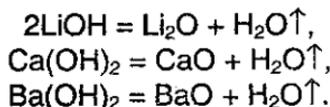
выпаривают полученный раствор, прокаливают и уже затем подвергают электролизу расплав  $MgCl_2$ .

### § 15.3. Соединения *s*-металлов

Выше отмечалось, что *s*-металлы образуют оксиды трех типов, которые обладают типичными основными свойствами. Оксиды, пероксиды и супероксиды *s*-элементов реагируют с водой, образуя щелочь, например:



Гидроксиды щелочных металлов устойчивы к нагреванию, за исключением гидроксида лития, который так же, как гидроксиды II группы при прокаливании разлагается на оксид и воду:

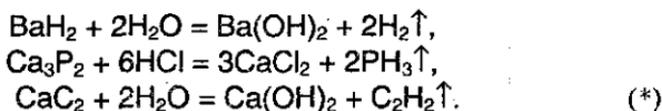


Напомним, что оксид кальция  $CaO$  часто называют негашеной известью, а гидроксид  $Ca(OH)_2$  — гашеной известью. Водный раствор  $Ca(OH)_2$  называют известковой водой.

Щелочи  $KOH$  и  $NaOH$  — важнейшие соединения; в промышленности их получают электролизом растворов хлоридов (см. § 11.3).

При реакции щелочей с кислотами (реакции *нейтрализации*) образуются соли — подробно см. § 9.4; там же см. о взаимодействии щелочей с галогенами, серой, фосфором и кремнием.

Гидриды, сульфиды, нитриды, фосфиды и карбиды *s*-металлов реагируют с водой и кислотами (см. гл. 10–14). Например:



**Обнаружение некоторых *s*-металлов по окрашиванию пламени.** Потенциалы (энергии) ионизации щелочных и щелочноземельных металлов невелики, поэтому при внесении металла или его соединения в пламя элемент ионизируется, окрашивая пламя в цвет, соответствующий его спектральной линии возбуждения. *Желтый* цвет характерен для соединений *натрия*, *фиолетовый* — *калия*, *кирпично-красный* — для соединений *кальция*.

**Применение *s*-металлов и их соединений.** Мировое производство  $\text{NaOH}$  превышает 30 млн. т в год, он используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, производства искусственного волокна, получения органических соединений, например, фенола. Мировой объем производства соды достигает десятков млн. т в год (см. метод *Сольвэ* в § 14.3). Только стекольная промышленность потребляет ежегодно около 10 млн. т кальцинированной соды.

*Калий* является одним из незаменимых питательных веществ для растений, поэтому в больших количествах он используется в качестве удобрения в форме нитрата калия. *Поташ*  $\text{K}_2\text{CO}_3$  используют в производстве стекла и жидкого мыла.

Самым важным соединением *кальция* является его карбонат. Он представляет собой главную составную часть *известняка*, *мрамора*, *мела*, а также входит в состав *доломита* наряду с карбонатом магния  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Ежегодно добывают десятки млн. т известняка; его используют в строительной промышленности (производство цемента и т.д.), в производстве стали, карбоната натрия, стекла. Кроме того, карбонат кальция используют в производстве негашеной извести:



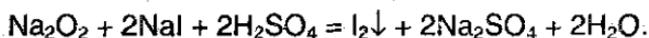
Наконец, отметим, что многие соединения *s*-металлов (а часто и сами металлы — см. реакцию *Вюрца* в гл. 20) применяют в органической химии; например, карбид кальция в больших количествах используется в производстве ацетилена (реакция (\*)).

И последнее. Четыре металла из числа *s*-элементов — калий, натрий, кальций и магний — играют жизненно важную роль в живых организмах и в биохимических процессах, протекающих в этих организмах. Все растения и животные содержат эти элементы, поэтому им уделяется большое внимание не только в химии, но и в биологии.

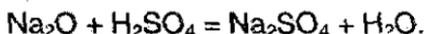
## § 15.4. Задачи с решениями

**Задача 92.** Как можно установить, что при горении металлического натрия образуется не оксид, а пероксид?

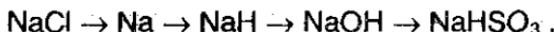
**Решение.** Пероксид натрия, в отличие от оксида, — сильный окислитель. Он окисляет иодиды в кислой среде до иода:



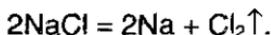
Оксид натрия реагирует не с  $\text{NaI}$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



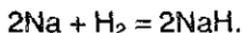
**Задача 93.** Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



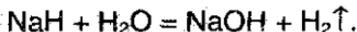
**Решение.** Натрий образуется при электролизе *расплава* хлорида натрия:



Натрий реагирует с водородом:



Гидрид натрия полностью гидролизуется под действием воды:



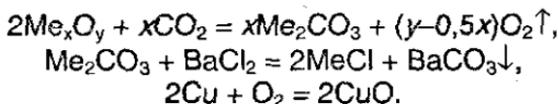
При пропускании избытка сернистого газа через раствор гидроксида натрия образуется гидросульфит натрия:



**Задача 94.** При действии избытка углекислого газа на 32,9 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество «А», и выделился газ «В». Вещество «А» растворили в воде, и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 27,58 г осадка. Газ «В» пропустили через трубку с раскаленной ме-

дью, и масса трубки увеличилась на 6,72 г. Установите формулу исходного соединения.

**Решение.** Из условия задачи ясно, что после пропускания  $\text{CO}_2$  над кислородным соединением металла образовался карбонат металла, причем щелочного (поскольку карбонаты только щелочных металлов достаточно хорошо растворимы в воде), и выделился кислород. Пусть формула исходного соединения —  $\text{Me}_x\text{O}_y$ . Уравнения реакций:



Увеличение массы трубки с нагретой медью равно массе прореагировавшего по последней реакции кислорода, поэтому:  $v(\text{O}_2) = 6,72/32 = 0,21$  моль.

По второй реакции,  $v(\text{BaCO}_3) = 27,58/197 = 0,14$  моль  $= v(\text{Me}_2\text{CO}_3)$ , следовательно,  $v(\text{Me}) = 2 \cdot v(\text{Me}_2\text{CO}_3) = 0,28$  моль. Отношение коэффициентов в уравнении реакции равно отношению количеств веществ (в молях), поэтому из первого уравнения следует, что  $x/(y-0,5x) = 0,14/0,21$ , откуда получаем, что  $x:y = 1:2$ . Поэтому можно заключить, что простейшая формула кислородного соединения —  $\text{MeO}_2$ .

Поскольку  $v(\text{MeO}_2) = v(\text{Me}) = 0,28$  моль, то молярная масса кислородного соединения равна:  $M(\text{MeO}_2) = 39,2 / 0,28 = 117,5$  г/моль, а атомная масса металла:  $M(\text{Me}) = 117,5 - 32 = 85,5$  г/моль. Этот металл — рубидий, Rb. Искомая формула —  $\text{RbO}_2$ .

**Ответ.**  $\text{RbO}_2$ .

**Задача 95.** При взаимодействии 6,0 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н.у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

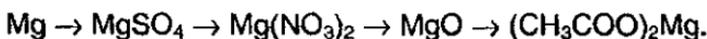
**Решение.** Поскольку металл двухвалентен, его реакция с водой описывается уравнением:



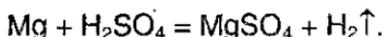
Согласно уравнению,  $v(\text{Me}) = v(\text{H}_2) = 3,36/22,4 = 0,15$  моль. Отсюда атомная масса металла равна  $A(\text{Me}) = m/v = 6,0/0,15 = 40$  г/моль. Этот металл — кальций.

**Ответ.** Кальций.

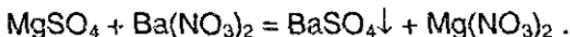
**Задача 96.** Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



Решение. Магний растворяется в разбавленной серной кислоте:



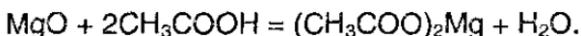
Сульфат магния вступает в обменную реакцию в водном растворе с нитратом бария:



При сильном прокаливании нитрат магния разлагается:



Оксид магния — типичный основной оксид. Он растворяется в уксусной кислоте:

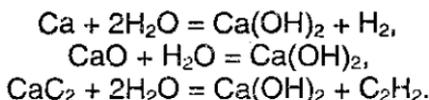


**Задача 97.** Имеется смесь кальция, оксида кальция и карбида кальция с молярным соотношением компонентов 1:3:4 (в порядке перечисления). Какой объем воды может вступить в химическое взаимодействие с 35 г такой смеси?

Решение. Пусть в исходной смеси содержалось  $x$  моль Ca, тогда  $\nu(\text{CaO}) = 3x$ ,  $\nu(\text{CaC}_2) = 4x$ . Общая масса смеси равна:

$$40 \cdot x + 56 \cdot 3x + 64 \cdot 4x = 35,$$

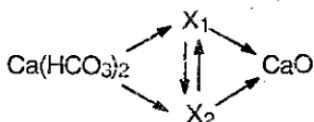
откуда  $x = 0,0754$  моль. При взаимодействии данной смеси с водой происходят следующие реакции:



В первую реакцию вступает  $2x$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ , во вторую —  $3x$ , и в третью —  $2 \cdot 4x = 8x$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ , всего —  $13x = 13 \cdot 0,0754 = 0,980$  моль. Масса прореагировавшей воды равна  $0,980 \cdot 18 = 17,6$  г, объем воды равен  $17,6 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 17,6$  мл.

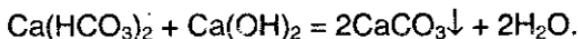
Ответ. 17,6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Задача 98.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одно уравнение реакции):

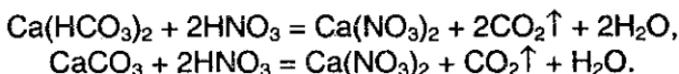


Определите неизвестные вещества.

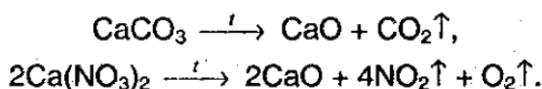
Решение. Оксид кальция может образоваться при разложении кислородсодержащих солей кальция, например карбоната и нитрата, поэтому  $X_1 - \text{CaCO}_3$ ,  $X_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Карбонат кальция образуется при нейтрализации гидрокарбоната кальция щелочью:



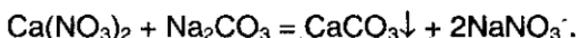
Нитрат кальция получается при действии азотной кислоты на карбонат и гидрокарбонат кальция:



Термическое разложение карбоната и нитрата кальция протекает по уравнениям:



Карбонат кальция нерастворим в воде, поэтому его можно получить из нитрата кальция по обменной реакции с растворимым карбонатом:



Ответ.  $X_1 - \text{CaCO}_3$ ,  $X_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

## § 15.5. Задачи для самостоятельного решения

**613.** Напишите уравнение реакции между оксидом элемента II группы и оксидом элемента 3-го периода.

**614.** Почему нельзя сушить горящий магний углекислотным огнетушителем?

**615.** Приведите уравнение химической реакции, подтверждающей, что калий является более активным металлом, чем натрий.

**616.** Напишите уравнение реакции, подтверждающей основные свойства гидроксида магния.

**617.** Как из негашеной извести получить хлорид кальция и нитрат кальция? Напишите уравнения реакций.

**618.** Как можно получить из карбоната бария нитрат бария, из нитрата бария — карбонат бария?

619. Приведите уравнения реакций, при которых: а) атомы кальция превращаются в ионы кальция; б) ионы кальция превращаются в атомы кальция.

620. Серебристо-белое легкое простое вещество «А», обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует с водой при нагревании, при этом образуются два вещества — простое и сложное, «В». Вещество «В» реагирует с кислотой «С», образуя соль, раствор которой при добавлении хлорида бария дает белый осадок, не растворимый в кислотах и щелочах. Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

621. Какое количество гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5%-ного раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

622. Для растворения 4 г оксида двухвалентного элемента потребовалось 25 г 29,2%-ной соляной кислоты. Оксид какого элемента был взят?

623. Напишите структурные формулы дигидрофосфата кальция и гидрокарбоната кальция.

624. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: карбонат кальция → оксид кальция → гидроксид кальция → карбонат кальция → нитрат кальция.

625. В склянках без этикеток находятся сода, мел, гипс и сульфат натрия. Как с помощью воды и азотной кислоты можно распознать эти вещества?

626. Объясните, почему гидроксид магния растворяется в концентрированном растворе хлорида аммония. Изменится ли результат, если вместо хлорида взять сульфат или нитрат?

627. 25 г питьевой соды прокалили, и остаток растворили в 200 г воды. Вычислите массовую долю соли в растворе.

628. При электролизе расплава 8 г некоторого вещества на аноде выделилось 11,2 л водорода. Что это было за вещество?

629. Два стакана одинаковой массы, в одном из которых находится 100 г 18,3%-ной соляной кислоты, а в другом — 100 г 16%-ного раствора сульфата меди, поместили на две чаши весов. К соляной кислоте добавили 2,0 г карбоната кальция. Вычислите массу же-

леза, которую нужно добавить в другой стакан, чтобы весы уравнились.

**630.** При прокаливании нитрата щелочного металла был получен твердый остаток, масса которого составила 21,74% от исходной массы нитрата. Установите состав нитрата.

**631.** Некоторую массу соли состава  $MgCO_3 \cdot xH_2O$  прокаливали до прекращения выделения газов. Последние были пропущены через промывные склянки с концентрированной серной кислотой и известковой водой. Масса первой склянки увеличилась на 1,8 г, а во второй выпало 2,00 г осадка. Определите состав исходного кристаллогидрата и его массу.

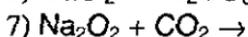
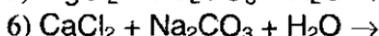
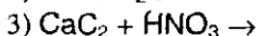
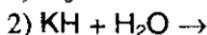
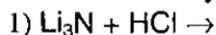
**632.** К 250 мл 0,1 М раствора нитрата магния добавлено 194 мл 4,3%-ного раствора гидроксида бария (плотность 1,03 г/мл). Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе, если суммарный объем раствора после отделения осадка уменьшился на 4 мл.

**633.** При взаимодействии соляной кислоты со смесью магния и карбоната магния выделилось 11,2 л смеси газов (при н.у.). После сжигания газа и конденсации водяных паров объем газа уменьшился до 4,48 л. Определите массовую долю магния (как элемента) в смеси.

**634.** Имея в своем распоряжении только воду, мел и поваренную соль, получите не менее 10 различных неорганических соединений в чистом виде (выбор процессов не ограничен).

**635.** Напишите уравнение реакции взаимодействия нитрата свинца (II) с избытком магния при нагревании. Составьте электронные схемы, расставьте коэффициенты.

**636.** Напишите уравнения следующих реакций:



**637.** Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) магнием и серной кислотой;
- 2) ацетатом калия и гидроксидом натрия;
- 3) гидрокарбонатом калия и гидроксидом кальция;
- 4) карбонатом бария и углеродом.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

**638.** При сжигании 0,896 л (н.у.) смеси  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в избытке кислорода было израсходовано 0,112 л кислорода. Образовавшаяся смесь была пропущена через раствор, содержащий 2,96 г гашеной извести. определите состав исходной газовой смеси (в % по объему), а также состав и массу образовавшейся соли.

**639.** Молярное соотношение карбоната кальция, гидрокарбоната кальция и нитрата кальция в смеси массой 100 г равно 1:2:3 (в порядке перечисления). Какой объем при 1200 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты разложения этой смеси?

**640.** Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Для полного поглощения газообразных (н.у.) продуктов прокаливании требуется минимально 90 г раствора гидроксида калия. При этом гидроксид калия прореагировал полностью и образовался 20,24%-ный раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси и раствора гидроксида натрия (в массовых долях).

**641.** При нагревании навески некоторого твердого вещества А образуется 0,6 г твердого вещества Б и газ В. Б растворили в воде, при этом образовался раствор, содержащий 0,96 г вещества Г. В пропустили через избыток раствора вещества Д, в результате чего образовалось 6,52 г вещества Е. При взаимодействии последнего в водном растворе с Г образуется А и Д. Определите А-Д.

**642.** Нитрат калия можно получить осторожным растворением гидрокарбоната калия в точно рассчитанном количестве 20%-ной азотной кислоты и последующим охлаждением образующегося раствора. Вычислите выход соли (в % от теоретического), выпадающей в виде кристаллов при охлаждении раствора, если массовая доля соли в насыщенном растворе после охлаждения равна 24%.

**643.** При прокаливании смеси, содержащей равные числа молей сульфата, нитрата и карбоната неизвестного металла, масса смеси уменьшилась на 46,4 г. Определите формулы трех указанных солей

и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, а содержание в ней металла составляет 30% по массе.

**644.** Для растворения 1,26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл). Избыток кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 1,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (при н.у.), выделившегося при растворении сплава.

**645.** При действии избытка углекислого газа на 8,7 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество «А», и выделился газ «В». Вещество «А» растворили в воде, и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 9,85 г осадка. Газ «В» пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 4,00 г. Установите формулу исходного соединения.

**646.** Смесь равных количеств гидроксида и карбоната металла, имеющего в этих соединениях степень окисления +2, прокалили. Масса твердого остатка оказалась меньше массы исходной смеси в 1,775 раза. К этому остатку добавили в 10 раз большую массу 5%-ного раствора серной кислоты. Рассчитайте массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

**647.** Смесь равных количеств гидроксида и карбоната металла, имеющего в этих соединениях степень окисления +2, прокалили. Масса твердого остатка оказалась больше массы образовавшейся воды в 17 раз. К получившемуся твердому остатку добавили 9,8%-ный раствор серной кислоты. Выяснилось, что надосадочная жидкость представляет собой воду. Во сколько раз масса добавленной кислоты была больше массы твердого остатка?

**648.** При обработке водой смеси гидрида и нитрида одного металла (степень окисления +2) с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по водороду 2,658. Установите, какой металл входил в состав соединений.

## Глава 16.

### ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ

#### § 16.1. Общее рассмотрение

Алюминий — основной представитель металлов главной подгруппы III группы Периодической системы. Свойства его аналогов — *галлия, индия и таллия* — напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня  $ns^2np^1$  и могут проявлять степень окисления +3 (табл. 16.1).

Таблица 16.1. Электронное строение элементов главной подгруппы III группы

Ат. номер	Название и символ	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Степени окисления
5	Бор В	$[\text{He}]2s^22p^1$	0,083	8,3	2,0	+3
13	Алюминий Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	0,143	6,0	1,5	+3
31	Галлий Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	0,122	6,0	1,6	+1, +3
49	Индий In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	0,163	5,8	1,7	+1, +3
81	Таллий Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	0,170	6,1	1,8	+1, +3

С увеличением атомной массы усиливается металлический характер элементов. Бор — *неметалл*, остальные элементы (подгруппа алюминия) — металлы. Бор значительно отличается по свойствам от остальных элементов (см. табл. 16.2 — высокие значения энергии связи,  $t_{\text{пл}}$  и  $t_{\text{кип}}$ ) и больше похож на углерод и кремний. Остальные элементы — легкоплавкие металлы, In и Tl — чрезвычайно мягкие.

Таблица 16.2. Физические свойства элементов главной подгруппы III группы

Элемент	Энергия связи, эВ	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C	$t_{\text{кип}}$ , °C
В	5,83	2,34	2300	3658
Al	3,38	2,70	660	2467
Ga	2,87	5,91	29,8	2227
In	2,52	7,30	156	2080
Tl	1,89	11,85	304	1457

Все элементы группы трехвалентны, но с увеличением атомного номера более характерной становится валентность I (Tl преимущественно одновалентен).

В ряду В—Al—Ga—In—Tl уменьшается кислотность и увеличивается основность гидроксидов  $R(OH)_3$ :  $H_3BO_3$  — кислота,  $Al(OH)_3$  и  $Ga(OH)_3$  — амфотерные основания,  $In(OH)_3$  и  $Tl(OH)_3$  — типичные основания.  $TiOH$  — сильное основание.

Далее мы рассмотрим свойства только двух элементов: подробно алюминия, как типичного представителя *p*-металлов, чрезвычайно широко применяемого на практике, и схематично — бора, как представителя «полуметаллов» и проявляющего аномальные свойства по сравнению со всеми другими элементами подгруппы.

**Распространенность в природе.** Алюминий — самый распространенный металл на Земле (3-е место среди всех элементов; 8% массы земной коры). В виде свободного металла в природе не встречается; входит в состав глиноземов ( $Al_2O_3$ ), бокситов ( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ). Кроме того, алюминий обнаруживается в виде силикатов в таких породах, как глины, слюды и полевые шпаты.

Содержание бора в земной коре составляет всего 0,001%. Его важнейшим природным минералом является бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

Алюминий имеет единственный стабильный изотоп  $^{27}_{13}Al$ , бор — два изотопа:  $^{10}_5B$  19,9% и  $^{11}_5B$  80,1%.

## § 16.2. Физические и химические свойства алюминия и бора

**Физические свойства.** Алюминий в свободном виде — серебристо-белый металл, обладающий высокой тепло- и электропроводностью. Алюминий имеет невысокую плотность — примерно втрое меньше, чем у железа или меди (см. табл. 17.2), и одновременно — это прочный металл.

Бор существует в нескольких аллотропных модификациях. Аморфный бор представляет собой темно-коричневый порошок. Кристаллический бор — серо-черный, с металлическим блеском. По твердости кристаллический бор занимает второе место (после алмаза) среди всех веществ. При комнатной температуре бор плохо проводит электрический ток; так же, как кремний, он обладает полупроводниковыми свойствами.

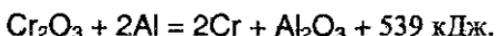
**Химические свойства.** Поверхность алюминия обычно покрыта прочной пленкой оксида  $Al_2O_3$ , которая предохраняет его от взаимодействия с окружающей средой. Если эту пленку удаляют, то металл может энергично реагировать с водой:



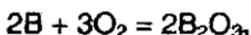
В виде стружек или порошка он ярко горит на воздухе, выделяя большое количество теплоты:



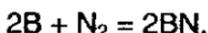
Это обстоятельство используется для получения ряда металлов из их оксидов методом *алюмотермии*. Так называли восстановление порошкообразным алюминием тех металлов, у которых теплоты образования оксидов меньше теплоты образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , например:



**Бор**, в отличие от алюминия, *химически инертен* (особенно кристаллический). Так, с кислородом он реагирует только при очень высоких температурах ( $> 700^\circ\text{C}$ ) с образованием *борного ангидрида*  $\text{B}_2\text{O}_3$ :



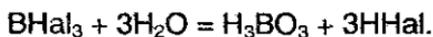
*с водой бор не реагирует* ни при каких обстоятельствах. При еще более высокой температуре ( $> 1200^\circ\text{C}$ ) он взаимодействует с азотом, давая *нитрид бора* (служит для изготовления огнеупорных материалов):



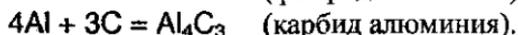
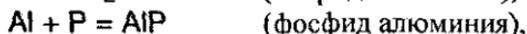
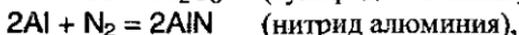
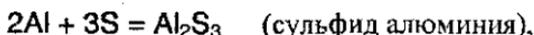
Лишь со фтором бор реагирует при комнатной температуре, реакции же с хлором и бромом протекают только при сильном нагревании ( $400$  и  $600^\circ\text{C}$  соответственно); во всех этих случаях он образует *тригалогениды*  $\text{BHal}_3$  — дымящие на воздухе летучие жидкости, легко гидролизующиеся водой:



В результате гидролиза образуется *ортоборная* (борная) кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :

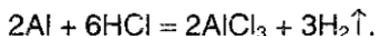


В отличие от бора, алюминий уже при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами (см. § 11.2), образуя *галогениды*. При нагревании он взаимодействует с серой ( $200^\circ\text{C}$ ), азотом ( $800^\circ\text{C}$ ), фосфором ( $500^\circ\text{C}$ ) и углеродом ( $2000^\circ\text{C}$ ):

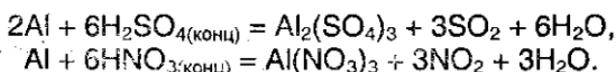


Все эти соединения полностью гидролизуются с образованием гидроксида алюминия и, соответственно, сероводорода, аммиака, фосфина и метана.

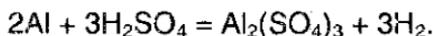
Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации:



*Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий.* При нагревании алюминий способен восстанавливать эти кислоты без выделения водорода:



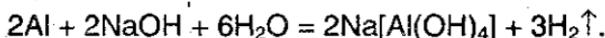
В *разбавленной* серной кислоте алюминий растворяется с выделением водорода:



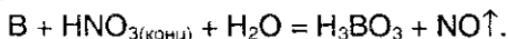
В *разбавленной* азотной кислоте реакция идет с выделением оксида азота (II):



Алюминий растворяется в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием *тетрагидроксиалюминатов*:

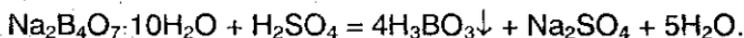


Кислоты, не являющиеся окислителями, с бором не реагируют, и только концентрированная  $\text{HNO}_3$  окисляет его до борной кислоты:



### § 16.3. Получение и применение бора и алюминия

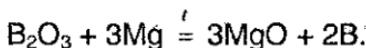
**Получение бора.** Промышленное получение бора основано на обработке буры серной кислотой:



Кристаллы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  отфильтровывают и прокаливают:



Аморфный бор получают восстановлением оксида бора магнием:



Бор широко используют в качестве компонента коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов, производстве специальных сортов стекла, эмалей. В последние годы получено много новых керамических материалов на основе карбида бора; изделия из них обладают большой износостойкостью.

**Получение алюминия.** Впервые металлический алюминий был получен химическим путем немецким химиком Ф. Велером в 1821 г. (восстановлением из хлорида алюминия металлическим калием при нагревании).

В 1854 г. французский ученый Сент-Клер Девиль предложил электрохимический способ получения алюминия, восстанавливая натрием двойной хлорид алюминия-натрия. По способу Девиля с 1855 по 1890 г. было получено всего 200 тонн алюминия, а за оставшиеся до конца XIX века 10 лет выплавка алюминия (уже по новому способу) составила 28000 тонн, в 1930 г. мировое производство алюминия только в нашей стране составило несколько млн. тонн в год.

Новый способ был предложен в 1886 г. американским химиком Ч. Холлом — он заключается в электролизе  $Al_2O_3$ , растворенного в расплавленном криолите  $Na_3AlF_6$ , — и применяется до настоящего времени.

Основным сырьем при получении алюминия являются *бокситы* (гидратированный оксид алюминия  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , загрязненный, как правило, оксидами  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ); *нефелины* ( $KNa_3[AlSiO_4]_4$  или  $3/2[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \cdot 1/2[K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$ ); *алуниты* ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$ ); *каолины* ( $Al_2[(Si_2O_5)(OH)_4]$ ) и *глиноземы* (смесь каолинов с песком  $SiO_2$ , известняком  $CaCO_3$ , магнезитом  $MgCO_3$ ).

В промышленности алюминий получают электролизом раствора чистого  $Al_2O_3$  в расплавленном криолите  $Na_3AlF_6$  с добавкой  $CaF_2$  при температуре  $\sim 950^\circ C$ . Криолит используется как растворитель оксида алюминия, кроме того, с добавкой  $CaF_2$  он позволяет поддерживать в электролитической ванне температуру плавления не выше  $1000^\circ C$ .

Первым этапом в переработке руд является их очистка от примесей, вторым этапом — тщательное обезвоживание оксида алюминия.

Электролиз водных растворов соединений алюминия невозможен, так как ион  $Al^{3+}$  более активен, чем ион  $H_3O^+$ , и на катоде из водных растворов соединений алюминия будет выделяться водород.

Электролиз проводят в стальных электролитических ваннах, у которых имеется внешняя теплоизоляция и внутренняя футеровка из огнеупорного кирпича (рис. 16.1). Внутри электролитическая ванна выложена графитовыми блоками, так как расплавленные фториды при высокой температуре растворяют обычную огнеупорную футе-

ровку. Графитовые блоки у основания ванны вместе с расплавленным алюминием служат катодом, а аноды представляют собой угольные стержни, которые смонтированы таким образом, чтобы они могли опускаться по мере их сгорания (окисление анодов происходит с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ).

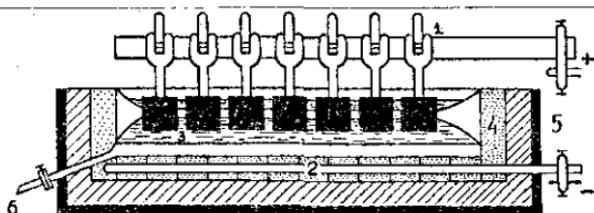


Рис. 16.1. Схема электролитического получения алюминия из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавленном криолите: 1 — анод из угольных стержней; 2 — катод из угольных блоков и расплавленного металлического алюминия; 3 — оксид алюминия, расплавленный в криолите; 4 — термическая изоляция из огнеупорного кирпича; 5 — металлический каркас; 6 — сток расплавленного алюминия.

В первую очередь в электролизер загружают криолит и фторид кальция. После их расплавления (теплом, которое выделяется при пропускании электрического тока) добавляют чистый  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Относительно электролитических процессов в расплаве криолит—оксид алюминия—фторид кальция (который содержит ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) существует несколько гипотез, однако чаще всего считают, что при электролизе из всех компонентов расплава в первую очередь разлагается оксид алюминия.

Процессы, протекающие при электролизе расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , описаны в § 8.5. Выделяющийся на аноде кислород окисляет угольные стержни, именно поэтому конструкция электролитической ванны такова, что аноды можно опускать по мере их сгорания. В результате каждые 20-30 дней аноды приходится заменять новыми.

В этом процессе потребляется большое количество электрической энергии. В нем используется постоянный ток силой более 100000 А при напряжении порядка 5 В. Для получения 1 т алюминия расходуется 13-17 тысяч киловатт-часов энергии. Такой процесс экономически оправдан только при наличии дешевой электроэнергии, например, от гидроэлектростанции. В России для этого имеются все условия, особенно в Сибири, на базе дешевой электроэнергии и больших запасов нефелиновых руд.

**Применение алюминия.** Алюминий имеет наиболее разнообразные применения из всех металлов. Он широко используется в транспортном машиностроении, например, для конструирования самолетов, судов и автомобилей. В химической промышленности

алюминий используется в качестве восстановителя, в строительной промышленности — для изготовления оконных рам и дверей, а в пищевой промышленности — для изготовления упаковочных материалов. В быту его используют в качестве материала для кухонной посуды и в виде фольги для хранения пищевых продуктов.

Разнообразные применения и широкое использование алюминия обусловлены целым рядом его физических и химических свойств, которыми он выгодно отличается от других материалов, а именно:

1. Алюминий — легкий, но прочный материал. *Отношение прочности к массе у алюминиевых сплавов выше, чем у любых других технических сплавов.*

2. Алюминий хорошо поддается механической обработке. Он имеет высокую ковкость и тягучесть; его можно прокатывать, вытягивать в проволоку, прессовать или штамповать, придавая изделиям любую форму.

3. Алюминий устойчив к коррозии. При взаимодействии с воздухом на поверхности алюминия и его сплавов образуется тонкий слой оксида алюминия  $Al_2O_3$ , имеющий большую прочность. Он герметично изолирует металл от соприкосновения с кислородом воздуха и препятствует дальнейшему окислению металла.

4. Алюминий — прекрасный проводник электрического тока и обладает высокой теплопроводностью. Из-за высокой теплопроводности его используют для изготовления теплообменников в химической, нефтяной и других отраслях промышленности.

5. Поверхность алюминия обладает высокой отражательной способностью. Способность хорошо отражать лучистую энергию позволяет использовать алюминий для изготовления кровельных покрытий, эффективно изолирующих здания в жарких странах от перегревания. Алюминиевая фольга благодаря этим же свойствам используется для создания помех при радиолокации.

6. Алюминий — немагнитный материал, и это позволяет использовать его для изготовления навигационного оборудования.

7. Наличие у алюминия хороших восстановительных свойств позволяет использовать его в качестве восстановителя в химической и сталелитейной промышленности.

8. Отсутствие у алюминия токсичных свойств позволяет использовать его для изготовления оборудования пищевой и пивоваренной промышленности, а также материалов для упаковки пищевых продуктов.

Алюминий легко образует сплавы с другими металлами. Такие сплавы обычно содержат медь, магний, никель и цинк. Медь, никель и

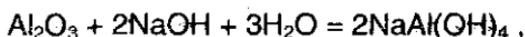
цинк повышают прочность металла и его твердость, а магний повышает его коррозионную устойчивость. Наиболее распространенными сплавами алюминия являются *дюралюмин* (дюраль): Al 95%; Cu 4%; (Mg, Fe, Si) 1% и *магналий* (альмаг): Al 83%; Mg 15%; Ca 2%.

## § 16.4. Соединения бора и алюминия и их свойства

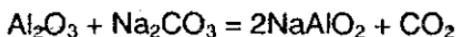
**Оксиды.** В лаборатории оксид алюминия получают, сжигая порошок алюминия в кислороде или прокаливая его гидроксид:



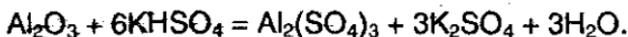
Оксид алюминия, будучи *амфотерным*, может реагировать не только с кислотами, но и со щелочами (см. § 9.3):



а также при сплавлении с карбонатами щелочных металлов, давая при этом *метаалюминаты*:



и с кислыми солями

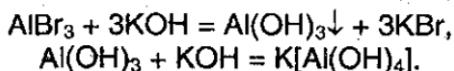


Подобно другим растворимым оксидам *неметаллических* элементов, оксид бора (III) является *кислотным* оксидом. Он медленно реагирует с водой, образуя очень *слабую* борную кислоту ( $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_2 = 4 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_3 = 4 \cdot 10^{-14}$ ):

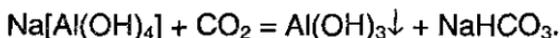


При охлаждении борная кислота осаждается в виде хлопьевидных белых кристаллов.

**Гидроксиды.** Гидроксид алюминия — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее амфотерными свойствами. Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия щелочами или гидроксидом аммония. В первом случае необходимо избегать избытка щелочи, поскольку в противном случае гидроксид алюминия растворится с образованием комплексных *тетрагидроксоалюминатов*  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , например:



Заметим, что на самом деле в последней реакции образуются *тетрагидроксодиакваалюминат*-ионы  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , однако для записи реакций обычно используют упрощенную форму  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Даже при слабом подкислении тетрагидроксоалюминаты разрушаются, например:

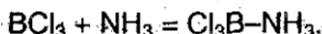


*Гидроксид бора* — белые кристаллы, растворимые в воде, обладающие свойствами кислоты (см. выше). В лабораторных условиях ее получают действием соляной или серной кислоты на раствор буре (см. § 16.3).

**Соли алюминия и галогениды бора.** Из гидроксида алюминия можно получить практически все соли алюминия. Почти все соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и при этом сильно гидролизуются.

Многие соли алюминия имеют практическое значение. Так, например, безводный  $\text{AlCl}_3$  применяют в качестве катализатора при получении толуола по реакции Фриделя-Крафтса. Широко используются *двойные соли* алюминия — *квасцы*, имеющие общую формулу  $M(\text{I})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Здесь  $M(\text{I})$  — однозарядный ион типа  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ . При растворении квасцов, например, калиевых, они образуют простые ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Галогениды бора можно рассматривать как кислоты Льюиса (см. § 9.5), которые могут реагировать с основаниями Льюиса (например, аммиаком):



При взаимодействии с водой  $\text{BNaCl}_2$  полностью гидролизуется (см. выше).

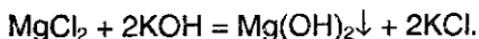
## § 16.5. Задачи с решениями

**Задача 99.** В одной пробирке находится раствор хлорида магния, в другой — хлорида алюминия. С помощью какого одного реактива можно установить, в каких пробирках находятся эти соли?

**Решение.** Алюминий отличается от магния тем, что его гидроксид,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , амфотерен и растворяется в щелочах. Поэтому при приливании избытка раствора щелочи к раствору  $\text{AlCl}_3$  образуется прозрачный раствор:



Гидроксид магния в щелочах нерастворим, поэтому при приливании раствора щелочи к раствору хлорида магния выпадает осадок:



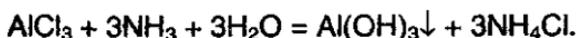
**Задача 100.** Составьте полные уравнения следующих реакций:

- 1)  $\text{AlCl}_3 + \text{KOH}(\text{изб.}) \rightarrow$
- 2)  $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3(\text{изб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 3)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 4)  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 \rightarrow$

Решение. 1) При действии щелочи на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия, который растворяется в избытке щелочи с образованием алюмината:

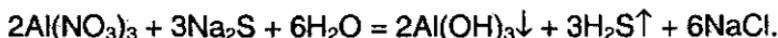


2) При действии раствора аммиака щелочи на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия.

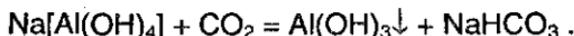


В отличие от щелочей, раствор аммиака не растворяет гидроксид алюминия. Именно поэтому аммиак используют для полного осаждения алюминия из водных растворов его солей.

3) Сульфид натрия усиливает гидролиз хлорида алюминия и доводит его до конца, до  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В свою очередь, хлорид алюминия усиливает гидролиз сульфида натрия и доводит его до конца, до  $\text{H}_2\text{S}$ :

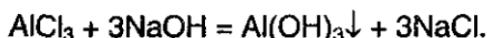


4) Алюминат натрия образован очень слабой кислотой – гидроксидом алюминия, поэтому он легко разрушается в водном растворе даже под действием слабых кислот, например, угольной:



**Задача 101.** К 25 г 8%-ного раствора хлорида алюминия прилили 25 г 8%-ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Определите его массу и состав.

Решение. При действии щелочей на растворы солей алюминия образуется осадок гидроксида алюминия:



Проведем расчет по этому уравнению.  $\nu(\text{AlCl}_3) = 25 \cdot 0,08 / 133,5 = 0,015$ ,  $\nu(\text{NaOH}) = 25 \cdot 0,08 / 40 = 0,05$ .  $\text{AlCl}_3$  находится в недостатке. В результате данной реакции расходуется  $0,015 \cdot 3 = 0,045$  моль  $\text{NaOH}$ , и образуется

0,015 моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Избыток  $\text{NaOH}$  в количестве  $0,05 - 0,045 = 0,005$  моль растворяет 0,005 моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по уравнению:



Таким образом, в осадке остается  $0,015 - 0,005 = 0,01$  моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При прокаливании этого осадка в результате реакции



образуется  $0,01/2 = 0,005$  моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  массой  $0,005 \cdot 102 = 0,51$  г.

Ответ. 0,51 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Задача 102.** Какую массу квасцов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  необходимо добавить к 500 г 6%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н.у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

Решение. Масса исходного раствора — 500 г, в нем содержится 30 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $M = 174$ ). Добавим к раствору  $x$  моль квасцов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 474$ ) (в них содержится  $x/2$  моль  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ):  
 $m(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 474x$ ,  $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 30 + 174 \cdot x/2 = 30 + 87x$ ,  
 $m(\text{р-ра}) = 500 + 474x$ . По условию, массовая доля  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в конечном растворе равна 12%, т.е.

$$(30 + 87x) / (500 + 474x) = 0,12,$$

откуда  $x = 1,00$ . Масса добавленных квасцов:  $m(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 474 \cdot 1,00 = 474$  г.

В образовавшемся растворе содержится  $x/2 = 0,500$  моль  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , который реагирует с избытком  $\text{K}_2\text{S}$  по уравнению:



По этому уравнению,  $v(\text{H}_2\text{S}) = 3 \cdot v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 3 \cdot 0,500 = 1,500$  моль.  
 $V(\text{H}_2\text{S}) = 1,500 \cdot 22,4 = 33,6$  л.

Ответ. 474 г  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 33,6 л  $\text{H}_2\text{S}$ .

## § 16.6. Задачи для самостоятельного решения

**649.** Приведите не менее 4-х соединений алюминия, относящихся к различным классам неорганических соединений.

**650.** Приведите уравнения реакций, доказывающих, что оксид алюминия является амфотерным оксидом.

651. С какими кислотами взаимодействует алюминий? Почему алюминий растворяется в концентрированных растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

652. Приведите уравнения реакции хлорида алюминия со щелочью, взятой в избытке.

653. При взаимодействии алюминия с оксидом железа (II,III) образовался 1 моль железа. Чему равна масса образовавшегося при этом соединения алюминия?

654. Серебристо-белое легкое простое вещество «А», обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует при нагревании с другим простым веществом «В». Образующееся твердое вещество растворяется в кислотах с выделением газа «С», при пропускании которого через раствор сернистой кислоты выпадает осадок вещества «В». Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

655. Какой объем 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл) следует добавить к 50 г 10%-ного раствора хлорида алюминия для того, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?

656. Вычислите максимальную массу гидроксида бария, которая вступит в реакцию с 150 г 5%-ного раствора сульфата алюминия.

657. Вычислите объем газа (н.у.), который выделится при взаимодействии алюминия массой 2,7 г с 40%-ным раствором гидроксида калия массой 50 г.

658. При растворении 1,11 г смеси железных и алюминиевых опилок в 18,3%-ной соляной кислоте (плотность 1,09 г/мл) выделилось 0,672 л водорода (при н.у.). Найдите массовые доли металлов в смеси и определите объем соляной кислоты, израсходованной на растворение смеси.

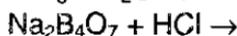
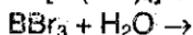
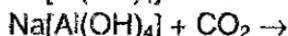
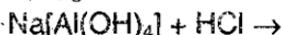
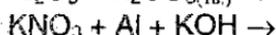
659. К 50 мл 0,2 М раствора нитрата алюминия (плотность 1,03 г/мл) добавили 6,84 г гидроксида бария. Вычислите массу раствора после окончания реакции.

660. В три пробирки, содержащие твердый сульфид алюминия, добавили избыток растворов: а) разбавленной серной кислоты, б) нитрата меди, в) сульфата калия. В каких случаях будет протекать реакция? Напишите уравнения реакций.

**661.** Имеются два газа — А и Б, молекулы которых трехатомны. При добавлении каждого из них к раствору алюмината калия выпадает осадок. Предложите возможные формулы А и Б, имея в виду, что молекулы каждого газа состоят из атомов только двух элементов. Как можно химическим путем различить А и Б?

**662.** Объясните, почему различный порядок прибавления реактивов (гидроксид натрия и сульфат алюминия) по каплям приводит к разному характеру наблюдаемых изменений. Приведите уравнения реакций.

**663.** Составьте полные уравнения реакций:



**664.** Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) оксидом алюминия и карбонатом калия;
- 2) бромидом алюминия и диэтиламинол;
- 3) нитратом железа (III) и алюминием;
- 4) нитратом алюминия и железом.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

**665.** Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа (н.у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

**666.** 13,8 г смеси, состоящей из кремния, алюминия и железа, обработали при нагревании избытком гидроксида натрия, при этом выделилось 11,2 л газа (в пересчете на н.у.). При действии на такую же массу смеси избытка соляной кислоты выделяется 8,96 л газа (н.у.). Определите массы компонентов смеси.

**667.** Смесь из порошка алюминия и карбоната натрия (масса смеси 35 г) сплавляют в открытом тигле в атмосфере кислорода. Определите массовые доли веществ в полученной смеси, если ее масса после сплавления стала равна 37,9 г.

668. Какую массу квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  необходимо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (н.у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

669. Через раствор, полученный смешением 160 мл 0,45 М раствора хлорида алюминия и 32 мл 9 М раствора гидроксида натрия, пропустили 11,2 л смеси бромоводорода с водородом, имеющей плотность 0,795 г/л (н.у.). Вычислите массу образовавшегося осадка.

670. Какой объем 5,6 М раствора гидроксида калия потребуется для полного растворения 5,0 г смеси гидроксидов хрома (III) и алюминия, если массовая доля кислорода в этой смеси равна 50%?

## Глава 17.

# ГЛАВНЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

### § 17.1. Общая характеристика

Понятие *переходный элемент* обычно используется в упрощенном смысле для обозначения любого из *d*- или *f*-элементов. Эти элементы действительно занимают переходное положение между электроположительными *s*-элементами и электроотрицательными *p*-элементами. Согласно более строгому определению, переходными называются элементы с валентными *d*- или *f*-электронами.

*d*-Элементы называют главными переходными элементами. Они характеризуются *внутренней застройкой d-орбиталей*, так как *s*-орбиталь их внешней оболочки заполнена уже до заполнения *d*-орбитали (см. правило Клечковского в § 2.3). Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов обеих указанных оболочек.

*d*-Элементы образуют три переходных ряда — в 4-м, 5-м и 6-м периодах соответственно. Первый переходный ряд включает 10 элементов, от скандия до цинка. Он характеризуется *внутренней застройкой 3d-орбиталей* (табл. 17.1). Здесь следует отметить две аномалии: *хром и медь* имеют на *4s*-орбиталях всего по одному электрону. Дело в том, что полузаполненные или заполненные *d*-подоболочки обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. В атоме хрома на каждой из пяти *3d*-орбиталей, образующих *3d*-подоболочку, имеется по одному электрону. Такая подоболочка является полузаполненной. В атоме меди на каждой из пяти *3d*-орбиталей находится по паре электронов (аналогичным образом объясняется аномалия серебра).

*Все d-элементы являются металлами.* Большинство из них имеет характерный металлический блеск. По сравнению с *s*-металлами их прочность в целом значительно выше. В частности, для них характерны высокий предел прочности на разрыв; тягучесть; ковкость (их можно расплющить ударами в листы).

Большинство *d*-элементов кристаллизуется не в одной, а в нескольких формах. Ковкие и сравнительно мягкие металлы, как, например, медь, кристаллизуются в решетки по типу ГКУ (см. табл. 4.1). Более твердые металлы, как, например, хром, кристаллизуются по типу ОЦКУ (см. табл. 4.1). Железо кристаллизуется в решетке как по типу ГКУ, так и ОЦКУ.

Таблица 17.1. Электронные конфигурации элементов четвертого периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Атомный номер	Электронная конфигурация			
Скандий	Sc	21	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^2$	$4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^7$	$4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$
					↑	↑
					внутренняя застройка	внешняя оболочка

*d*-Элементы обладают рядом характерных свойств: переменные состояния окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных соединений.

Заметим, что принятое выше более «строгое» определение переходных элементов исключает из их числа цинк. Его физические и химические свойства также не позволяют относить его к переходным металлам. В частности, в своих соединениях он обнаруживает только одно состояние окисления и не проявляет каталитической активности (см. ниже).

Далее мы обсудим свойства наиболее важных металлов первого переходного ряда (Cr, Mn, Fe, Cu) и, несмотря на сделанную выше оговорку, цинка, а также серебра — важного представителя второго переходного ряда.

**Физические свойства.** *d*-Элементы в целом характеризуются высокими температурами плавления и кипения (табл. 17.2). Их твердость и высокие температуры плавления и кипения объясняются прочными металлическими связями в этих элементах (сравните энергии связи их кристаллических с аналогичными значениями для *s*-металлов в табл. 15.1). Наличие прочной металлической связи обусловлено способностью *d*-элементов поставлять на образование связи электроны не только из внешней, но и из предшествующей ей внутренней подоболочки. Например, металлы первого переходного ряда используют для образования связей одновременно  $3d$ - и  $4s$ -электроны.

*d*-Элементы характеризуются также более высокой плотностью по сравнению с другими металлами. Это объясняется сравнительно малыми радиусами их атомов. Атомные радиусы этих металлов мало изменяются в этом ряду (табл. 17.2).

Таблица 17.2. Физические свойства *d*-металлов

Элемент	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Энергия связи, эВ	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °С	$t_{кип}$ , °С
Cr	0,125	6,77	1,6	4,11	7,19	1857	2672
Mn	0,124	7,44	1,5	2,91	7,44	1244	1962
Fe	0,124	7,87	1,8	4,31	7,87	1535	2750
Cu	0,128	7,73	1,9	3,51	8,96	1083	2567
Zn	0,133	9,39	1,7	1,35	7,13	420	907
Ag	0,144	7,58	1,9	2,95	10,5	962	2212

*d*-Элементы — хорошие проводники электрического тока, особенно те из них, в атомах которых имеется только один внешний *s*-электрон сверх полузаполненной или заполненной *d*-оболочки. Металлы с заполненной *s*-оболочкой обладают меньшей электропроводностью. Например, медь, серебро и золото, обладающие внешней электронной конфигурацией  $d^{10}s^1$ , проводят электрический ток лучше, чем цинк, кадмий и ртуть, обладающие конфигурацией  $d^{10}s^2$ . Хром, молибден и вольфрам, имеющие конфигурацию  $d^5s^1$ , характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с марганцем, технецием и рением, имеющими конфигурацию  $d^5s^2$ .

**Химические свойства.** Электроотрицательность и энергии ионизации металлов первого переходного ряда возрастают в направлении от хрома к цинку (табл. 17.2). Это означает, что металлические свойства элементов первого переходного ряда постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение их свойств проявляется и в последовательном возрастании окислительно-восстановительных потенциалов с переходом от отрицательных к положительным значениям.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы всех металлов первого переходного ряда за исключением меди (и серебра во втором переходном ряду) в системах  $M^{2+}/M$  отрицательны. Согласно этим отрицательным значениям, металлы первого переходного ряда должны располагаться в электрохимическом ряду напряжений выше водорода (см. § 8.4 и табл. 8.1). Поэтому они должны вытеснять водород из кислот и образовывать водные растворы, содержащие ионы этих металлов. Однако некоторые из них реагируют с кислотами медленно, потому что на поверхности металла образуется защитный слой оксида. Это объясняет пассивность таких металлов, как хром, в коррозионных средах.

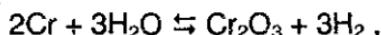
*d*-Элементы и их соединения обладают целым рядом характерных химических свойств: переменные состояния окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных

соединений; способность катализировать реакции (каталитическая активность).

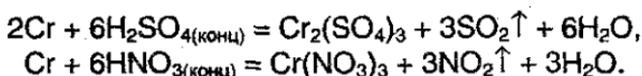
Первые три из этих свойств обсуждаются ниже, а каталитическая активность *d*-элементов неоднократно рассматривается в разделах, посвященных органической химии.

## § 17.2. Хром и его соединения

Хром — твердый голубовато-белый металл. При высоких температурах хром горит в кислороде с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , реагирует с парами воды



и с галогенами, образуя галогениды состава  $\text{CrHal}_3$ . Хром (так же, как алюминий) *пассивируется* холодными концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Однако *при сильном нагревании* эти кислоты растворяют хром:

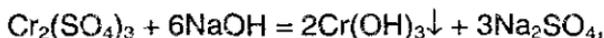


При обычной температуре хром растворяется в разбавленных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с выделением водорода, образуя соли  $\text{Cr}^{2+}$ . По своим свойствам соли  $\text{Cr}^{2+}$  похожи на соли  $\text{Fe}^{2+}$ . Обработывая их растворами щелочами, получают *желтый осадок* гидроксида хрома (II):

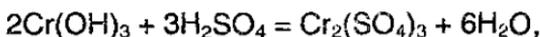


При прокаливании  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  в отсутствие кислорода образуется оксид хрома (II)  $\text{CrO}$ .

Соли  $\text{Cr}^{3+}$  сходны с аналогичными солями алюминия. При действии щелочей на соли  $\text{Cr}^{3+}$  выпадает студнеобразный *осадок* гидроксида хрома (III) *зеленого цвета*:



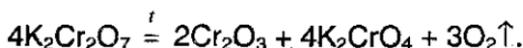
обладающий *амфотерными* свойствами. Он растворяется как в кислотах с образованием солей хрома (III)



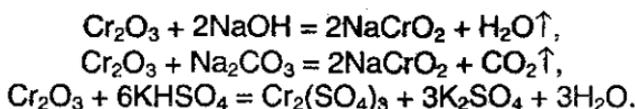
так и в щелочах с образованием *тетрагидрооксихромитов*, т.е. солей, в которых  $\text{Cr}^{3+}$  входит в состав аниона:



В результате прокаливания  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  получают оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — *зеленые кристаллы*, нерастворимые в воде. Этот оксид получают также прокаливанием дихроматов калия и аммония (см. уравнение (13.10)):

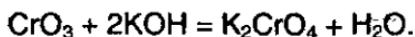


При сплавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  со щелочами, содой и кислыми солями получают соединения  $\text{Cr}^{+3}$ , растворимые в воде:

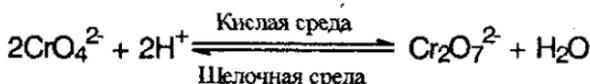


Наиболее важными соединениями хрома в высшей степени окисления +6 являются оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$ , хромат (VI) калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и дихромат (VI) калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Оксид хрома (VI) — *ангидрид* хромовой  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и дихромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислот, представляет собой *ярко-красные кристаллы*, растворимые в воде. Он также реагирует со щелочами, образуя *желтые* хроматы  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



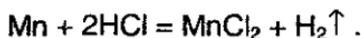
В кислой среде ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  превращается в ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



### § 17.3. Марганец и его соединения

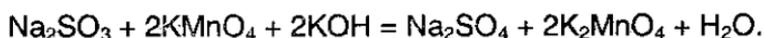
Марганец — твердый металл серого цвета. В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +4, +6 и +7. Чем выше степень окисления, тем более ковалентны соответствующие соединения, тем выше кислотность его оксидов.

Металлический марганец реагирует с кислотами, образуя соли марганца (II):

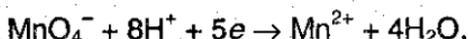


Наиболее важное соединение марганца (IV) — нерастворимый в воде, *коричнево-черный* оксид  $\text{MnO}_2$ . Оксид марганца (IV) — сильный окислитель.

Соединения марганца (VI) малоустойчивы, однако наиболее известное из них — *манганат* калия  $K_2MnO_4$  — устойчив в щелочной среде. Он образуется при восстановлении перманганата в щелочной среде:



Высшую степень окисления +7 марганец имеет в *перманганате* калия  $KMnO_4$ . Это — растворимая в воде соль *фиолетового* цвета. *Перманганат* — *сильнейший окислитель*. В кислой среде он восстанавливается до ионов  $Mn^{2+}$ :

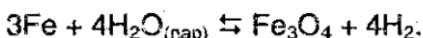


в *щелочной* среде — до  $K_2MnO_4$  (см. выше), а в *нейтральной* среде — до  $MnO_2$  (в § 8.3 обсуждены причины того, почему в различных средах перманганат дает различные продукты восстановления):

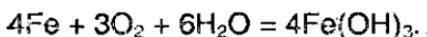


## § 17.4. Железо и его соединения

Металлическое железо получают восстановлением его оксидов; реагируя с водяным паром, оно образует *смешанный оксид* железа (II, III)  $FeO \cdot Fe_2O_3$ :



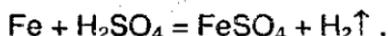
На воздухе в присутствии влаги железо *ржавеет*:



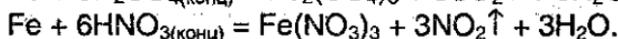
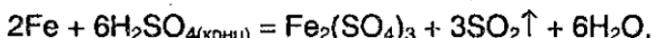
С галогенами оно образует галогениды железа (III)



а взаимодействуя с соляной и разбавленной серной кислотами — соли железа (II):



Концентрированные кислоты — окислители ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) *пассивируют* железо на холоде, однако растворяют его при нагревании:

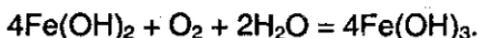


Растворимые соли железа в воде гидролизуются и дают кислую реакцию, поскольку гидроксиды железа (II) и (III) в воде не растворимы.

Гидроксид железа (II) получают действием раствора щелочи на соли железа (II) без доступа воздуха:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$  — осадок белого цвета; в присутствии воздуха он быстро превращается в гидроксид железа (III) (бурый осадок):



Гидроксид железа (III), в отличие от  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , амфотерен, при нагревании он способен растворяться в щелочах с образованием гексагидроферрата (III):



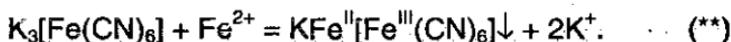
Это — один из анионных комплексов железа (III).

Отметим еще две важные комплексные соли железа: гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (желтая кровяная соль) и гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красная кровяная соль), являющиеся реактивами для качественного определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  соответственно.

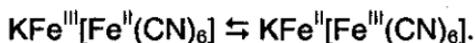
Добавление раствора гексацианоферрата (II) к растворам, в которых содержатся ионы железа (III), вызывает образование темно-синего осадка, часто называемого берлинской лазурью:



Такой же темно-синий осадок образуется при добавлении раствора гексацианоферрата (III) к растворам, содержащим ионы железа (II). В этом случае осадок называют турбуллевой синью:



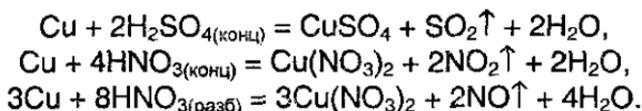
Установлено, что берлинская лазурь и турбуллева синь — это одно и то же вещество, так как комплексы, образующиеся в реакциях (\*) — (\*\*), находятся между собой в равновесии:



## § 17.5. Медь и ее соединения

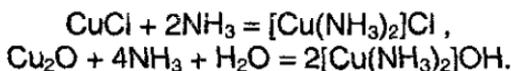
Медь — довольно мягкий металл красно-желтого цвета, обладающий наименьшей активностью среди рассмотренных выше пе-

редоксных металлов, которые вытесняют медь из растворов ее солей. Медь не реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами и растворяется только в кислотах — окислителях:

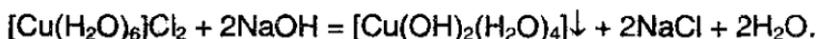


Известны соединения меди со степенями окисления +1 и +2, из которых последние более устойчивы. Одновалентная медь образует либо *нерастворимые соли* ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), либо *растворимые комплексы* типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

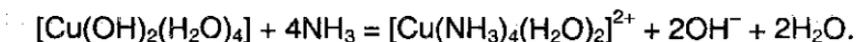
Хлорид меди (I) растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексной соли хлорида диамминмеди (I)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ; так же в аммиаке растворяется оксид меди (I):



Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе существуют в виде комплексов гексааквамеди (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , придающих раствору *сине-голубую окраску*. При добавлении щелочи к такому раствору образуется *голубой осадок* гидратированного гидроксида меди (II):



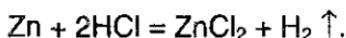
Полученный осадок, в свою очередь, растворяется в растворе аммиака, образуя *ярко-синий комплекс*:



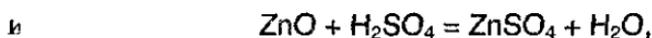
Изменение окраски соединений меди при переходе из степени окисления +2 в степень окисления +1 используется в *органической химии для качественного анализа*. Так, свежесажженный  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  голубого цвета восстанавливается альдегидами или углеводами (глюкозой) в *желтый осадок* гидроксида меди (I) (см. § 25.2); последний даже при слабом нагревании распадается на воду и *оранжевый оксид*  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## § 17.6. Цинк и его соединения

Цинк — металл серебристо-белого цвета. В соединениях он проявляет только одну степень окисления +2. В лабораториях его часто используют для получения водорода из разбавленной соляной кислоты:



Оксид цинка  $\text{ZnO}$  проявляет *амфотерные* свойства, реагируя как с кислотами:

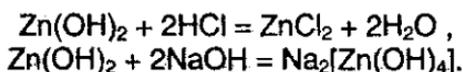


и с щелочами:



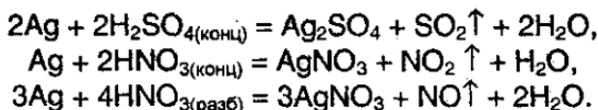
В последней реакции образуется анионный комплекс *тетрагидроокцинка*.

Гидроксид цинка также проявляет амфотерные свойства. Он не растворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:

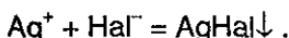


## § 17.7. Серебро и его соединения

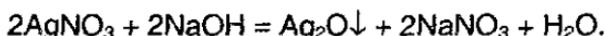
*Серебро*, так же, как и медь, не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами, но растворяется в кислотах-окислителях.



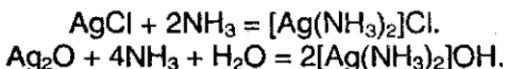
В большинстве соединений серебро проявляет степень окисления +1. Растворимый нитрат серебра используется как реактив для качественного определения ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (см. § 11.4):



При добавлении щелочи к раствору  $\text{AgNO}_3$  образуется *темно-коричневый осадок* оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  (не гидроксид!):



Подобно соединениям меди (I), осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  могут растворяться в растворах аммиака с образованием комплексных соединений:



Последний комплекс используется в органической химии в *качественной реакции на альдегиды* (реакция «серебряного зеркала»).

В заключение — несколько слов о *распространенности d-металлов в природе и об их получении*. Самым распространенным на Земле *d*-металлом является железо (среди всех металлов занимает второе место после алюминия). Большинство металлов первого переходного ряда встречается в виде оксидов либо сульфидов. В свободном виде из них встречается только медь. Соединения *d*-металлов обнаружены также на Луне.

Чистые *d*-металлы получают путем восстановления из их оксидов, используя для этой цели водород, оксид углерода (II) и др. восстановители.

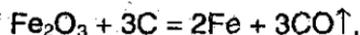
Хорошо известно, что колоссальные количества железа используют не в чистом виде, а в виде *сплавов* с углеродом и другими компонентами (чугуны и стали). Промышленным производством чугунов и сталей занимается черная металлургия, которая перерабатывает руды железа. При переработке руд сначала получают чугун, а затем чугун переводят в сталь. *Чугуны* — сплавы железа, содержащие более 1,7% углерода; *стали* — сплавы железа, содержащие менее 1,7% углерода. Введение в состав сталей хрома, марганца, никеля и т.д. («легирующие добавки») придает стали определенные свойства. Так, например, добавка хрома увеличивает прочность и химическую устойчивость к действию кислот.

Из сплавов на основе меди наиболее известны *бронза* (~90% Cu, ~9% Sn, ~1% Pb), *латунь* (содержание меди от 60 до 90%, цинка — от 40 до 10%) и *мельхиор* (содержание меди от 50 до 60%, никеля — от 50 до 40%).

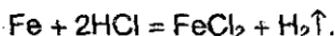
## § 17.8. Задачи с решениями

**Задача 103.** Напишите уравнения реакций, показывающих переход от оксида железа (III) к хлориду железа (II).

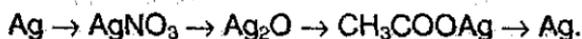
**Решение.** Из оксида железа (III) при нагревании с углем можно получить железо:



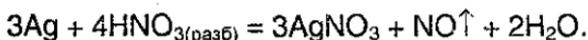
которое растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида железа (II):



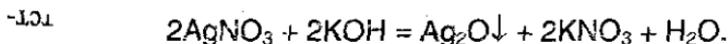
**Задача 104.** Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



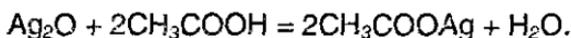
Решение. Серебро растворяется в азотной кислоте:



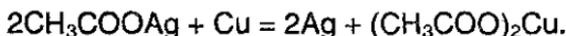
Растворимые соли серебра реагируют со щелочами, при этом образуется неустойчивый гидроксид серебра (I), который распадается оксид серебра (I) и воду:



Оксид серебра (I) растворяется в уксусной кислоте:

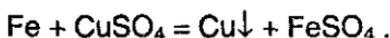


Серебро вытесняется из своих растворимых солей металлами, стоящими левее него в ряду напряжений, например медью:



**Задача 105.** Железную пластинку массой 5,2 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна ее масса?

Решение. Железо стоит в ряду напряжений левее меди, поэтому оно вытесняет медь из растворов ее солей:



Выделяющаяся медь оседает на железной пластинке.

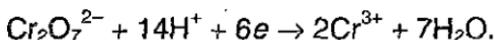
$\nu(\text{CuSO}_4) = 1,6/160 = 0,01$  моль.  $\nu(\text{Fe}) = 5,2/56 = 0,093$ . Сульфат меди находится в недостатке. В реакцию вступило 0,01 моль Fe, и образовалось 0,01 моль Cu. Масса пластинки после реакции равна:

$$m = 5,2 + m(\text{Cu}) - m(\text{Fe}) = 5,2 + 0,01 \cdot 64 - 0,01 \cdot 56 = 5,28 \text{ г}.$$

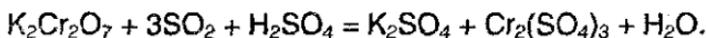
Ответ. 5,28 г.

**Задача 106.** Напишите уравнения реакций, описывающих превращение  $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$  а) в кислой; б) в щелочной среде.

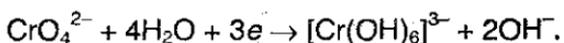
Решение. а) В кислой среде хром со степенью окисления +6 существует в виде дихромат-иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а  $\text{Cr}^{+3}$  — в виде соли хрома (III). Уравнение полуреакции восстановления хрома в кислой среде имеет вид:



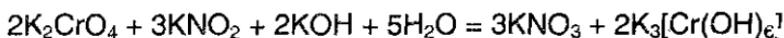
В качестве восстановителя можно выбрать  $\text{SO}_2$ :



б) В щелочной среде шестивалентный хром существует в виде хромат-иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а трехвалентный — в виде гидроксида  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  или хромит-ионов  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  или  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Полу реакция восстановления в избытке щелочи описывается уравнением:



В качестве восстановителя можно выбрать  $\text{KNO}_2$ :

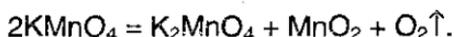


**Задача 107.** Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества..

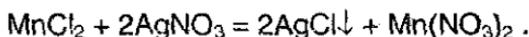
Решение. При прокаливании перманганата калия образуется оксид марганца (IV) (вещество  $\text{X}_1$ ):



$\text{MnO}_2$  можно выделить из образовавшейся твердой смеси, растворив  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в воде.  $\text{MnO}_2$  при нагревании восстанавливается соляной кислотой:



Из хлорида марганца (II) по обменной реакции можно получить нитрат марганца (II) (вещество  $\text{X}_2$ ):

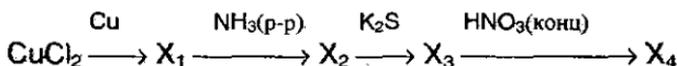


при прокаливании которого образуется оксид марганца (IV):



Ответ.  $\text{X}_1 - \text{MnO}_2$ ,  $\text{X}_2 - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .

**Задача 108.** Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

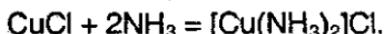


Определите неизвестные вещества.

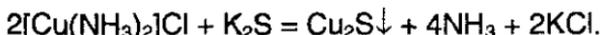
Решение. Твердый хлорид меди (II) реагирует с медью при нагревании в инертной атмосфере с образованием хлорида меди (I) (вещество  $\text{X}_1$ ):



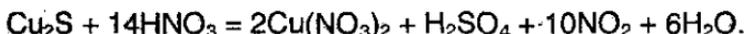
Хлорид меди (I) растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  (вещество  $\text{X}_2$ ):



Сульфид калия разрушает комплекс  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  за счет образования плохо растворимого  $\text{Cu}_2\text{S}$  (вещество  $\text{X}_3$ ):

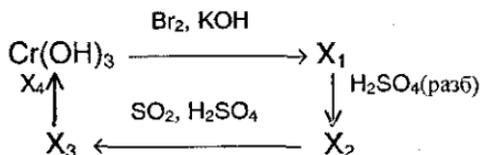


Сульфид меди (I) растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте с образованием нитрата меди (II) (вещество  $\text{X}_4$ ):



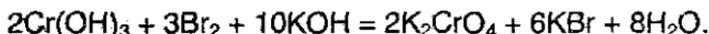
Ответ.  $\text{X}_1 - \text{CuCl}$ ,  $\text{X}_2 - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $\text{X}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{X}_4 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

**Задача 109.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

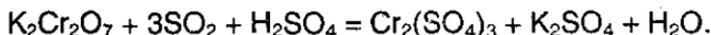
Решение. Гидроксид хрома (III) окисляется бромом в щелочном растворе до хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (вещество  $\text{X}_1$ ):



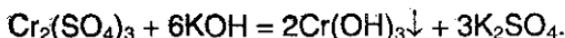
В кислой среде хромат калия превращается в дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (вещество  $\text{X}_2$ ):



Дихромат калия окисляет оксид серы (IV) и превращается при этом в сульфат хрома (III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (вещество  $\text{X}_3$ ):



Сульфат хрома (III) превращается в гидроксид хрома (III) осторожным добавлением раствора  $\text{KOH}$  (вещество  $\text{X}_4$ ):



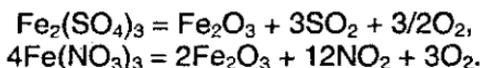
Ответ.  $\text{X}_1 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{X}_2 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{X}_3 - \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{X}_4 - \text{KOH}$ .

**Задача 110.** Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

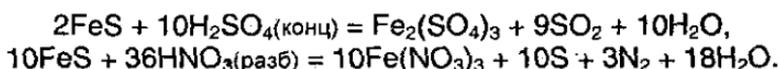


Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

Решение. Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можно получить термическим разложением кислородсодержащих солей железа (III):

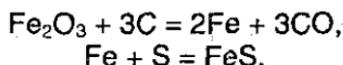


$\text{FeS}$  можно превратить в соли трехвалентного железа действием кислот-окислителей:



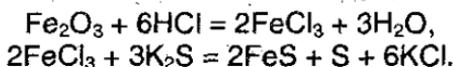
Таким образом, вещество  $\text{X}_1$  – это  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Рассмотрим вторую половину цепочки. Ясно, что одна из двух реакций включает восстановление  $\text{Fe}^{3+}$ . Это может быть первая реакция:



В этом случае вещество  $\text{X}_2$  –  $\text{Fe}$ .

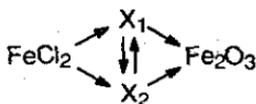
Восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  можно осуществить с помощью  $\text{K}_2\text{S}$  и во второй реакции:



Здесь вещество  $\text{X}_2$  –  $\text{FeCl}_3$ , хотя на его месте могла бы быть любая растворимая соль железа (III).

Ответ.  $\text{X}_1$  –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{X}_2$  –  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}$ .

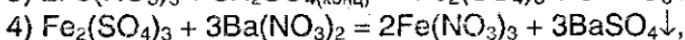
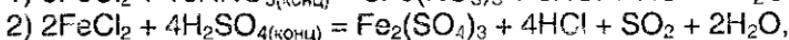
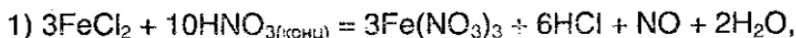
**Задача 111.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одну реакцию):



Определите неизвестные вещества.

Решение. Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т.е. с конца цепочки. Оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуется при прокаливании гидроксида железа (III) или кислородсодержащих солей железа (III). Из этих веществ нужно выбрать те, которые образуются при окислении  $\text{FeCl}_2$ . Хлорид железа (II) превращается в соли железа (III) под действием кислот-окислителей, например азотной или концентриро-

ванной серной. Таким образом,  $X_1 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $X_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
Уравнения реакций:



Ответ.  $X_1 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $X_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

### § 17.9. Задачи для самостоятельного решения

**671.** Приведите уравнение реакции какой-либо соли железа (III) со щелочью.

**672.** Получите четыремя различными способами оксид железа (III).

**673.** Приведите не менее 3-х способов получения сульфата железа (III). Укажите необходимые условия проведения процессов.

**674.** Напишите уравнения реакций получения бромида железа (III) четырьмя различными способами.

**675.** Белый хлопьевидный осадок гидроксида железа (II) на воздухе быстро зеленеет, а затем буреет. Напишите уравнение реакции, объясняющее это явление.

**676.** Приведите по два уравнения реакций окисления железа простыми и сложными веществами.

**677.** Сульфид железа (II) обычно содержит в виде примеси железо. Какая примесь будет присутствовать в полученном из него сероводороде? Как эту примесь можно обнаружить? Приведите уравнения реакций.

**678.** Нерастворимое в воде соединение «А» бурого цвета при нагревании разлагается с образованием двух оксидов, один из которых — вода. Другой оксид — «В» — восстанавливается углеродом с образованием металла «С», вторым по распространенности в природе металлом. Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Приведите уравнения реакций.

679. При действии на сплав железа с медью избытка соляной кислоты выделилось 224 мл газа (н.у). Вычислите массу сплава, если известно, что железа в нем содержалось 20% по массе.

680. Достаточно ли 30 мл 25%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,18 г/мл) для окисления 5,6 г железа? Ответ подтвердите расчетом.

681. Как, имея ацетат железа (II), получить бромид железа (III)? Приведите уравнения реакций.

682. Как, исходя из железа, получить гидроксид железа (III)? Приведите уравнения реакций.

683. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от гидроксида железа (II) к оксиду железа (III).

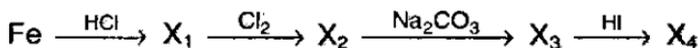
684. Соль «А» образована двумя элементами, при обжиге ее на воздухе образуются два оксида: «В» — твердый, бурого цвета, и газообразный. «В» вступает в реакцию замещения с серебристо-белым металлом «С» (при нагревании). Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Приведите уравнения реакций.

685. К 50 мл 10%-ного раствора хлорида железа (III) (плотность 1,09 г/мл) добавили гидроксид калия массой 5,0 г. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.

686. При обжиге пирита выделилось 25 м<sup>3</sup> оксида серы (IV) (измерено при 25 °С и 101 кПа). Вычислите массу образовавшегося при этом твердого вещества.

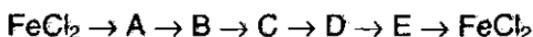
687. При взаимодействии 11,2 г металла VIII группы Периодической системы с хлором образовалось 32,5 г хлорида. Определите, какой это металл.

688. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



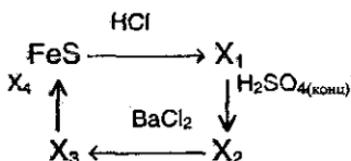
Определите неизвестные вещества.

689. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:



Все вещества содержат железо; в схеме только три окислительно-восстановительные реакции — подряд.

690. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

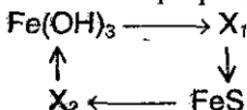
691. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1)  $\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NO}$ ;
- 2)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- 4)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

692. Напишите уравнения реакций взаимодействия в водном растворе между хлоридом железа(III) и а) иодидом калия; б) гидросульфитом бария. Укажите общее в этих реакциях и черты различия.

693. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества.

694. Определите состав (в % по массе) раствора, полученного после взаимодействия 150 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) сначала с 10 г железной окалины  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а затем с избытком железа.

695. Для полного восстановления 108 г оксида металла использовали смесь оксида углерода (II) и водорода. При этом образовалось 18 г воды и 11,2 л газа (н.у.). Раствор, полученный при растворении продукта реакции в концентрированной серной кислоте при нагревании, давал синее окрашивание с желтой кровяной солью. Определите состав оксида и объемные доли газов в исходной смеси.

696. Металл сожжен в кислороде с образованием 2,32 г оксида, для восстановления которого до металла необходимо затратить 0,896 л (н.у.) оксида углерода (II). Восстановленный металл растворили в раз-

бавленной серной кислоте, полученный раствор давал темно-синий осадок с красной кровяной солью  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Определите формулу оксида. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

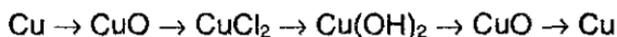
697. К 10 мл раствора, содержащего смесь двух сульфатов железа, добавляли 1,25 М раствор аммиака до прекращения выпадения осадка. Всего израсходовано 4,0 мл раствора. Осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы, равной 152 мг. Найдите молярные концентрации солей в исходном растворе (все процедуры проводили в атмосфере инертного газа).

698. Как можно очистить раствор сульфата железа (II) от примеси сульфата меди (II)?

699. Какой объем 10%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,05 г/мл) потребуется для растворения меди массой 2,5 г?

700. Вычислите объем 98%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл), теоретически необходимый для окисления 10 г меди.

701. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



702. При растворении оксидов меди (I) и (II) в разбавленной и концентрированной серной кислоте образуется одна и та же соль. Напишите уравнения этих реакций.

703. Как из нитрата меди (II) получить хлорид меди (I)? Приведите уравнения реакций.

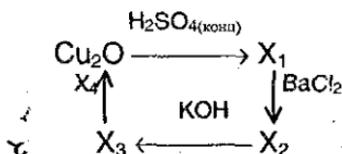
704. Предложите способ выделения меди и железа в виде индивидуальных веществ из минерала халькопирита,  $CuFeS_2$ .

705. Имеется смесь порошков металлов: Al, Cu, Fe, Au. Как разделить эти металлы и выделить каждый из них в чистом виде?

706. Как из смеси оксидов меди (II), алюминия и кремния химическими методами выделить индивидуальные простые вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

707. Как из смеси железа и меди приготовить сульфат железа (III) и хлорид меди (II)?

708. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Спишите неизвестные вещества.

70. К 45,2 г 31%-ного раствора гидроксида натрия добавили сульфата меди (II). Выпавший осадок отфильтровали и прокаляли. Вычислите массу твердого остатка.

710. При прокаливании 6,05 г кристаллогидрата нитрата меди (II) получено 2,00 г остатка. Определите формулу исходной соли.

711. Какова массовая доля веществ в растворе, получившемся после растворения меди в избытке 17,8%-ного раствора азотной кислоты, если по окончании реакции массы кислоты и соли стали равны?

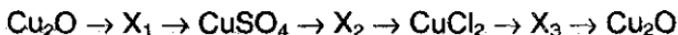
712. В раствор, содержащий 14,1 г нитрата меди (II) и 14,6 г нитрата ртути (II), погрузили кадмиевую пластинку массой 50 г. На сколько процентов увеличилась масса пластинки после полного выделения меди и ртути из раствора?

713. В каком соотношении по массе следует взять две навески меди, чтобы при внесении одной в концентрированную серную кислоту, а второй — в разбавленную азотную кислоту выделились равные объемы газов?

714. Для полного хлорирования 3 г порошковой смеси железа и меди потребовалось 1,12 л хлора (при н.у.). Определите, какие массы 83,3%-ной серной кислоты и 36,5%-ной соляной кислоты прореагируют с 3 г этой смеси на холоде. Рассчитайте массовые доли металлов в этой смеси.

715. Медную пластинку массой 13,2 г опустили в 300 г раствора нитрата железа (III) с массовой долей соли 0,112. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала равной массовой доле образовавшейся соли меди (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

716. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



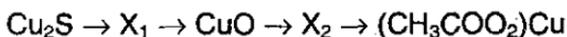
Определите неизвестные вещества.

717. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:



Все вещества содержат медь; в схеме только три окислительно-восстановительные реакции — подряд.

718. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

719. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указать все продукты реакции без коэффициентов):

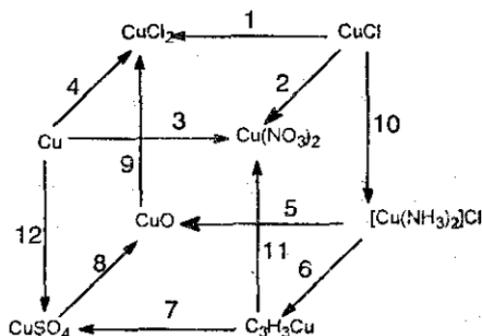
- 1)  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ;
- 4)  $\text{CuS} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

720. В растворе массой 100 г, содержащем смесь соляной и азотной кислот, растворяется максимум 24 г оксида меди (II). После упаривания раствора и прокалывания масса остатка составляет 29,5 г. Напишите уравнения происходящих реакций и определите массовые доли соляной и азотной кислот в исходном растворе.

721. Электролиз 400 мл 6%-ного раствора сульфата меди (II) (плотность 1,02 г/мл) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 10 г. Определите массовые доли соединений в оставшемся растворе и массы продуктов, выделившихся на инертных электродах.

722. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



723. Объясните, почему хлорид серебра на свету постепенно чернеет.

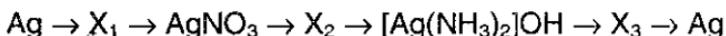
724. Как из нитрата серебра в одну стадию получить оксид серебра?

725. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой щелочью образуется осадок бурого цвета, а хлоридом натрия — белого цвета. Напишите уравнения реакций.

726. При разложении хлорида серебра образовалось 1,08 г металла. Рассчитайте объем (н.у.) образовавшегося при этом газа.

727. При растворении 3,00 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г смеси нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

728. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

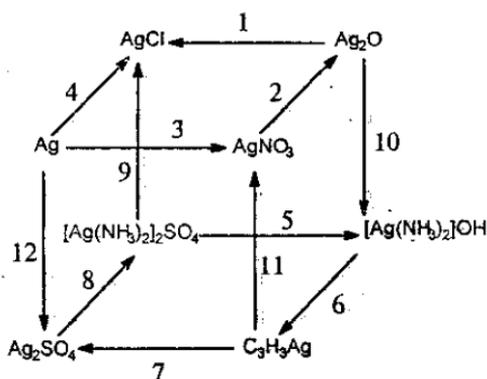


Определите неизвестные вещества.

729. При растворении серебра в 53%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты уменьшилась до 46%. В полученном растворе кислоты растворили медь, в результате массовая доля кислоты снизилась до 39%. Определите массовые доли солей в полученном растворе.

730. В раствор, содержащий 4,2 г смеси хлоридов калия и натрия, прилили раствор, содержащий 17 г нитрата серебра. После отделения осадка в фильтрат поместили медную пластинку, при этом 1,27 г меди растворилось. Определите состав исходной смеси хлоридов.

731. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



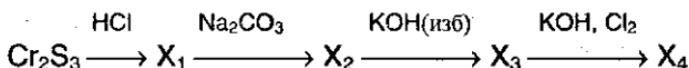
732. Хром образует оксид, в котором его степень окисления равна +6. При растворении этого оксида в воде образуется кислота. Напишите структурную формулу бариевой соли этой кислоты.

733. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



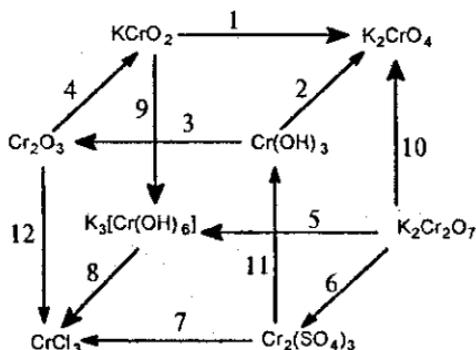
Определите неизвестные вещества.

734. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

735. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



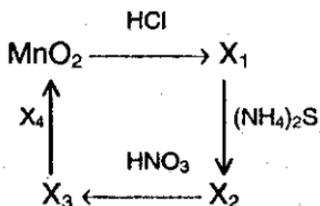
736. К 14%-ному раствору нитрата хрома (III) добавили сульфид натрия. полученный раствор отфильтровали и прокипятили (без потери воды), при этом массовая доля соли хрома уменьшилась до 10%. Определите массовые доли остальных веществ в полученном растворе.

737. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка пропустили через смесь 77,6 г 10%-ного раствора хромата калия и 36,3 г 30%-ного раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

738. Как осуществить следующие превращения: цинк → хлорид цинка → гидроксид цинка → нитрат цинка? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

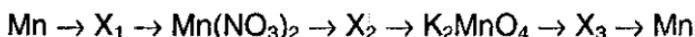
739. К 20 мл раствора  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  с концентрацией 0,05 моль/л добавляли по каплям раствор, содержащий смесь хлороводорода и бромоводорода. Установлено, что максимальная масса осадка образовалась при добавлении 10 мл раствора. Чему станет равна масса осадка, если всего добавить 12 мл раствора смеси кислот?

740. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



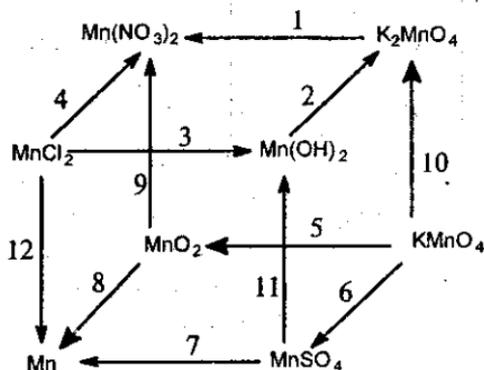
Определите неизвестные вещества.

741. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

742. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



743. При прокаливании эквимольной смеси нитрата, оксида и фторида двухвалентного металла масса смеси уменьшилась на 14,0 г. Определите формулы веществ и массу исходной смеси, если массовая доля металла в ней равна 77,2%.

## Глава 18.

# БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

### § 18.1. Общая характеристика

Благородными (инертными) газами называют элементы главной подгруппы VIII группы: гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn (радиоактивный элемент). Каждый благородный газ завершает соответствующий период в Периодической системе и имеет устойчивый, полностью заверченный внешний электронный уровень (см. табл. 18.1).

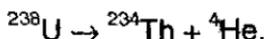
Таблица 18.1. Электронное строение благородных газов.

Название	Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, эВ	Степени окисления
Гелий He	$1s^2$	0,122	24,6	
Неон Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	0,160	21,6	
Аргон Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	0,191	15,8	
Криптон Kr	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$	0,198	14,0	+2,+4
Ксенон Xe	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$	0,209	12,1	+2,+4,+6,+8
Радон Rn	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	—	10,8	+2,+4,+6

Все благородные газы входят в состав воздуха. В 1 м<sup>3</sup> воздуха содержится 9,3 л аргона, 18 мл неона, 5 мл гелия, 1 мл криптона и 0,09 мл ксенона. После водорода гелий является самым распространенным элементом во Вселенной. Солнце примерно на 10% состоит из гелия, который образуется из водорода по реакции ядерного синтеза:



( $\beta^+$  — позитрон,  $\bar{\nu}$  — антинейтрино). В спектре излучения Солнца довольно интенсивно проявляются линии гелия, которые были впервые обнаружены в 1868 г. На Земле гелий был найден только в 1895 г. при спектральном анализе газов, выделяющихся при растворении в кислотах минерала клевейта  $\text{U}_2\text{O}_3$ . Уран, входящий в состав минерала, самопроизвольно распадается по уравнению:



Если ядра урана распадаются в объеме образца, то образующийся гелий застревает в пустотах кристаллической решетки и освобождается при растворении образца.

Остальные благородные газы были выделены из воздуха (это — основной способ их получения). Первым был открыт аргон. В 1893 г. У. Рамзай и Д. Рэлей обратили внимание на то, что один литр азота, выделенного из воздуха, весит 1,257 г, а литр азота, полученного химическим путем, например разложением нитрита аммония, весит 1,251 г. Этот результат означал, что азот из воздуха содержит примесь более тяжелого газа, который был выделен путем удаления азота и назван аргоном (от греч. недеятельный).

Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха, плохо растворимые в воде. Их температуры плавления и кипения закономерно увеличиваются с увеличением атомного номера (табл. 18.2).

Таблица 18.2. Физические свойства благородных газов

Ат. номер	Название	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$
2	Гелий He	-272 (под давл.)	-269
10	Неон Ne	-249	-246
18	Аргон Ar	-189	-186
36	Криптон Kr	-157	-153
54	Ксенон Xe	-112	-108
86	Радон Rn	-71	-65

Уникальными физическими свойствами обладает гелий. Во-первых, это — единственное из известных в природе веществ, которое остается жидким при самых низких температурах, вплоть до 0 К. Он кристаллизуется только под давлением 25 атм. Во-вторых, гелий имеет самую низкую из всех веществ температуру кипения. Наконец, самое интересное свойство гелия — сверхтекучесть<sup>1</sup>. При температурах ниже 2,2 К жидкий  $^4\text{He}$  существует в виде смеси двух жидкостей, одна из которых имеет обычные свойства, а другая — аномальные. Сверхтекучая компонента жидкого гелия имеет практически нулевую вязкость (в 10 млрд. раз меньше, чем у воды). Это вещество способно просачиваться через мельчайшие отверстия в пористом сосуде, оно самопроизвольно вытекает из непористого сосуда, поднимаясь вверх по его стенкам (рис. 18.1), и обладает сверхвысокой теплопроводностью.

<sup>1</sup> Это явление принесло советским ученым две Нобелевские премии по физике (Л.Д.Ландау, 1962; П.Л.Капица, 1984). В 1938 г. П.Л.Капица экспериментально обнаружил сверхтекучесть гелия, а впоследствии Л.Д.Ландау создал квантовую теорию сверхтекучести.

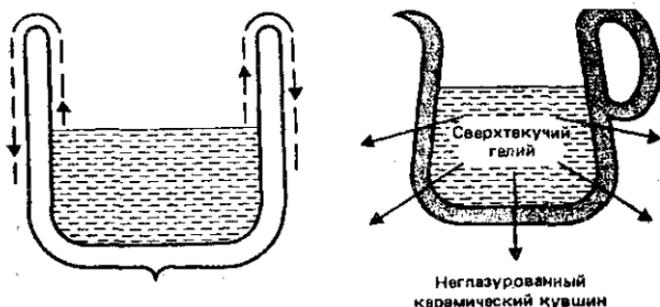


Рис. 18.1. Сверхтекучесть жидкого гелия.

## § 18.2. Химические соединения благородных газов

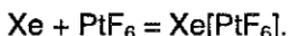
В связи с завершенностью внешнего электронного уровня благородные газы чрезвычайно химически инертны. До 1962 г. считалось, что они вообще не образуют химических соединений. Краткая Химическая Энциклопедия (М., 1963, т. 2) писала: «Соединений с ионной и ковалентной связями инертные газы не дают». К этому времени были получены некоторые соединения клатратного типа, в которых атом благородного газа механически удерживается в каркасе, образованном молекулами другого вещества. Например, при сильном сжатии аргона над переохлажденной водой был выделен кристаллогидрат  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В то же время, все попытки заставить благородные газы вступать в реакции даже с самыми энергичными окислителями (такими, как фтор) заканчивались безрезультатно. И хотя теоретики во главе с Лайнусом Полингом предсказывали, что молекулы фторидов и оксидов ксенона могут быть устойчивы, экспериментаторы говорили: «Этого не может быть».

Везде на протяжении этой книги мы стараемся подчеркивать две важных идеи: 1) в науке нет незыблемых истин; 2) в химии возможно «АБСОЛЮТНО ВСЕ», даже то, что на протяжении десятков лет кажется невозможным или нелепым.

Эти идеи прекрасно продемонстрировал канадский химик Нил Бартлетт, когда в 1962 г. получил первое химическое соединение ксенона. Вот как это было.

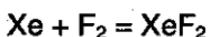
В одном из экспериментов с гексафторидом платины  $\text{PtF}_6$  Бартлетт получил красные кристаллы, которые по результатам химического анализа имели формулу  $\text{O}_2\text{PtF}_6$  и состояли из ионов  $\text{O}_2^+$  и  $\text{PtF}_6^-$ . Это означало, что  $\text{PtF}_6$  — настолько сильный окислитель, что отнимает электроны даже у молекулярного кислорода. Бартлетт решил окис-

лить еще какое-нибудь эффектное вещество и сообразил, что отнять электроны у ксенона еще легче, чем у кислорода (потенциалы ионизации: 12,2 эВ у  $O_2$  и 12,1 эВ у Xe). Он поместил в сосуд гексафторид платины, запустил туда точно измеренное количество ксенона и через несколько часов получил гексафтороплатинат ксенона:

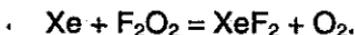


Сразу вслед за этой реакцией, Бартлетт осуществил реакцию ксенона с фтором. Оказалось, что ксенон хорошо реагирует с фтором при нагревании в стеклянном сосуде, при этом образуется смесь фторидов.

*Фторид ксенона (II)*  $XeF_2$  образуется под действием дневного света на смесь ксенона с фтором при обычной температуре:



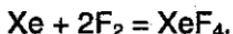
или при взаимодействии ксенона и  $F_2O_2$  при  $-120^\circ C$ :



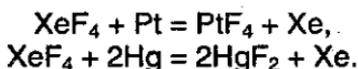
$XeF_2$  — бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Молекула  $XeF_2$  линейна. Раствор  $XeF_2$  в воде — очень сильный окислитель, особенно в кислой среде. В щелочной среде  $XeF_2$  гидролизует по уравнению:



*Фторид ксенона (IV)*  $XeF_4$  образуется при нагревании смеси ксенона с фтором до  $400^\circ C$ :



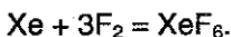
$XeF_4$  представляет собой бесцветные кристаллы. Молекула  $XeF_4$  — квадрат с атомом ксенона в центре.  $XeF_4$  — очень сильный окислитель, используется как фторирующий агент:



При взаимодействии с водой  $XeF_4$  диспропорционирует:

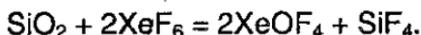


*Фторид ксенона (VI)*  $XeF_6$  образуется из элементов при нагревании и повышенном давлении фтора:

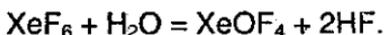


$XeF_6$  — бесцветные кристаллы. Молекула  $XeF_6$  представляет собой искаженный октаэдр с атомом ксенона в центре. Подобно дру-

гим фторидам ксенона,  $\text{XeF}_6$  — очень сильный окислитель, может использоваться как фторирующий агент:



Водой  $\text{XeF}_6$  частично разлагается:



Оксид ксенона (VI)  $\text{XeO}_3$  образуется при гидролизе  $\text{XeF}_4$  (см. выше). Это — белое, нелетучее, очень взрывчатое вещество, хорошо растворимо в воде, причем раствор имеет слабокислую среду за счет реакций:



При действии озона на щелочной раствор  $\text{XeO}_3$  образуется соль ксеноновой кислоты, в которой ксенон имеет степень окисления +8:



Оксид ксенона (VIII)  $\text{XeO}_4$  может быть получен при взаимодействии перксената бария с безводной серной кислотой при низких температурах:

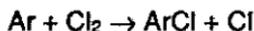


$\text{XeO}_4$  — бесцветный газ, который очень взрывоопасен и разлагается при температурах выше  $0^\circ\text{C}$ :



Из соединений других благородных газов известны  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{KrF}_4$ ,  $\text{RnF}_2$ ,  $\text{RnF}_4$ ,  $\text{RnF}_6$ ,  $\text{RnO}_3$ . Считается, что аналогичные соединения гелия, неона и аргона вряд ли будут когда-нибудь получены в виде индивидуальных веществ.

Выше мы утверждали, что в химии «возможно все». Сообщим поэтому, что химические соединения гелия, неона и аргона СУЩЕСТВУЮТ в виде так называемых эксимерных молекул, т.е. молекул, у которых устойчивы возбужденные электронные состояния и неустойчиво основное состояние. Например, при электрическом возбуждении смеси аргона и хлора возможна газофазная реакция



с образованием эксимерной молекулы  $\text{ArCl}$ . Аналогично, при реакциях возбужденных атомов благородных газов можно получить целый набор двухатомных молекул, таких как  $\text{He}_2$ ,  $\text{HeNe}$ ,  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{NeCl}$ ,  $\text{NeF}$ ,  $\text{HeCl}$ ,  $\text{ArF}$  и т.д. Все эти молекулы неустойчивы и не могут быть выделены в виде индивидуальных веществ, однако их можно зарегистрировать и изучить строение мо-

лекул с помощью спектроскопических методов. Более того, электронные переходы в эксимерных молекулах используются для получения УФ излучения в мощных эксимерных УФ лазерах.

### § 18.3. Применение благородных газов

Благодаря своим незаурядным физическим и химическим свойствам, благородные газы широко применяются в технике и в научных исследованиях.

Жидкий гелий используют в лабораторных исследованиях для получения сверхнизких температур (ниже 4 К). Смесь 80% гелия и 20% кислорода представляет собой искусственную атмосферу для дыхания водолазов. Гелий — самый легкий после водорода газ, поэтому его часто используют для наполнения дирижаблей, аэростатов и зондов. Подъемная сила гелия на воздухе составляет 93% от подъемной силы водорода.

Неон, аргон, криптон и ксенон широко используются в светотехнике для производства газоразрядных трубок. При прохождении тока через неоновые или аргонные трубки газ начинает светиться за счет электронных переходов типа



Цвет излучения зависит от давления газа.

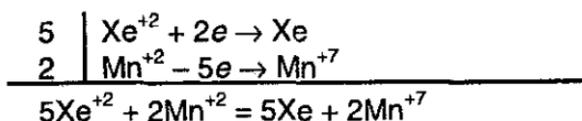
Аргон — самый дешевый из благородных газов. Поэтому именно он используется в тех случаях, когда необходимо создать инертную атмосферу, например при проведении химических реакций, продукты которых реагируют с кислородом воздуха.

### § 18.4. Задачи с решениями

**Задача 112.** При взаимодействии сульфата марганца с фторидом ксенона (II) в водном растворе выделилось 4,8 л газа (при температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении). Чему равна масса образовавшейся марганцевой кислоты?

**Решение.** Фторид ксенона (II) — очень сильный окислитель, он окисляет сульфат марганца до марганцевой кислоты и восстанавливается при этом до ксенона:





$v(\text{Xe}) = PV/RT = 101,3 \cdot 4,8 / (8,31 \cdot 293) = 0,20$  моль. Согласно уравнению реакции, количество марганцевой кислоты в 2,5 раза меньше количества ксенона:  $v(\text{HMnO}_4) = v(\text{Xe}) \cdot 2/5 = 0,08$  моль.  $m(\text{HMnO}_4) = v \cdot M = 0,08 \cdot 120 = 9,6$  г.

Ответ. 9,6 г  $\text{HMnO}_4$ .

## § 18.5. Задачи для самостоятельного решения

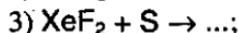
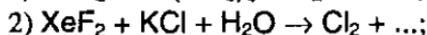
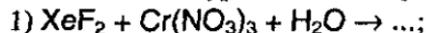
**744.** Напишите электронную конфигурацию атома ксенона в первом возбужденном состоянии.

**745.** Определите теплоту образования  $\text{XeF}_4$  из простых веществ, если известно, что энергия связи  $\text{Xe}-\text{F}$  в этом соединении равна 130 кДж/моль, а энергия связи  $\text{F}-\text{F}$  равна 158 кДж/моль.

**746.** Установите формулу фторида ксенона, если известно, что из 0,250 г этого соединения может быть получено 27 мл (н.у.) ксенона.

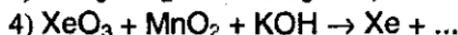
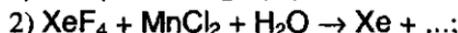
**747.** При взаимодействии бромата калия с фторидом ксенона (II) в щелочном растворе выделилось 3,6 л газа (при температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении). Вычислите массу образовавшегося пербромата калия.

**748.** Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

**749.** Напишите уравнения следующих реакций:



**Часть III.**  
**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## Глава 19.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### § 19.1. Предмет органической химии. Теория строения

Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать *миллионы соединений*, изучению которых посвящена целая область — *органическая химия*.

Органическая химия — это химия соединений углерода. Согласно другому широко используемому определению, органическая химия — это химия углеводов и их производных.

Несколько причин обусловили проявление углеродом выше отмеченных свойств. Доказано, что энергия связи (прочность связи) C—C сопоставима с прочностью связей C—O. Для сравнения укажем, что связь Si—O намного прочнее связи Si—Si (табл.14.1 и § 14.4). Углерод обладает возможностью проявлять не одну, а целых три разновидности гибридизации орбиталей: в случае  $sp^3$ -гибридизации образуются четыре гибридных орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию; с их помощью образуются простые *ковалентные* связи; в случае  $sp^2$ -гибридизации образуются три гибридных орбитали, ориентированные в одной плоскости, и в комбинации с негибридной орбиталью они образуют *двойные кратные* связи; наконец, с помощью  $sp$ -гибридных орбиталей, имеющих линейную ориентацию, и негибридных орбиталей между атомами углерода возникают *тройные кратные* связи. Хорошо известно, что атомы углерода способны образовывать простые, двойные и тройные связи не только друг с другом, но также и с другими элементами. Таким образом, современная теория строения молекул (гл. 3) объясняет и огромное число органических соединений, и зависимость свойств этих соединений от их химического строения. Она же полностью подтверждает основные принципы *теории химического строения*, разработанные выдающимся русским ученым А.М. Бутлеровым и изложенные им в докладе «О теории химического строения» на международном съезде естествоиспытателей в 1861 г.

**Теория строения органических соединений.** Основные положения этой теории (иногда ее называют *структурной*) сводятся к следующему:

1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности; углерод во всех органических соединениях четырехвалентен;

2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;

3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, *отражающую его строение*. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление *изомерии*, открытое в 1830 г., — *существование веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами*.

Существование *изомеров* потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и *структурных* формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле каждого изомера.

*Структурная формула* — изображение химических связей между атомами в молекуле с учетом их валентности.

**Значение органических соединений** огромно уже потому, что вся жизнь на Земле связана с их возникновением и превращениями. В природе эти соединения находятся чаще всего в виде сложных сочетаний и лишь изредка появляются в чистом виде (например, хлопок — это весьма чистая целлюлоза, а камни в желчном пузыре представляют собой иногда почти чистый холестерин). Органические соединения служат животным и людям пищей (например, зерно, мясо) и издавна используются как сырье при производстве тканей (шерсть, хлопок, лен и т.д.). В современном мире очень важную роль играют синтетические высокомолекулярные соединения, производство которых достигает многих миллионов тонн в год и которые используются в самых разных отраслях промышленности как конструкционные материалы, синтетические волокна, клеи и т.д. (гл. 32). Многие из них по своим свойствам превосходят природные материалы. Органические соединения являются основными компонентами ряда препаратов, используемых в повседневной жизни, например лекарственных препаратов, моющих средств, пестицидов (т.е. веществ, уничтожающих разных вредителей животных и растений) и т.д.

Основным сырьем для производства органических соединений служат в большинстве случаев нефть и природный газ. Химической обработкой этого сырья занимается самостоятельная отрасль химической промышленности — *нефтехимия*.

## § 19.2. Классификация органических соединений

Громадное количество органических соединений можно изучать только при наличии их классификации, т.е. упорядоченного расположения по группам и классам. Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять *углеродный скелет* и *функциональные группы*.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы представляют собой атомы других элементов (кроме водорода) или группы атомов, связанные с атомами углерода.

В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на *ациклические* (их простейшими представителями являются *алифатические углеводороды*) и *циклические* (рис. 19.1).

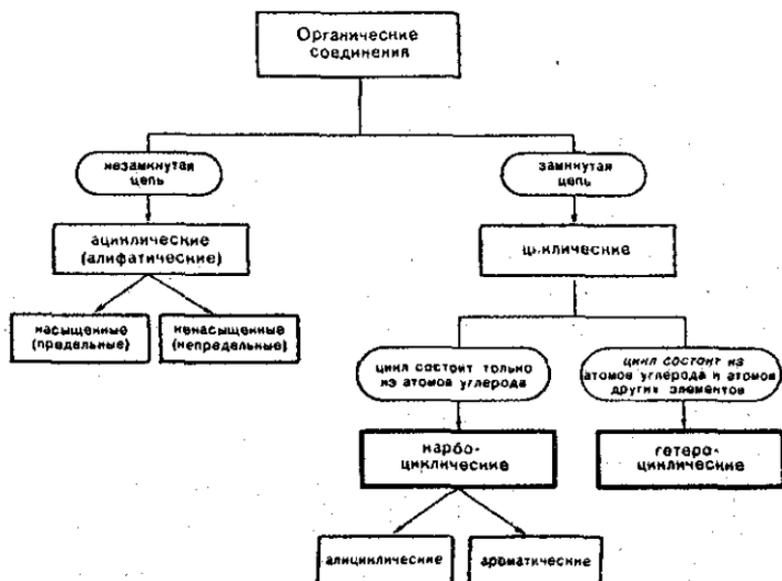
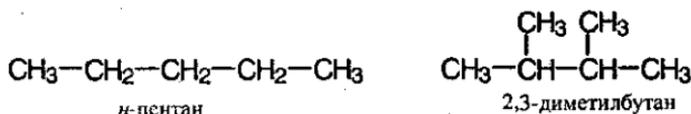


Рис. 19.1. Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета.

**Ациклические соединения** — соединения с открытой (*незамкнутой*) углеродной цепью; они могут быть насыщенными (алканы и их производные) и ненасыщенными (алкены, алкадиены, алкины и их производные).

Ациклические скелеты бывают *неразветвленными* (например в *n*-пентане) и *разветвленными* (например в 2,3-диметилбутане):



**Циклические соединения** — соединения с *замкнутой* цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают *карбоциклические* и *гетероциклические* соединения.

*Карбоциклические* соединения содержат в цикле только атомы углерода и делятся на две существенно различающиеся по химическим свойствам группы: *алифатические циклические* (сокращенно алициклические) и *ароматические* соединения.

Простейшим представителем насыщенных алициклических углеводородов (циклоалканов) служит циклопропан, содержащий трехчленный цикл. Число атомов углерода в циклах может быть различным. Известны большие циклы (макроциклы), состоящие из 30 и более атомов углерода.



Циклопропан (развернутая и сокращенная запись)

Родоначальником ароматических углеводородов (аренов) является бензол. Нафталин и фенантрен относятся к полициклическим аренам; они содержат бензольные кольца, имеющие общие связи (другое название этих соединений — конденсированные арены, см. § 23.1).



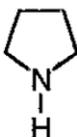
Бензол (развернутая и сокращенная запись)

*Гетероциклические соединения* содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов — гетероатомов (от греч. heteros — другой, иной) — кислород, азот, серу и др.

Гетероциклические соединения с одним гетероатомом



Этиленоксид



Пирролидин



Тиофен

В самих углеродных скелетах полезно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с *одним* атомом углерода, то его называют *первичным*, с *двумя* — *вторичным*, *тремя* — *третичным* и *четырьмя* — *четвертичным*.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи углерод-углерод, называют *насыщенными*, соединения с кратными углерод-углеродными связями называют *ненасыщенными*. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют *углеводородами*.

Углеводороды признаны в органической химии *родоначальными структурами*. Разнообразные соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

**Функциональные группы.** В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют *функциональными группами*.

Функциональная группа — признак, по которому соединения относят к тому или иному классу. Важнейшие группы приведены в табл. 19.1.

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют полифункциональными.

Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но различающиеся числом атомов углерода, обладают весьма похожи-

ми физическими и химическими свойствами. Гомологи — это соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп  $\text{CH}_2$ . Совокупность всех гомологов образует гомологический ряд.

Таблица 19.1. Важнейшие функциональные группы.

Функциональная группа		Класс соединения
Обозначение	Название	
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов Спирты, фенолы Альдегиды, кетоны Карбоновые кислоты Амины Нитросоединения Сульфокислоты
-OH	Гидроксил	
>C=O	Карбонил	
-COOH	Карбоксил	
-NH <sub>2</sub> , >NH, >N-	Аминогруппа	
-NO <sub>2</sub>	Нитрогруппа	
-SO <sub>3</sub> H	Сульфогруппа	

### § 19.3. Номенклатура органических соединений

Современная номенклатура должна быть систематической и международной, чтобы специалисты всего мира могли отобразить в названии структуру соединения и, наоборот, по названию однозначно представить структуру. В настоящее время признана *систематическая номенклатура ИЮПАК* (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

**Систематическая номенклатура.** Среди вариантов систематических номенклатур, рекомендуемых ИЮПАК, наиболее распространенной является *заместительная номенклатура*. Само название номенклатуры показывает, что в соединении выделяется некая *основа*, в которой произведено *замещение* атомов водорода на иные атомы или группы. Для понимания общих принципов построения названий органических соединений по заместительной номенклатуре необходимо в первую очередь усвоить номенклатуру углеводородов.

*По правилам ИЮПАК* название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.

В заместительной номенклатуре название соединения представляет собой составное слово, корень которого включает название ро-

дональной структуры. Названия заместителей обозначаются префиксами (приставками) и суффиксами.

Заместитель — это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре.

*Функциональная группа* — это атом или группа атомов неуглеродного характера, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

*Характеристическая группа* — это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой. Для построения названия в первую очередь определяют тип характеристической группы (если она присутствует). Когда характеристических групп в соединении несколько, то выделяют *старшую характеристическую группу*. Для характеристических групп условно установлен порядок старшинства. В табл. 19.2 эти группы приведены в порядке убывания старшинства. Затем определяют родоначальную структуру, в которую обязательно должна входить старшая характеристическая группа.

Таблица 19.2. Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
—(C)OOH <sup>1</sup>	—	-овая кислота
—COOH	карбоксо-	-карбоновая кислота
—SO <sub>3</sub> H	сульфо-	-сульфо кислота
—(C)H=O	оксо-	-аль
—CH=O	формил-	-карбальдегид
>C=O	оксо-	-он
—OH	гидрокси-	-ол
—SH	меркапто-	-тиол
—NH <sub>2</sub> (>NH, >N—)	амино-	-амин
—NO <sub>2</sub>	нитро-	—
—OR	алкокси-	—
—F, —Cl, —Br, —I	фтор-, хлор-, бром-, иод-	—
(—Hal)	(галоген-)	—

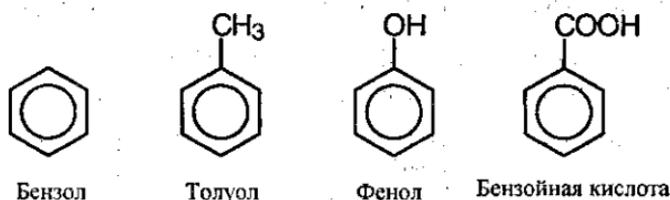
Как видно из табл. 19.2, некоторые характеристические группы, а именно галогены, нитро- и алкоксигруппы, отражаются в общем названии только в виде префиксов, например, бромметан, этоксиэтан, нитробензол.

<sup>1</sup> Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

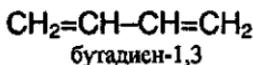
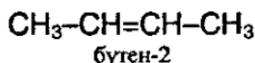
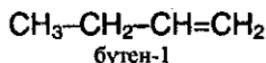
В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, то цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

В группе циклических углеводородов особо выделяются *ароматические углеводороды*, для которых характерно наличие в молекуле бензольного кольца (см. выше). Некоторые широко известные представители ароматических углеводородов и их производных имеют тривиальные названия, использование которых разрешено правилами ИЮПАК: бензол, толуол, фенол, бензойная кислота.



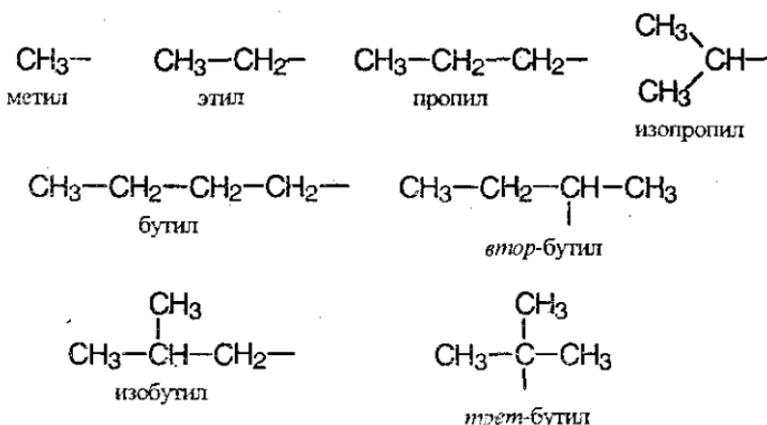
Следует обратить внимание на то, что радикал  $C_6H_5-$ , образованный из бензола, называется *фенил*, а не бензил. *Бензилом* называют радикал  $C_6H_5CH_2-$ , образованный из толуола.

**Составление названия органического соединения.** Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (например, *мет-*, *эт-*, *проп-*, *бут-*, *пент-*, *гекс-* и т.д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности, *-ан*, если в молекуле нет кратных связей, *-ен* при наличии двойных связей и *-ин* для тройных связей, например, пентан, пентен, пентин. Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается число таких связей, например: *-диен*, *-триен*, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):

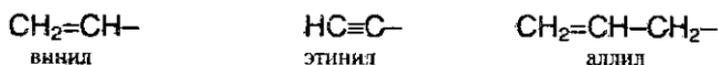


Далее в суффикс выносится название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-метил; 2-хлор и т.п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т.д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

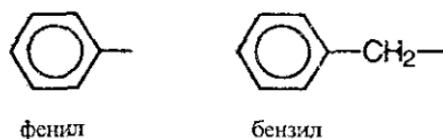
Предельные углеводородные радикалы:



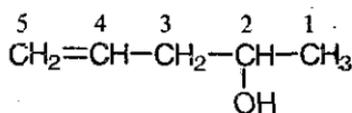
Непредельные углеводородные радикалы:



Ароматические углеводородные радикалы:



В качестве примера назовем следующее соединение:



1) Выбор цепи однозначен, следовательно, корень слова — *пент*; далее следует суффикс *-ен*, указывающий на наличие кратной связи;

2) порядок нумерации обеспечивает старшей группе ( $-\text{OH}$ ) наименьший номер;

3) полное название соединения заканчивается суффиксом, обозначающим старшую группу (в данном случае суффикс *-ол* указывает на наличие гидроксильной группы); положение двойной связи и гидроксильной группы указывается цифрами.

Следовательно, приведенное соединение называется **пентен-4-ол-2**.

*Рационально-функциональная номенклатура.* Этот тип номенклатуры ИЮПАК предполагает использовать в качестве основ названий веществ названия классов или функциональных групп, к которым добавляются названия углеводородных радикалов. Рационально-функциональная номенклатура используется для галогенопроизводных, спиртов, простых эфиров и, особенно, аминов:

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$   
бутилхлорид

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
этиловый спирт

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$   
дипропиловый эфир

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$   
этиламин

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$   
диэтиламин

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_4\text{H}_9$   
диметилбутиламин

Кроме того, по-прежнему широко используют исторически сложившиеся тривиальные названия органических соединений (например: ацетон, уксусная кислота, формальдегид и т.д.). Важнейшие тривиальные названия вводятся в текст при рассмотрении соответствующих классов соединений.

## § 19.4. Изомерия органических соединений

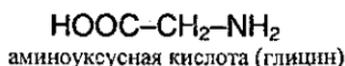
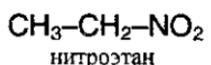
Способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава – изомеров. Все изомеры делят на два больших класса – *структурные изомеры* и *пространственные изомеры (стереоизомеры)*.

*Структурными* называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений (*с разным порядком соединения атомов*).

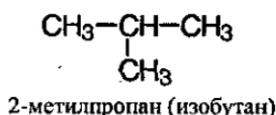
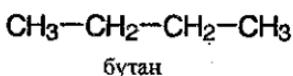
*Стереоизомерами* называют соединения, имеющие одинаковый состав и одинаковый порядок соединения атомов, но отличающиеся расположением атомов в пространстве.

**Структурные изомеры.** В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

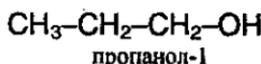
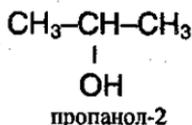
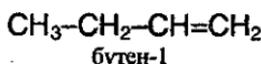
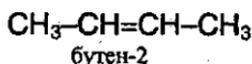
1) соединения, содержащие различные функциональные группы и относящиеся к различным классам органических соединений, например:



2) соединения, отличающиеся углеродными скелетами:

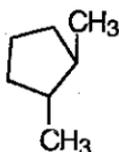


3) соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:

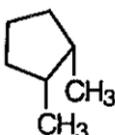


**Пространственные изомеры (стереоизомеры).** Стереоизомеры можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

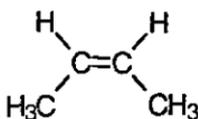
*Геометрическая изомерия* характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис-*) или по разные стороны (*транс-*) от этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров.



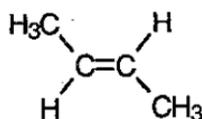
*транс*-1,2-  
диметил-  
циклопентан



*цис*-1,2-  
диметил-  
циклопентан

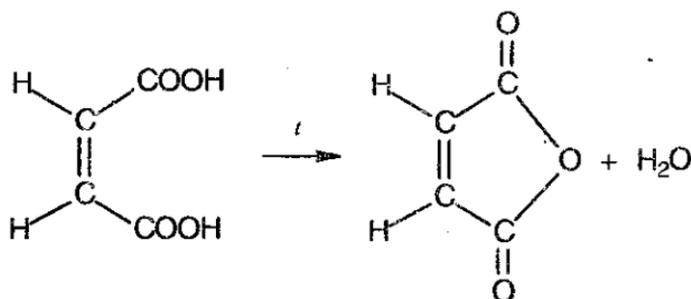


*цис*-бутен-2



*транс*-бутен-2

Геометрические изомеры могут существенно отличаться своими физическими и химическими свойствами. Так, *цис*- и *транс*-изомеры бутендиновой кислоты (малеиновая и фумаровая кислоты, соответственно) по-разному ведут себя при нагревании: малеиновая кислота превращается в циклический ангидрид:

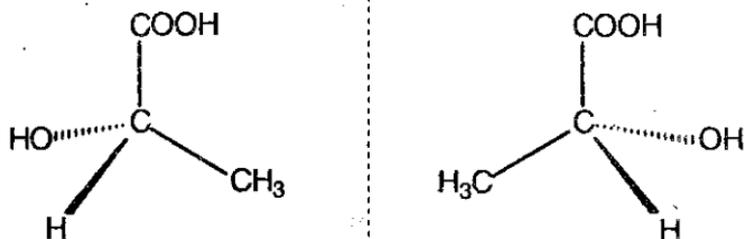


тогда как фумаровая кислота ангидрида не образует.

*Оптическими изомерами* называют молекулы, зеркальные изображения которых не совместимы друг с другом. Их можно разделить на два типа: *энантимеры* и *диастеремеры*.

Энантиомерия характерна для молекул, имеющих один *асимметрический атом* углерода, т.е. атом, связанный с четырьмя различными атомами или группами атомов. Молекулы энантимеров относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное отображение. Энантимеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но отличаются знаком вращения поляризованного света.

В виде энантимеров существует, например, молочная кислота  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ :



Правовращающая (+)-молочная кислота, образуется в мышцах при физических нагрузках. Продукт углеводного обмена

Левовращающая (-)-молочная кислота, производится некоторыми микроорганизмами

*Диастеремеры* — пространственные изомеры, молекулы которых не являются зеркальными изображениями друг друга. Диасте-

реомеры отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами.

## § 19.5. Взаимное влияние атомов в молекуле и реакционная способность органических соединений

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как *полярность* и *прочность* (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле, в значительной степени, определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей  $s$ -орбитали в гибридной орбитали: она меньше у  $sp^3$ - и больше у  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью так называемых *электронных эффектов*.

*Электронными эффектами* называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой «дельта» ( $\delta$ ). Атом, «оттягивающий» электронную плотность  $\sigma$ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд  $\delta^-$ . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по  $\sigma$ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд  $\delta^+$ , и будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей называют *индуктивным эффектом* и обозначают буквой  $I$ .

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех  $\sigma$ -связей обозначается прямыми стрелками.

В зависимости от того, удаляется электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ( $-I$ ) или положительным ( $+I$ ). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

*Электроноакцепторные заместители*, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность  $\sigma$ -связи от атома углерода к себе, проявляют *отрицательный индуктивный эффект* ( $-I$ -эффект).

*Электродонорные заместители*, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода от себя, проявляют *положительный индуктивный эффект* ( $+I$ -эффект).

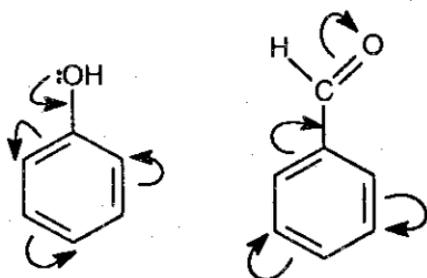
$+I$ -эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют  $-I$ -эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена метильная группа проявляет  $+I$ -эффект, поскольку атом углерода в ней находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, а  $sp^2$ -гибридный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, т.к. имеет более высокую электроотрицательность:



При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная  $\pi$ -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по  $\pi$ -связям, называют *мезомерным эффектом* ( $M$ ). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность. Например, в молекуле фенола гидроксильная группа обладает  $+M$ -эффектом: неподеленная пара электронов атома кислорода взаимодействует с  $\pi$ -электронами бензольного кольца, повышая электронную плотность в нем. В бензальдегиде карбонильная группа обладает  $-M$ -эффектом: она оттягивает электронную плотность из бензольного кольца на себя:



Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы.

## § 19.6. Общая характеристика органических реакций

Приступая к изучению химического поведения органических соединений, необходимо ознакомиться с некоторыми общими подходами к оценке их реакционной способности.

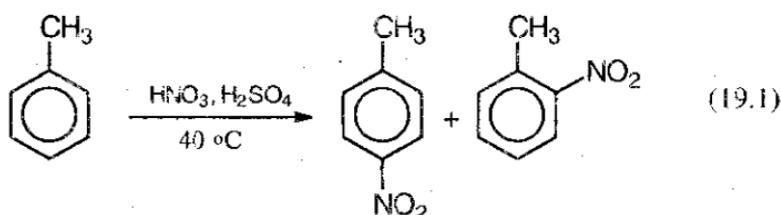
Реакции органических соединений подчиняются в принципе тем же законам, что и реакции неорганических соединений, хотя и имеют некоторые специфические особенности.

В неорганических реакциях обычно участвуют ионы; реакции протекают очень быстро, иногда мгновенно, и при нормальной температуре. В реакциях органических соединений обычно участвуют молекулы, при этом разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. Эти реакции протекают медленнее ионных, часто десятки часов, а для их успешного осуществления во многих случаях необходимо применять повышенную температуру, повышенное давление и катализаторы.

Органические реакции, в отличие от неорганических, редко приводят к высокому выходу продукта. Обычно протекает не одна, а несколько реакций, некоторые из них при данных условиях преобладают. Поэтому выходы в таких реакциях редко достигают 100%, и химик-органик обычно удовлетворен, если получает 70-80%-ный выход нужного соединения<sup>1</sup>. В большом числе реакций выходы составляют менее 50%.

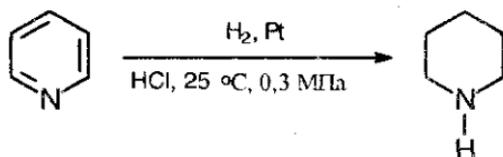
<sup>1</sup> Конечно же, и неорганические реакции далеко не всегда протекают до конца. Подробно об этом мы говорили в §§ 5.3-5.4.

Указанные обстоятельства определяют и способ записи органических реакций. За малыми исключениями, употребляются не химические уравнения, а *схемы реакций*, в которых обычно не приведены стехиометрические соотношения, но прежде всего подробно описан способ проведения реакции. Так, схема



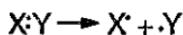
показывает, что нитрование толуола проводится смесью азотной и серной кислот при температуре 40 °С и что при этом образуются как *орто*-, так и *пара*-производное. Исходные соединения (в данном случае толуол и обе кислоты) называют *реагентами*, а получающиеся соединения (т.е. оба изомерных нитротолуола) — *продуктами реакции*.

Другая схема показывает, что пиридин можно восстановить до пиперидина водородом в присутствии платинового катализатора и хлороводородной кислоты при температуре 25 °С и давлении 0,3 МПа.



**Классификация органических реакций.** Чаще всего органические реакции классифицируют по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

*Радикальные реакции* — это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:



*Нейтральный атом или частицу с неспаренным электроном называют свободным радикалом.*

*Ионные реакции* — это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц.



В результате гетеролитического разрыва связи получаются заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (*нуклеофил*) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

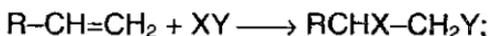
Электрофильная частица (*электрофил*) — это частица, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Электрофил предоставляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

Частицу с положительным зарядом *на атоме углерода* называют *карбокатионом*.

Согласно другой классификации, органические реакции делятся на *термические*, являющиеся результатом столкновений молекул при их тепловом движении, и *фотохимические*, при которых молекулы, поглощая квант света  $h\nu$ , переходят в более высокие энергетические состояния и далее подвергаются химическим превращениям. Для одних и тех же исходных соединений термические и фотохимические реакции часто приводят к разным продуктам. Классическим примером здесь является термическое и фотохимическое хлорирование бензола — в первом случае образуется хлорбензол, во втором — гексахлорциклогексан (гл. 23).

Кроме того, в органической химии реакции часто классифицируются так же, как и в неорганической химии — по *структурному признаку*. В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующих в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

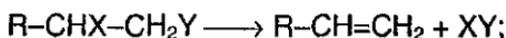
1) *присоединение*



2) *замещение*



3) *отщепление (элиминирование)*



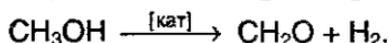
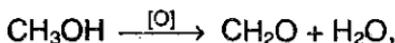
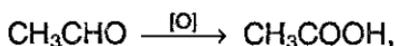
#### 4) перегруппировка



Заметим, что в большинстве случаев элиминируемая молекула образуется при соединении двух частиц, отщепленных от *соседних атомов углерода*. Такой процесс называют *1,2-элиминированием*.

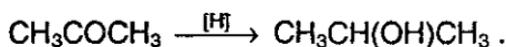
Кроме приведенных четырех типов механизмов реакций на практике употребляют также другие обозначения некоторых классов реакций, приведенные ниже.

*Окисление* — реакция, при которой под действием окисляющего реагента<sup>1</sup> вещество соединяется с кислородом (либо другим электроотрицательным элементом, например, галогеном) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода):



Отщепление водорода в последнем примере называется *дегидрированием* и проводится с помощью катализатора.

*Восстановление* — реакция, обратная окислению. Под действием восстанавливающего реагента соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода:



*Гидрирование* — реакция, представляющая собой *частный случай восстановления*. Водород присоединяется к кратной связи или ароматическому ядру в присутствии катализатора (см. гл. 21-23).

*Конденсация* — реакция, при которой происходит рост цепи. Сначала происходит присоединение, за которым обычно следует элиминирование.

*Пиролиз* — реакция, при которой соединение подвергается термическому разложению без доступа воздуха (и обычно при пониженном давлении) с образованием одного или нескольких продуктов. Примером пиролиза может служить термическое разложение каменного угля (см. § 19.7). Иногда вместо пиролиза употребляется термин «сухая перегонка» (в случае разложения каменного угля используется также термин «карбонизация»).

<sup>1</sup> Действие окисляющего реагента (окисление) обозначается в схеме реакции символом [O], а действие восстанавливающего реагента (восстановление) — символом [H].

Некоторые реакции получают свои названия по продуктам, к которым они приводят. Так, если в молекулу вводится метильная группа, то говорят о *метилировании*, если ацетил — то об *ацетилировании*, если хлор — то о *хлорировании* и т.д.

Реакции *полимеризации* и *поликонденсации* будут обсуждаться в гл. 32.

## § 19.7. Промышленное производство органических соединений

Возрастающая роль органических соединений в современном мире вызывает потребность в создании промышленного производства, способного производить их в достаточном количестве. Для того производства необходимы доступные, дешевые и широко распространенные в природе источники сырья, из которого можно было бы получать необходимые соединения. Выяснилось, что эти требованиям удовлетворяют три ископаемых источника сырья, а именно: *каменный уголь*, *природный газ* и *нефть*.

Первое сырье для производства органических материалов было получено сухой перегонкой (карбонизацией, пиролизом) каменного угля, т.е. нагреванием угля без доступа воздуха. Продуктами такой сухой перегонки являются в основном ароматические углеводороды и их производные; из них получали прежде всего синтетические красители, и производство красителей стало первой большой отраслью промышленности органических материалов. Постепенно развивались и другие важные отрасли, как, например, промышленное сбраживание, переработка растительных и животных жиров и масел и т.д. Но с течением времени постоянно возрастало значение природного газа и нефти как источников химического сырья. Поэтому все шире разрабатывались и совершенствовались соответствующие химические процессы. В настоящее время из природного газа и нефти получают свыше 90% всех синтезируемых органических соединений. Область науки, которая занимается использованием нефти и природного газа как источников химического сырья и дальнейшей переработкой этого сырья, называется *нефтехимией*.

**Лабораторные и промышленные способы получения.** Между лабораторным и промышленным синтезом органических соединений имеется ряд *принципиальных различий*. Например, цена химикатов, использованных в лабораторном синтезе, обычно не имеет решающе-

го значения, поскольку синтез проводится в сравнительно малых масштабах. Поэтому при лабораторном восстановлении кетонов в спирты можно использовать дорогой алюмогидрид лития, в то время как в промышленности для этих целей применяют дешевые водород и никелевый катализатор. Другим примером дешевого реагента является кислород воздуха, с помощью которого в промышленности осуществляется ряд процессов каталитического окисления. Исходный материал для промышленных синтезов также должен быть дешевым и легкодоступным в больших количествах. Поэтому такой материал в большинстве случаев получают с помощью простейших методов из указанных выше источников сырья, прежде всего из природного газа и нефти. Применяемые растворители тоже должны быть дешевыми, а кроме того (по возможности) негорючими.

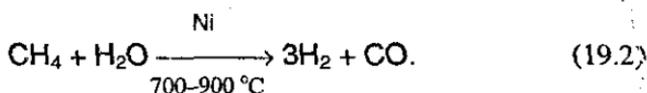
Другая проблема — работа с ядовитыми веществами. В лабораторном синтезе обычно можно использовать ядовитые соединения, работая в вытяжном шкафу или, в крайнем случае, в маске. Применение таких соединений в промышленном производстве крайне нежелательно, поскольку существует постоянно угроза утечки их в воздух или попадания в сточные воды.

В промышленности работают по возможности при нормальных или умеренно повышенных температурах, так как подвод тепла в больших количествах дорог. С другой стороны, в промышленности, вообще говоря, проще применять высокие температуры.

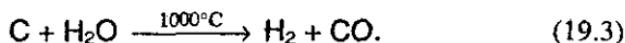
Другое важное различие заключается в том, что в лаборатории чаще всего работают с чистыми веществами, а на производстве обычно имеют дело со смесями. Аналогично при лабораторных синтезах стремятся получить чистый продукт, а в промышленных синтезах иногда удовлетворяются смесями, которые часто находят выгодное непосредственное применение (например, бензин). Если нужно разделить такие смеси, то используют всевозможные непрерывные процессы, которые хотя и требуют много времени (и поэтому обычно совершенно непригодны для применения в лаборатории), но зато эффективны. Другое большое достоинство промышленных процессов заключается в том, что при малом выходе продуктов можно организовать циклическое введение в процесс непрореагировавших исходных веществ и достичь таким образом практически полной их переработки. Такой процесс очень экономичен, но в лабораторных условиях осуществляется с большим трудом.

Из всех приведенных выше доводов ясно, что многие реакции, которые успешно протекают в лаборатории, практически неприменимы в химической промышленности и наоборот.

**Природный газ и нефть.** *Природный газ* представляет собой смесь газов, состав которой зависит от месторождения. Иногда это почти чистый метан, но обычный состав природного газа таков: около 75% метана, 15% этана и 5% пропана, а также небольшие количества других примесей, прежде всего высших алканов, азота, диоксида углерода, а иногда и гелия. Природный газ используется как промышленное топливо, а содержащиеся в нем алканы, прежде всего метан, являются важным химическим сырьем. Большое значение имеет каталитическое разложение содержащегося в природном газе метана водяным паром при высоких температурах. При этом образуется смесь водорода и оксида углерода, так называемый *синтез-газ*



Газ аналогичного состава можно получить взаимодействием раскаленного кокса с водяным паром, откуда происходит название *водяной газ*:



В частности, именно из оксида углерода (II) и водорода под давлением до 250 атм в присутствии катализаторов получают *метанол*



Природный газ обычно сопровождает залежи нефти, но имеются и самостоятельные месторождения газа.

*Нефть* представляет собой темную, маслянистую, не растворяющуюся в воде жидкость и содержит главным образом *неразветвленные и разветвленные алканы, циклоалканы*, а иногда и другие углеводороды (примерно до 50 атомов углерода в молекуле). Состав нефти зависит от месторождения. Использование природного газа и нефтепродуктов для получения энергии представляется неэффективным. Энергию можно получать и другим способом (без сжигания углеводородов), а вот подыскать замену природному газу и нефти как источникам химического сырья невозможно (об этом крайне эмоционально говорил еще Д.И. Менделеев!).

Хотя происхождение нефти и природного газа еще не выяснено во всех подробностях, бесспорно, что нефть образовалась при разложении растительных и животных остатков (в том числе и морско-

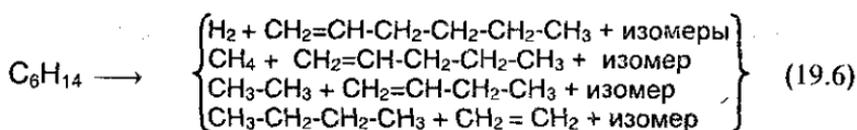
го планктона) в течение долгих геологических периодов. Этот сложный процесс начался свыше миллиарда лет назад и протекал под действием микроорганизмов без доступа воздуха при повышенных температурах и давлениях.

**Переработка нефти.** *Дробная перегонка «сырой» нефти* приводит к ее разделению на фракции, кипящие в широком температурном интервале, а именно:

углеводородный газ (пропан, бутан)	}	(19.5)
бензиновая фракция, т.кип. до 200 °С		
керосин, т.кип. 220-275 °С		
газойль или дизельное топливо, т.кип. 200-400 °С		
смазочные масла, т.кип. выше 300 °С		
остаток (мазут)		

В состав *бензиновой фракции* обычно входят петролейный эфир (т.кип. 20-60 °С) и так называемый *экстракционный бензин* (т.кип. 80-120 °С). Фракция, кипящая при температурах от 40 до 200 °С, называется *бензином* и относится к наиболее ценным нефтепродуктам, поскольку служит топливом для двигателей внутреннего сгорания. В бензине содержатся преимущественно углеводороды  $C_6-C_9$ . *Керосин*, содержащий углеводороды  $C_9-C_{16}$ , применяется в небольших отопительных устройствах, а также служит топливом для турбинных двигателей; пиролизуется (крекинг) до низших углеводородов. *Газойль*, или *дизельное топливо*, имеет подобное применение, но главным образом используется как топливо для дизельных двигателей. *Смазочные масла* (или *нефтяные масла*), содержащие углеводороды  $C_{20}-C_{50}$ , очищаются (рафинируются) и применяются в качестве смазочных материалов. Остаток после перегонки, *мазут*, используют как топливо или подвергают вакуумной перегонке, в результате которой получают следующую высококипящую углеводородную фракцию. Остатком является *асфальт*, служащий для покрытия мостовых.

*Химические превращения углеводородов, содержащихся в нефти.* Естественно, что при современном развитии автомобильного и авиационного транспорта потребность в бензине непрерывно возрастает. Поэтому было необходимо найти способы получения бензина из высококипящих фракций нефти. Такой способ найден и назван *крекингом*. Он заключается в том, что высшие алканы нагреваются до высоких температур без доступа кислорода. При этом происходит их расщепление на низшие алканы и алкены. В качестве примера приведем продукты, которые могут образоваться при крекинге *n*-гексана:



Если при крекинге *не используется катализатор*, а только повышенные температуры, то говорят о *термическом крекинге*. Этот процесс имеет радикальный механизм. Если же *используется катализатор*, например  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , то говорят о *каталитическом крекинге*, который имеет ионный механизм. При крекинге фракций нефти в огромных количествах образуются этен и пропен, поэтому оба этих вещества стали важным сырьем для промышленности органических материалов.

Для улучшения качества бензина были разработаны процессы, называемые *риформингом* или *изомеризацией* и *алкилированием*.

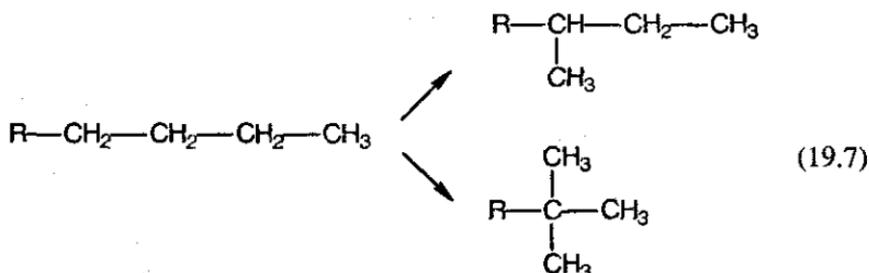
Основным моторным топливом в наше время является бензин. Прежде чем говорить о его качестве, обратим внимание на процессы, протекающие в цилиндрах бензинового двигателя.

В этом двигателе происходит сжигание предварительно сжатой смеси паров бензина и воздуха, подожженной электрической искрой. Смесь быстро сгорает с образованием диоксида углерода и воды, а также меньшего количества продуктов неполного окисления (в том числе оксида углерода (II)). Часть высвобожденной при горении энергии с помощью движения поршня превращается в механическую энергию.

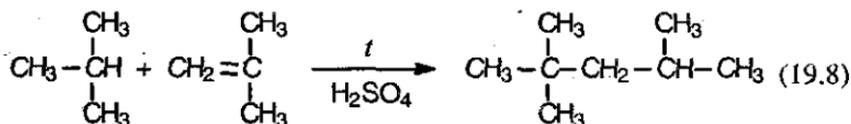
Топлива для бензиновых двигателей имеют разные свойства. При использовании некоторых из них мотор работает нормально, а другие приводят к стуку мотора. Это означает, что сгорание протекает слишком быстро, т.е. вместо спокойного горения произошла детонация и высвобожденная взрывом сила неправильно распределится в сжатом пространстве. Представителем неспригодного топлива является гептан  $CH_3(CH_2)_5CH_3$ , в то время как 2,2,4-триметилпентан (часто называемый *изооктаном*), напротив, имеет в этом отношении уникальные свойства. Оба этих соединения были взяты за основу шкалы так называемых *октановых чисел*: гептану было по определению присвоено значение нуль, а «*изооктану*» — сто. Согласно этой шкале, например, бензин с октановым числом 90 имеет свойства смеси 90% «*изооктана*» и 10% гептана. Чем больше *октановое число топлива*, тем выше его качество. Некоторые соединения имеют октановое число больше 100.

Бензин, полученный из нефти простой перегонкой (см. § 19.5), имеет октановое число от 50 до 55 и непригоден для непосредственного использования в двигателях. Бензин более высокого качества получается при крекинге (см. уравнения (19.6)): его октановое число составляет 70-80. Поскольку для современных двигателей требуется топливо с октановым числом более 90, были разработаны методы улучшения бензинов, добываемых так называемым *риформингом* и *алкилированием*.

*Риформинг* заключается в изомеризации, при которой неразветвленные или малоразветвленные алканы при нагревании с подходящим катализатором превращаются в более разветвленные алканы с большим октановым числом, чем октановое число исходных алканов. Превращение неразветвленных алканов в разветвленные можно схематически представить следующим образом:

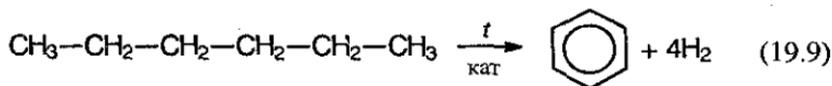


*Алкилирование* представляет собой ионную реакцию, катализируемую кислотами, при которой происходит объединение низших алканов и алкенов в высшие разветвленные, имеющие октановое число более высокое, чем октановые числа исходных углеводородов:



В течение десятилетий ароматические углеводороды получали *сухой перегонкой каменного угля* (см. ниже). Однако, вследствие усовершенствования нефтехимических процессов, в настоящее время большинство ароматических углеводородов получается из нефти.

Принцип получения ароматических углеводородов из нефти можно схематически представить на примере образования бензола. Гексан каталитически превращается в циклогексан, который дегидрируется в бензол (реакция циклизации с одновременным дегидрированием):



Аналогичным образом получают толуол и ксилолы.

В настоящее время из нефти получают более 90% всех органических соединений. В основе этого производства лежит превращение содержащихся в нефти углеводородов в ненасыщенные углеводороды, как, например, в этен, пропен, бутены и арены. Эти реакционно-

способные углеводороды служат затем исходными веществами для большинства синтезов других соединений. Очень интересно получение смеси белков, образующейся при превращении некоторых фракций нефти под действием микроорганизмов.

В рамках этой книги невозможно подробно описать отдельные методы получения органических соединений из упомянутых исходных веществ, Поэтому на рис. 19.2 приведена схема получения и применения продуктов нефтехимической промышленности.

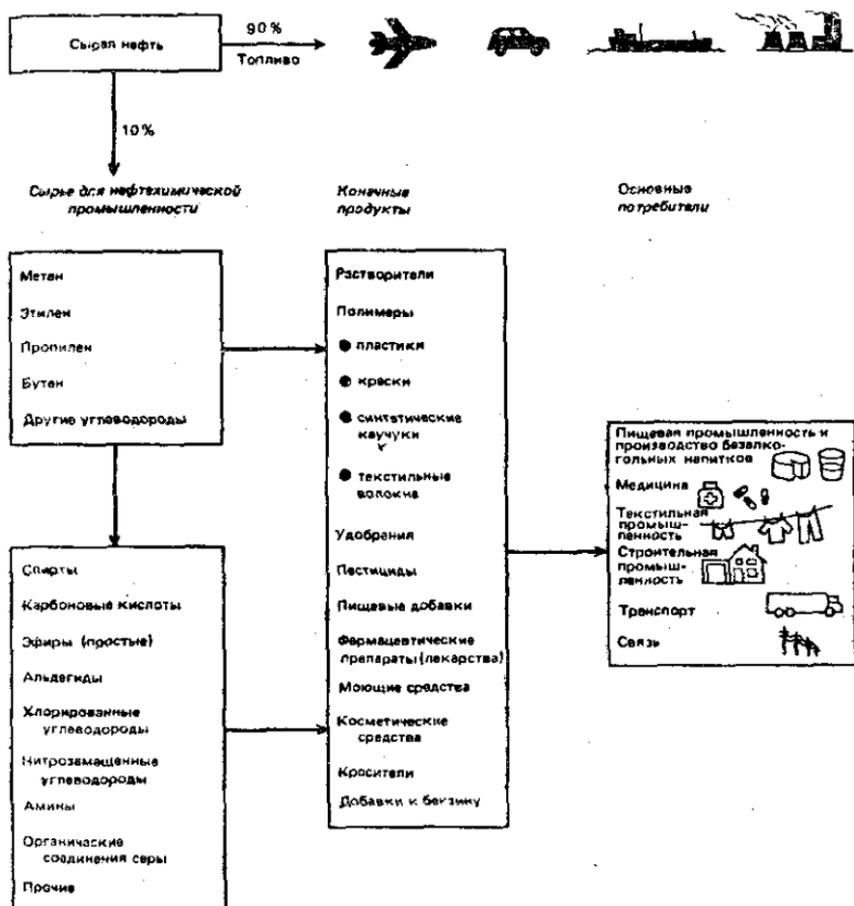


Рис. 19.2. Получение и применение продуктов нефтехимической промышленности.

**Каменный уголь.** *Каменный уголь* — это горючее ископаемое, образовавшееся в доисторическую эпоху в результате сложных процессов из отмерших остатков растений. В нем содержатся как органические, так и неорганические вещества. При сухой перегонке

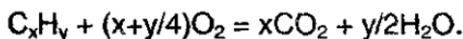
(карбонизации) угля, т.е. при нагревании до высоких температур без доступа воздуха, образуется сложная смесь твердых, жидких и газообразных продуктов. Газофазным продуктом является коксовый газ, содержащий прежде всего метан и водород. Жидким продуктом сухой перегонки является деготь. Из дегтя было выделено более 300 соединений, прежде всего фенол, крезолы, пиридин, нафталин, антрацен, тиофен и циклопентадиен-1,3. Твердый остаток сухой перегонки, кокс, имеет промышленное значение для производства железа, ацетилен и водяного газа (см. реакцию (19.3)).

С учетом быстро возрастающей потребности в органических химикатах их получение из продуктов сухой перегонки каменного угля теряет значение, и преобладает нефтехимическое производство. Так, нафталин, типичный продукт сухой перегонки угля, теперь получается в основном из нефти. Однако процесс сухой перегонки сохраняет свое значение как источник кокса. Ожидается, что в ближайшем будущем значение каменного угля как химического сырья возрастет, потому что его мировые запасы существенно больше, чем запасы нефти. Снова исследуются забытые в течение десятков лет проблемы каталитического гидрирования угля с целью получения топлива для двигателей внутреннего сгорания.

## § 19.8. Задачи с решениями

**Задача 113.** При сгорании некоторой массы неизвестного углеводорода образовалось 7,7 г углекислого газа и 3,6 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода и его массу.

**Решение.** Общая формула углеводородов  $C_xH_y$ . Запишем общее уравнение полного сгорания всех углеводородов:



Найдем количества углерода и водорода.  $v(C) = v(CO_2) = 7,7/44 = 0,175$  моль,  $v(H) = 2 \cdot v(H_2O) = 2 \cdot 3,6/18 = 0,4$  моль. Отсюда

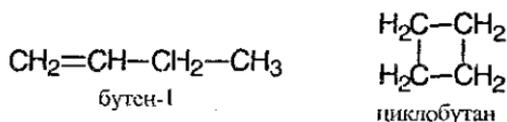
$$x : y = v(C) : v(H) = 0,175 : 0,4 = 7 : 16.$$

Простейшая формула углеводорода —  $C_7H_{16}$ . Она совпадает с истинной формулой. Искомый углеводород — гептан. Массу сгоревшего гептана определяем по уравнению реакции.  $v(C_7H_{16}) = v(CO_2) / 7 = 0,025$  моль.  $m(C_7H_{16}) = 0,025 \cdot 100 = 2,5$  г.

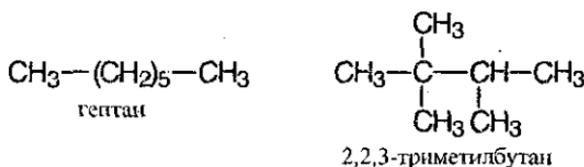
**Ответ.** 2,5 г  $C_7H_{16}$ .

**Задача 114.** Даны вещества: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-1, бутин-2, циклогексан, 2,2,3-триметилбутан, бутадиен-1,3. Выберите среди них а) три пары изомеров, б) две пары гомологов.

Решение. а) Циклобутан и бутен-1 — формула  $C_4H_8$ :



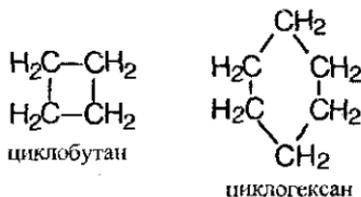
Гептан и 2,2,3-триметилбутан — формула  $C_7H_{16}$ :



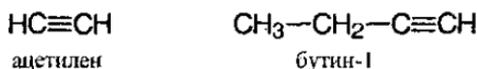
Бутин-1 и бутадиен-1,3 — формула  $C_4H_6$ :



б) Циклобутан и циклогексан принадлежат к гомологическому ряду циклоалканов:

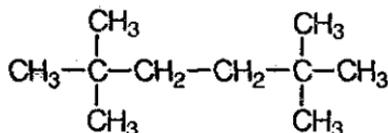


Ацетилен и бутин-1 принадлежат к гомологическому ряду алкинов:

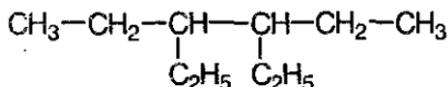


**Задача 115.** Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

Решение. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:

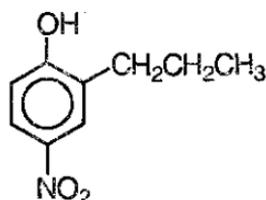


В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий 6 атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т.е. 3,4-диэтилгексан:



**Задача 116.** Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда нитрофенола. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 11 атомов водорода в молекуле.

**Решение.** Молекулярная формула нитрофенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NO}_2$ ). Гомологи нитрофенола отличаются от него на  $n$  групп  $\text{CH}_2$  и имеют общую формулу  $\text{C}_{n+6}\text{H}_{2n+5}\text{NO}_2$ . 11 атомов водорода ( $n = 3$ ) имеет, например, 2-пропил-4-нитрофенол:



**Задача 117.** Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят  $n$  атомов углерода?

**Решение.** Каждая двойная связь уменьшает число атомов водорода на 2 по сравнению с предельным алифатическим углеводородом, тройная — на 4 и предельный цикл — на 2. Таким образом, общая формула данного класса углеводородов имеет вид:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2-(2+2\cdot4+3\cdot2)} = \text{C}_n\text{H}_{2n-14}$$

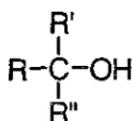
Каждый атом углерода может образовать 4 связи (всего —  $4n$ ), а атом водорода — одну (всего —  $2n-14$ ). Если учесть, что в образовании каждой связи участвуют два атома, то общее число связей равно

$$(4n+2n-14) / 2 = 3n-7$$

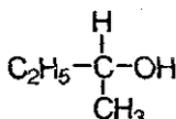
**Ответ.**  $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$ ,  $3n-7$  связей.

**Задача 118.** Напишите структурную формулу простейшего алифатического одноатомного спирта, который может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

Решение. Общая формула алифатических одноатомных спиртов:



где R, R', R'' — предельные алифатические радикалы или атомы водорода. Для того, чтобы спирт мог существовать в виде двух оптических изомеров, необходимо и достаточно, чтобы R, R', R'' были разными. В простейшем случае это H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:



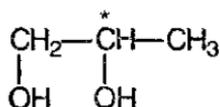
Это вещество называется бутанол-2. Его оптические изомеры:



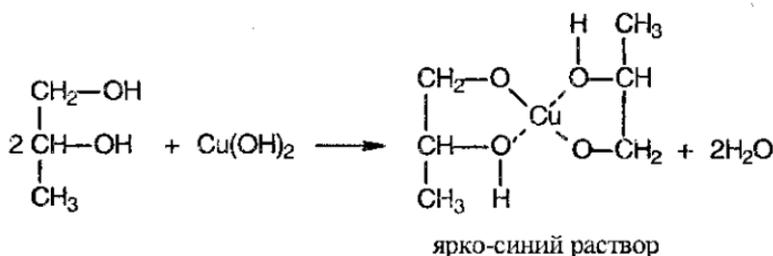
Ответ. Энантиомеры бутанола-2.

**Задача 119.** Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с щелочным раствором гидроксида меди (II); б) реагирует с бромоводородной кислотой; в) не реагирует с аммиаком; г) содержит 3 атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

Решение. Из а) и б) следует, что вещество может представлять собой двухатомный спирт. Из в) следует, что оно не содержит атомов галогенов и карбоксильной группы. Наконец, один из трех атомов углерода должен иметь 4 разных заместителя (асимметрический атом углерода, обеспечивающий оптическую активность, т.е. существование оптических изомеров). Возможная формула вещества:



Звездочкой обозначен асимметрический атом углерода. Уравнения реакций:



Ответ. пропандиол-1,2.

### § 19.9. Задачи для самостоятельного решения

**750.** Приведите пример органического соединения, в молекуле которого число атомов углерода больше числа атомов водорода.

**751.** Приведите формулы пяти углеводородов, не имеющих изомеров.

**752.** Приведите примеры хлорпроизводных этана, которые имеют и не имеют изомеры.

**753.** Из перечисленных соединений выберите для 4,4-диметилпентина-1: а) изомеры, б) гомологи. Диметилэтилнонан, ацетилен, гептадиен, этилпентадиен, этан, диметилуктин, этилен, гексан.

**754.** Из нижеперечисленных соединений выберите для диметилпентена: а) гомологи; б) изомеры. Бутан, 4-метилнонан, гептен-2, триметилбутен, этилен, этилпентен, ацетилен, диметилбутин, бутадиен-1,3. Напишите их формулы.

**755.** Из перечисленных соединений выберите для гексадиена: а) гомологи; б) изомеры. Циклогексен, ацетилен, гексин-2, диметилбутин, бутадиен-1,3, октадиен-2,4, октан, гептен-3, метилциклопентан. Напишите их формулы.

**756.** Среди перечисленных веществ выберите: а) три пары изомеров; б) две пары гомологов: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-2, циклогексан, триметилбутан, бутин-1, бутадиен-1,3. Напишите формулы веществ.

**757.** К перечисленным веществам добавьте одно; в результате должно получиться три пары изомеров. Бутанол, метилизопропило-

вый эфир, циклобутанол, бутаналь, изопропиловый эфир муравьиной кислоты. Напишите структурные формулы всех веществ и укажите пары изомеров.

**758.** К перечисленным веществам добавьте два; в результате должно получиться три пары ближайших гомологов. Метакриловая кислота, этиленгликоль, акриловая кислота, глицерин. Напишите структурные формулы всех веществ и укажите пары гомологов.

**759.** Приведите формулу углеводорода, в молекуле которого имеются 5  $\sigma$ -связей и 4  $\pi$ -связи.

**760.** Приведите структурные формулы всех спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.

**761.** Приведите формулы простых эфиров, изомерных бутанолу.

**762.** Напишите структурную формулу 3,4-диэтилгексана. Напишите структурную формулу одного из его изомеров, молекула которого симметрична.

**763.** Напишите формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Приведите формулу его изомера, в молекуле которого имеются только четыре первичных атома углерода.

**764.** Напишите формулу 3-этилпентанола-1. Приведите для этого соединения два ближайших гомолога.

**765.** Напишите структурные формулы всех предельных диальдегидов с четырьмя атомами углерода в молекуле.

**766.** Напишите структурную формулу 3,3-диэтилгексана. Напишите формулу изомера этого соединения, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только метильные радикалы.

**767.** Напишите структурную формулу 1,2,3-триметилбензола. Приведите формулу одного из ближайших его гомологов с симметричной молекулой.

**768.** Напишите структурную формулу 2,3,4,5-тетраметилгексана-3. Приведите формулу изомера этого соединения с менее разветвленным углеродным скелетом.

**769.** Напишите формулу 3-этилпентанола-3. Приведите формулу спирта, в молекуле которого будет на 4 атома водорода меньше.

770. Напишите структурную формулу 2,5-диметилгексена-1. Приведите формулу его изомера с более разветвленным углеродным скелетом.

771. Напишите формулу дибутиламина. Приведите для этого амина формулу изомера, который можно рассматривать как производное аммиака, в котором только один водородный атом замещен на радикал разветвленного строения.

772. Напишите формулу амина, имеющего в своем составе фенильный и бутильный радикал. Напишите формулу его изомера, который можно рассматривать как производное аммиака со всеми замещенными на радикалы атомами водорода.

773. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

774. Определите общую формулу гомологического ряда углеводов, имеющих две двойные связи, одну тройную связь и два цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят  $n$  атомов углерода?

775. Напишите структурную формулу 1,4-диэтилбензола. Приведите формулы двух изомеров этого соединения, имеющих в бензольном ядре два разных радикала.

776. Напишите структурную формулу 1,2-диэтилбензола. Приведите формулу его изомера, имеющего в бензольном ядре только один заместитель разветвленного строения.

777. Напишите формулу бутиламина. Приведите для этого соединения формулу ближайшего гомолога, представляющего собой производное аммиака, в молекуле которого все атомы водорода замещены одинаковыми углеводородными радикалами.

778. Приведите все возможные структурные формулы вещества состава  $C_5H_{12}O$ , которое при взаимодействии с концентрированной серной кислотой превращается в соединение состава  $C_5H_{10}$ , окисляется перманганатом калия в соединение  $C_5H_{10}O_2$ , при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество  $C_5H_{11}Br$ . Напишите уравнения реакций.

779. Приведите формулу любого соединения, описываемого формулой  $C_nH_{2n}O$  и существующего в форме *цис*- и *транс*-изомеров.

780. Напишите формулы всех соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое ядро и радикал состава  $C_3H_7$ .

781. Из перечисленных ниже веществ выберите то, которое имеет оптические изомеры и напишите для них формулы: глицерин, щавелевая кислота, молочная кислота, ацетальдегид, глицерин.

782. Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с карбонатом натрия; б) не реагирует с бромоводородной кислотой; в) реагирует с подкисленным раствором перманганата калия; г) содержит 4 атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

783. Приведите формулы двух непредельных кислот, одна из которых имеет *цис-транс*-изомеры, а другая нет.

784. Приведите формулу спирта, в молекуле которого есть 4 асимметрических атома углерода.

785. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и два метильных радикала.

786. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и два фенильных радикала.

787. Приведите возможные структуры четырех углеводородов состава  $C_6H_6$ , легко присоединяющих бром с образованием соединений состава  $C_6H_5Br$  и превращающихся при гидрировании в *н*-гексан.

788. Нафталин представляет собой конденсированную систему, состоящую из двух бензольных колец. Сколько может быть изомерных дихлорнафталинов? Напишите структурные формулы всех изомеров.

789. Приведите формулы всех простых эфиров с одной разветвленной углеродной цепью, являющихся изомерами диметилабутанола.

790. Приведите структурные формулы всех углеводородов, имеющих в своем составе только бензольное кольцо, изопропильный и пропильный радикалы. Приведите формулы двух углеводородов, имеющих тот же состав, но не относящихся к ароматическому ряду.

791. Напишите формулу простейшего соединения (т.е. с наименьшим числом углеродных атомов), содержащего карбоксильную группу, карбонильную группу и имеющего *цис*- и *транс*-изомеры. Приведите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства всех функциональных групп этого соединения.

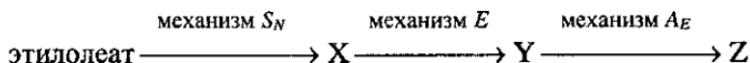
792. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

793. Приведите по два примера реакций, протекающих с разрывом  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей углерод-углерод. Укажите условия протекания реакций.

794. Изомерные соединения «А» и «Б»  $C_3H_6O$  при гидрировании превращаются в один и тот же спирт. «А» обесцвечивает бромную воду, тогда как «Б» — нет. Напишите их структуры и схемы упомянутых реакций.

795. Среди соединений состава  $C_3H_8O$  выберите такой изомер, из которого можно получить гомолог другого изомера. Напишите уравнения реакций.

796. Составьте уравнения в соответствии со схемой:



## Глава 20.

# ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды — это соединения, молекулы которых содержат только атомы углерода и водорода. Общая формула всех углеводородов —  $C_nH_m$ , к ним относится огромная группа органических соединений. Однако лишь единственное из них — метан — содержит один атом углерода, остальные имеют в своем составе связанные друг с другом атомы углерода, начиная с двух (этан, этилен, ацетилен) и заканчивая тысячами в высокомолекулярных углеводородах. Углеводороды можно рассматривать как фундамент органической химии.

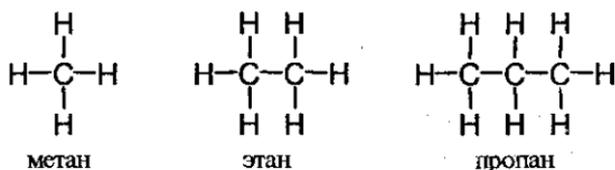
В соответствии со строением углеродного скелета углеводороды подразделяют на *алифатические* (с открытой углеродной цепью) и *циклические* (с замкнутой углеродной цепью). В зависимости от типа связей между атомами углерода как алифатические, так и циклические углеводороды подразделяют на *насыщенные*, содержащие только  $\sigma$ -связи, и *ненасыщенные*, содержащие как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи.

К насыщенным углеводородам принадлежат *алканы* и *циклоалканы*.

### § 20.1. Алканы

Алканы являются *насыщенными*, или *предельными*, углеводородами, поскольку все свободные валентности атомов углерода заняты (полностью «насыщены») атомами водорода. Простейшим представителем алканов служит метан  $CH_4$ . Начиная с него, можно построить ряд, в котором каждый последующий углеводород отличается от предыдущего на одну группу  $CH_2$ . Члены этого ряда называются гомологами, а сам ряд — гомологическим. *Общая формула гомологического ряда алканов  $C_nH_{2n+2}$ .*

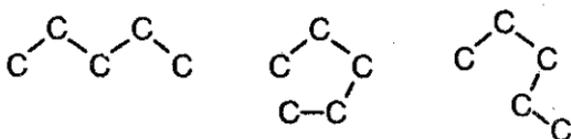
Простейшие представители этого ряда:



**Строение.** Каждый атом углерода в алканах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образует четыре  $\sigma$ -связи С-С и С-Н, углы между которыми равны  $109,5^\circ$  (см. раздел «Гибридизация орбиталей» в § 3.4 и рис. 3.6). Длина связи С-С в алканах равна 0,154 нм.

Напомним, что атом углерода образует  $\sigma$ -связь за счет перекрывания гибридных орбиталей ( $sp^3$ -,  $sp^2$ -, или  $sp$ -атомных орбиталей) с гибридными орбиталями другого атома углерода или любыми орбиталями атомов других элементов. Перекрывание осуществляется таким образом, что область максимальной электронной плотности сосредотачивается в пространстве на прямой, соединяющей ядра атомов. Такое перекрывание оказывается наиболее эффективным, а возникающие при этом  $\sigma$ -связи оказываются наиболее прочными.

**Изомерия.** Основу молекул алканов составляет углеродный скелет, который может принимать самые разные геометрические формы при сохранении длин связей и углов между связями. Например, углеродная цепь пентана  $C_5H_{12}$  может выглядеть следующим образом:



Данные положения углеродной цепи называются *конформациями*. При обычных температурах разные конформации алканов свободно переходят друг в друга путем вращения С-С связей, поэтому очень часто *конформации* называют *поворотными изомерами*. Так, в молекуле этана  $C_2H_6$  возможны два основных положения групп  $CH_3$  друг относительно друга — «заторможенное» и «заслоненное» (рис. 20.1).

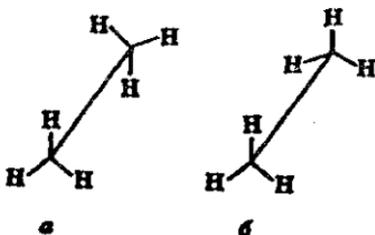


Рис. 20.1. Перспективные формулы двух конформаций этана — заторможенной (а) и заслоненной (б).

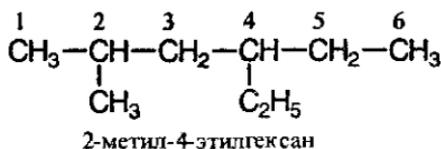
*Основной вид изомерии* для алканов — изомерия углеродного скелета. Начиная с  $C_4H_{10}$ , одной и той же молекулярной формуле отвечают несколько алканов, различающихся строением углеродно-



Таблица 20.1. Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Строение	Число атомов углерода	Название
$\text{CH}_4$	1	Метан
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	2	Этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	Пропан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	4	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	6	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	7	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	8	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	9	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	10	Декан

Алканы с разветвленной цепью рассматриваются как производные нормального алкана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. Для этого выбирают главную углеродную цепь, которая содержит наибольшее число атомов углерода и составляет основу названия. Главную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится заместитель. Перед основной названия указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя, например:



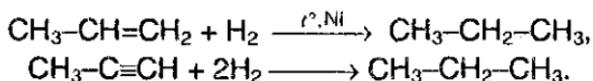
**Физические свойства.** В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ) — газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана ( $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ ) — жидкости, начиная с  $\text{C}_{18}$  и выше — твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы.

Алканы практически нерастворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды, они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан и др. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом.

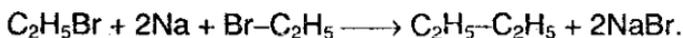
**Способы получения.** Основные природные источники алканов — нефть и природный газ (см. § 19.7). Различные фракции нефти содержат алканы от  $C_5H_{12}$  до  $C_{30}H_{62}$ . Природный газ состоит из метана (95%) с примесью этана и пропана.

Из синтетических методов получения алканов можно выделить следующие:

1. *Получение из ненасыщенных углеводородов.* Взаимодействие алкенов или алкинов с водородом («гидрирование») происходит в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pd) при нагревании:



2. *Получение из галогенпроизводных.* При нагревании моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода (*реакция Вюрца*):



Подобную реакцию не проводят с двумя разными галогензамещенными алканами, поскольку при этом получается смесь трех различных алканов

3. *Получение из солей карбоновых кислот.* При сплавлении безводных солей карбоновых кислот с щелочами получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше по сравнению с углеродной цепью исходных карбоновых кислот:

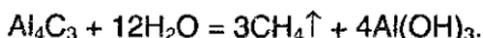


4. *Получение метана.* В электрической дуге, горящей в атмосфере водорода, образуется значительное количество метана:



Такая же реакция идет при нагревании углерода в атмосфере водорода до 400-500 °С при повышенном давлении в присутствии катализатора.

В лабораторных условиях метан можно получить из карбида алюминия:

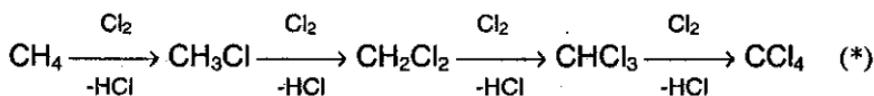


**Химические свойства.** В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов; не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами, с

концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями — перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  и т.п.

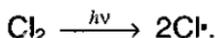
Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью  $\sigma$ -связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , а также их неполярностью. неполярные связи  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в результате которых получают соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму радикального замещения, обозначаемого символом  $S_R$  (от англ. substitution radicalic). По этому механизму легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода.

1. *Галогенирование.* При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов от моно- до полигалогензамещенных алканов. Общая схема этой реакции показана на примере метана:

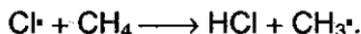


Реакция образования хлорметана протекает по цепному механизму, который характеризуется следующими стадиями:

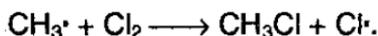
а) *инициирование цепи:*



б) *Рост цепи.* Радикал хлора отнимает у молекулы алкана атом водорода:



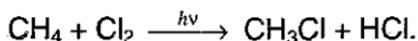
При этом образуется алкильный радикал, который отнимает атом хлора у молекулы хлора:



Эти реакции повторяются до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи по одной из реакций:



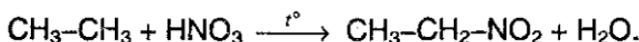
Суммарное уравнение реакции:



Образующийся хлорметан может подвергаться дальнейшему хлорированию, давая смесь продуктов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  по схеме (\*).

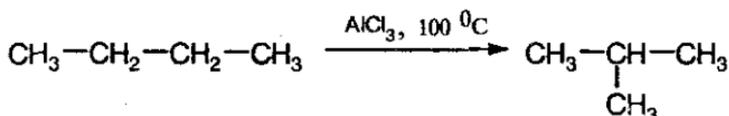
Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций тесно связано с именем выдающегося русского ученого, лауреата Нобелевской премии Н.Н. Семенова (1896-1986).

2. *Нитрование (реакция Коновалова)*. При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при  $140^\circ\text{C}$  и небольшом давлении протекает радикальная реакция:

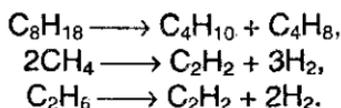


Как отмечено выше, при радикальных реакциях (галогенирование, нитрование) в первую очередь замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это объясняется тем, что легче всего разрывается гомолитическая связь третичного атома углерода с водородом (энергия связи  $376$  кДж/моль), затем — вторичного ( $390$  кДж/моль) и только потом — первичного ( $415$  кДж/моль).

3. *Изомеризация*. Нормальные алканы при определенных условиях могут превращаться в алканы с разветвленной цепью:

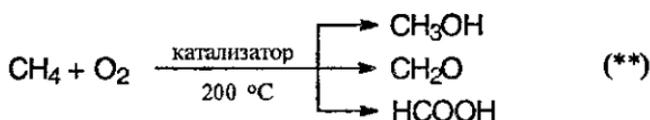


4. *Крекинг* — это гомолитический разрыв связей С-С, который протекает при нагревании и под действием катализаторов. При крекинге высших алканов образуются алкены и низшие алканы, при крекинге метана и этана образуются ацетилен:

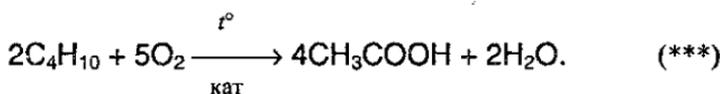


Эти реакции имеют большое промышленное значение. Таким путем высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в бензин, керосин и другие ценные продукты (§ 19.7).

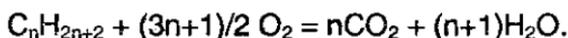
5. *Окисление*. При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов могут быть получены метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота:



Мягкое каталитическое окисление бутана кислородом воздуха — один из промышленных способов получения уксусной кислоты:



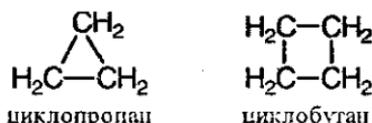
На воздухе алканы сгорают до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



**Применение.** Промышленное использование алканов очень подробно рассмотрено в § 19.7. Метан, этан, бутан и другие алканы широко применяют как сырье для промышленных синтезов (см. выше реакции (\*), (\*\*) и (\*\*\*)).

## § 20.2. Циклоалканы

Циклоалканы — это предельные циклические углеводороды. Простейшие представители этого ряда:



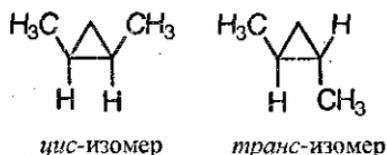
Общая формула гомологического ряда циклоалканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Точно такой же формулой описывается гомологический ряд алкенов, из чего следует, что каждому циклоалкану изомерен соответствующий алкен — это пример так называемой *межклассовой* изомерии.

**Строение.** Каждый атом углерода в циклоалканах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образует четыре  $\sigma$ -связи С—С и С—Н. Углы между связями зависят от размера цикла. В простейших циклах  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$  углы между связями С—С сильно отличаются от тетраэдрического угла  $109,5^\circ$ , что создает в молекулах напряжение и обеспечивает их высокую реакционную способность. Свободное вращение вокруг связей С—С, образующих цикл, невозможно.

**Изомерия и номенклатура.** 1) Для циклоалканов, как и для всех классов органических соединений, характерна *изомерия углеродного*

скелета (структурная изомерия). Структурная изомерия для циклоалканов, во-первых, обусловлена размером цикла. Так, существуют два циклоалкана формулы  $C_4H_8$ : циклобутан и метилциклопропан. Во-вторых, такая изомерия обуславливается положением заместителей в цикле (например, 1,1 и 1,2-диметилбутан).

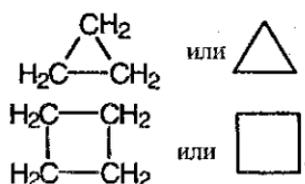
2) Отсутствие свободного вращения вокруг связей С-С в цикле создает предпосылки для существования *пространственных изомеров* у некоторых замещенных циклоалканов. Например, в молекуле 1,2-диметилциклопропана две группы  $CH_3$  могут находиться по одну сторону от плоскости цикла (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер):



По размеру цикла циклоалканы делятся на ряд групп, из которых мы рассмотрим *малые* ( $C_3$ ,  $C_4$ ) и *обычные* ( $C_5$ – $C_7$ ) циклы.

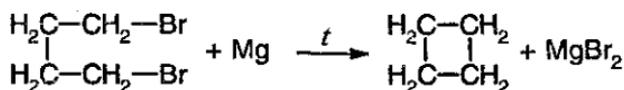
Названия циклоалканов строятся путем добавления приставки *цикло-* к названию алкана с соответствующим числом атомов углерода. Нумерацию в цикле производят таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера.

Структурные формулы циклоалканов обычно записывают в сокращенном виде, используя геометрическую форму цикла и опуская символы атомов углерода и водорода.

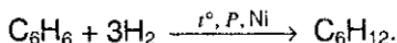


**Физические свойства.** При обычных условиях первые два члена ряда ( $C_3$  –  $C_4$ ) — газы, ( $C_5$  –  $C_{16}$ ) — жидкости, начиная с  $C_{17}$  — твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов.

**Получение.** 1. Основной способ получения циклоалканов — отщепление двух атомов галогена от дигалогеналканов:

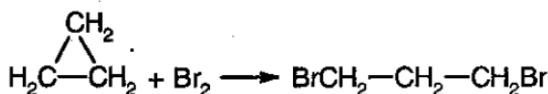


2. При каталитическом гидрировании *ароматических* углеводов образуются циклогексан или его производные:

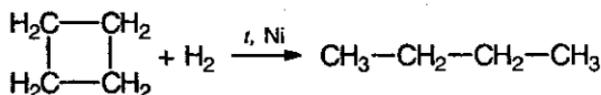


**Химические свойства.** По химическим свойствам малые и обычные циклы существенно различаются между собою. Циклопропан и циклобутан склонны к реакциям присоединения, т.е. сходны в этом отношении с алкенами. Циклопентан и циклогексан по своему химическому поведению близки к алканам, так как вступают в реакции замещения.

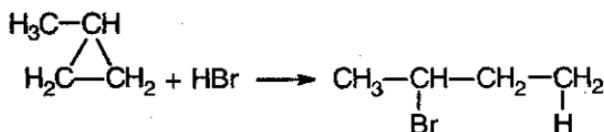
1. Так, например, циклопропан и циклобутан способны *присоединять бром* (хотя реакция и идет труднее, чем с пропеном или бутеном):



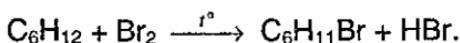
2. Циклопропан, циклобутан и даже циклопентан могут *присоединять водород*, давая соответствующие нормальные алканы. Присоединение происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора:



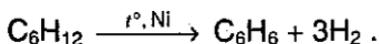
3. В реакцию *присоединения с галогеноводородами* опять же вступают только малые циклы. Присоединение к гомологам циклопропана происходит по правилу Марковникова:



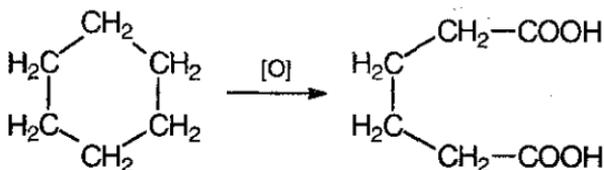
4. *Реакции замещения.* Обычные циклы ( $C_6$  и выше) устойчивы и вступают только в реакции радикального замещения подобно алканам:



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

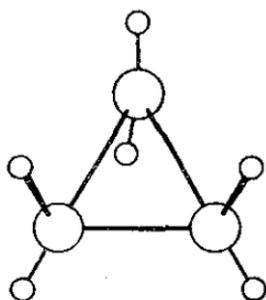


6. При действии сильных окислителей (например, 50%-ной азотной кислоты) на циклогексан в присутствии катализатора образуется адипиновая (гександиовая) кислота:

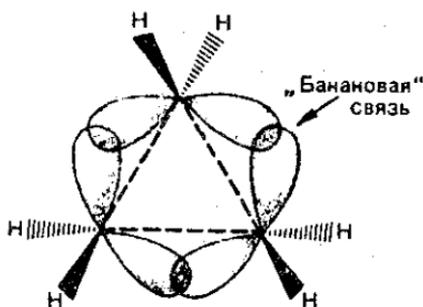


**Особенности строения циклоалканов и их химическое поведение.** Выше мы продемонстрировали неустойчивость малых циклов и их способность разрываться и вступать в реакции присоединения. Причины этого кроются в строении циклов. Так, циклопропан имеет *плоское* строение, поэтому атомы водорода у соседних атомов углерода располагаются *над* и *под* плоскостью цикла в энергетически невыгодном («заслоненном») положении (рис. 20.2, а). Это — одна из причин «напряженности» цикла и его неустойчивости.

Исходя из того, что трехчленный цикл представляет собой плоский равносторонний треугольник, валентные углы между атомами углерода должны быть равны  $60^\circ$ , т.е. резко отличаются от нормального валентного угла  $109,5^\circ$  для классического случая  $sp^3$ -гибридизации.



а



б

Рис. 20.2. Строение циклопропана.

Установлено, что образование  $\sigma$ -связей между атомами углерода в циклоалканах происходит путем перекрывания  $sp^3$ -гибридных орбиталей не по прямой, соединяющей ядра атомов, а вне ее.

Такое перекрывание не является осевым, характерным для образования  $\sigma$ -связей, а несколько приближается к боковому перекрыванию, характерному для образования  $\pi$ -связей. Образовавшиеся

$\sigma$ -связи с расположением максимальной электронной плотности вне прямой между ядрами связываемых атомов называют «банановыми» (рис. 20.2, б). По свойствам они напоминают  $\pi$ -связи. Действительно, циклопропан способен вступать в реакции присоединения (с разрывом цикла) — см. реакции выше.

Обычные циклы, наоборот, очень устойчивы и не склонны к разрыву. Так, молекула циклогексана имеет неплоское строение и принимает различные конформации (см. выше подраздел «Изомеры»).

Среди неплоских конформаций наиболее энергетически выгодной является конформация *кресла* (рис. 20.3, а), так как в ней все валентные углы между атомами углерода равны  $109,5^\circ$ , а атомы водорода у соседних атомов углерода находятся относительно друг друга в *заторможенном* положении.

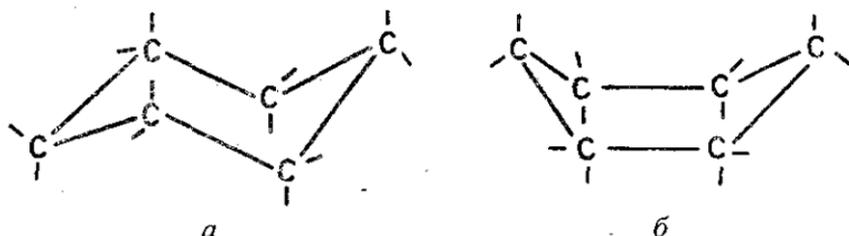


Рис. 20.3. Конформации шестичленного цикла: а — кресло; б — ванна.

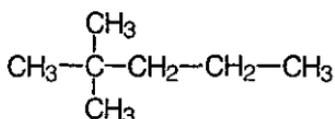
Другое возможное для циклогексана расположение атомов соответствует конформации *ванны* (рис. 20.3, б), хотя оно менее устойчиво, чем конформация *кресла*. Следует отметить, что и в конформации *кресла*, и в конформации *ванны* связи вокруг каждого атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Отсюда — несравнимо большая устойчивость обычных циклов по сравнению с малыми циклами, отсюда — их возможность вступать в *реакции замещения*, но не присоединения.

### § 20.3. Задачи с решениями

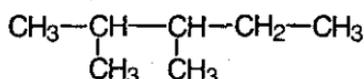
**Задача 120.** Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

**Решение.** Молярная масса алканов равна:  $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$  г/моль, откуда  $n = 7$ . Из 7 атомов углерода 5 составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп  $-CH_3$  или

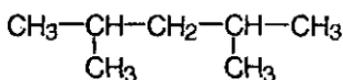
одной группы  $-\text{C}_2\text{H}_5$ . Две группы  $-\text{CH}_3$  могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



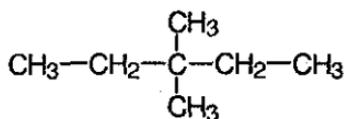
2,2-диметилпентан



2,3-диметилпентан

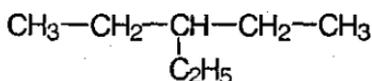


2,4-диметилпентан



3,3-диметилпентан

Одна группа  $-\text{C}_2\text{H}_5$  может находиться только в положении 3, в противном случае она войдет в состав главной цепи и длина последней будет превышать пять атомов углерода:



3-этилпентан

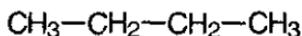
Ответ. 5 изомеров состава  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .

**Задача 121.** Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида — первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

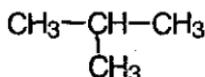
Решение. Пусть формула углеводорода —  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $M = 12x + y$ ). Массовая доля водорода в одном моле этого вещества равна:

$$\omega(\text{H}) = y / (12x + y) = 0,1724,$$

откуда  $y = 2,5x$ . Это означает, что простейшая формула углеводорода —  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Ей соответствует истинная формула  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Существуют два углеводорода состава  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ :

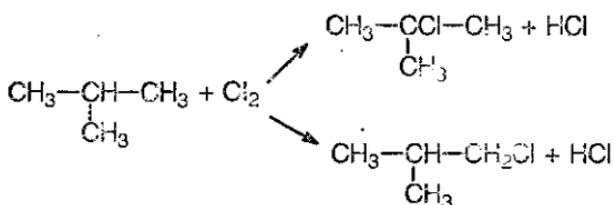


бутан



2-метилпропан

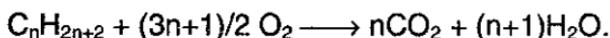
Третичные атомы углерода есть только в одном из этих двух изомеров, в 2-метилпропане, поэтому только 2-метилпропан при хлорировании может образовать третичный алкилхлорид:



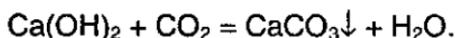
Ответ. 2-метилпропан.

**Задача 122.** Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

Решение. При сгорании одного моля углеводорода, содержащего  $n$  атомов углерода, образуется  $n$  моль  $\text{CO}_2$ :

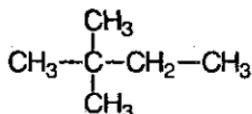


При пропускании  $\text{CO}_2$  через известковую воду образуется карбонат кальция:



$\nu(\text{CaCO}_3) = 60/100 = 0,6$  моль =  $\nu(\text{CO}_2)$ . При сгорании 0,1 моль  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  выделилось 0,6 моль  $\text{CO}_2$ , следовательно  $n = 6$ . Молекулярная формула углеводорода –  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

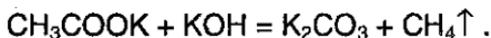
Из пяти углеводородов состава  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  четвертичный атом углерода есть только в 2,2-диметилбутане:



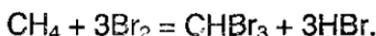
Ответ.  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – 2,2-диметилбутан.

**Задача 123.** При прокаливании смеси массой 49 г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парами брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. При прокаливании исходной смеси происходит реакция:



Выделяющийся метан реагирует при освещении с парами брома:



$M(\text{CHBr}_3) = 253$  г/моль,  $M(\text{CH}_3\text{COOK}) = 98$  г/моль. Трибромметана образовалось  $25,3/253 = 0,1$  моль. С учетом 50%-ного выхода в реакцию бромирования вступило  $0,1/0,5 = 0,2$  моль метана. Следовательно, в первую реакцию вступило 0,2 моль  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (KOH — в избытке) массой  $0,2 \cdot 98 = 19,6$  г. Массовая доля ацетата калия в исходной смеси равна:

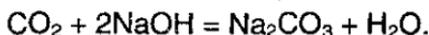
$$\alpha(\text{CH}_3\text{COOK}) = 19,6/49 = 0,4, \text{ или } 40\%.$$

Тогда массовая доля KOH равна 0,6, или 60%.

Ответ. 40%  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , 60% KOH.

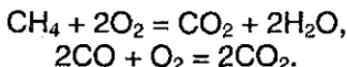
**Задача 124.** При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н.у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н.у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):



Объем поглощенного  $\text{CO}_2$  составляет 4,48 л. Следовательно,  $v(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$  моль. После поглощения  $\text{CO}_2$  объем смеси составил  $11,2 - 4,48 = 6,72$  л, что соответствует 0,3 моль.

Оставшиеся газы сгорают по уравнениям:



Пусть в смеси было  $x$  моль  $\text{CH}_4$  и  $y$  моль  $\text{CO}$ , тогда на сгорание  $\text{CH}_4$  израсходовано  $2x$  моль  $\text{O}_2$ , а на сгорание  $\text{CO}$  —  $y/2$  моль  $\text{O}_2$ ; всего израсходовано  $6,72/22,4 = 0,3$  моль  $\text{O}_2$ . Имеем систему:

$$\begin{aligned} x + y &= 0,3 \\ 2x + y/2 &= 0,3 \end{aligned}$$

Отсюда  $x = 0,1$ ,  $y = 0,2$ . Значит, в исходной смеси было 0,1 моль  $\text{CH}_4$  (2,24 л, или 20%), 0,2 моль  $\text{CO}$  (4,48 л, или 40%) и 0,2 моль  $\text{CO}_2$  (4,48 л, или 40%).

Ответ. 20%  $\text{CH}_4$ , 40%  $\text{CO}$ , 40%  $\text{CO}_2$ .

## § 20.4. Задачи для самостоятельного решения

797. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов состава  $C_5H_{12}$ .

798. Приведите уравнение реакции крекинга гексадекана.

799. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава  $C_7H_{16}$ , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

800. Приведите формулу одного из углеводородов, в молекуле которого имеются только вторичные атомы углерода.

801. Приведите формулу алкана, в молекуле которого имеются 6 первичных атомов углерода, но нет вторичных и третичных атомов углерода.

802. Приведите формулу углеводорода, в молекуле которого имеются 15  $\sigma$ -связей и нет  $\pi$ -связей.

803. Определите плотность пентана при выбранных вами условиях.

804. Приведите формулу изомера пентана, дающего при хлорировании только одно моноклорпроизводное.

805. При гидролизе карбида алюминия образовался метан объемом 2,24 л (н.у.). Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.

806. Вычислите элементный состав (в % по массе) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 36.

807. Газообразный углеводород имеет плотность 1,965 г/л при н.у. Рассчитайте молярную массу углеводорода, назовите его.

808. Рассчитайте, какой объем метана (н.у.) можно получить при сплавлении 10 г безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия.

809. При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

810. Напишите все изомеры соединений состава  $C_8H_{18}$ ,  $C_4H_7Br$ .

811. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных радикалов:  $C_2H_5-$ ,  $C_3H_7-$ ,  $C_4H_9-$  и назовите их.

812. Напишите последовательность реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан.

813. Углеводород неразветвленного строения «А» изомеризуется в вещество «В», которое при дегидрировании образует соединение «С», применяемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

814. При окислении углеводорода «А» образуется соединение «В» в количестве вдвое большем, чем вещество «А». При взаимодействии «В» с магнием образуются вещество «С» и водород. Приведите возможные формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

815. При крекинге углеводорода «А» образуются два других углеводорода с одинаковым числом углеродных атомов. Углеводород с меньшей относительной молекулярной массой «В» при дегидрировании образует вещество «С», используемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

816. В трех запаянных ампулах находятся три разные жидкости: тетрагидрид углерода, гептан, бромметан. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

817. Какой объем водорода (н.у.) выделится при каталитическом дегидрировании метилциклогексана массой 49 г в толуол, если реакция протекает с выходом 75% от теоретического?

818. При горении некоторого количества циклоалкана образовалось 13,2 г углекислого газа. Вычислите массу воды, которая образовалась при этом.

819. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 8,6 г этого соединения образовалось 13,44 л (н.у.) оксида углерода (IV).

820. В веществе А содержится 83,33% углерода по массе и водород. Установите возможные структурные формулы А.

821. Два насыщенных углеводорода имеют одинаковый элементный состав: 85,714% С и 14,286% Н по массе. Плотности паров искоемых углеводородов по неону равны 2,8 и 3,5. Определите молекулярные формулы углеводородов и приведите структурные формулы 2-х их изомеров.

822. При сплавлении 28,8 г натриевой соли предельной монокарбоновой кислоты с избытком гидроксида натрия выделилось 4,63 л газа (н.у.), что составляет 79% от теоретического выхода. Определите, какой выделился газ.

823. При прокаливании смеси массой 41 г, состоящей из ацетата натрия и избытка гидроксида натрия, выделился газ, прореагировавший при освещении с хлором. В результате последней реакции образовалось 11,95 г трихлорметана (хлороформа). Выход хлороформа составил 60% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

824. При сжигании 7,2 г органического вещества, плотность паров которого по водороду равна 36, образовалось 22 г оксида углерода (IV) и 10,8 г воды. Определите строение исходного соединения, если известно, что при радикальном хлорировании его может образоваться только одно монохлорпроизводное.

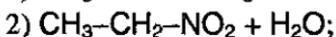
825. Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 6,72 л (н.у.) смеси этана и пропана обработали избытком известковой воды. При этом образовалось 80 г осадка. Определите состав (в литрах) исходной смеси газов.

826. С помощью каких химических превращений можно получить метан из хлорэтена? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

827. Предложите схему получения 2-метилпропана из неорганических соединений.

828. Предложите схему получения 2,3-диметилбутана из 1-бромпропана.

829. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



#### 4) метилциклопропан + $MgBr_2$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

830. Смесь алкана и кислорода имеет плотность по водороду 16,7. После полного сгорания углеводорода и охлаждения продуктов реакции, плотность смеси газов по водороду составила 19. Установите формулу углеводорода.

831. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при радикальном хлорировании 112 мл (н.у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,26 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). Определите, сколько атомов водорода заместилось хлором.

832. Смесь пропана, метана и оксида углерода (IV) занимает объем 6,165 л. После сжигания смеси в избытке кислорода получено 11,565 л оксида углерода (IV). Определите содержание пропана в смеси (в % по объему). Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

833. Для сжигания некоторого объема циклопарафина требуется шестикратный объем кислорода. Рассчитайте максимальную массу гидроксида бария, которая может вступить в реакцию с продуктом горения 1 л (н.у.) этого парафина.

834. При сжигании некоторой массы вещества, в состав которого входят углерод, водород и хлор, было получено 0,44 г оксида углерода (IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы (после превращения его в ряде реакций в хлорид-ион), было получено 1,435 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества и укажите, как оно может быть получено.

835. Газ, образовавшийся при полном сгорании 745,7 мл смеси пропана и метана (740 мм рт.ст., 22 °С) может быть поглощен 49,02 мл 5,6%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл), причем полученный раствор не дает осадка при добавлении к нему раствора хлорида кальция. Определите состав газовой смеси в объемных долях. Какой объем воздуха (н.у.) потребуется для полного сжигания указанной газовой смеси?

836. Смесь 5 мл газообразного углеводорода с 12 мл кислорода поместили в эвдиометр и взорвали. После приведения условий к первоначальному объем газовой смеси составил 7 мл, а после ее пропускания через раствор щелочи уменьшился до 2 мл, причем оставшийся газ поддерживал горение. Определите формулу углеводорода.

**837.** Углеводород А, плотность которого при нормальных условиях равна 2,5 г/л, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины дает смесь двух веществ. Определите структуру А.

**838.** Содержание углерода в смеси пентана с неизвестным углеводородом составляет 85% по массе. Объем кислорода, необходимый для полного сжигания данной смеси, в 6,5 раз превышает объем смеси. Напишите структурные формулы всех возможных углеводородов, удовлетворяющих условию задачи.

**839.** Плотность по азоту смеси алканов равна 1,808. При бромировании этой смеси выделено только две пары изомерных монобромалканов. Суммарная масса более легких изомеров в продуктах реакции равна суммарной массе более тяжелых изомеров. Вычислите массовые доли алканов в исходной смеси.

**840.** Имеется смесь алканов с разветвленным углеродным скелетом, плотность ее паров по воздуху равна 2,193. При хлорировании этой смеси выделено только две пары изомерных монохлорпроизводных, причем массовая доля более легких изомеров в продуктах реакции составляет 75,54%. Вычислите массовые доли алканов в исходной смеси.

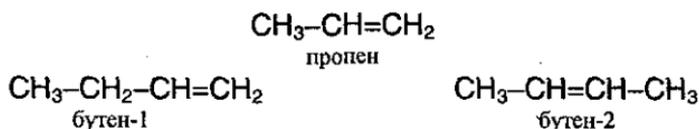
## Глава 21.

# УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ

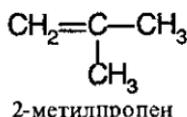
Простейшими непредельными (ненасыщенными) соединениями являются углеводороды, содержащие одну или несколько двойных связей. Углеводороды, содержащие две двойные связи, называют *диенами*, три двойные связи — *триенами* и т.д. Соединения с несколькими двойными связями имеют общее название *полиены*. Мы рассмотрим два класса таких соединений — алкены и алкадиены.

### § 21.1. Алкены

*Алкенами* называют непредельные углеводороды, молекулы которых содержат *одну двойную* связь. Первый представитель этого класса — этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , в связи с чем алкены также называют *этиленовыми углеводородами*. Ближайшие гомологи этилена:



Простейший алкен с разветвленным углеродным скелетом:



*Общая формула* гомологического ряда *алкенов*  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Она *совпадает с общей формулой циклоалканов*, поэтому алкены и циклоалканы являются межклассовыми изомерами.

При отщеплении атома водорода от молекул алкенов образуются непредельные радикалы общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , простейшие из которых — *винил* (этенил) и *аллил* (пропенил):

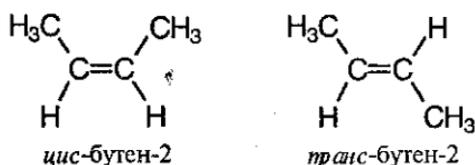


**Строение.** Строение двойной связи в алкенах подробно рассмотрено в § 3.4. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Три  $\sigma$ -связи, образованные гибридными ор-

биталиями, располагаются в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу (рис. 3.9);  $\pi$ -связь образована при перекрывании негибридных  $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода. При этом атомные  $p$ -орбитали перекрываются не в межъядерном пространстве, а вне его. Такое «боковое» перекрывание менее эффективно, чем осевое, и, следовательно,  $\pi$ -связь является менее прочной, чем  $\sigma$ -связь. Дополнительное  $\pi$ -связывание двух атомов углерода приводит к тому, что уменьшается расстояние между ядрами, поскольку двойная связь является сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей (рис. 3.10). Длина двойной связи  $C=C$  составляет 0,133 нм, что существенно меньше длины одинарной связи (0,154 нм). Энергия двойной связи (606 кДж/моль) меньше удвоенного значения энергии одинарной связи ( $347 \cdot 2 = 694$  кДж/моль); это обусловлено меньшей энергией  $\pi$ -связи.

**Изомерия.** Структурная изомерия алкенов обусловлена изомерией углеродного скелета (например, бутен-1 и 2-метилпропен) и изомерией положения двойной связи (бутен-1 и бутен-2, см. выше). Пространственная, или *цис-транс*-изомерия обусловлена различным положением заместителей относительно плоскости двойной связи. Этот вид изомерии рассмотрим подробнее.

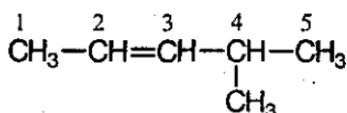
Если каждый из атомов углерода при связи  $C=C$  связан с двумя разными заместителями, то эти заместители могут располагаться по одну сторону от плоскости двойной связи (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер), например:



Эти два изомера нельзя перевести друг в друга без вращения вокруг двойной связи  $C=C$ , а это вращение требует разрыва  $\pi$ -связи и затраты большого количества энергии. Поэтому *цис*- и *транс*-изомеры представляют собой разные индивидуальные вещества, которые отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами. Алкены, у которых хотя бы один из атомов углерода при связи  $C=C$  имеет два одинаковых заместителя, не имеют *цис-транс*-изомеров.

**Номенклатура.** В алкенах с неразветвленной углеродной цепью нумерацию начинают с того конца, ближе к которому находится двойная связь. В названии соответствующего алкана окончание *-ан* заменяется на *-ен*. В разветвленных алкенах выбирают главную цепь

так, чтобы она содержала двойную связь, даже если она при этом и не будет самой длинной. Перед названием главной цепи указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Номер после названия главной цепи указывает положение двойной связи, например:



4-метилпентен-2

**Физические свойства** алкенов похожи на свойства алканов, хотя все они имеют несколько более низкие температуры плавления и кипения, чем соответствующие алканы. Например, пентан имеет температуру кипения 36 °С, а пентен-1 — 30 °С. При обычных условиях алкены C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub> — газы, C<sub>5</sub> – C<sub>15</sub> — жидкости, начиная с C<sub>16</sub> — твердые вещества. Алкены не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

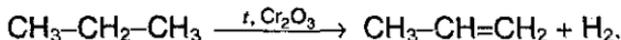
**Получение.** В природе алкены встречаются редко. Поскольку алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза, разработаны многие способы их получения.

1. Основным промышленным источником алкенов служит *крекинг алканов*, входящих в состав нефти (см. § 19.7):



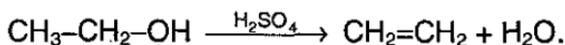
Крекинг протекает по свободнорадикальному механизму при высоких температурах (400-700 °С).

2. Другой промышленный способ получения алкенов — *дегидрирование алканов*:

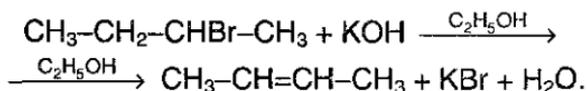


3. В лабораторных условиях алкены получают по реакциям *отщепления (элиминирования)*, при которых от соседних атомов углерода отщепляются два атома или две группы атомов, и образуется дополнительная π-связь. К таким реакциям относятся следующие.

1) *Дегидратация спиртов* происходит при их нагревании с водоотнимающими средствами, например с серной кислотой при температуре выше 150 °С:

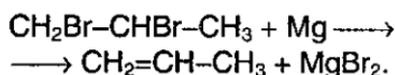


2) Отщепление галогеноводородов проводят при действии спиртовых растворов щелочей на моноалкилгалогениды:



При отщеплении  $\text{H}_2\text{O}$  от спиртов,  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$  от алкилгалогенидов атом водорода преимущественно отщепляется от того из соседних атомов углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода (от *наименее* гидрогенизированного атома углерода). Эта закономерность носит название *правила Зайцева*.

3) *Дегалогенирование* происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами:

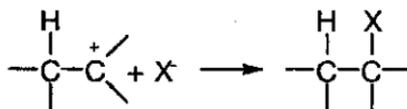


**Химические свойства** алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Электронная плотность  $\pi$ -связи достаточно подвижна и легко вступает в реакции с электрофильными частицами. Поэтому многие реакции алкенов протекают по механизму *электрофильного присоединения*, обозначаемому символом  $A_E$  (от англ. addition electrophilic). *Реакции электрофильного присоединения* — это ионные процессы, протекающие в несколько стадий.

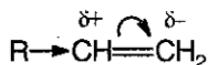
На первой стадии электрофильная частица (чаще всего это бывает протон  $\text{H}^+$ ) взаимодействует с  $\pi$ -электронами двойной связи и образует  $\pi$ -комплекс, который затем превращается в *карбокатион* путем образования ковалентной  $\sigma$ -связи между электрофильной частицей и одним из атомов углерода:



На второй стадии карбокатион реагирует с анионом  $\text{X}^-$ , образуя вторую  $\sigma$ -связь за счет электронной пары аниона:



Ион водорода в реакциях электрофильного присоединения присоединяется к тому из атомов углерода при двойной связи, на котором больше отрицательный заряд. Распределение зарядов определяется смещением  $\pi$ -электронной плотности под влиянием заместителей:



Электронодонорные заместители, проявляющие  $+I$ -эффект, смещают  $\pi$ -электронную плотность к более гидрогенизированному атому углерода и создают на нем частичный отрицательный заряд. Этим объясняется *правило Марковникова*: при присоединении полярных молекул типа  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{OH}, \text{CN}$  и т.п.) к несимметричным алкенам водород преимущественно присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

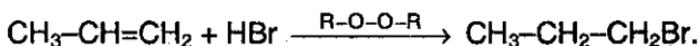
Рассмотрим конкретные примеры реакций присоединения.

1) *Гидрогалогенирование*. При взаимодействии алкенов с галогеноводородами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) образуются алкилгалогениды:



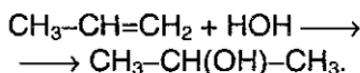
Продукты реакции определяются правилом Марковникова.

Следует, однако, подчеркнуть, что в присутствии какого-либо органического пероксида полярные молекулы  $\text{HX}$  реагируют с алкенами не по правилу Марковникова:



Это связано с тем, что присутствие перекиси обуславливает радикальный, а не ионный механизм реакции.

2) *Гидратация*. При взаимодействии алкенов с водой в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) образуются спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и являются источниками протонов. Присоединение воды также идет по правилу Марковникова:

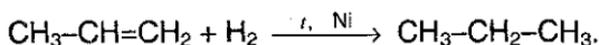


3) *Галогенирование*. Алкены обесцвечивают бромную воду:

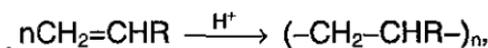


Эта реакция является качественной на двойную связь.

4) *Гидрирование*. Присоединение водорода происходит в присутствии металлических катализаторов:



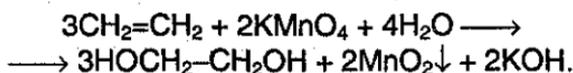
5) Полимеризация алкенов и их производных в присутствии кислот протекает по механизму  $A_E$ :



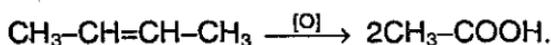
где R = H, CH<sub>3</sub>, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и т.д. Молекула CH<sub>2</sub>=CHR называется *мономером*, полученное соединение — *полимером*, число  $n$  — *степень полимеризации*.

Полимеризация различных производных алкенов дает ценные промышленные продукты: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и другие (см. гл. 32).

Кроме присоединения, для алкенов характерны также реакции **окисления**. При *мягком окислении* алкенов водным раствором перманганата калия (*реакция Вагнера*) образуются двухатомные спирты:



В результате протекания этой реакции фиолетовый раствор перманганата калия быстро обесцвечивается и выпадает коричневый осадок оксида марганца (IV). *Эта реакция*, как и реакция обесцвечивания бромной воды, является *качественной на двойную связь*. При *жестком окислении* алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO<sub>2</sub>, например:

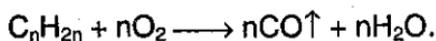


По продуктам окисления можно установить положение двойной связи в исходном алкене.

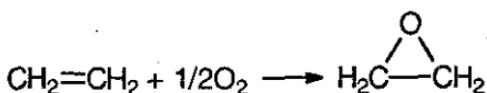
Как и все другие углеводороды, алкены горят, и при обильном доступе воздуха образуют диоксид углерода и воду:



При ограниченном доступе воздуха горение алкенов может приводить к образованию монооксида углерода и воды:



Если смешать алкен с кислородом и пропустить эту смесь над нагретым до 200 °С серебряным катализатором, то образуется оксид алкена (эпоксидалкан), например:



При любых температурах алкены окисляются озоном (озон более сильный окислитель, чем кислород). Если газообразный озон пропускают через раствор какого-либо алкена в тетрахлорметане при температурах ниже комнатной, то происходит реакция присоединения и образуются соответствующие *озониды* (циклические перекиси) — см. уравнение (12.7). Озониды очень неустойчивы и могут легко взрываться. Поэтому обычно их не выделяют, а сразу после получения разлагают водой — при этом образуются карбонильные соединения (альдегиды или кетоны), строение которых указывает на строение подвергавшегося озонированию алкена (см. уравнение (12.8)).

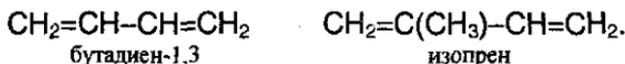
**Применение.** Низшие алкены — важные исходные вещества для промышленного органического синтеза. Из этилена получают этиловый спирт, полиэтилен, полистирол. Пропен используют для синтеза полипропилена, фенола, ацетона, глицерина.

## § 21.2. Алкадиены (диеновые углеводороды)

Алкадиены — непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными связями (например, пентадиен-1,4), то такие двойные связи называются *изолированными*. Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями *не отличаются от свойств алкенов* с той лишь разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

Если двойные связи разделены в цепи только одной  $\sigma$ -связью, то их называют *сопряженными*. Важнейшие представители сопряженных диенов:

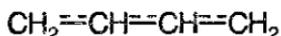


Существуют также диены с системой  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , называемые *алленами*; такие двойные связи называют *кумулярованными*. Первый

член гомологического ряда — аллен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  : бесцветный газ с  $t_{\text{пл}} = -136,2^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{кип}} = -34,5^\circ\text{C}$ .

Далее мы рассмотрим только сопряженные диены, имеющие большое практическое значение.

**Строение.** В сопряженных диенах  $\pi$ -электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое  $\pi$ -электронное облако. В сопряженной системе  $\pi$ -электроны уже не принадлежат определенным связям, они *делокализованы* по всем атомам, поэтому структуру диенов можно изобразить следующим образом (на примере бутадиена):



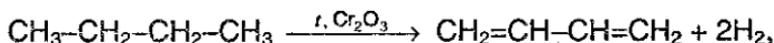
Пунктирные линии показывают область делокализации электронов и обозначают промежуточный порядок связи между  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}$ . Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация  $\pi$ -электронов и тем устойчивее молекула.

**Изомерия.** Для алкадиенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов: 1) изомерия углеродного скелета, 2) изомерия положения двойных связей и 3) *цис-транс*-изомерия.

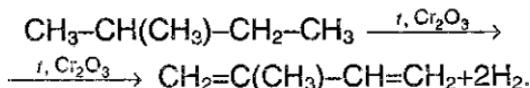
**Номенклатура.** Главную цепь в диенах выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи, и нумеруют с того конца, при котором сумма номеров положений двойных связей минимальна. В названии соответствующего алкана окончание *-ан* заменяется на *-диен*.

**Физические свойства.** Бутадиен-1,3 — легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен — жидкость с  $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$ .

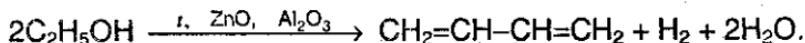
**Получение.** Основной промышленный способ получения диенов — дегидрирование алканов. Бутадиен-1,3 (дивинил) получают из бутана:



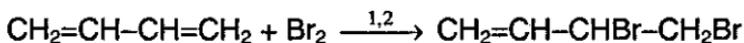
а изопрен (2-метилбутадиен-1,3) — из 2-метилбутана:



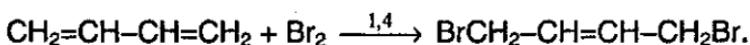
Бутадиен-1,3 можно также получить по реакции Лебедева путем одновременного дегидрирования и дегидратации этанола:



**Химические свойства.** Для алкадиенов характерны обычные реакции электрофильного присоединения  $A_E$ , свойственные алкенам. Особенность сопряженных диенов состоит в том, что две двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое, поэтому реакции присоединения могут протекать в двух направлениях: а) к одной из двойных связей (*1,2-присоединение*) или б) в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (*1,4-присоединение*). Так, присоединение брома к бутадиену может привести одновременно к двум продуктам:

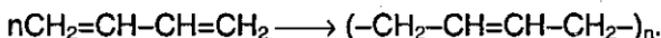


или

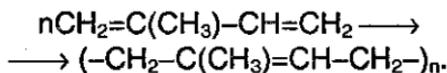


Подбор реагентов и условий реакций позволяет направлять присоединение по любому из двух направлений.

*Важнейшее свойство диенов* — их способность к полимеризации, которая используется для получения синтетических каучуков. При полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук:



Использование металлоорганических катализаторов в этой реакции позволяет получить каучук с регулярным строением, в котором все звенья цепи имеют *цис*-конфигурацию. Аналогичная реакция с изопреном дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к природному каучуку:



**Применение.** Основная область применения алкадиенов — синтез каучуков (см. гл. 32).

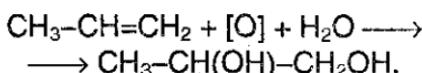
### § 21.3. Задачи с решениями

**Задача 125.** С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

Решение. Пропен можно поглотить бромной водой:



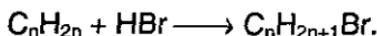
или водным раствором перманганата калия:



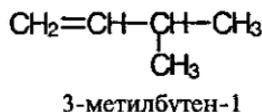
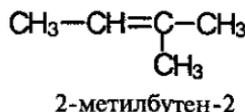
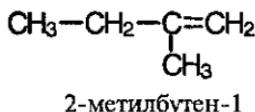
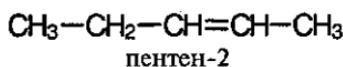
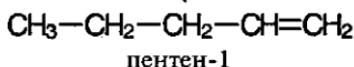
Пропан с этими веществами не реагирует и улетучивается.

**Задача 126.** Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н.у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером.

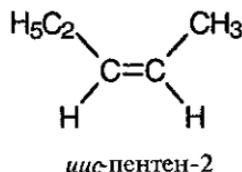
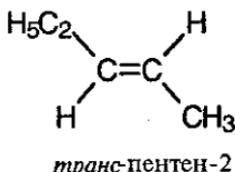
**Решение.** Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению:



$v(\text{HBr}) = 2,24/22,4 = 0,1$  моль.  $v(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = v(\text{HBr}) = 0,1$  моль.  
 $M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 7,0/0,1 = 70$  г/моль, следовательно  $n = 5$ . Существует 5 структурных изомеров этиленовых углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ :



Из этих веществ только пентен-2 имеет *цис-транс*-изомеры:



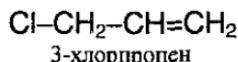
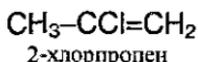
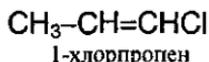
**Ответ.** *Цис-пентен-2.*

**Задача 127.** Сколько существует индивидуальных веществ состава  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , обесцвечивающих бромную воду? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

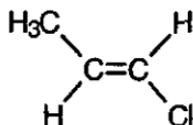
**Решение.**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  — это монохлорпроизводное от углеводорода  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Это вещество обесцвечивает бромную воду, следовательно имеет в своем составе двойную связь. Три атома углерода могут образовать только неразветвленный углеродный скелет с концевой двойной связью:



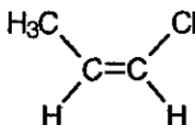
Структурная изомерия возможна только за счет положения атома хлора относительно двойной связи:



1-хлорпропен может существовать в виде *цис-транс*-изомеров:



*транс*-1-хлорпропен

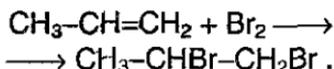


*цис*-1-хлорпропен

Ответ. 4 изомера.

**Задача 128.** При взаимодействии 11,2 л (н.у.) смеси изомерных углеводородов, представляющих собой газы с плотностью по водороду 21, с бромной водой получено 40,4 г соответствующего дибромпроизводного. Определите строение этих углеводородов и содержание каждого из них в смеси (в % по объему).

Решение. Молярная масса изомерных углеводородов равна:  $M(\text{C}_x\text{H}_y) = 21 \cdot 2 = 42$  г/моль, следовательно, углеводороды имеют формулу  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Такую молекулярную формулу имеют два вещества — пропен и циклопропан. Пропен реагирует с бромной водой:



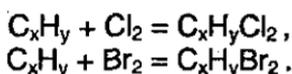
Молярная масса дибромпроизводного равна:  $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2) = 202$  г/моль, а его количество:  $\nu(\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2) = 40,4/202 = 0,2$  моль. Следовательно, в исходной смеси было 0,2 моль пропена. Общее количество углеводородов в смеси было равно  $11,2/22,4 = 0,5$  моль; оставшиеся 0,3 моль приходятся на долю циклопропана, который не взаимодействует с бромной водой.

Объемные доли газов в смеси равны их мольным долям:  $\phi(\text{пропена}) = 0,2/0,5 = 0,4$ , или 40%,  $\phi(\text{циклопропана}) = 0,6$ , или 60%.

Ответ. 40% пропена, 60% циклопропана.

**Задача 129.** При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 22,95 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 36,3 г дибромиды. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы 4-х его изомеров, отвечающих условию задачи.

**Решение.** Пусть формула углеводорода —  $C_xH_y$  (молярная масса  $M = 12x+y$ ). Реакции присоединения хлора и брома протекают по уравнениям:



По условию, количества дихлорида и дибромида равны:

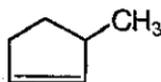
$$v(C_xH_yCl_2) = 22,95 / (12x+y+71) = v(C_xH_yBr_2) = 36,3 / (12x+y+160),$$

откуда  $12x+y = 82$ . Поскольку  $x$  и  $y$  — натуральные числа, то  $x < 7$ . Если  $x = 6$ , то  $y = 10$ , что соответствует формуле  $C_6H_{10}$ . Углеводородов с  $x < 6$  ( $C_5H_{22}$ ,  $C_4H_{34}$  и т.д.) не существует, следовательно  $C_6H_{10}$  — единственное решение.

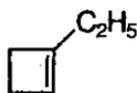
Данный углеводород принадлежит гомологическому ряду  $C_nH_{2n-2}$  и имеет только одну двойную связь, поскольку может присоединить максимально два атома брома или хлора. Следовательно, в состав молекулы входит один цикл. Изомеры:



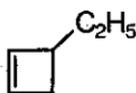
циклогексен



3-метилциклопентен



1-этилциклобутен



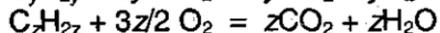
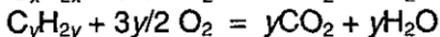
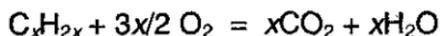
3-этилциклобутен

**Ответ.**  $C_6H_{10}$ .

**Задача 130.** Три углеводорода А, Б и В имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания одного моля углеводорода А требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из одного моля Б и одного моля В. Углеводороды Б и В изомерны между собой, причем других изомеров не имеют. Бромирование А приводит только к одному монобромпроизводному. Определите возможные структурные формулы А, Б и В. Напишите уравнения реакций.

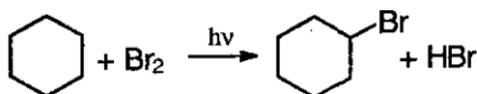
**Решение.** Эта задача допускает несколько решений, простейшее из которых — следующее. Одинаковый элементный состав (т.е., одинаковые элементы с одинаковыми массовыми долями) имеют все углеводороды состава  $C_nH_{2n}$  (алкены и циклоалканы). Действительно,  $\omega(C) = 12n / (12n + 2n) = 6/7$ ,  $\omega(H) = 2n / (12n + 2n) = 1/7$ .

Уравнения сгорания имеют следующий вид:



По условию задачи, на сгорание одного моля  $C_xH_{2x}$  требуется столько же молей кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из одного моля  $C_yH_{2y}$  и одного моля  $C_zH_{2z}$ . Это означает, что  $3x/2 = 3y/2 + 3z/2$ , то есть  $x = y + z$ . Теперь найдем  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

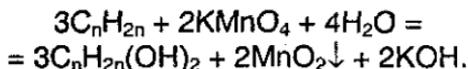
По условию, углеводороды Б и В изомерны между собой, причем других изомеров не имеют. Из всех веществ состава  $C_nH_{2n}$  два изомера имеет только  $C_3H_6$  — пропен и циклопропан ( $y = 3, z = 3$ ). Отсюда следует, что в состав вещества А входят шесть атомов углерода ( $x = y + z = 6$ ). Из всех веществ состава  $C_6H_{12}$  единственное монобромпроизводное при бромировании дает циклогексан:



Таким образом, А — циклогексан, Б — пропен  $CH_3-CH=CH_2$ , В — циклопропан.

**Задача 131.** При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

**Решение.** Алкены окисляются водным раствором перманганата калия по общему уравнению:



Из 3 моль алкена (массой  $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$ ) образуется 2 моль  $MnO_2$  (массой  $2 \cdot 87 = 174$  г). По условию задачи

$$42n \cdot 2,07 = 174,$$

откуда  $n = 2$ . Искомый алкен — этилен,  $C_2H_4$ .

**Ответ.**  $C_2H_4$ .

## § 21.4. Задачи для самостоятельного решения

841. Напишите структурные формулы всех алкенов состава  $C_8H_{16}$ , образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

842. Напишите структурную формулу алкена состава  $C_6H_{12}$ , имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его по систематической номенклатуре.

843. Какой простейший непредельный углеводород имеет *цис*- и *транс*-изомеры? Приведите примеры этих изомеров.

844. Чем принципиально отличаются механизмы реакций этана и этилена с хлором?

845. Напишите уравнение реакции дегидратации спирта, приводящей к образованию бутена-1. Укажите условия.

846. Напишите уравнение реакции присоединения хлороводорода к пропилену.

847. Напишите уравнение реакции присоединения 1 моль брома к 1 моль бутадиена-1,3.

848. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите необходимые условия протекания реакций.

849. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: олеиновая кислота, пропан, этилен, бром? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

850. Приведите формулу метилгексадиена, существующего в форме четырех пространственных изомеров.

851. Углеводород «А» легче воздуха, при гидрировании образует соединение «В» тяжелее воздуха. «В» вступает в реакцию замещения с хлором, образуя «С» — газ, легко переходящий в жидкость, на чем основано его применение в медицине для местной анестезии. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

852. Вещество «А» представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющаяся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрирован-

ной серной кислоты образуется газ «В» легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, «В» образует тяжелую жидкость «С». Приведите формулы вещества «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

**853.** Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных этиленовых углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 35.

**854.** Какую массу брома может присоединить 14 г смеси изомерных бутенов?

**855.** Какой объем воздуха расходуется для полного сгорания пропена объемом 2 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

**856.** Рассчитайте выход продукта реакции (в % от теоретического), если при взаимодействии 5,6 л этилена (н.у.) с бромом получено 42,3 г 1,2-дибромэтана.

**857.** Какой объем этилена можно окислить кислородом объемом 10 л для получения ацетальдегида? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

**858.** Сколько существует индивидуальных веществ состава  $C_4H_7Cl$ , обесцвечивающих водный раствор перманганата калия? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

**859.** Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают. Бензол, хлор, хлороводород, этилен.

**860.** Напишите уравнения реакций с помощью которых из карбоната кальция и углерода с использованием любых неорганических реактивов можно получить а) 1,2-дихлорэтан, б) 1,1-ди-хлорэтан.

**861.** Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1?

**862.** Напишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к 3,3,3-трифторпропену.

**863.** В каких случаях нарушается правило Марковникова? Приведите не менее двух примеров.

**864.** Поясните правило Марковникова на примере реакции присоединения хлорида иода  $ICl$  к триметилэтилену.

865. Углеводород «А», подвергающийся полимеризации, в реакции с избытком брома образует соединение состава  $C_5H_8Br_4$ , а при гидрировании превращается в разветвленный углеводород  $C_5H_{12}$ . Назовите соединение «А» и напишите уравнения реакций.

866. Углеводород имеет структурную формулу:



Назовите данное соединение по международной номенклатуре и укажите тип гибридизации каждого атома углерода. Напишите уравнения возможных реакций данного соединения с хлороводородом. Приведите структурные формулы четырех изомеров данного углеводорода с открытой цепью углеродных атомов.

867. Газовая смесь состоит из насыщенного и ненасыщенного углеводородов, имеющих одинаковую молекулярную массу. Плотность данной смеси по гелию равна 14. Определите молекулярную формулу углеводородов, приведите их структурные формулы.

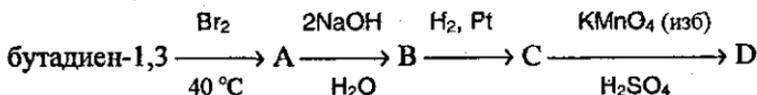
868. Как, используя представления о механизме реакций присоединения, можно объяснить, что реакция хлора с этиленом в растворе  $CCl_4$  приводит к 1,2-дихлорэтану, а в воде преимущественно образуется 2-хлорэтанол? Изобразите механизм этих двух реакций в виде схем.

869. Определите молекулярную формулу фторпроизводного бутена, если известно, что оно содержит 4,545% водорода по массе. Напишите структурные формулы четырех изомеров данного вещества, имеющих *цис*-строение.

870. Какое количество вещества хлора всего вступило в реакцию с 0,5 моль этилена, если при этом образовался 1 моль хлороводорода?

871. 10 л смеси этилена и пропана и 10 л водорода пропустили над катализатором, в результате чего общий объем смеси уменьшился до 16 л. Определите объемное содержание пропана в исходной смеси.

872. Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



**873.** Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первом атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г присоединяет максимально 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.

**874.** 8,4 г углеводорода присоединяет 3,36 л (н.у.) водорода в присутствии катализатора. При окислении углеводорода водным раствором перманганата калия на холоде образуется соединение симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

**875.** Обсудите возможность протекания реакции между:

- а) пропеном и хлором;
- б) пентеном-2 и перманганатом калия;
- в) пентеном-2 и водой.

Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

**876.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) бутанол-2;
- 2) 2-метилпропен +  $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3) бутен-1 +  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaBr}$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

**877.** Какие углеводороды образуются при дегидрогалогенировании:

- а) 2-метил-2-хлорбутана,
- б) 2-метил-3-хлорбутана,
- в) 2,3-диметил-2-бромбутана;

при дегалогенировании:

- а)  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ ,
- б)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ?

Какие реактивы следует использовать? Назовите полученные соединения.

**878.** Приведите возможные структуры бромалканов, которые при нагревании со спиртовым раствором гидроксида калия образуют вещество состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , обесцвечивающее бромную воду и существующее в виде двух стереоизомеров. Напишите уравнения упомянутых реакций.

**879.** Газ, образовавшийся при нагревании 28,75 мл предельного одноатомного спирта (плотность 0,8 г/мл) с концентрированной

серной кислотой присоединяет 8,96 л (н.у.) водорода. Определите строение исходного спирта, если выход углеводорода составляет 80% от теоретического.

**880.** Смесь циклогексена и водорода, имеющую мольное соотношение компонентов 1:5, пропустили над никелевым катализатором. Реакция прошла на 40%. Вычислите мольное соотношение веществ в конечной смеси.

**881.** При дегидратации насыщенного спирта был получен алкен, который полностью реагирует с бромоводородом, полученным из 51,5 г бромида натрия. При сжигании полученного углеводорода образуется 44,8 л углекислого газа (н.у.). Какой спирт и в каком количестве был дегидратирован?

**882.** При пропускании пентадиена-1,3 через 89,6 г 2,5%-ного водного раствора брома была получена смесь бромпроизводных в молярном соотношении 2:3 (более тяжелого производного содержалось меньше). Какой объем кислорода (н.у.) необходим для полного окисления такого же количества пентадиена?

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

**884.** При пропускании смеси *цис*- и *транс*-изомеров алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась больше массы алкена. Установите строение алкена.

**885.** При пропускании смеси *цис*- и *транс*-изомеров алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась меньше массы исходного алкена. Чему равно минимально возможное число атомов углерода в алкене?

**886.** К 50 г 32,4%-ного раствора бромоводородной кислоты добавили некоторое количество изопропиламина. Через полученный раствор стали пропускать пропен до тех пор, пока не закончилось поглощение газа. Масса раствора оказалась равной 60,1 г. Вычислите объем поглощенного газа, в пересчете на нормальные условия.

**887.** Некоторый углеводород «X» при действии избытка бромной воды образует дибромпроизводное, содержащее 57,5% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутст-

вии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода «X». Напишите уравнения проведенных реакций.

888. Смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л (н.у.) пропустили при 200 °С над платиновым катализатором. При этом реакция прошла с выходом 75% от теоретического, и объем смеси уменьшился до 10,08 л. При пропускании исходной смеси через склянку с бромной водой весь углеводород прореагировал, и масса склянки увеличилась на 8,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по объему) и строение исходного алкена.

889. При реакции этиленового углеводорода с хлором в темноте образуется 42,3 г дихлорида, а при реакции образца такой же массы с бромом в тетрахлорметане — 69 г дибромида. Установите возможные структурные формулы исходного углеводорода.

890. Смесь циклогексана и циклогексена обесцвечивает 320 г 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Найдите массовые доли компонентов исходной смеси, если циклогексан, входящий в ее состав, при дегидрировании дает такое количество бензола, которое может полностью прореагировать на свету с хлором, полученным при взаимодействии 26,1 г оксида марганца (IV) и избытка соляной кислоты.

891. Смесь паров пропина и изомерных монохлоралкенов при 145 °С и давлении 96,5 кПа занимает объем 18,0 л и при сжигании в избытке кислорода образует 18,0 г воды. Напишите все возможные структурные формулы монохлоралкенов. Вычислите объем 1,7%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,01 г/мл), который может прореагировать с продуктами сжигания исходной смеси, если известно, что ее плотность по воздуху равна 1,757.

892. На 1 моль иодистого алкила неизвестного строения действовали спиртовым раствором гидроксида калия и получили смесь двух изомерных алкенов в соотношении 1:7 по массе. Главного продукта реакции получено 49 г. Определите строение исходного соединения и продуктов реакции.

893. Два нециклических углеводорода имеют по одной двойной связи. Молярные массы этих углеводородов относятся как 1:2. После полного гидрирования исходных углеводородов отношение молярных масс полученных соединений стало равным 0,5172. Какие это углеводороды?

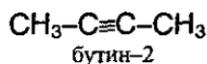
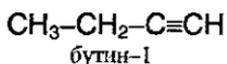
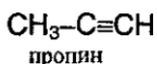
**894.** При окислении 0,1 моля неизвестного органического вещества кислым раствором перманганата калия образовались 4,48 л (н.у.) углекислого газа, 36,24 г  $MnSO_4$ , 20,88 г  $K_2SO_4$  и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества водным раствором перманганата калия.

**895.** Три углеводорода А, Б и В имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания 1 моль углеводорода А требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из 1 моль Б и 1 моль В. Углеводород Б не имеет изомеров. Углеводород А не имеет пространственных изомеров, обесцвечивает бромную воду, а при дегидроциклизации образует вещество, не реагирующее с раствором перманганата калия. Определите возможные структурные формулы А, Б и В. Напишите уравнения реакций.

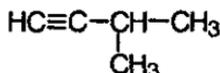
## Глава 22. АЛКИНЫ

### § 22.1. Общее рассмотрение

Алкинами называют непредельные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Первый представитель этого класса — ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , в связи с чем алкины также называют ацетиленовыми углеводородами. Ближайшие гомологи ацетилена:



Простейший алкин с разветвленным углеродным скелетом:



3-метилбутин-1

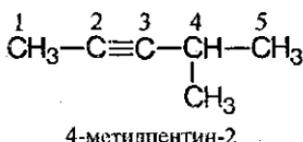
Общая формула гомологического ряда алкинов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Она совпадает с общей формулой алкадиенов, поэтому алкины и алкадиены являются межклассовыми изомерами.

**Строение.** Строение тройной связи в алкинах подробно рассмотрено в § 3.4. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. Две  $\sigma$ -связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются по одной линии под углом  $180^\circ$  друг к другу (рис. 3.7); две  $\pi$ -связи образованы при перекрывании двух пар негибридных  $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода. Дополнительное связывание двух атомов углерода приводит к тому, что расстояние между ядрами уменьшается, поскольку тройная связь является сочетанием одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей (рис. 3.8). Длина тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  составляет 0,120 нм, что меньше длины как одинарной, так и двойной связи. Энергия тройной связи составляет 828 кДж/моль.

**Изомерия.** Структурная изомерия алкинов обусловлена изомерией углеродного скелета (например, 3-метилбутин-1 и пентин-1) и изомерией положения тройной связи (бутин-1 и бутин-2, см. выше). Пространственная изомерия для алкинов не характерна.

**Номенклатура.** В алкинах с неразветвленной углеродной цепью нумерацию начинают с того конца, ближе к которому находится тройная связь. В названии соответствующего алкана окончание **-ан** заменяется на **-ин**. В разветвленных алкинах выбирают главную

цепь так, чтобы она содержала тройную связь, даже если она при этом и не будет самой длинной. Перед названием главной цепи указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Номер после названия главной цепи указывает положение тройной связи, например:

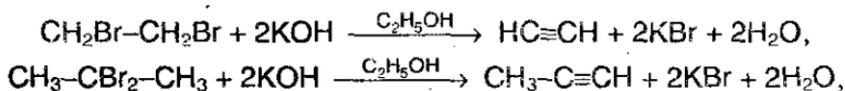


**Физические свойства** алкинов похожи на свойства алканов и алкенов. При обычных условиях ( $\text{C}_2 - \text{C}_4$ ) — газы, ( $\text{C}_5 - \text{C}_{16}$ ) — жидкости, начиная с  $\text{C}_{17}$  — твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Так, этилен имеет  $t_{\text{кип}} = -103^\circ\text{C}$ , ацетилен кипит при  $-83,6^\circ\text{C}$ ; пропен и пропиин соответственно при  $-47^\circ\text{C}$  и  $-23^\circ\text{C}$ .

Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

## § 22.2. Получение алкинов

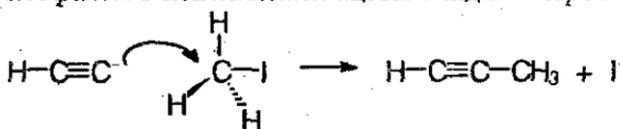
1. Общий способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода, под действием спиртового раствора щелочи:



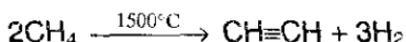
2. Гомологи ацетилена можно также получать, действуя галогеналканами на соли ацетиленовых углеводородов (ацетилениды):



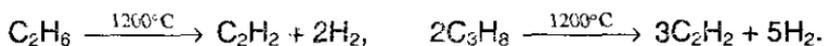
Эта реакция представляет собой пример нуклеофильного замещения, а нуклеофилом в ней является ацетиленидный карбанион:



3. Ацетилен получают в промышленности путем высокотемпературного крекинга метана:



или его ближайших гомологов — этана и пропана, причем в этом случае ацетилен образуется при более низких температурах:



Сырьем в этих способах служит природный газ или нефть (см. § 19.7).

В лабораторных условиях ацетилен получают гидролизом карбида кальция:



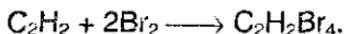
### § 22.3. Химические свойства алкинов

*Химические свойства* алкинов обусловлены наличием в их молекулах тройной связи. Типичными реакциями для ацетилена и его гомологов являются реакции электрофильного присоединения  $A_E$ . Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что  $\pi$ -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

1. *Галогенирование.* Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию дибромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана:



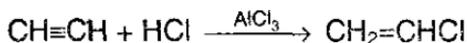
суммарно:



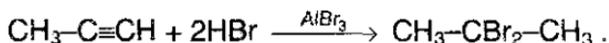
*Алкины*, так же как и алкены, *обесцвечивают бромную воду.*

2. *Гидрогалогенирование.* Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации галогеново-

дорода используют  $\text{AlCl}_3$  — сильную кислоту Льюиса. Из ацетилена при этом можно получить *винилхлорид* (хлорэтен), который используют для получения важного полимера — поливинилхлорида.



В случае избытка галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование, причем для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова, например:



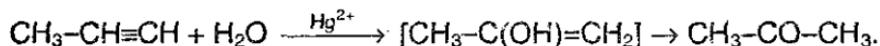
3. *Гидратация*. Присоединение воды к алкинам катализируется солями ртути (II):



На первой стадии реакции образуется неопределенный спирт, в котором гидроксильная группа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты принято называть *виниловыми* или *енолами*.

Отличительной чертой енолов является их неустойчивость. В момент образования они *изомеризуются* в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом  $\pi$ -связь между атомами углерода разрывается, и образуется  $\pi$ -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  по сравнению с двойной связью  $\text{C}=\text{C}$ .

В результате реакции гидратации *только ацетилен превращается в альдегид*; гидратация *гомологов ацетилена* протекает по правилу Марковникова, и образующиеся енолы изомеризуются в *кетоны*. Так, например, пропин превращается в ацетон:



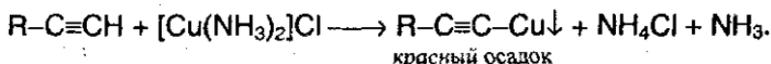
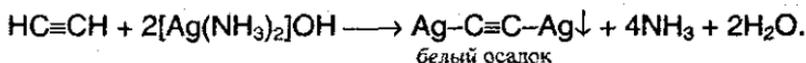
Реакция гидратации алкинов была открыта М.Г. Кучеровым (1881 г.) и носит название *реакции Кучерова*.

4. *Кислотные свойства*. Особенностью алкинов, имеющих *концевую тройную связь*, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией  $\sigma$ -связи:  $\equiv\text{C}\leftarrow\text{H}$ . Причиной поляризации является вы-

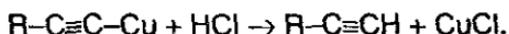
сокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые *ацетилендами*:



Ацетиленды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I). Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи.



Ацетиленды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:

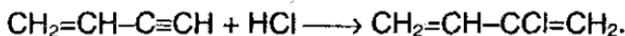


Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетилендов, можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами.

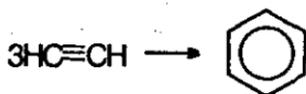
5. *Полимеризация.* В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора  $CuCl$  и  $NH_4Cl$  ацетилен димеризуется, давая винилацетилен:



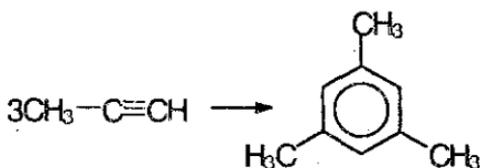
Винилацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует *хлоропрен*, используемый для получения искусственного каучука:



При пропускании ацетилена над активированным углем при  $600^\circ C$  происходит *тримеризация* ацетилена с образованием бензола:



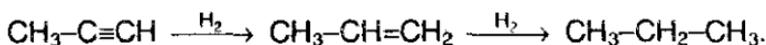
В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена, например:



6. *Реакции окисления и восстановления.* Алкины легко окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия. При этом раствор перманганата калия обесцвечивается, что служит указанием на наличие тройной связи. При окислении обычно происходит расщепление тройной связи, и образуются карбоновые кислоты:



В присутствии металлических катализаторов алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы:

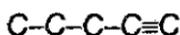


**Применение.** На основе ацетилена развились многие отрасли промышленности органического синтеза. Выше уже отмечена возможность получения уксусного альдегида из ацетилена и различных кетонов из гомологов ацетилена по реакции Кучерова. В свою очередь, большой интерес представляют реакции алкинов с кетонами. Например, реакцией ацетилена с ацетоном можно получить изопрен — исходный продукт для получения синтетического каучука. Хлоропрен также получают из винилацетилена (см. выше реакцию димеризации ацетилена). Ацетилен используется для сварки (кислородно-ацетиленовая сварка) металлов, поскольку при его горении развивается высокая температура.

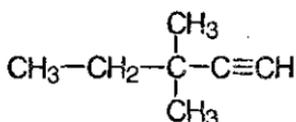
## § 22.4. Задачи с решениями

**Задача 132.** Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

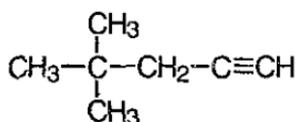
**Решение.** Тройная связь в главной цепи может находиться в положениях 1 и 2:



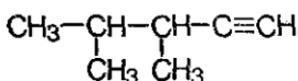
В первом случае возможны четыре структурных изомера (две группы  $-\text{CH}_3$  в положениях 3,3; 3,4; 4,4 или одна группа  $-\text{C}_2\text{H}_5$  в положении 3):



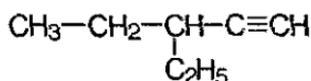
3,3-диметилпентин-1



4,4-диметилпентин-1

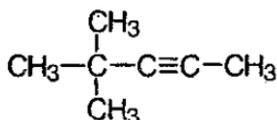


3,4-диметилпентин-1



3-этилпентин-1

Во втором случае возможен единственный изомер, когда две метильные группы находятся в положении 4:



4,4-диметилпентин-2

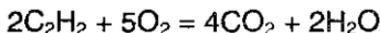
Ответ. 5 изомеров.

**Задача 133.** При пропускании смеси пропана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н.у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

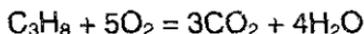
Решение. Ацетилен поглощается бромной водой:



1,3 г — это масса ацетилена,  $\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = 1,3/26 = 0,05$  моль. При сгорании этого количества ацетилена по уравнению



выделилось  $2 \cdot 0,05 = 0,1$  моль  $\text{CO}_2$ . Общее количество  $\text{CO}_2$  равно  $14/22,4 = 0,625$  моль. При сгорании пропана по уравнению



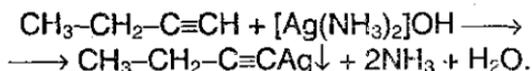
выделилось  $0,625 - 0,1 = 0,525$  моль  $\text{CO}_2$ , при этом в реакцию вступило  $0,525/3 = 0,175$  моль  $\text{C}_3\text{H}_8$  массой  $0,175 \cdot 44 = 7,7$  г.

Общая масса смеси углеводородов равна  $1,3+7,7 = 9,0$  г, а массовая доля пропана составляет:  $\omega(\text{C}_3\text{H}_8) = 7,7/9,0 = 0,856$ , или 85,6%.

Ответ. 85,6% пропана.

**Задача 134.** Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

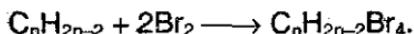
Решение. Смесь следует пропустить через аммиачный раствор оксида серебра. При этом бутин-1 поглотится за счет реакции



Бутин-2 не реагирует с  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  и улетучится в чистом виде.

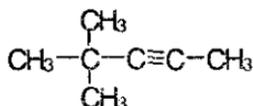
**Задача 135.** Ацетиленовый углеводород, содержащий пять углеродных атомов в главной цепи, может максимально присоединить 80 г брома с образованием продукта реакции массой 104 г. Определите строение ацетиленового углеводорода, если известно, что он не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра.

Решение. К тройной связи в ацетиленовых углеводородах могут присоединиться две молекулы брома:



$\nu(\text{Br}_2) = 80/160 = 0,5$  моль.  $\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-2}) = 0,5/2 = 0,25$  моль. В реакцию с бромом вступило  $104-80 = 24$  г углеводорода  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , следовательно его молярная масса равна:  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n-2}) = 24/0,25 = 96$  г/моль, откуда следует, что  $n = 7$ .

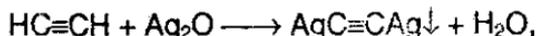
Углеводород  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, следовательно тройная связь находится в середине цепи. Существует только один алкин состава  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  с пятью атомами углерода в главной цепи и с тройной связью в положении 2 — это 4,4-диметилпентин-2 (см. задачу 132):

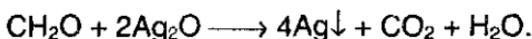


Ответ. 4,4-диметилпентин-2.

**Задача 136.** Эквимолярная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:





(Уравнения реакций записаны в упрощенном виде).

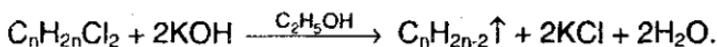
Пусть в смеси содержалось по  $x$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет  $69,6/232 = 0,3$  моль. В первую реакцию вступило  $x$  моль  $\text{Ag}_2\text{O}$ , во вторую —  $2x$  моль  $\text{Ag}_2\text{O}$ , всего — 0,3 моль, откуда следует, что  $x = 0,1$ .

$m(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$  г;  $m(\text{CH}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$  г; общая масса смеси равна  $2,6 + 3,0 = 5,6$  г. Массовые доли компонентов в смеси равны:  $\omega(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,6/5,6 = 0,464$ , или 46,4%;  $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 3,0/5,6 = 0,536$ , или 53,6%.

Ответ. 46,4% ацетилена, 53,4% формальдегида.

**Задача 137.** Дихлоралкан, в котором атомы хлора находятся у соседних атомов углерода, обработали избытком спиртового раствора щелочи. Масса выделившегося газа оказалась в 2,825 раза меньше массы исходного дихлоралкана. Установите строение исходного соединения и продукта реакции.

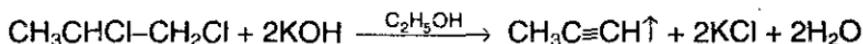
Решение. При обработке дихлоралкана избытком спиртового раствора щелочи отщепляются две молекулы хлороводорода и образуется алкин:



Согласно уравнению реакции, из 1 моль  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$  массой  $(14n+71)$  г выделяется 1 моль  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  массой  $(14n-2)$  г. По условию,

$$(14n-2) \cdot 2,825 = 14n+71,$$

откуда  $n = 3$ . Искомый алкин — пропин,  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ , он образуется из 1,2-дихлорпропана:



Ответ. 1,2-дихлорпропан; пропин.

## § 22.5. Задачи для самостоятельного решения

**896.** Какие виды изомерии характерны для углеводородов гомологического ряда ацетилена?

**897.** В чем заключаются особенности горения ацетилена?

**898.** Как из ацетилена в две стадии получить циклогексан? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

**899.** Приведите формулу углеводорода, в молекуле которого все четыре атома углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации.

**900.** Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при каталитическом гидрировании 2-метилпентан. Назовите эти углеводороды.

**901.** При нагревании углеводорода «А» образуются два вещества — простое и сложное «В». При пропускании «В» через трубку с активированным углем, нагретым до 650 °С, образуется вещество «С» — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Приведите формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

**902.** Вещество «А» бурно реагирует с водой с образованием двух сложных веществ, одно из которых — «В» — газообразное. Это вещество способно присоединить хлор в объеме, вдвое больше своего объема, при этом образуется вещество «С» — растворитель многих органических веществ. Приведите формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

**903.** Ацетилен массой 15,6 г присоединил хлороводород массой 43,8 г. Установите структуру продукта реакции.

**904.** Ацетилен массой 10,4 г присоединил хлороводород массой 14,6 г. Установите структуру продукта реакции.

**905.** Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных ацетиленовых углеводородов, плотность паров которых по кислороду равна 1,69. Напишите структурные формулы возможных изомеров.

**906.** Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетилена (н.у.)?

**907.** Составьте уравнение полного сгорания ацетиленового углеводорода, являющегося вторым членом гомологического ряда ацетиленовых углеводородов, и рассчитайте, сколько литров воздуха потребуется для сгорания 5,6 л этого углеводорода.

**908.** Приведите формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом. Приведите три реакции, описывающие свойства этого соединения.

**909.** Исходя из ацетилена и неорганических реактивов, получите метан.

910. Исходя из карбоната кальция и других неорганических реактивов, получите симметричный тетрабромэтан. Сколько стадий потребуется для этого? Напишите уравнения протекающих реакций.

911. Напишите уравнение реакции тримеризации ближайшего гомолога ацетилена.

912. Предложите способ определения положения тройной связи в пентине.

913. Как определить, какой из двух углеводородов является ацетиленом, а какой — бутином-1? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

914. Получите: а) ацетилен из этилена; б) бутин-2 из бутена-2. Напишите уравнения реакций.

915. Какие соединения получатся при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,1- и 1,2-дибромбутан?

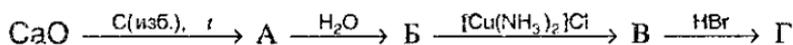
916. Как разделить смесь этина, пропена и пропана?

917. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: метан, углекислый газ, ацетилен. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно надежно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

918. Органическое вещество «X» вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра (I), но не реагирует с гидроксидом меди (II). Какое это вещество? Напишите уравнение реакции.

919. Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции: метан, хлор, хлороводород, пропин? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.

920. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



921. Сколько миллилитров 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл) может полностью прореагировать с 5,4 г смеси бутина-1, бутадиена-1,3 и бутина-2?

922. Какой объем пропина (н.у.) пропустили через 50 г 3,2%-ного раствора брома в воде, если в результате образовались два разных бромпроизводных в равных количествах?

923. Определите общую формулу гомологического ряда углеводов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула, в состав которой входит  $n$  атомов углерода? Ответ обоснуйте.

924. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) бутин-1 +  $\text{CuBr}$ ;
- 2)  $\text{KOOC-COOK} + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3) бутин-2 +  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

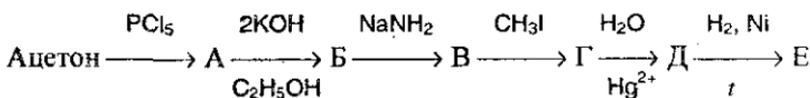
925. Обсудите возможность протекания реакции между:

- а) пропином и хлороводородом;
- б) этином и перманганатом калия;
- в) бутином-1 и аммиачным раствором оксида серебра.

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

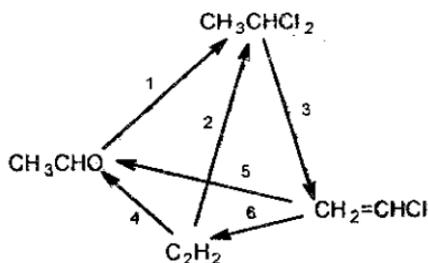
926. При пропускании смеси этана и ацетилена через склянку с бромной водой масса последней увеличилась на 5,2 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси выделилось 56 л углекислого газа (н.у.). Определите объемные доли углеводородов в исходной смеси.

927. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А – Е и напишите их структурные формулы.

928. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



**929.** Смесь пропена и ацетиленового газа объемом 896 мл (н.у.) пропущена через 800 г раствора брома в воде с массовой долей 2%. Для полного обесцвечивания бромной воды потребовалось добавить 3,25 г цинковой пыли. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

**930.** Известно, что 1,12 л (н.у.) смеси ацетиленового газа с этиленом могут прореагировать в темноте с 3,82 мл брома (плотность 3,14 г/мл). Во сколько раз уменьшится объем смеси после пропускания ее через аммиачный раствор оксида серебра?

**931.** Смесь этана, пропена и ацетиленового газа занимает объем 448 мл (н.у.) и может обесцветить 40 мл 5%-ного раствора брома в тетрагидрометане (плотность 1,6 г/мл). Минимальный объем 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл), которым можно поглотить весь оксид углерода (IV), образующийся при полном сгорании смеси, равен 5 мл. Определите состав смеси (в % по объему).

**932.** 2,8 л (н.у.) смеси алкана, алкина и алкена, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут прореагировать с 17,4 г оксида серебра (в аммиачном растворе) или присоединить 28 г брома. Определите качественный и количественный (в % по объему) состав исходной смеси углеводородов.

**933.** 7,84 л (н.у.) смеси газообразных этиленового и ацетиленового углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, может присоединить 80 г брома. Образовавшаяся при этом смесь продуктов присоединения брома имеет массу 94,4 г. Определите строение и состав (в % по массе) исходной смеси углеводородов.

**934.** Смесь этана, этилена и ацетиленового газа объемом 3,36 л (н.у.) пропускают через раствор брома в четыреххлористом углероде с неизвестной массовой долей. Объем смеси уменьшился до 1,12 л, количество брома в растворе стало равным 0,04 моль. Определите начальное количество брома в растворе, если молярное соотношение этилена и ацетиленового газа в исходной смеси равно 1:1. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

**935.** Смесь ацетиленового углеводорода и кислорода имеет плотность по водороду 18,55. После сгорания углеводорода и охлаждения продуктов реакции образовавшуюся газовую смесь пропустили через раствор брома в бензоле. Объем смеси уменьшился в 3 раза. Определите объемные доли газов в исходной смеси и строение углеводорода.

**936.** При сжигании в кислороде смеси пропена, бутана-1 и паров хлорпропена и охлаждении продуктов полного сгорания образовалось 2,74 мл жидкости с плотностью 1,12 г/мл, которая при взаимодействии с раствором карбоната натрия может выделить 224 мл газа (н.у.). Вычислите минимальный и максимальный объем кислорода, который может вступить в реакцию в условиях опыта (в пересчете на н.у.).

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

**938.** Некоторый углеводород «X» при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 75,8% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует только одну одноосновную карбоновую кислоту. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода «X». Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнение реакции гидратации этого углеводорода.

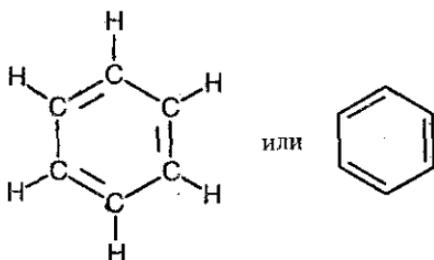
**939.** К 10 мл неизвестного газообразного углеводорода добавили 70 мл кислорода и смесь подожгли электрической искрой. После окончания реакции и конденсации образующегося водяного пара объем газа составил 65 мл. После встряхивания этой смеси с раствором щелочи объем уменьшился до 25 мл. Объемы газов измерены при одинаковых условиях. Установите формулу углеводорода.

## Глава 23. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

### § 23.1. Общее рассмотрение

*Ароматическими углеводородами (аренами)* называют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько *бензольных колец* — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.

Понятие «бензольное кольцо» требует расшифровки. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола. Молекулярная формула бензола —  $C_6H_6$ . Первая структура бензола была предложена в 1865 г. немецким ученым А. Кекуле:



Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т.е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций. Поэтому вопрос о строении бензола привлекал внимание исследователей на протяжении десятков лет.

**Строение бензола.** Особенности строения и свойств бензола удалось полностью объяснить только после развития современной квантовомеханической теории химических связей. По современным представлениям, все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует  $\sigma$ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя  $\sigma$ -связями равны  $120^\circ$ . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник ( $\sigma$ -скелет молекулы бензола).

Каждый атом углерода имеет одну негибридную  $p$ -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому  $\sigma$ -скелету и параллельно друг другу (рис. 23.1, а). Все шесть  $p$ -электронов взаимодействуют между собой, образуя  $\pi$ -связи, не локализованные в пары, как при образовании обычных двойных связей, а образующие единое  $\pi$ -электронное облако. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение. Наибольшая  $\pi$ -электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью  $\sigma$ -скелета (рис. 23.1, б).

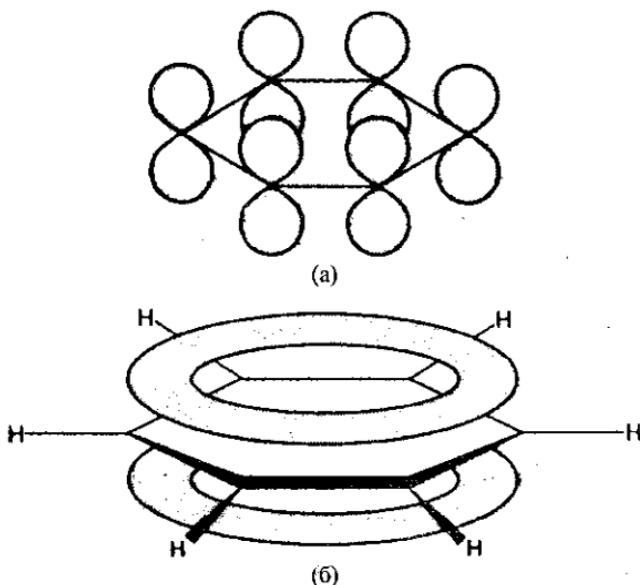


Рис. 23.1. Электронное строение молекулы бензола.  
а) Негибридные  $p$ -орбитали атомов углерода. б)  $\pi$ -электронная система.

В результате все связи между атомами углерода в бензоле выравнены и имеют длину 0,139 нм (рис. 23.2). Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 нм). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (рис. 23.2).

Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Это значение составляет *энергию сопряжения* — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы разрушить ароматическую систему бензола (сравните — энергия сопряжения в бутадиене равна всего 12 кДж/моль).

Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции

присоединения — это приводит к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

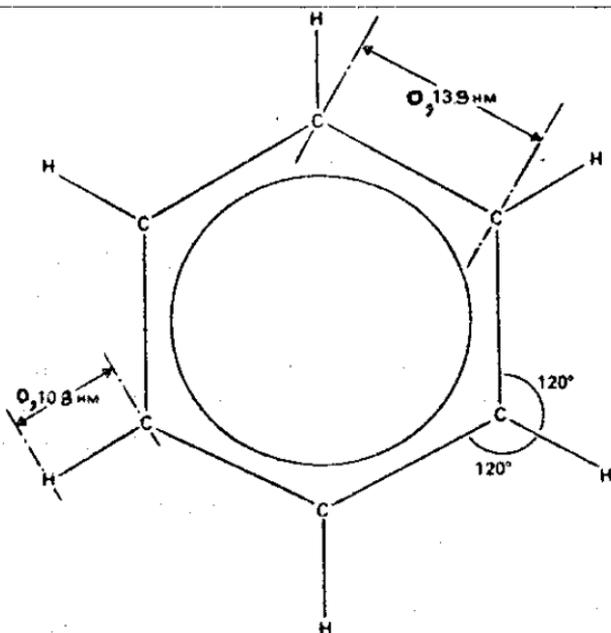
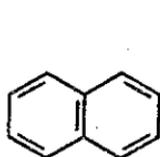


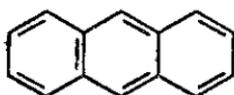
Рис. 23.2. Геометрическое строение молекулы бензола.

Совокупность свойств бензола принято называть проявлением ароматического характера, или **ароматичности**. В общем виде понятие ароматичности было сформулировано немецким физиком Э. Хюккелем в виде так называемого *правила Хюккеля*.

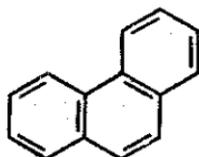
Согласно этому правилу, ароматические молекулы должны иметь плоский циклический  $\sigma$ -скелет и число обобщенных  $\pi$ -электронов, равное  $4n + 2$ , где  $n = 1, 2, 3$  и т.д. Только в этом случае молекула будет обладать ароматическим характером. Число обобщенных  $\pi$ -электронов может быть 6, 10, 14 и т.д. Примерами служат выделяемые из каменноугольной смолы полиядерные конденсированные ароматические углеводороды — *нафталин*, *антрацен*, *фенантрен*. В них бензольные кольца соединены друг с другом линейно (как в антрацене) или нелинейно (как в фенантрене):



10  $\pi$ -электронов

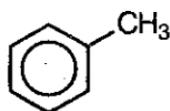


14  $\pi$ -электронов

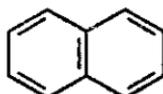


14  $\pi$ -электронов

**Номенклатура и изомерия.** Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол), ко второму — *конденсированные* арены (простейший из них — нафталин):



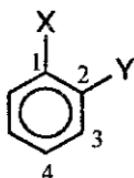
толуол



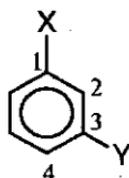
нафталин

Мы рассмотрим только гомологический ряд бензола с общей формулой  $C_nH_{2n-6}$ .

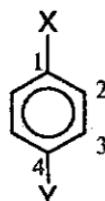
*Структурная изомерия* в ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в кольце. Если в бензольном кольце только один заместитель, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы углерода в бензольном кольце равноценны. Если с кольцом связаны два заместителя, то они могут находиться в трех разных положениях относительно друг друга. Положение заместителей указывают цифрами или обозначают словами: *орто* (*o*-), *мета* (*m*-), *пара* (*p*-):



*орто*-изомер  
(1,2-)

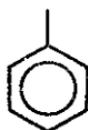


*мета*-изомер  
(1,3-)

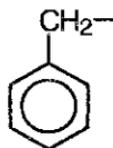


*пара*-изомер  
(1,4-)

При отщеплении атома водорода от молекул ароматических углеводородов образуются ароматические радикалы общей формулы  $C_nH_{2n-7}$  (их называют *арильными* радикалами), простейшие из которых — фенил и бензил:

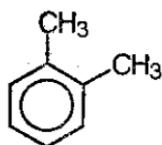


фенил



бензил

*Название* ароматических углеводородов происходит от слова «бензол» с указанием заместителей в бензольном кольце и их положения, например:



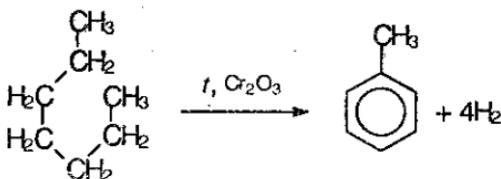
1,2-диметилбензол

**Физические свойства.** Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в ней не растворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Бензол имеет характерный, достаточно приятный запах, но при этом *сильно токсичен*.

Вдыхание паров бензола вызывает головокружение и головную боль. При высоких концентрациях бензола возможны случаи потери сознания. Его пары раздражают глаза и слизистую оболочку. Жидкий бензол проникает в организм через кожу, и это может привести к отравлению. Особенно опасно выпить бензол. Поэтому работа с бензолом (и его гомологами) требует особой осторожности.

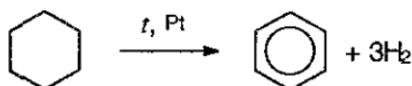
## § 23.2. Получение и химические свойства аренов

**Способы получения.** 1. *Получение из алифатических углеводородов.* Для получения бензола и его гомологов в промышленности используют *ароматизацию* предельных углеводородов, входящих в состав нефти. При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее 6 атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит дегидрирование с одновременным замыканием цикла (*дегидроциклизация*):

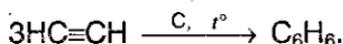


Из гексана при этом получается бензол, а из гептана — толуол.

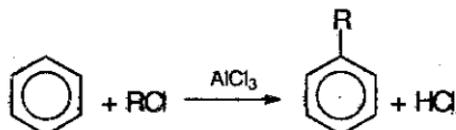
2. *Дегидрирование циклоалканов* также приводит к ароматическим углеводородам. Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



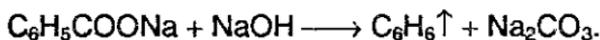
3. Бензол можно получить при *тримеризации ацетилена*. Реакция происходит при пропускании ацетилена над активированным углем при 600 °С:



4. Гомологи бензола получают из бензола при его взаимодействии с алкилгалогенидами в присутствии галогенидов алюминия (*реакция алкилирования, или Фриделя-Крафтса*):



5. При *сплавлении солей ароматических кислот со щелочью* выделяются арены в газообразном виде:

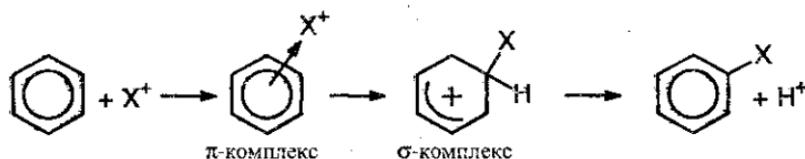


### Химические свойства.

*Общее рассмотрение.* Ароматическое ядро, обладающее подвижной системой  $\pi$ -электронов, является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение  $\pi$ -электронного облака с двух сторон плоского  $\sigma$ -скелета молекулы (рис. 23.1, б).

Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму *электрофильного замещения*, обозначаемого символом  $S_E$  (от англ. substitution electrophilic).

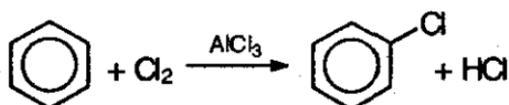
Механизм реакции  $S_E$  можно представить следующим образом:



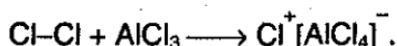
На первой стадии электрофильная частица  $X^+$  притягивается к  $\pi$ -электронному облаку и образует с ним  $\pi$ -комплекс. Затем два из шести  $\pi$ -электронов кольца образуют  $\sigma$ -связь между  $X^+$  и одним из атомов углерода. При этом ароматичность системы нарушается, т.к. в кольце остается только четыре  $\pi$ -электрона, распределенные между пятью атомами углерода ( $\sigma$ -комплекс). Для восстановления ароматичности  $\sigma$ -комплекс выбрасывает протон, а два электрона связи  $C-H$  переходят в  $\pi$ -электронную систему.

По механизму электрофильного замещения протекают следующие реакции ароматических углеводородов:

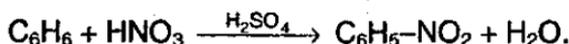
1. *Галогенирование*. Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом в присутствии катализаторов — безводных  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ :



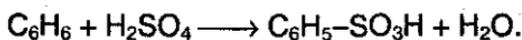
Из толуола по этой реакции получается смесь *орто*- и *пара*-изомеров (см. ниже). Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



2. *Нитрование*. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии *нитрующей смеси* (смеси концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:

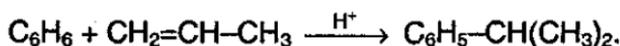


3. *Сульфирование*. Реакция легко проходит под действием «дымящей» серной кислоты (олеума):



4. *Алкилирование по Фриделю-Крафтсу* — см. выше способы получения гомологов бензола.

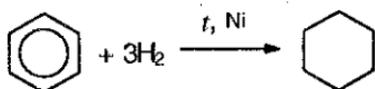
5. *Алкилирование алкенами*. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$ . Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:



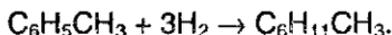
Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму электрофильного замещения  $S_E$ .

Наряду с реакциями замещения, ароматические углеводороды могут вступать в *реакции присоединения*, однако эти реакции приводят к разрушению ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии и протекают только в жестких условиях:

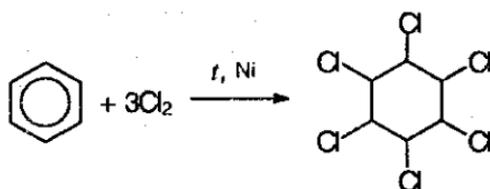
6. Гидрирование бензола идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан:



Гомологи бензола при гидрировании дают производные циклогексана:

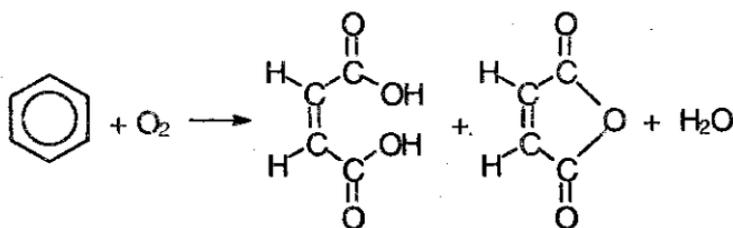


7. *Радикальное галогенирование* бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (гексахлоран)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ :



(атомы водорода в молекуле  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  не указаны).

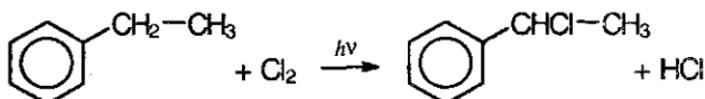
8. *Окисление кислородом воздуха.* По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании ( $400^\circ\text{C}$ ) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5$  получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



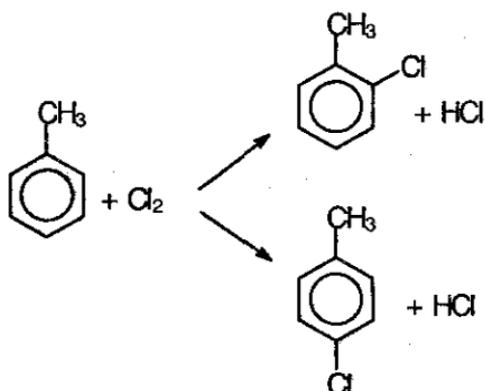
Гомологи бензола имеют ряд отличных от бензола химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала и бензольного кольца.

*Реакции в боковой цепи.* По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по радикальному механизму ( $S_R$ ). Поэтому в отсутствие катализатора при нагревании или УФ облучении идет радикальная

*реакция замещения в боковой цепи.* Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что в первую очередь замещается атом водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом ( $\alpha$ -атома углерода).

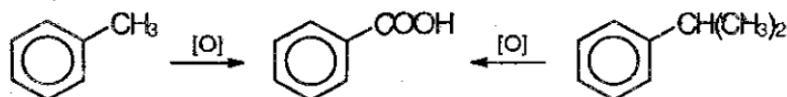


Замещение в бензольном кольце возможно только по механизму  $S_E$  в присутствии катализатора ( $\text{AlCl}_3$  или  $\text{FeCl}_3$ ). Замещение в кольце происходит в орто- и пара-положения по отношению к алкильному радикалу:

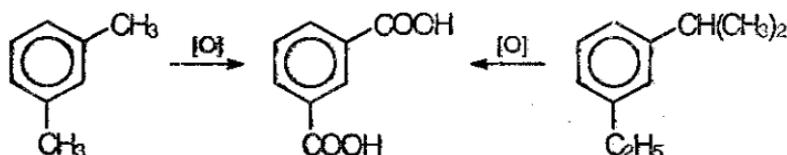


При действии перманганата калия и других, сильных окислителей на гомологи бензола боковые цепи окисляются. Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается, за исключением  $\alpha$ -атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:



### § 23.3. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

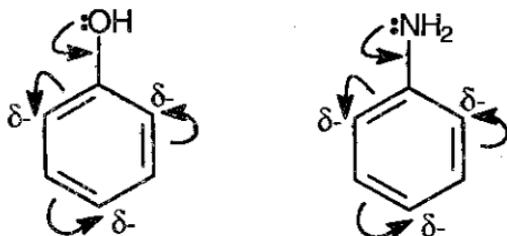
В молекулах, имеющих только  $\sigma$ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через индуктивный эффект (§ 19.5). В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие мезомерного эффекта.

Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе  $\pi$ -связей, называют мезомерным ( $M$ ) эффектом.

В молекуле бензола  $\pi$ -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

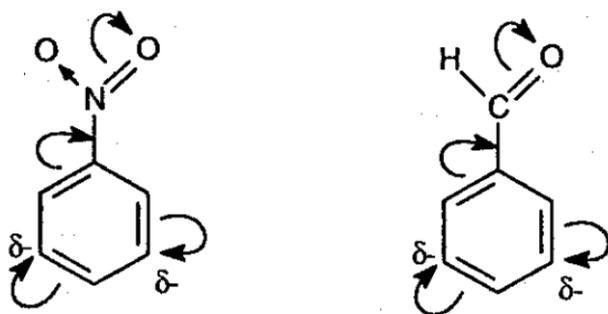
Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): *электронодонорные* и *электроноакцепторные*.

*Электронодонорные* заместители проявляют  $+M$  и/или  $+I$ -эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся гидроксильная группа  $-\text{OH}$  и аминогруппа  $-\text{NH}_2$ . Неподделенная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредотачивается в *орто*- и *пара*-положениях.



Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют  $+I$ -эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение  $\pi$ -электронной плотности.

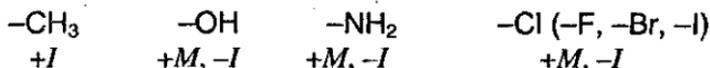
Электроноакцепторные заместители проявляют  $-M$ -эффект и/или  $-I$ -эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. Нитрогруппа  $-\text{NO}_2$ , сульфогруппа  $-\text{SO}_3\text{H}$ , альдегидная  $-\text{CHO}$  и карбоксильная  $-\text{COOH}$  группы проявляют  $-M$ -эффект. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в *мета*-положениях:



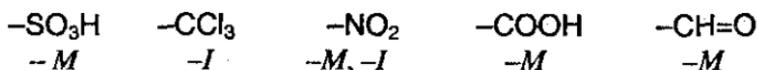
Полностью галогенированные алкильные радикалы (например,  $-\text{CCl}_3$ ) проявляют  $-I$ -эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют *правилами ориентации*.

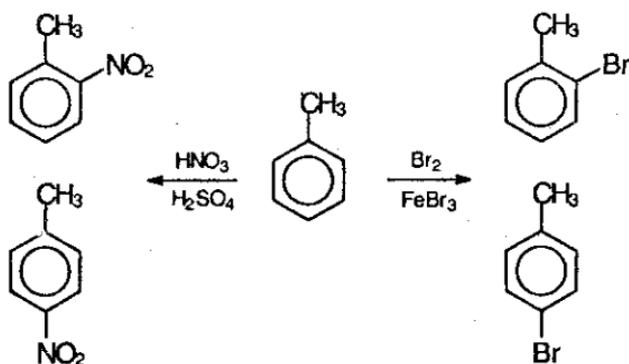
Заместители, обладающие  $+I$ -эффектом или  $+M$ -эффектом, способствуют электрофильному замещению в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) первого рода*:



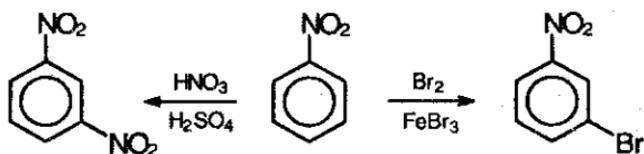
Заместители, обладающие  $-I$ -эффектом или  $-M$ -эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) второго рода*:



Например, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в *пара*- и *орто*-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в *мета*-положение:



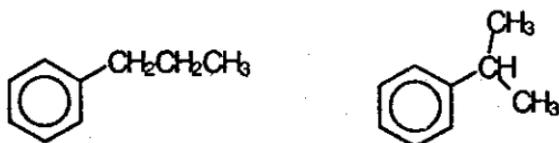
Помимо ориентирующего действия, заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензольного кольца: ориентанты *первого* рода (кроме галогенов) *облегчают* вступление второго заместителя; ориентанты *второго* рода (и галогены) *затрудняют* его.

**Применение.** Ароматические углеводороды — важнейшее сырье для синтеза ценных веществ. Из бензола получают фенол, анилин, стирол, из которых, в свою очередь, получают фенолформальдегидные смолы, красители, полистирол и многие другие важные продукты.

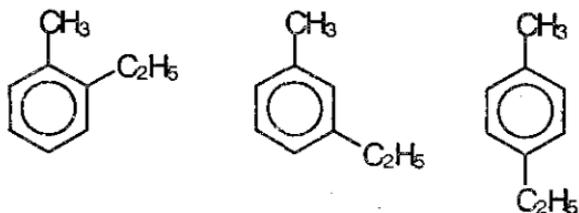
## § 23.4. Задачи с решениями

**Задача 138.** Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава  $C_9H_{12}$ .

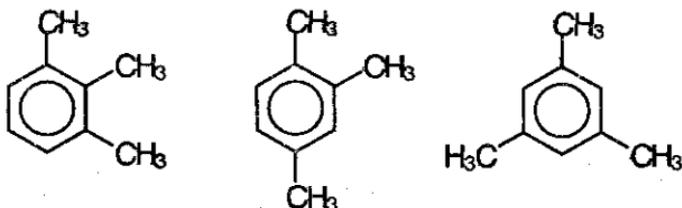
**Решение.** Из 9 атомов углерода 6 атомов образуют бензольное кольцо и 3 входят в состав заместителей. Существуют три варианта распределения атомов углерода по заместителям в бензольном кольце. 1) Один заместитель  $-C_3H_7$  (два изомера):



2) Два заместителя:  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (три изомера — орто-, мета- и пара-):



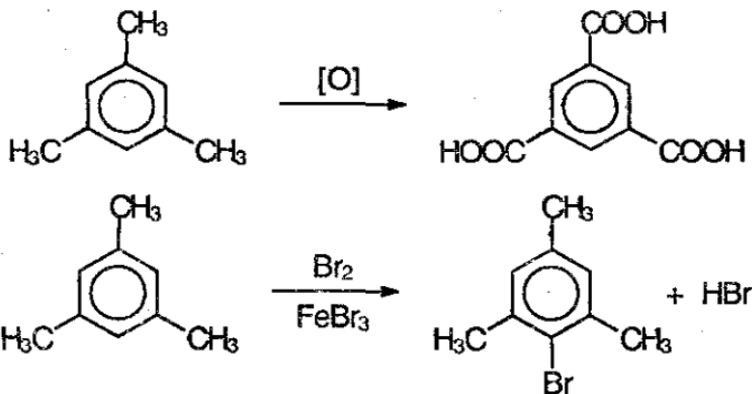
3) Три заместителя  $-\text{CH}_3$  (три изомера — 1,2,3; 1,2,4 и 1,3,5):



Ответ. 8 изомеров.

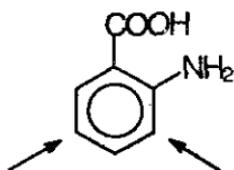
**Задача 139.** Определите строение ароматического углеводорода состава  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии  $\text{FeBr}_3$  — только одно монобромпроизводное.

**Решение.** Так как углеводород  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  при окислении перманганатом калия образует трикарбоновую кислоту, то он должен иметь три метильные группы. По условию задачи, при бромировании образуется только одно монобромпроизводное. Следовательно, углеводород построен симметрично, это — 1,3,5-триметилбензол. Схемы реакций:

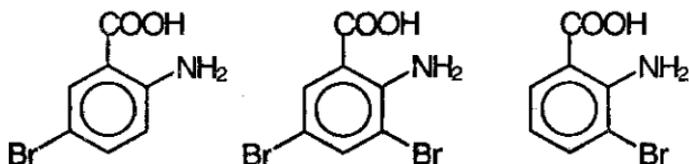


**Задача 140.** При действии бромной воды на антралиловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

**Решение.** Аминогруппа  $\text{NH}_2$  — ориентант 1-го рода (*орто-пара*-ориентант), а карбоксильная группа  $\text{COOH}$  — ориентант 2-го рода (*мета*-ориентант). В молекуле 2-аминобензойной кислоты оба эти заместителя действуют согласованно и направляют последующее замещение в одни и те же положения, которые обозначены стрелками:



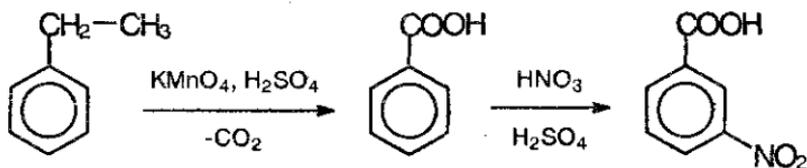
При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в положениях, отмеченных стрелками. При этом образуются два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное:



**Задача 141.** Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

**Решение.** Карбоксильная группа  $\text{COOH}$  — *мета*-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты.

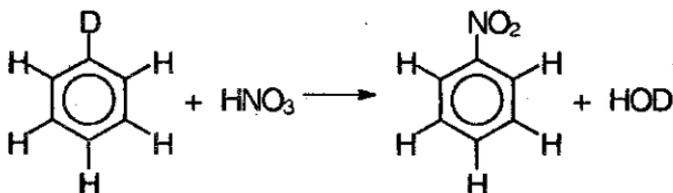
Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений



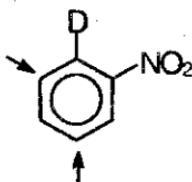
**Задача 142.** Выход нитробензола при нитровании монодейтеробензола равен  $a\%$ . Как изменится значение выхода продукта заме-

щения дейтерия на нитрогруппу, если в *орто*-положение к дейтерию ввести нитрогруппу? Напишите уравнения упомянутых реакций.

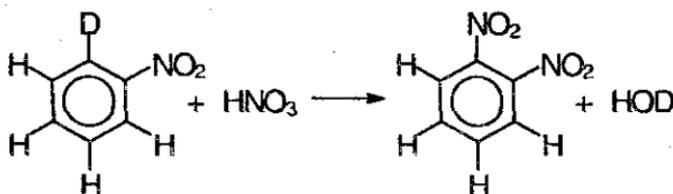
**Решение.** При нитровании монодейтеробензола  $C_6H_5D$  на нитрогруппу с почти равной вероятностью может замещаться любой из пяти атомов водорода или атом дейтерия, поэтому  $a \approx 100/6 = 17\%$ . Уравнение замещения дейтерия имеет вид:



Если в *орто*-положение к дейтерию ввести нитрогруппу, которая является *мета*-ориентантом, то нитрование пойдет преимущественно в следующие положения (указаны стрелочками):

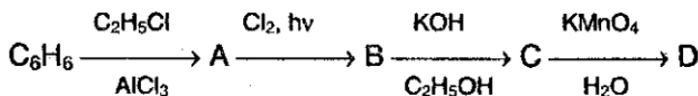


Выход продукта замещения дейтерия на нитрогруппу по уравнению

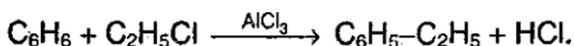


уменьшится, поскольку *орто*-положение, в котором находится дейтерий по отношению к нитрогруппе, не является благоприятным для нитрования.

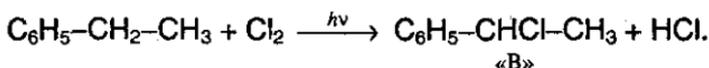
**Задача 143.** Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



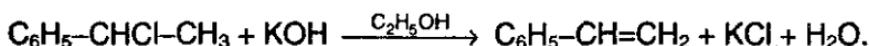
**Решение.** При действии хлорэтана на бензол образуется этилбензол — вещество «А» (реакция Фриделя-Крафтса):



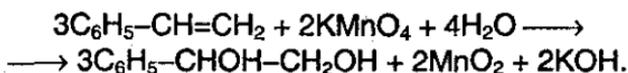
При хлорировании этилбензола на свету происходит замещение водорода на хлор у ближайшего к бензольному кольцу атома углерода в боковой цепи:



При действии на вещество «В» спиртового раствора КОН происходит отщепление хлороводорода с образованием стирола (вещество «С»):

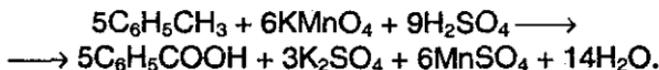


При взаимодействии стирола с водным раствором перманганата калия окисляется двойная связь и образуется двухатомный спирт (вещество «D»):



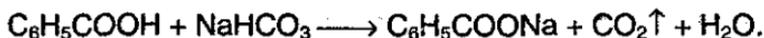
**Задача 144.** При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

**Решение.** Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:

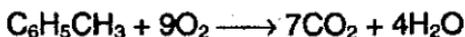


$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 8,54/122 = 0,07 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3).$$

При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется  $\text{CO}_2$ :



$v(\text{CO}_2) = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,07$  моль. При сгорании смеси углеводородов образуется  $0,07 \cdot 19 = 1,33$  моль  $\text{CO}_2$ . Из этого количества при сгорании толуола по уравнению



образуется  $0,07 \cdot 7 = 0,49$  моль  $\text{CO}_2$ . Остальные  $1,33 - 0,49 = 0,84$  моль  $\text{CO}_2$  образуются при сгорании бензола:



$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84/6 = 0,14$  моль. Массы веществ в смеси равны:  
 $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92$  г,  $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,48$  г.

Ответ. 10,92 г бензола, 6,48 г толуола.

## § 23.5. Задачи для самостоятельного решения

**940.** Напишите схему получения бензола из циклического насыщенного углеводорода.

**941.** Объясните, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

**942.** Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  и назовите их по систематической номенклатуре.

**943.** Приведите уравнение реакции дегидрирования метилциклогексана.

**944.** Приведите примеры изомерных гомологов бензола, различающихся положением замещающих групп.

**945.** Приведите уравнения реакций, необходимых для превращений: гексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  циклогексан.

**946.** Приведите уравнения реакций, необходимых для превращений: ацетилен  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  гексахлорбензол.

**947.** Чем отличаются по химическим свойствам гомологи бензола от самого бензола? Приведите необходимые уравнения реакций.

**948.** Легкокипящая бесцветная жидкость «А» со своеобразным запахом, нерастворимая в воде, способна реагировать с хлором с образованием разных соединений в зависимости от условий. При освещении образуется только соединение «В», в присутствии катализатора — 2 вещества — жидкость «С» и газ, образующий при пропускании через водный раствор нитрата серебра белый осадок. Приведите формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

949. Некоторое органическое вещество обесцвечивает раствор перманганата калия, вступает в реакцию с хлором, но не реагирует с хлороводородом. Что это за вещество?

950. Приведите формулу соединения, которое может вступать как в реакции  $S_E$ , так и в реакции  $S_N$ . Напишите по одному примеру каждой реакции.

951. Напишите структурную формулу конденсированного ароматического соединения, молекула которого содержит 10 атомов С и один атом N. Сколько  $\pi$ -электронов включает ароматическая система в данном соединении?

952. Углеводород «А», подвергаясь одновременному дегидрированию и циклизации, превращается в соединение «В», которое способно при воздействии смеси концентрированных серной и азотной кислот образовать «С» — взрывчатое вещество. Приведите формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

953. Ароматический углеводород состава  $C_8H_{10}$  при окислении раствором перманганата калия при нагревании с последующим подкислением реакционной смеси превратился в соединение состава  $C_7H_6O_2$ . Определите строение исходного углеводорода и продукта реакции.

954. Имеется смесь бензола и стирола (фенилэтилена). Как из этой смеси выделить бензол?

955. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получен толуол. Укажите необходимые условия протекания реакций.

956. Напишите уравнение реакций взаимодействия толуола с перманганатом калия а) в водной среде при нагревании; б) в кислой среде.

957. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на салициловый (2-гидроксibenзойный) альдегид получена смесь моно- и динитропроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

958. Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

959. В трех запаянных ампулах находятся три разные жидкости: бензол, гептан, стирол (винилбензол). Опишите, как, основываясь на

различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

**960.** Углеводород «А», получающийся из гептана в присутствии платинового катализатора, реагирует с азотной кислотой с образованием вещества состава  $C_7H_5N_3O_6$ . При кипячении вещества «А» с кислым раствором перманганата калия оно превращается в соединение состава  $C_7H_6O_2$ . Установите строение «А» и напишите уравнения упомянутых реакций.

**961.** Какое строение может иметь вещество состава  $C_7H_7Cl$ , если при его окислении образуются: а) бензойная кислота, б) о-хлорбензойная кислота?

**962.** При пропускании паров вещества «А» над нагретым платиновым катализатором образуется жидкость «В» со своеобразным запахом и газ, объем паров которого в 4 раза превышает объем паров вещества «А». При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот из «В» образуется «С» — тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Плотность паров вещества «С» в 4 раза больше плотности метиламина. Что из себя представляют вещества «А», «В» и «С»? Напишите уравнения реакций.

**963.** Напишите структурные формулы всех соединений, в состав которых входят только бензольное кольцо, одна нитрогруппа и два метильных радикала.

**964.** Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих углеводородов: а) гептан, б) 2-метилгексан, в) октан, г) 4-метилгептан, д) 2,5-диметилгексан, е) 2-метил-5-этилгептан.

**965.** Какие вещества получатся при алкилировании бензола: а) пропиленом, б) изобутиеном, в) бутеном-2? Объясните, почему кислоты катализируют эти реакции.

**966.** Как, используя только неорганические вещества, можно получить: а) этилбензол, б) стирол, в) 1-хлор-2-нитробензол, г) 1-хлор-3-нитробензол? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

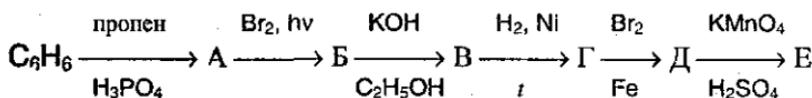
**967.** Углеводород состава  $C_9H_8$  обесцвечивает бромную воду, при окислении образует бензойную кислоту, с аммиачным раствором нитрата серебра дает осадок. Напишите структурную формулу углеводорода и приведите уравнения реакций.

968. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) 1,2-диметилбензол + H<sub>2</sub>;
- 2) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> + HBr;
- 3) 2-хлортолуол + HCl;
- 4) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOK + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + MnO<sub>2</sub> + KOH + H<sub>2</sub>O;
- 5) KOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOK + MnO<sub>2</sub> + KOH + H<sub>2</sub>O?

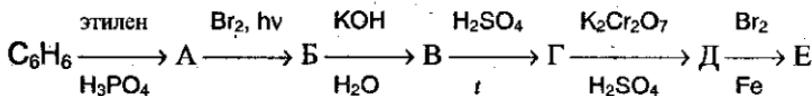
Напишите полные уравнения реакций.

969. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А – Е и напишите их структурные формулы.

970. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А – Е и напишите их структурные формулы.

971. Предложите схему получения анестезина (этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты) из бензола. Напишите уравнения необходимых реакций и укажите условия их проведения.

972. Смесь циклогексена и циклогексана может обесцветить 320 г 10%-ного раствора брома в CCl<sub>4</sub>. Определите массовые доли углеводов в смеси, если известно, что при ее полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для исчерпывающего гидрирования 11,2 л (н.у.) бутадена.

973. Плотность по озону газовой смеси, состоящей из паров бензола и водорода, до пропускания через контактный аппарат для синтеза циклогексана была равна 0,2, а после пропускания стала равна 0,25. Определите объемную долю паров циклогексана в реакционной смеси и процент превращения бензола в циклогексан.

974. При сгорании ароматического кислородсодержащего вещества «А» образовалась смесь оксида углерода (IV) и паров воды, имеющая плотность 1,000 г/л при давлении 101,3 кПа и температуре 150 °С (газовую постоянную принять равной  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ). Вещество «А» реагирует с раствором гидрокарбоната натрия и окисляется при нагревании подкисленным раствором перманганата калия с выделением оксида углерода (IV). При обработке «А» нитрующей смесью образуется только одно моонитропроизводное. Установите возможную структурную формулу вещества «А» и напишите уравнения реакций.

975. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получено 23,4 г бензола, и выделилось 11,2 л водорода (н.у.). Известно, что исходная смесь может присоединить 16 г брома. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

976. Смесь бензола, циклогексена и циклогексана при обработке бромной водой присоединяет 16 г брома; при каталитическом дегидрировании исходной смеси образуется 39 г бензола и водород, объем которого в два раза меньше объема водорода, необходимого для полного гидрирования исходной смеси углеводородов. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

977. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 3,78 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 5,56 г дибромида. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы 4-х его изомеров, отвечающих условию задачи.

978. При действии на некоторое количество ненасыщенного углеводорода избытка раствора хлора в тетрахлорметане в темноте образуется 3,5 г дихлорида, а при действии избытка раствора брома в дихлорметане на то же количество исходного углеводорода получается 5,28 г дибромида. Установите структуру углеводорода.

979. Смесь бензола и толуола общей массой 23,0 г обработали горячим нейтральным раствором перманганата калия. Органический слой и осадок отделили от раствора. Масса осадка оказалась равной 13,05 г. Чему равна масса органического слоя?

980. Смесь бензола и его ближайшего гомолога обработали горячим нейтральным раствором перманганата калия. Органический слой и осадок отделили от раствора. Масса органического слоя

уменьшилась по сравнению с исходной смесью на 18,4 г. Чему равна масса осадка?

**981.** При окислении 13,25 г *o*-ксилола горячим нейтральным раствором перманганата калия выделилось 34,8 г осадка. Какая часть исходного количества *o*-ксилола подверглась окислению?

**982.** Конденсированные ароматические углеводороды содержат несколько бензольных колец, имеющих общие связи углерод-углерод. Изобразите структурные формулы всех возможных конденсированных углеводородов, составленных из четырех бензольных колец. Укажите те из них, которые являются изомерами. Определите число  $\pi$ -электронов в каждой из нарисованных структур и укажите, подчиняются ли эти структуры правилу Хюккеля, согласно которому ароматическое соединение содержит  $4n+2$   $\pi$ -электронов, объединенных в сопряженную систему.

## Глава 24.

# ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу  $\text{OH}$ , называют *спиртами*.

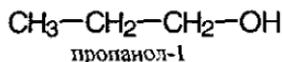
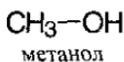
В зависимости от характера углеводородного радикала, спирты подразделяют на алифатические, циклические и ароматические, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца. Соединения, у которых гидроксильная группа связана с бензольным кольцом, называют *фенолами*.

В зависимости от числа гидроксильных групп, спирты подразделяют на одно-, двух- и трехатомные. Двухатомные спирты с гидроксильными группами у соседних атомов углерода называют *гликолями*. Спирты, содержащие несколько групп  $\text{-OH}$ , объединяют общим названием *многоатомные спирты*.

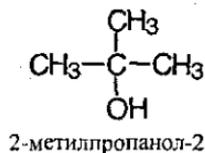
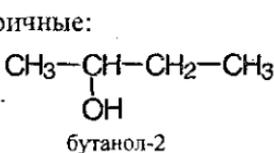
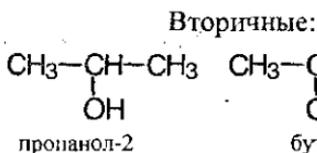
### § 24.1. Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов —  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ . В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты *первичные* ( $\text{RCH}_2\text{-OH}$ ), *вторичные* ( $\text{R}_2\text{CH-OH}$ ) и *третичные* ( $\text{R}_3\text{C-OH}$ ). Простейшие спирты:

Первичные:



Третичный:

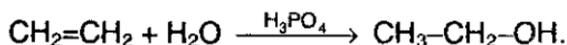


**Изомерия** одноатомных спиртов связана со строением углеродного скелета (например, бутанол-2 и 2-метилпропанол-2) и с положением группы  $\text{OH}$  (пропанол-1 и пропанол-2).

**Номенклатура.** Названия спиртов образуют, добавляя окончание -ол к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Кроме того, широко распространена радикально-функциональная номенклатура, по которой название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт», например:  $C_2H_5OH$  — этиловый спирт.

**Физические свойства.** Низшие спирты (до  $C_{15}$ ) — жидкости, высшие — твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол-2 смешиваются с водой в любых соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает. По сравнению с соответствующими углеводородами, спирты имеют высокие температуры плавления и кипения, что объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования водородных связей (см. § 3.7).

**Получение.** 1. *Общий способ получения спиртов*, имеющий промышленное значение, — гидратация алкенов. Реакция идет при пропускании алкена с парами воды над фосфорнокислым катализатором:



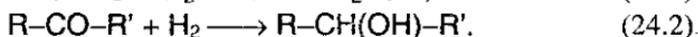
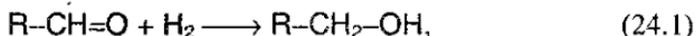
Из этилена получается этиловый спирт, из пропена — изопропиловый. *Присоединение воды идет по правилу Марковникова*, поэтому из первичных спиртов по данной реакции можно получить только этиловый спирт.

2. Другой общий способ получения спиртов — *гидролиз алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей*:



По этой реакции можно получать первичные, вторичные и третичные спирты.

3. *Восстановление карбонильных соединений.* При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, при восстановлении кетонов — вторичные:



Реакцию проводят, пропуская смесь паров альдегида или кетона и водорода над никелевым катализатором.

4. Действие реактивов Гриньяра на карбонильные соединения (см. § 25.2).

5. Этанол получают при спиртовом брожении глюкозы:



**Химические свойства** спиртов определяются присутствием в их молекулах гидроксильной группы  $OH$ . Связи  $C-O$  и  $O-H$  сильно полярны и способны к разрыву. Различают два основных типа реакций спиртов с участием функциональной группы  $-OH$ :

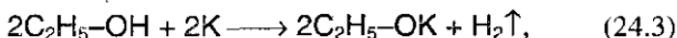
1) Реакции с разрывом связи  $O-H$ : а) взаимодействие спиртов с щелочными и щелочноземельными металлами с образованием алкоголятов; б) реакции спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием сложных эфиров; в) окисление спиртов под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений. Скорость реакций, при которых разрывается связь  $O-H$ , уменьшается в ряду: первичные спирты > вторичные > третичные.

2) Реакции сопровождающиеся разрывом связи  $C-O$ : а) каталитическая дегидратация с образованием алкенов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация); б) замещение группы  $-OH$  галогеном, например при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов. Скорость реакций, при которых разрывается связь  $C-O$ , уменьшается в ряду: третичные спирты > вторичные > первичные.

Спирты — амфотерные соединения.

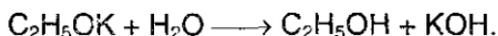
*Реакции с разрывом связи  $O-H$ .*

1. Кислотные свойства спиртов выражены очень слабо. Низшие спирты бурно реагируют со щелочными металлами:



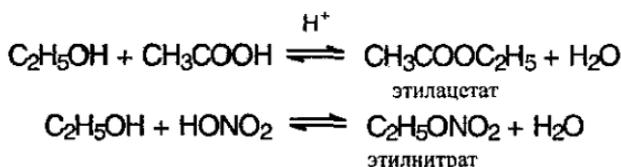
но не реагируют с щелочами. С увеличением длины углеводородного радикала скорость этой реакции замедляется.

В присутствии следов влаги соли спиртов (*алкоголяты*) гидролизуются до исходных спиртов:



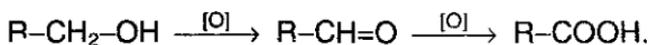
Это доказывает, что спирты — более слабые кислоты, чем вода.

2. При действии на спирты минеральных и органических кислот образуются сложные эфиры. Образование сложных эфиров протекает по механизму нуклеофильного присоединения-отщепления (подробно см. § 27.1):

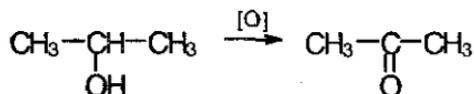


Отличительной особенностью первой из этих реакций является то, что атом водорода отщепляется от спирта, а группа  $\text{OH}$  — от кислоты. (Это установлено экспериментально методом «меченых атомов» — см. § 2.4 и реакцию (2.11)).

3) Спирты окисляются под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений. Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые, в свою очередь, могут окисляться в карбоновые кислоты:

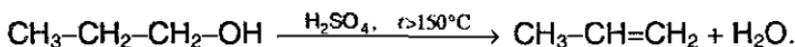


Вторичные спирты окисляются в кетоны:

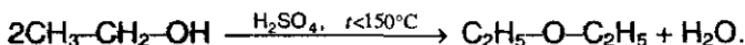


Третичные спирты могут окисляться только с разрывом  $\text{C-C}$  связей. Реакции с разрывом связи  $\text{C-O}$ .

1) Реакции дегидратации протекают при нагревании спиртов с водоотнимающими веществами. При сильном нагревании происходит внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов:



При более слабом нагревании происходит межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров:



2) Спирты обратимо реагируют с галогеноводородными кислотами по механизму нуклеофильного замещения  $S_N$ :

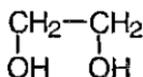


Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные — медленно.

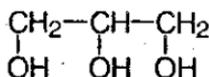
**Применение.** Спирты главным образом используют в промышленности органического синтеза. Этанол — важное сырье пищевой промышленности.

## § 24.2. Многоатомные спирты

Важнейшие из многоатомных спиртов — *этиленгликоль* и *глицерин*:



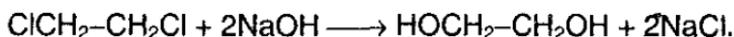
этиленгликоль



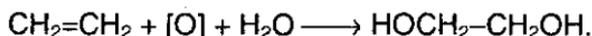
глицерин

Это — вязкие жидкости, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в органических растворителях.

**Получение.** 1. Гидролиз алкилгалогенидов (аналогично одноатомным спиртам):



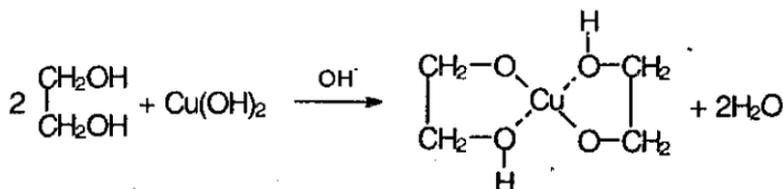
2. Этиленгликоль образуется при окислении этилена водным раствором перманганата калия:



3. Глицерин образуется при гидролизе жиров (см. гл. 27).

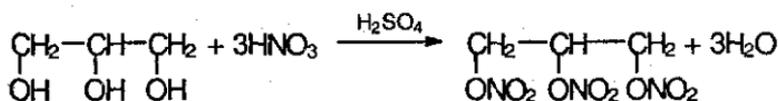
**Химические свойства.** Для двух- и трехатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В реакциях могут участвовать одна или две гидроксильные группы. Взаимное влияние гидроксильных групп проявляется в том, что *многоатомные спирты* — *более сильные кислоты, чем одноатомные спирты*. Поэтому многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, реагируют со щелочами, образуя соли. По аналогии с алкоголями соли двухатомных спиртов называют *гликолятами*, а трехатомных — *глицератами*.

*Качественной реакцией на многоатомные спирты, содержащие группы OH при соседних атомах углерода, является ярко-синее окрашивание при действии свежеосажденного гидроксида меди (II). Цвет раствора обусловлен образованием комплексного гликолята меди:*

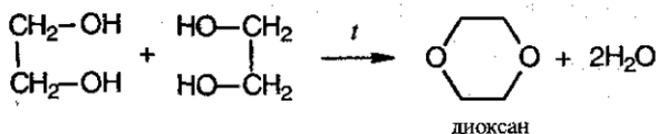


Для многоатомных спиртов характерно образование сложных эфиров. В частности, при реакции глицерина с азотной кислотой в

присутствии серной кислоты образуется тринитрат глицерина, известный под названием *нитроглицерин* (последнее название неверно с химической точки зрения, поскольку в нитросоединениях группа  $-\text{NO}_2$  непосредственно связана с атомом углерода):



**Применение.** *Этиленгликоль* применяют для синтеза полимерных материалов и в качестве антифриза. В больших количествах его используют также для получения диоксана, важного (хотя и токсичного) лабораторного растворителя. Диоксан получают межмолекулярной дегидратацией этиленгликоля:



*Глицерин* находит широкое применение в косметике, пищевой промышленности, фармации, производстве взрывчатых веществ. Чистый нитроглицерин взрывается даже при слабом ударе; он служит сырьем для получения бездымных порохов и динамита — взрывчатого вещества, которое в отличие от нитроглицерина можно безопасно бросать. *Динамит* был изобретен А. Нобелем, имя которого носит известная всему миру премия за выдающиеся научные достижения в области физики, химии, медицины и экономики. Нитроглицерин токсичен, но в малых количествах служит лекарством, так как расширяет сердечные сосуды и тем самым улучшает кровоснабжение сердечной мышцы.

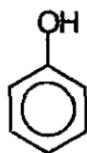
### § 24.3. Фенолы

*Фенолами* называют производные ароматических углеводов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно соединенных с бензольным кольцом.

*Названия* фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название «фенол». Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей функцией), и продолжают в та-

кой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера.

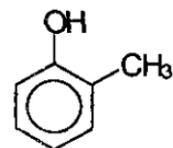
Простейший представитель этого класса — собственно *фенол*,  $C_6H_5OH$ .



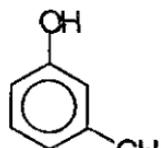
фенол

**Строение фенола.** Одна из двух неподеленных электронных пар атома кислорода втягивается в  $\pi$ -электронную систему бензольного кольца (+*M*-эффект группы OH). Это приводит к двум эффектам: а) увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, причем максимумы электронной плотности находятся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к группе OH; б) электронная плотность на атоме кислорода, напротив, уменьшается, что приводит к ослаблению связи O—H. Первый эффект проявляется в высокой активности фенола в реакциях электрофильного замещения, а второй — в повышенной кислотности фенола по сравнению с предельными спиртами.

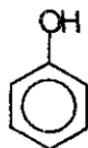
Монозамещенные производные фенола, например метилфенол (крезол), могут существовать в виде трех структурных изомеров — *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов:



*o*-крезол



*m*-крезол



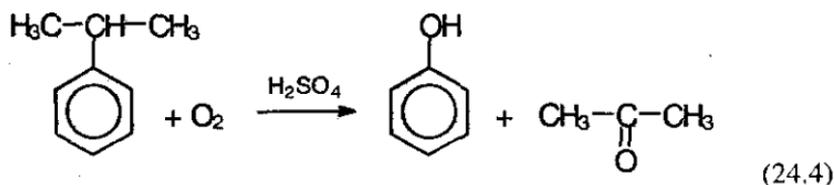
*p*-крезол

**Физические свойства.** Фенолы в большинстве своем — кристаллические вещества (*мета*-крезол — жидкость) при комнатной температуре. Они обладают характерным запахом, довольно плохо растворимы в холодной воде, но хорошо — в горячей и особенно в водных растворах щелочей (см. ниже). Фенолы образуют прочные водородные связи и имеют довольно высокие температуры кипения и плавления. Так, собственно фенол представляет собой бесцветные кристаллы с  $t_{пл} = 41^\circ C$  и  $t_{кип} = 182^\circ C$ . С течением времени кристаллы краснеют и темнеют (см. реакцию (24.6)).

**Способы получения.** 1. *Получение из галогенбензолов.* При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением получают фенолят натрия, при дальнейшей обработке которого кислотой образуется фенол:

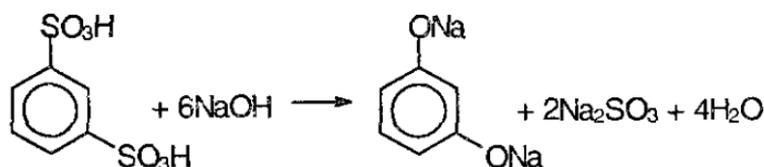


2. При каталитическом окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха образуются фенол и ацетон:



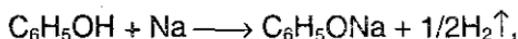
Это — основной промышленный способ получения фенола.

3. *Получение из ароматических сульфокислот.* Реакцию проводят при сплавлении сульфокислот с щелочами. Первоначально образующиеся феноляты обрабатывают сильными кислотами для получения свободных фенолов. Метод обычно применяют для получения многоатомных фенолов:



**Химические свойства.** В фенолах *p*-орбиталь атома кислорода образует с ароматическим кольцом единую  $\pi$ -систему. Вследствие такого взаимодействия электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Полярность связи O—H увеличивается, водород OH-группы становится более реакционноспособным и легко замещается на металл даже при действии щелочей (в отличие от предельных одноатомных спиртов).

1. *Кислотность* фенола существенно выше, чем у предельных спиртов; он реагирует как с щелочными металлами:



так и с их гидроксидами (отсюда старинное название «карболовая кислота»):

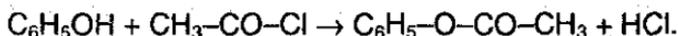


Фенол, однако, — очень слабая кислота. При пропускании через раствор фенолятов углекислого или сернистого газов выделяется фенол; такая реакция доказывает, что фенол — более слабая кислота, чем угольная и сернистая:

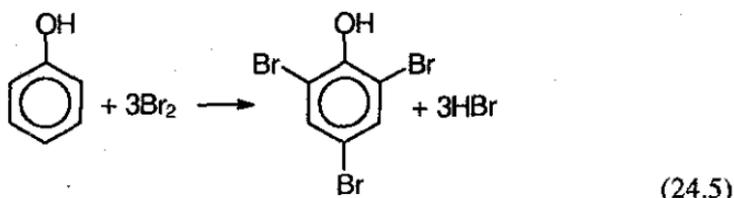


Кислотные свойства фенолов ослабляются при введении в кольцо заместителей I рода и усиливаются при введении заместителей II рода.

2. *Образование сложных эфиров.* В отличие от спиртов, фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них карбоновых кислот; для этого используют хлорангидриды кислот:

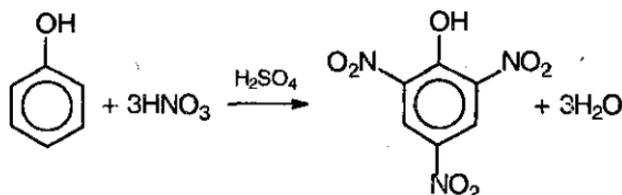


3. *Реакции электрофильного замещения* в феноле протекают значительно легче, чем в ароматических углеводородах. Поскольку OH группа является ориентантом I рода, то в молекуле фенола увеличивается реакционная способность бензольного кольца в *орто*- и *пара*-положениях (при галогенировании, нитровании, поликонденсации и т.д.). Так, при действии бромной воды на фенол три атома водорода замещаются на бром, и образуется осадок 2,4,6-трибромфенола:

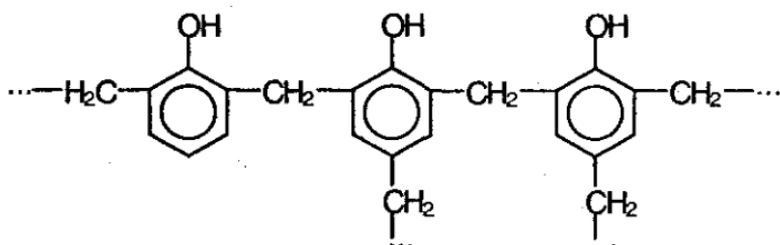


Это — *качественная реакция на фенол.*

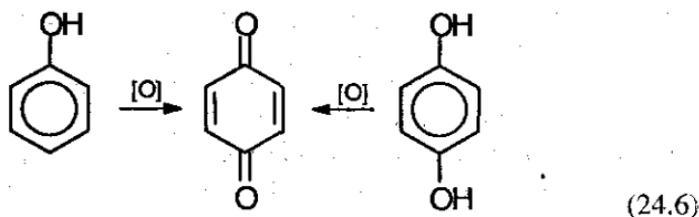
При нитровании фенола нитрующей смесью три атома водорода замещаются на нитрогруппу и образуется 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*):



При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция *поликонденсации* и образуется *фенолформальдегидная смола* — высокомолекулярное соединение с разветвленной структурой типа (см. гл. 32):



4. *Окисление.* Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. Так, при стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет. При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является хинон. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона также образуется хинон:



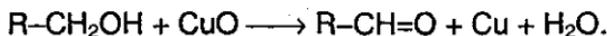
В заключение отметим, что для идентификации фенола часто используют его реакцию с раствором  $\text{FeCl}_3$ ; при этом образуется комплексный ион *фиолетового цвета*. Наряду с реакцией (24.5), это — *качественная реакция на обнаружение фенола*.

**Применение.** Фенол используют как полупродукт при получении фенолформальдегидных смол, синтетических волокон, красителей, лекарственных средств и многих других ценных веществ. *Пикриновую кислоту* применяют в промышленности в качестве взрывчатого вещества. *Крезолы* используют как вещества с сильным дезинфицирующим действием.

## § 24.4. Задачи с решениями

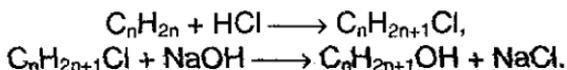
**Задача 145.** Напишите общую формулу спиртов, способных окисляться в альдегиды.

**Решение.** В альдегиды окисляются только первичные спирты общей формулы  $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Реакция может происходить при нагревании с  $\text{CuO}$ :



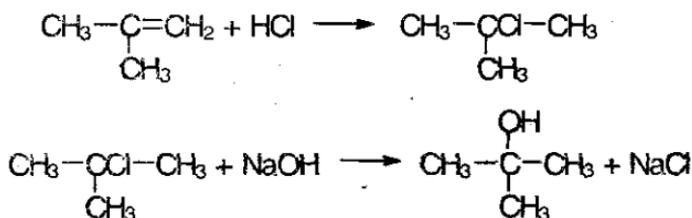
**Задача 146.** Этиленовый углеводород присоединяет 6,72 л (н.у.) хлороводорода. При гидролизе продукта реакции водным раствором гидроксида натрия при нагревании образуется 22,2 г предельного одноатомного спирта, содержащего три метильные группы. Определите строение исходного углеводорода и полученного спирта.

**Решение.** Запишем уравнения реакций:



$\nu(HCl) = 6,72/22,4 = 0,3$  моль. Согласно уравнениям реакций,  $\nu(C_nH_{2n+1}OH) = \nu(C_nH_{2n+1}Cl) = \nu(HCl) = 0,3$  моль. Молярная масса спирта равна:  $M(C_nH_{2n+1}OH) = 22,2/0,3 = 74$  г/моль, откуда  $n = 4$ . Следовательно, молекулярная формула спирта —  $C_4H_9OH$ .

Из четырех спиртов состава  $C_4H_9OH$  только третичный спирт (2-метилпропанол-2, или *трет*-бутиловый спирт) содержит три метильные группы. В состав молекулы этого спирта входит разветвленный углеродный скелет, следовательно, исходный алкен состава  $C_4H_8$  тоже имел разветвленный скелет. Это — 2-метилпропен. Уравнения реакций:



**Ответ.** 2-метилпропен; *трет*-бутанол.

**Задача 147.** Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

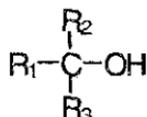
**Решение.** Характер реакций с  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{HCl}$  свидетельствует о том, что неизвестное вещество — третичный спирт. При реакции с  $\text{HCl}$  образуется третичный алкилхлорид:



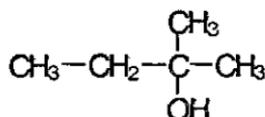
Один моль  $\text{RCl}$  содержит один моль  $\text{Cl}$  массой 35,5 г, что составляет 33,3% от общей массы, следовательно молярная масса алкилхлорида равна:  $M(\text{RCl}) = 35,5/0,333 = 106,5$  г/моль, а молярная масса углево-

дородного радикала равна:  $M(R) = 106,5 - 35,5 = 71$  г/моль. Единственный радикал с такой молярной массой —  $C_5H_{11}$ .

Третичные спирты имеют общую формулу:



Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома углерода на три радикала можно единственным способом: два радикала  $CH_3$  и один радикал  $C_2H_5$ . Искомый спирт — 2-метилбутанол-2:

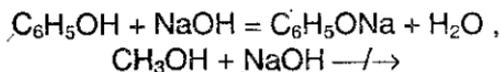


Ответ. 2-метилбутанол-2.

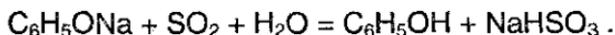
**Задача 148.** Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

Решение. Правильный ряд выглядит так:  $CH_3OH < C_6H_5OH < H_2SO_3$ .

Фенол сильнее метанола, поскольку фенол реагирует с растворами щелочей, а метанол — нет:



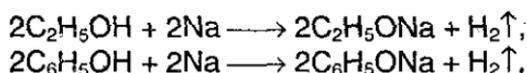
Далее воспользуемся правилом, согласно которому более сильная кислота вытесняет более слабую из ее солей.



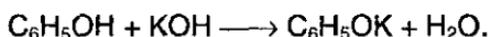
Фенол вытесняется сернистой кислотой из фенолята натрия, следовательно сернистая кислота сильнее фенола.

**Задача 149.** При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н.у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С натрием реагируют и этанол, и фенол:



а с гидроксидом калия — только фенол:



$$v(\text{KOH}) = 25 \cdot 1,4 \cdot 0,4 / 56 = 0,25 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}).$$

Из 0,25 моль фенола в реакции с натрием выделилось  $0,25/2 = 0,125$  моль  $\text{H}_2$ , а всего выделилось  $6,72/22,4 = 0,3$  моль  $\text{H}_2$ . Оставшиеся  $0,3 - 0,125 = 0,175$  моль  $\text{H}_2$  выделились из этанола, которого израсходовано  $0,175 \cdot 2 = 0,35$  моль.

Массы веществ в исходной смеси:  $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,25 \cdot 94 = 23,5$  г,  
 $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,35 \cdot 46 = 16,1$  г. Массовые доли:

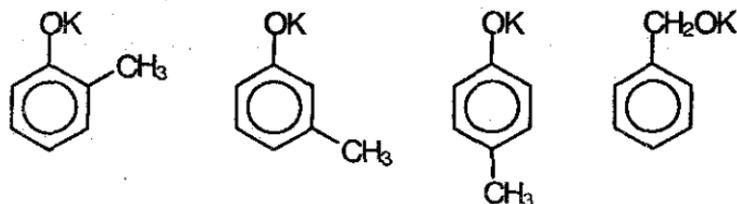
$$\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 23,5 / (23,5 + 16,1) = 0,593, \text{ или } 59,3\%,$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16,1 / (23,5 + 16,1) = 0,407, \text{ или } 40,7\%.$$

Ответ. 59,3% фенола, 40,7% этанола.

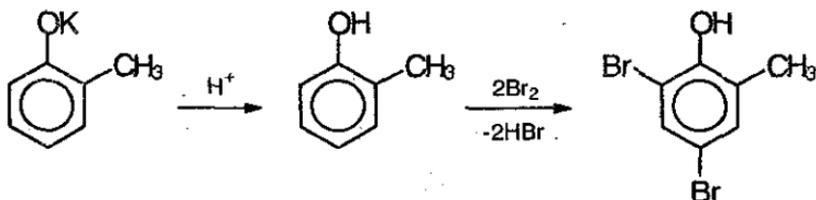
**Задача 150.** Среди изомеров состава  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OK}$  выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$ .

Решение. Изомеры состава  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OK}$  могут быть производными метилфенолов (крезолов) или бензильвого спирта — простейшего ароматического спирта:



Вещество состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$  — это дибромпроизводное от  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ . Последнее вещество можно получить по реакции его калиевой соли с любой неорганической кислотой (фенол, его гомологи и ароматические спирты — очень слабые кислоты). Два атома водорода можно заместить на два атома брома в бензольном кольце под действием бромной воды, если с бензольным кольцом соединена группа OH, и при этом одно из *орто*- и *пара*-положений по отношению к группе OH занято группой CH<sub>3</sub> (если все эти положения будут свободны от заместителей, то образуется трибромпроизводное). Этому условию удовлетворяют 2-метилфенол (*о*-крезол) и 4-метилфенол (*п*-крезол).

Таким образом, схема реакций выглядит следующим образом (на примере 2-метилфенолята калия):



Аналогичная схема справедлива для 4-метилфенолята калия.

Ответ. 2-метилфенолят калия или 4-метилфенолят калия.

### § 24.5. Задачи для самостоятельного решения

**983.** Приведите примеры изомерных спиртов, отличающихся строением углеродного скелета.

**984.** Напишите структурные формулы всех третичных одноатомных спиртов состава  $C_6H_{13}OH$ .

**985.** Напишите структурные формулы всех ароматических спиртов состава  $C_8H_{10}O$ .

**986.** Напишите формулу простейшего первичного ароматического спирта с разветвленным радикалом. Приведите формулы двух его изомеров, относящихся к разным классам и не являющихся спиртами.

**987.** Объясните, почему спирты, в отличие от углеводов, растворяются в воде.

**988.** Напишите уравнение реакции этанола с бромоводородом. В каких условиях она протекает?

**989.** Какие спирты можно получить из углеводов состава  $C_4H_8$ ?

**990.** Как можно отличить этиловый спирт от глицерина? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

**991.** Напишите формулу простейшего третичного спирта с четырьмя первичными атомами углерода. Приведите формулу изомера этого соединения, не являющегося спиртом.

**992.** Напишите структурную формулу двухатомного спирта состава  $C_5H_{10}(OH)_2$ , содержащего три метильные группы.

**993.** Вещество «А» представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющуюся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрированной серной кислоты образуется газ «В» легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, «В» образует тяжелую жидкость «С». Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**994.** Какие соединения называются фенолами? Приведите формулы ближайших гомологов фенола.

**995.** Укажите основные отличия свойств спиртов и фенолов.

**996.** Как разделить химическим способом бутанол и фенол?

**997.** Почему фенолы проявляют в большей степени кислотные свойства, чем спирты? Какой реакцией это можно подтвердить?

**998.** В чем причина большей реакционной способности бензольного ядра у фенолов по сравнению с ароматическими углеводородами? Какой реакцией это можно подтвердить?

**999.** Напишите структурные формулы изомерных ароматических соединений состава  $C_7H_8O$ . Определите, к какому классу органических соединений принадлежит каждый из изомеров.

**1000.** Приведите формулу какого-либо фенола, содержащего две гидроксильные группы.

**1001.** Из представленных формул выберите те, которые могут отвечать фенолам:  $C_6H_6O$ ;  $C_6H_6O_3$ ;  $C_6H_{12}O$ ;  $C_7H_8O$ ;  $C_7H_{14}O$ ;  $C_6H_{14}O$ . Напишите структурные формулы выбранных фенолов. Сколько изомеров существует для каждого из них?

**1002.** Вычислите массу простого эфира, которая получится из 25 г метанола, если реакция дегидратации протекает с 80%-ным выходом.

**1003.** Из 18,4 г этанола было получено 6,0 г простого эфира. Вычислите выход продукта в реакции дегидратации.

**1004.** Вычислите массу фенола, которую можно получить из 1500 г 10%-ного раствора фенолята натрия. Каким веществом следует обработать имеющийся раствор? Напишите уравнение реакции.

**1005.** Приведите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: альдегид  $\rightarrow$  спирт  $\rightarrow$  простой эфир. Исходное соединение содержит 3 атома углерода.

**1006.** Как из пропанола-1 получить пропанол-2, из валерианового альдегида — пентанол-3?

**1007.** Приведите формулы всех простых эфиров с неразветвленными углеродными цепями, изомерных метилбутанолу.

**1008.** В трех пробирках находятся три водных раствора: метанола, муравьиной кислоты, формальдегида. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

**1009.** Сравните кислотные свойства этанола, этиленгликоля и глицерина.

**1010.** Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

**1011.** Приведите уравнение реакции взаимодействия глицерина с концентрированной соляной кислотой. Напишите структурные формулы продуктов реакции.

**1012.** Среди изомеров  $C_3H_8O$  выберите такой, из которого, не используя других углеродсодержащих соединений, в две или три стадии можно получить соединение состава  $C_6H_{12}O_2$ . Напишите уравнения реакций.

**1013.** Соединение «А»  $C_5H_{12}O$  реагирует с натрием и окисляется в соединение состава  $C_5H_{10}O_2$ . При нагревании «А» с концентрированной серной кислотой образуется единственный продукт состава  $C_{10}H_{22}O$ . Предложите структуру «А» и напишите схемы упомянутых реакций.

**1014.** Определите структуру вещества «А»  $C_4H_{10}O$ , которое при взаимодействии с бромоводородом превращается в «В»  $C_4H_9Br$ . «В» реагирует со спиртовым раствором гидроксида калия и превращается в вещество «С»  $C_4H_8$ . «С» взаимодействует с водой в присутствии фосфорной кислоты с образованием соединения состава  $C_4H_{10}O$ . Продукты окисления «А» не дают реакции серебряного зеркала. Напишите уравнения упомянутых реакций.

**1015.** Среди соединений с разветвленным углеродным скелетом состава  $C_4H_{10}O$  выберите такое, из которого в две или три стадии можно получить соединение состава  $C_6H_{12}O_2$ .

**1016.** Среди изомеров состава  $C_7H_7ONa$  выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава  $C_7H_6N_2O_5$ .

**1017.** Среди изомеров состава  $C_8H_9ONa$  выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава  $C_8H_9OBr$ .

**1018.** Два газа «А» (простое вещество) и «В» (сложное вещество) вступают между собой в реакцию при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 10 МПа (катализаторы — оксиды цинка, хрома, меди). Образующееся соединение «С» вступает в реакцию межмолекулярной дегидратации, образуя при этом летучую жидкость. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**1019.** Является ли реакция нитрования фенола окислительно-восстановительной? Если да, то назовите окислитель и восстановитель.

**1020.** Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана 2,4,6-трибромфенол.

**1021.** Некоторое органическое вещество может вступать в реакцию этерификации, но не обладает явно выраженными кислотными свойствами, не взаимодействует с бромом при н.у. Установите возможную формулу этого вещества, если известно, что при его сжигании образуется 2,64 г оксида углерода (IV) и 1,44 г воды.

**1022.** Вещество, в состав молекулы которого входят три атома углерода, восемь атомов водорода и один атом кислорода, при окислении оксидом меди (II) превращается в соединение, которое при взаимодействии с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделяет 21,6 г осадка. Какой из трех изомеров исходного соединения и в какой массе был взят? Все процессы протекают с количественным выходом.

**1023.** При дегидратации насыщенного одноатомного спирта и последующей обработке образовавшегося соединения избытком бромоводорода получено 65,4 г бромида с выходом 75% от теоретического. При взаимодействии того же количества спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н.у.). Определите, какой был взят спирт.

**1024.** Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромом

водородной кислоты с образованием 9,84 г продукта (выход 80% от теоретического), имеющего в парах плотность по водороду 61,5. Определите строение этого соединения и его массу, вступившую в реакцию.

**1025.** К 300 г 1,5%-ного раствора гидроксида калия добавили метилфенол; вещества прореагировали полностью. Определите массовую долю образовавшегося вещества в растворе.

**1026.** При обработке 4,18 г смеси бензилового спирта, крезола и фенола избытком калия выделилось 448 мл (н.у.) газа. Вычислите массовую долю фенола в исходной смеси.

**1027.** Смесь двух изомеров, один из которых является ароматическим спиртом, а другой — гомологом фенола, при обработке избытком натрия образует 560 мл (н.у.) газа. Такая же смесь такой же массы может вступить во взаимодействие с 2 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 10 моль/л. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1028.** При полном окислении одноатомного спирта образуется кислота, для нейтрализации 10 г которой требуется 27 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Установите формулу спирта, напишите структурные формулы всех его изомеров и укажите те из них, которые окисляются в кислоты.

**1029.** При обработке первичного предельного одноатомного спирта натрием выделилось 6,72 л газа (н.у.). При дегидратации той же массы спирта образуется этиленовый углеводород массой 33,6 г. Установите молекулярную формулу спирта.

**1030.** При межмолекулярной дегидратации 30 г одноатомного спирта неизвестного состава выделилось 3,6 г воды, причем выход реакции составил 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если известно, что в его молекуле имеются две метиленовые группы?

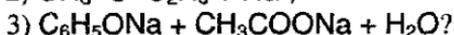
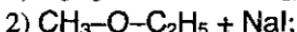
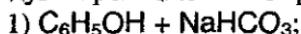
**1031.** При обработке некоторого количества одноатомного спирта неизвестного состава натрием выделилось 2,24 л газа (н.у.), а при взаимодействии образовавшегося органического вещества с избытком бромистого алкила было получено 20,4 г симметричного кислотосодержащего соединения. Какая масса спирта была взята в реакцию, и каково строение спирта?

1032. При сжигании предельного одноатомного спирта объем выделившегося оксида углерода (IV) в 8 раз превосходит объем водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Определите структуру спирта, если известно, что в состав его молекулы входят три метильные группы.

1033. Для нейтрализации смеси фенола и уксусной кислоты потребовалось 23,4 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,2 г/мл). При взаимодействии исходной смеси с бромной водой образовалось 16,55 г осадка. Каков состав исходной смеси (в граммах)?

1034. 14,7 г смеси фенола и ароматического углеводорода – гомолога бензола обработали бромной водой. При этом выпало 33,1 г осадка. Определите формулу углеводорода, если известно, что молярное отношение фенола к углеводороду равно 2:1. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов.

1035. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

1036. Приведите одну из возможных структурных формул вещества «А» состава  $C_9H_{10}O$ , которое не реагирует с водным раствором гидроксида натрия, но взаимодействует с металлическим натрием с выделением водорода. «А» взаимодействует с бромной водой, превращаясь в соединение  $C_9H_{10}Br_2O$ , а с водным раствором перманганата калия образует соединение  $C_9H_{12}O_3$ . Напишите уравнения реакций.

1037. Соединение «А» — белое кристаллическое вещество, окрашивающее пламя в фиолетовый цвет, хорошо растворимое в воде. При пропускании газа «В» через водный раствор вещества «А» происходит его помутнение, связанное с образованием мало растворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочах вещества «С», обладающего характерным запахом. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

1038. При пропускании через прозрачный водный раствор соли «А» углекислого газа происходит помутнение раствора, поскольку

образуется малорастворимое соединение «В». При добавлении к соединению «В» бромной воды образуется белый осадок вещества «С». Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**1039.** Обсудите возможность протекания реакций между:

- а) пропен-2-олом-1 и хлором;
- б) фенолятом натрия и оксидом серы (IV);
- в) этанолом и серной кислотой;
- г) этиленгликолем и серной кислотой.

Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

**1040.** В результате обработки 11,2 г этиленового углеводорода избытком водного раствора перманганата калия получили 18,0 г двухатомного спирта симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

**1041.** При действии металлического натрия на смесь массой 17,45 г, состоящую из фенола и 2-хлорэтанола, выделился водород в количестве, необходимом для восстановления оксида меди (I) массой 14,4 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1042.** Металлический натрий массой 5,6 г добавили к 96%-ному водному раствору этанола объемом 112,5 мл (плотность 0,8 г/мл). Определите массовые доли веществ в растворе по окончании реакции.

**1043.** Какой объем 9,4%-ного раствора фенола в этаноле (плотность 0,9 г/мл) должен прореагировать с избытком металлического натрия, чтобы выделившимся водородом можно было полностью каталитически гидрировать ацетилен объемом 2,56 л (н.у.)?

**1044.** При пропускании сухого газообразного хлороводорода в смесь анилина, бензола и фенола выделяется осадок массой 3,9 г. После отделения осадка на нейтрализацию фильтрата было затрачено 7,2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Газ, выделяющийся при сжигании такого же количества смеси образует с известковой водой осадок массой 90 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1045.** К 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов добавили избыток натрия. Выделившийся при этом водород смешали с 4,48 л аргона (н.у.) и получили смесь с плотностью по воздуху 0,818. Вычислите массовые доли спиртов в исходной смеси.

**1046.** Пропен пропускали через 180 г 5%-ного раствора перманганата калия до тех пор, пока массовая доля перманганата в растворе не сравнялась с массовой долей образовавшегося органического вещества. Определите максимальную массу уксусной кислоты, способной вступить в реакцию с упомянутым органическим веществом.

**1047.** Имеется 10 л (н.у.) смеси формальдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,793. К продукту, полученному с количественным выходом в результате пропускания этой смеси над катализатором, добавили 4,6 г натрия. Вычислите объем выделившегося газа.

**1048.** При пропускании газа, образующегося при сжигании 15,4 г смеси глицерина и этиленгликоля, через суспензию 50 г карбоната кальция в 1200 мл воды, последний полностью растворился. Определите объем газа (при температуре 20 °С и давлении 103 кПа), который выделится при реакции такого же количества смеси с металлическим натрием.

**1049.** Газ, полученный с выходом 66,7% при действии концентрированной серной кислоты на 50 г насыщенного одноатомного спирта, полностью поглощен 1000 г 5%-ного раствора перманганата калия, при этом выпало 26,1 г осадка. Определите молекулярную формулу спирта.

**1050.** Смешали равные объемы этиленгликоля (плотность 1,1 г/мл), этанола (плотность 0,8 г/мл) и пропионовой кислоты (плотность 0,99 г/мл). Какое максимальное количество натрия может прореагировать с 10 г такой смеси?

**1051.** При межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных молярных количествах, принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений (выход 100%). Каково строение исходных спиртов?

**1052.** Проба 100%-ного этанола массой 25 г пропущена при 300 °С через трубку, наполненную катализатором. Объем продуктов реакции после удаления паров воды составил 9,38 л при 107 °С и 101 кПа. Средняя молярная масса обезвоженных продуктов равна 58,67 г/моль. Вычислите выход каждого из продуктов реакции, учитывая, что процесс дегидратации этанола может протекать по двум путям.

**1053.** Для количественного дегидрирования 15,2 г смеси двух предельных одноатомных спиртов потребовалось 24 г оксида меди (II). На образовавшуюся смесь подействовали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 86,4 г осадка. Определите структуры спиртов и их количества в исходной смеси.

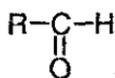
**1054.** При действии на 10,6 г многоатомного спирта хлороводорода, образующегося при взаимодействии 10 г хлорида натрия с избытком концентрированной серной кислоты, образуется монохлорпроизводное. Какой объем паров этанола следует добавить к 1 л паров этого монохлорпроизводного, чтобы плотность полученной газовой смеси была бы равна плотности оксида серы (IV) (при тех же условиях)?

**1055.** Имеется смесь формальдегида и водорода, которая на 25% легче метана. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался метанол, в результате чего смесь стала тяжелее метана. Рассчитайте область допустимых значений для выхода реакции.

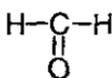
## Глава 25. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### § 25.1. Общая характеристика

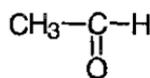
Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа  $>C=O$ , называют *карбонильными соединениями*, или *оксосоединениями*. Они делятся на две родственные группы — *альдегиды* и *кетоны*. В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с атомами водорода или с одним углеводородным радикалом:



альдегиды

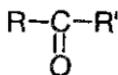


формальдегид  
(муравьиный альдегид)

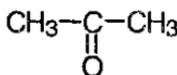


ацетальдегид  
(уксусный альдегид)

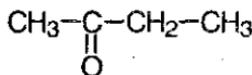
а в молекулах кетонов — с двумя углеводородными радикалами:



кетоны



ацетон (диметилкетон)



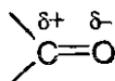
метилэтилкетон

Углеводородные радикалы могут быть алифатическими (насыщенными или ненасыщенными), алициклическими и ароматическими.

В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными. Поэтому кетоны, как и простые эфиры, бывают *симметричные* и *смешанные*.

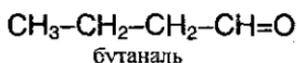
Мы рассмотрим только алифатические карбонильные соединения. Общая формула предельных альдегидов и кетонов  $C_nH_{2n}O$ .

**Строение.** В карбонильной группе связь между атомами углерода и кислорода — двойная. Атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образует 3  $\sigma$ -связи (две связи  $C-H$  и одну связь  $C-O$ ), которые располагаются в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу,  $\pi$ -связь  $C=O$  образована при перекрывании негибридных  $2p$ -орбиталей атомов углерода и кислорода. Двойная связь  $C=O$  является сочетанием одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связей. В силу большей электроотрицательности атома кислорода электронная плотность двойной связи смещена в сторону атома кислорода:

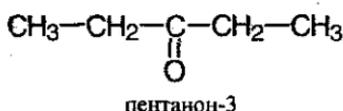
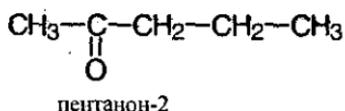


Полярность связи  $C=O$  сказывается на физических и химических свойствах карбонильных соединений.

Изомерия альдегидов связана только со строением углеродного скелета, например:



Изомерия кетонов связана со строением углеродного скелета и с положением карбонильной группы, например:



Кроме того, альдегиды и кетоны с одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу, например ацетон и пропаналь или глюкоза и фруктоза.

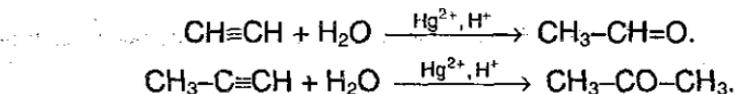
**Номенклатура.** Для альдегидов часто используют тривиальные названия, например формальдегид  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ . По международной номенклатуре названия альдегидов образуют, прибавляя окончание **-аль** к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей карбонильную группу, от которой и начинают нумерацию цепи.

Кетоны часто называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, например метилэтилкетон  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . По международной номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляют окончание **-он** и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерацию начинают с ближайшего к карбонильной группе конца цепи, например: метилэтилкетон — это то же самое, что бутанон-2.

**Физические свойства.** Карбонильные соединения не образуют водородных связей, поскольку в их молекулах нет атомов водорода с положительным зарядом. По этой причине температуры кипения альдегидов и кетонов значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Низшие альдегиды и кетоны — легкокипящие жидкости (формальдегид — газ) с резким запахом, хорошо растворимы в воде.

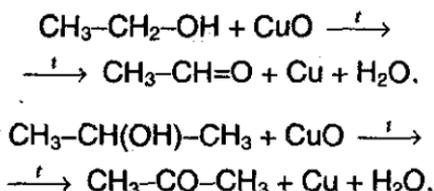
## § 25.2. Получение и химические свойства

**Получение.** 1. *Гидратация алкинов.* Из ацетилена получают альдегид, из его гомологов — кетоны (см. гл. 22):

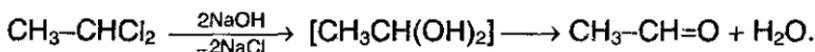


Из-за своей относительной дороговизны, а также из-за того, что получаемые соединения загрязнены токсичными соединениями ртути, в настоящее время этот способ находит ограниченное применение.

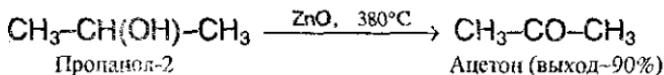
2. **Общий способ получения карбонильных соединений** — *окисление спиртов* (см. § 24.1). В качестве окислителя можно использовать не только дихромат или перманганат калия, но и другие соединения, например, оксид меди (II) при нагревании:



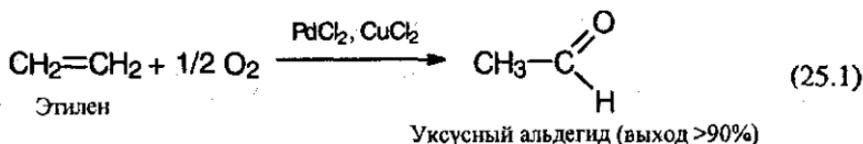
3. *При щелочном гидролизе дигалогеналканов*, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода, образуются двухатомные спирты, в которых две группы OH соединены с одним атомом углерода. Эти вещества неустойчивы и отщепляют воду, превращаясь в карбонильные соединения:



4. *Дегидрирование спиртов.* Одним из промышленных способов получения альдегидов и кетонов является дегидрирование спиртов в газовой фазе над металлическими медью, серебром, хромом, никелем, оксидом цинка и др., например:



5. *Окисление алкенов.* Альдегиды и кетоны получают окислением углеводородов ряда этилена кислородом воздуха в присутствии хлоридов палладия (II) и меди (II), например:



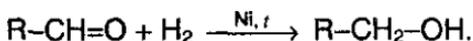
Этим экономичным способом в промышленности получают низшие альдегиды и кетоны.

6. Простейший кетон — *ацетон* — получают *кумольным методом* вместе с фенолом по реакции (24.4).

**Химические свойства** альдегидов и кетонов определяются тем, что в состав их молекул входит карбонильная группа с полярной двойной связью. Альдегиды и кетоны — химически активные соединения, которые склонны к реакциям присоединения по связи C=O. Эти реакции протекают по механизму *нуклеофильного присоединения* (обозначается  $A_N$  от англ. addition nucleophilic). Активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения определяется величиной положительного заряда  $\delta^+$  на атоме углерода в карбонильной группе. Электронодонорные группы, связанные с группой CO, уменьшают величину этого заряда. Карбонильная группа кетонов связана с двумя углеводородными радикалами (которые являются электронодонорными группами), поэтому кетоны менее активны, чем альдегиды (в которых группа CO связана только с одним радикалом). Самый активный из альдегидов — формальдегид  $\text{H}_2\text{CO}$ .

**Важнейшие реакции присоединения:**

1. *Присоединение водорода* (восстановление). При взаимодействии альдегидов с водородом получают первичные спирты:



Кетоны в аналогичной реакции дают вторичные спирты (см. реакцию (24.2)). В лабораторных условиях для восстановления карбонильных соединений используют алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ .

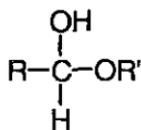
2. *Присоединение циановодородной (синильной) кислоты:*



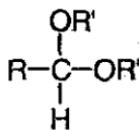
Образовавшееся соединение содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид или кетон, поэтому *подобные реакции используют для удлинения углеродной цепи.*

3. *Взаимодействие со спиртами.* Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали и ацетали.

Полуацетальми называют соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную и алкоксильную (OR) группы. Ацетали — это соединения, содержащие при одном атоме углерода две алкоксильные группы:

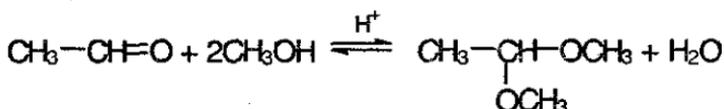


полуацеталь



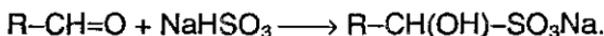
ацеталь

Реакцию получения ацеталей широко используют в органических синтезах для «защиты» активной альдегидной группы от нежелательных реакций:



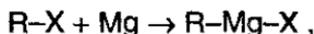
Особенно важное значение подобные реакции имеют в химии углеводов (см. гл. 28).

4. Присоединение гидросульфитов служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде, поскольку полученное сульфопроизводное очень легко гидролизуется:



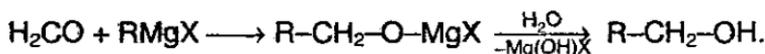
5. Присоединение реактива Гриньяра. В органическом синтезе часто используют реактив Гриньяра — одно из простейших металлоорганических соединений.

При добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний переходит в раствор и образуется реактив Гриньяра:

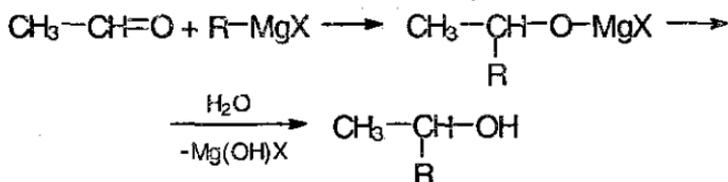


где R — алкильный или арильный радикал, X — галоген.

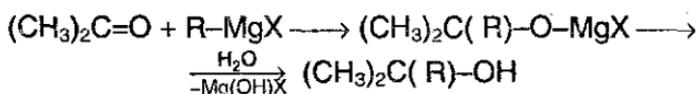
а) Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой первичный спирт (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой:



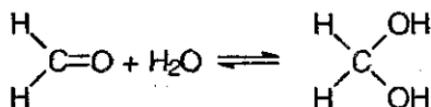
б) При использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены *вторичные спирты*:



в) Взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают *третичные спирты*:



6. *Присоединение воды*. Альдегиды в водных растворах существуют в виде гидратных форм, образующихся в результате присоединения воды к карбонильной группе:



Гидратная форма  
формальдегида

Реакция обратима, положение равновесия зависит от реакционной способности карбонильного соединения. Например, формальдегид гидратирован на 100%, менее активный ацетальдегид — только на 51%. *Кетоны* в водных растворах практически *не гидратируются*.

*Реакции окисления*. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды легко (значительно легче, чем спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие мягкие окислители, как оксид серебра и гидроксид меди (II).

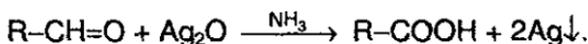
Кетоны к действию окислителей инертны, в частности, они не окисляются кислородом воздуха. Кетоны реагируют только с очень сильными окислителями, способными разорвать связи C—C в их молекуле.

7. *Реакция «серебряного зеркала»* — это окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра. В водном растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,

при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием соли аммония:



Иногда эту реакцию записывают в упрощенном виде:



8. При окислении альдегидов гидроксидом меди (II) последний превращается в *желтый* гидроксид меди (I), который при нагревании разлагается с образованием оксида меди (I) *красного* цвета:



Данная реакция и реакция серебряного зеркала являются *качественными реакциями* на альдегиды.

#### *Реакции поликонденсации*

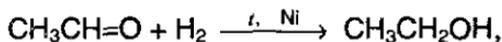
9. Для альдегидов характерны реакции поликонденсации — см. схему реакции фенола с формальдегидом в § 24.3 (см. также гл. 32).

**Применение.** Формальдегид используют для получения полимерных материалов (фенолформальдегидных смол). В водном растворе формальдегида (формалине) хранят анатомические препараты. Ацетальдегид применяют для получения различных соединений алифатического ряда — уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилацетата. Ацетон используют как растворитель для лаков, красок и т.д.

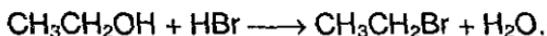
### § 25.3. Задачи с решениями

**Задача 151.** Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

**Решение.** Уксусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:



а этанол обработать бромоводородной кислотой:



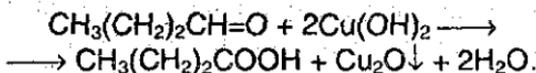
**Задача 152.** Соединение состава  $C_4H_8Cl_2$  с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гид-

оксидом меди (II) превратилось в соединение состава  $C_4H_8O_2$ . Определите строение исходного соединения.

**Решение.** Если бы два атома хлора находились у разных атомов углерода, то при обработке щелочью мы получили бы двухатомный спирт, который не окисляется  $Cu(OH)_2$ . Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, то при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется  $Cu(OH)_2$ . Следовательно, искомое вещество – 1,1-дихлорбутан,  $CH_3CH_2CH_2CHCl_2$ . При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:



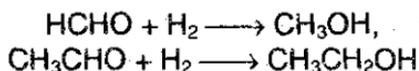
который окисляется гидроксидом меди (II) до бутановой (масляной) кислоты:



**Ответ.** 1,1-дихлорбутан.

**Задача 153.** Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н.у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси.

**Решение.** Пусть в смеси находилось  $x$  моль  $HCHO$  и  $y$  моль  $CH_3CHO$ , тогда масса смеси равна:  $30x + 44y = 17,8$  г. Для полного гидрирования смеси по уравнениям



требуется  $(x+y)$  моль водорода, или  $11,2/22,4 = 0,5$  моль. Решая систему двух уравнений для  $x$  и  $y$ , находим:  $x = 0,3$ ,  $y = 0,2$ .

Массовые доли альдегидов в смеси равны:

$$\omega(HCHO) = 0,3 \cdot 30 / 17,8 = 0,506, \text{ или } 50,6\%,$$

$$\omega(CH_3CHO) = 0,2 \cdot 44 / 17,8 = 0,494, \text{ или } 49,4\%.$$

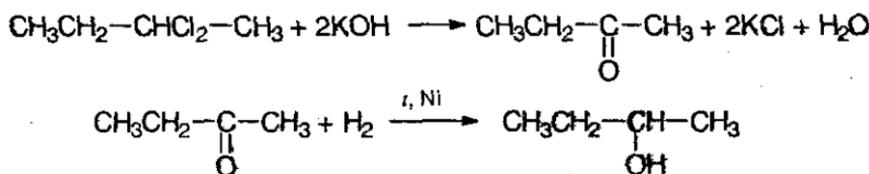
**Ответ.** 50,6% муравьиного альдегида, 49,4% уксусного альдегида.

**Задача 154.** Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н.у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

**Решение.** В объеме 1,12 л содержится  $1,12/22,4 = 0,05$  моль данного вещества. Его молярная масса равна  $6,35/0,05 = 127$  г/моль. В одном моле вещества содержится  $127 \cdot 0,56 = 71$  г Cl (два моля),  $127 \cdot 0,377 = 48$  г C (четыре моля) и  $127 \cdot 0,063 = 8$  г H (восемь молей). Формула вещества —  $C_4H_8Cl_2$ .

Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно при гидролизе  $C_4H_8Cl_2$  образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество —  $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$ , 2,2-дихлорбутан.

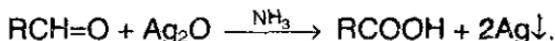
Уравнения реакций:



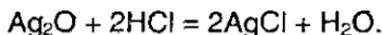
**Ответ.** 2,2-дихлорбутан,  $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$ .

**Задача 155.** К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

**Решение.** С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только альдегид:



Непрореагировавший  $Ag_2O$  перевели в  $AgCl$  действием избытка соляной кислоты:



$\nu(AgCl) = 2,87/143,5 = 0,02$  моль. В эту реакцию вступило  $0,02/2 = 0,01$  моль  $Ag_2O$ , а всего было  $5,8/232 = 0,025$  моль  $Ag_2O$ ; следовательно, в реакцию с альдегидом вступило  $0,025 - 0,01 = 0,015$  моль  $Ag_2O$ .  $\nu(RCH=O) = \nu(Ag_2O) = 0,015$  моль.

Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида:  $\nu(CH_3CH_2CH_2OH) = 0,015/3 = 0,005$  моль. Масса пропанола-1 равна

$0,005 \cdot 60 = 0,3$  г, а общая масса смеси — 1,17 г, следовательно масса альдегида равна  $1,17 - 0,3 = 0,87$  г. Молярная масса альдегида:  $M(\text{RCH=O}) = 0,87/0,015 = 58$  г/моль, что соответствует уксусному альдегиду  $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ .

Ответ. Уксусный альдегид,  $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ .

## § 25.4. Задачи для самостоятельного решения

**1056.** Какой простейший альдегид имеет изомеры?

**1057.** В чем заключается разница в электронном строении двойной связи в альдегидах и алкенах?

**1058.** Объясните, почему температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле.

**1059.** Укажите основные отличия химических свойств альдегидов и кетонов.

**1060.** Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.

**1061.** Напишите схему реакции гидрирования ацетона. Назовите полученный продукт.

**1062.** С помощью какой реакции можно отличить ацетон от изомерного ему карбонильного соединения?

**1063.** Определите строение соединения состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

**1064.** Какие спирты образуются при восстановлении водородом в присутствии никелевого катализатора следующих веществ: а) масляного альдегида, б) 2-метилпентанона-3?

**1065.** Приведите уравнение реакции с участием альдегида, в результате которой образуется двухатомный спирт.

**1066.** Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л кислорода (н.у.).

**1067.** Напишите структурные формулы всех изомеров состава  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

1068. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все возможные предельные альдегиды состава  $C_5H_{10}O$ .

1069. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в ряд по убыванию активности в реакциях с нуклеофильными реагентами: а)  $CH_3CH_2CHO$ , б)  $C_6H_5CHO$ , в)  $C_6H_5CO-C_6H_5$ , г)  $CH_3CO-C_6H_5$ , д)  $CH_3CO-CH_3$ .

1070. Напишите уравнение реакции гидролиза 1,1-дибром-3-метилпентана.

1071. Напишите уравнение реакции присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду.

1072. Приведите механизм реакции присоединения циановодородной кислоты к пропионовому альдегиду.

1073. Напишите уравнение реакции присоединения воды к трихлоруксусному альдегиду. Объясните, почему продукт обладает большей устойчивостью, чем гидрат формальдегида.

1074. Какие вещества образуются при действии хлорида фосфора (V) на следующие соединения: а) пропаналь, б) бутанон, в) бензофенон?

1075. Приведите формулу соединения, которое может вступать как в реакции  $S_E$ , так и в реакции  $A_N$ . Напишите по одному примеру каждой реакции.

1076. Бесцветный газ «А», немного легче воздуха, почти не имеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение «В». При пропускании паров вещества «В» вместе в водородом над нагретым никелевым катализатором образуется соединение «С», обладающее наркотическим действием. Взаимодействуя с гидроксидом меди (II), соединение «В» окисляется до вещества «Д», водный раствор которого имеет кислую реакцию. Приведите формулы веществ «А», «В», «С», «Д». Напишите уравнения реакций.

1077. Вещество «А» вступает в реакцию «серебряного зеркала». Окислением «А» получают соединение «В», которое вступает в реакцию с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты; при этом образуется «С». — вещество, обладающее приятным запахом. При сгорании вещества «С» образуется углекислого газа в

1,5 раза больше, чем при сгорании вещества «В». Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**1078.** С помощью каких реакций можно получить бутанон из бутанола-1?

**1079.** Напишите схему превращений, с помощью которой из пропандиола-1,2 можно получить ацетон (пропанон). Укажите условия проведения реакций.

**1080.** Вещество состава  $C_5H_{10}O$  не реагирует со свежесажженным гидроксидом меди (II) в присутствии NaOH. При частичном восстановлении водородом в присутствии катализаторов гидрирования оно превращается во вторичный спирт симметричного строения, а при полном восстановлении — в *n*-пентан. Определите строение исходного соединения и назовите его по систематической номенклатуре.

**1081.** Приведите одну из возможных структурных формул вещества «А»  $C_4H_6O$ , которое дает реакцию серебряного зеркала, обесцвечивает бромную воду и холодный раствор перманганата калия. При взаимодействии с водородом в присутствии никелевого катализатора «А» превращается в соединение состава  $C_4H_{10}O$ . Напишите уравнения реакций.

**1082.** На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропеналя. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

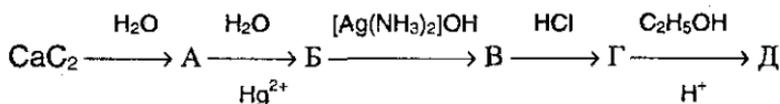
**1083.** В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: бутан, пропен, формальдегид. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно надежно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

**1084.** Вычислите массу карбида кальция, содержащего 20% примесей, необходимую для двухстадийного синтеза ацетальдегида (выход продукта на каждом этапе равен 80%). Требуется получить 20 кг 20%-ного раствора альдегида.

**1085.** Предложите схемы получения бутанола-2 и 2-метилбутанола-1 при помощи реакций Гриньяра. Рассмотрите механизм реакций.

**1086.** Какие карбонильные соединения получают при пиролизе смесей кальциевых солей следующих кислот: а) муравьиной и пропионовой; б) уксусной и изовалериановой?

**1087.** Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:

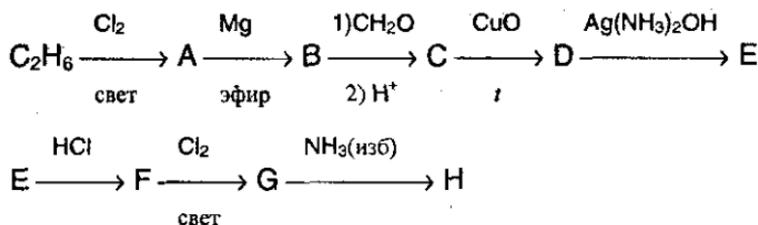


**1088.** Обсудите возможность протекания реакции между:

- акриловым альдегидом и перманганатом калия;
- пропаналем и этандиолом-1,2;
- ацетальдегидом и фенолом;
- пропеналем и хлором.

Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

**1089.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

**1090.** Предложите схему получения мезитилена (1,3,5-триметилбензола) из ацетона. Напишите уравнения необходимых реакций и укажите условия их проведения.

**1091.** При взаимодействии 12,5 г смеси соединений, образующейся при каталитическом окислении метилового спирта и не содержащей  $\text{CO}_2$ , с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделилось 43,2 г осадка, а при обработке такого же количества той же смеси избытком карбоната бария выделилось 1,12 л газа (н.у.). Рассчитайте, сколько процентов метилового спирта осталось в смеси, полученной при его окислении.

**1092.** Смесь формальдегида и водорода с плотностью по водороду 4,5 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность по водороду охлажденной до  $0^\circ\text{C}$  смеси стала равной 3. Рассчитайте выход продукта реакции.

**1093.** Неизвестный альдегид массой 6,36 г нагрели со свежесозданной взвесью, полученной при действии избытка щелочи на 22,4 г сульфата меди (II). Образовавшийся осадок отфильтровали и выдержали при 250 °С до постоянной массы, которая составила 10,24 г. Определите возможную структурную формулу альдегида.

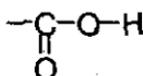
**1094.** При окислении предельного одноатомного спирта А получили 32,5 г смеси, состоящей из исходного спирта, альдегида и монокарбоновой кислоты (их молярные отношения 1:2:3). К этой смеси веществ добавили избыток водного раствора гидрокарбоната натрия. При этом выделилось 3,36 л газа (н.у.). Определите качественный и количественный состав смеси, полученной в результате окисления спирта А.

**1095.** При окислении 1 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 46,0 г  $K_2CO_3$ , 66,7 г  $KHCO_3$ , 116,0 г  $MnO_2$  и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

## Глава 26. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

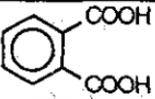
### § 26.1. Общее рассмотрение

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу



**Классификация.** По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты делят на *монокарбоновые*, или одноосновные (одна группа  $\text{—COOH}$ ), *дикарбоновые*, или двухосновные (две группы  $\text{—COOH}$ ) и т.д. В зависимости от строения углеводородного радикала, с которым связана карбоксильная группа, карбоновые кислоты бывают *алифатическими* (например, уксусная или акриловая), *алициклическими* (например, циклогексанкарбоновая) или *ароматическими* (бензойная, фталевая). В табл. 26.1 указаны некоторые представители карбоновых кислот.

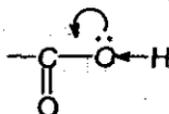
Таблица 26.1. Карбоновые кислоты

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
<i>Монокарбоновые кислоты</i>		
$\text{HCOOH}$	Метановая	Муравьиная
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Этановая	Уксусная
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Пропановая	Пропионовая
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Бензойная	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Октадекановая	Стеариновая
$\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$	Пропеновая	Акриловая
<i>Дикарбоновые кислоты</i>		
$\text{HOOC—COOH}$	Этандиовая	Щавелевая
$\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$	Пропандиовая	Малоновая
$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	Бутандиовая	Янтарная
	Бензол-1,2-дикарбоновая	Фталевая
	Бензол-1,4-дикарбоновая	Терефталевая

Если в углеводородном радикале карбоновых кислот атом (атомы) водорода замещен на другие функциональные группы, то такие кислоты называют *гетерофункциональными*. Среди них различают галогенкарбоновые (например,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ ), нитрокислоты (например,  $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ), аминокислоты (гл. 30), оксикислоты (например, молочная  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ ) и др.

Карбоновые кислоты с числом атомов углерода выше 6 называют *высшими (жирными)* кислотами. Название «жирные» эти кислоты получили потому, что большинство из них могут быть выделены из жиров.

**Строение.** Карбоксильная группа  $\text{COOH}$  состоит из карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  и гидроксильной группы  $\text{OH}$ . Свойства карбоксильной группы отличаются от свойств составляющих ее групп, которые оказывают взаимное влияние друг на друга. В группе  $\text{CO}$  атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе  $\text{OH}$ . При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и связь  $\text{O}-\text{H}$  ослабляется:



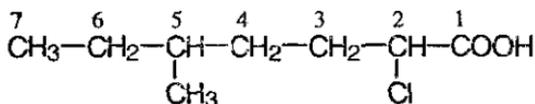
В свою очередь, группа  $\text{OH}$  «гасит» положительный заряд на группе  $\text{CO}$ , которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Полезно подчеркнуть следующее важное обстоятельство, часто ускользающее от внимания читателей: *карбоновые кислоты не единственный (хотя и самый многочисленный) класс органических веществ, обладающих кислотными свойствами*. В § 24.3 уже отмечались кислотные свойства фенолов; слабые кислотные свойства имеет пятичленный азотсодержащий гетероцикл *пиррол*.

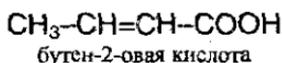
Очень сильными органическими кислотами являются *сульфокислоты* — соединения, содержащие сульфогруппу  $-\text{SO}_3\text{H}$  (например, метансульфокислота  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ). Особенно важное значение имеют сульфокислоты ароматического ряда и их производные. Они являются промежуточными продуктами для синтеза различных органических веществ (см., например, получение фенолов из сульфокислот в § 24.3).

**Номенклатура.** В основе названий карбоновых кислот лежат названия соответствующих углеводородов. Наличие карбоксильной группы отражается окончанием *-овая кислота*. Низшие карбоновые кислоты часто имеют тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная и др. (см. табл. 26.1).

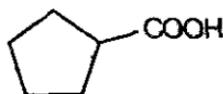
Углеводородную цепь нумеруют начиная с атома углерода карбоксильной группы, например:



2-хлор-5-метилгептановая кислота



Часто карбоксильную группу рассматривают как заместитель в молекуле углеводорода. При этом в названии употребляют словосочетание «карбоновая кислота» и в нумерацию атомов углерода цепи атом углерода карбоксильной группы не включают:



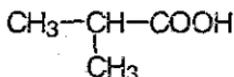
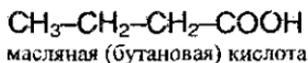
циклопентанкарбоновая кислота

Названия дикарбоновых кислот производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса «диовая» и слова «кислота». Например, этандиовая кислота ( $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ).

При рассмотрении карбоксильной группы как заместителя, название двухосновной кислоты производят от названия углеводородного радикала с добавлением словосочетания «дикарбоновая кислота». Например, малоновую кислоту ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) называют метандикарбоновой кислотой.

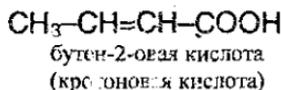
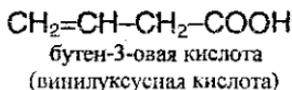
**Изомерия.** У карбоновых кислот возможны следующие виды изомерии:

1. *Изомерия углеродной цепи.* Она начинается с бутановой кислоты ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ), которая существует в виде двух изомеров:

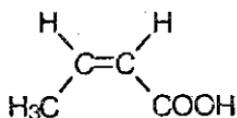


изомасляная (2-метил-пропановая) кислота

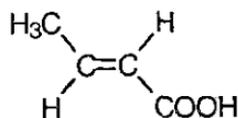
2. *Изомерия положения кратной связи,* например:



3. *Цис-транс-изомерия*, например:



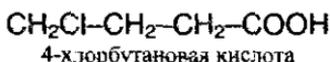
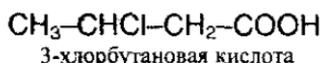
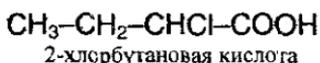
*цис-бутен-2-овая кислота*



*транс-бутен-2-овая кислота*

4. *Межклассовая изомерия*: например, масляной кислоте ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) изомерны метиловый эфир пропановой кислоты ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO-O-CH}_3$ ) и этиловый эфир уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_3$ ).

5. У *гетерофункциональных кислот* имеется *изомерия, связанная с положением функциональных групп*, например, существуют три изомера хлормасляной кислоты:



Для гетерофункциональных кислот возможна также *оптическая изомерия* (см., например, оптические изомеры *молочной кислоты* в § 19.4 или *энантиомеры аминокислот* в § 30.1).

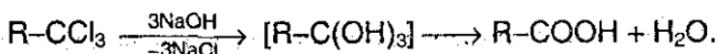
**Физические свойства.** Насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты образуют гомологический ряд, который характеризуется общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ . Нижние члены этого ряда при обычных условиях представляют собой жидкости, обладающие характерным острым запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный «уксусный» запах. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость; при  $17^\circ\text{C}$  она замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое получило название «*ледяная*» уксусная кислота. Средние представители этого гомологического ряда — вязкие, «маслообразные» жидкости; начиная с  $\text{C}_{10}$  — твердые вещества.

Кислоты, содержащие 1–3 атома углерода, неограниченно смешиваются с водой. С дальнейшим ростом углеводородного радикала растворимость монокарбоновых кислот уменьшается, *твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются*.

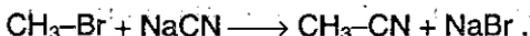
В жидком состоянии и в неводных растворах молекулы монокарбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей (см. § 3.7). Это объясняет гораздо более высокие температуры кипения карбоновых кислот по сравнению со



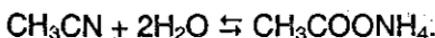
ного атома углерода; такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты:



3. *Получение карбоновых кислот из цианидов (нитрилов)* — это важный способ, позволяющий наращивать углеродную цепь при получении исходного цианида. Дополнительный атом углерода вводят в состав молекулы, используя реакцию замещения галогена в молекуле галогенуглеводорода цианидом натрия, например:



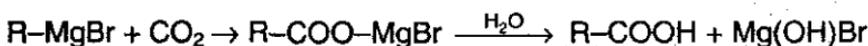
Образующийся нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил, или метилцианид) при нагревании гидролизуется с образованием ацетата аммония:



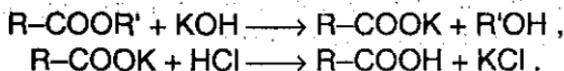
При подкислении раствора выделяется кислота:



4. *Использование реактива Гриньяра по схеме:*



5. *Гидролиз сложных эфиров (см. гл. 27):*



6. *Гидролиз ангидридов кислот:*



7. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения.

*Муравьиную кислоту* получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



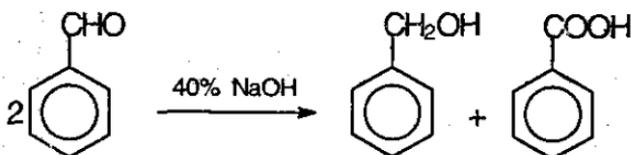
*Уксусную кислоту* получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:



Для получения *бензойной кислоты* можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия:



Кроме того, *бензойную кислоту* можно получить из бензальдегида с помощью *реакции Канниццаро*. В этой реакции бензальдегид обрабатывают 40-60%-ным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре. Одновременное окисление и восстановление приводит к образованию *бензойной кислоты* и *бензилового спирта*:



**Химические свойства.** Карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты, поскольку атом водорода в карбоксильной группе обладает повышенной подвижностью благодаря влиянию группы  $\text{CO}$  (см. выше). В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



Тем не менее из-за ковалентного характера молекул карбоновых кислот указанное выше равновесие диссоциации достаточно сильно смещено влево. Таким образом, *карбоновые кислоты* — это, как правило, *слабые кислоты*. Например, уксусная кислота характеризуется константой диссоциации  $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$ .

Заместители, присутствующие в молекуле карбоновой кислоты, сильно влияют на ее кислотность вследствие оказываемого ими индуктивного эффекта. Такие заместители, как хлор или фенильный радикал, оттягивают на себя электронную плотность и, следовательно, вызывают отрицательный индуктивный эффект ( $-I$ ). Оттягивание электронной плотности от карбоксильного атома водорода приводит к повышению кислотности карбоновой кислоты. В отличие от этого такие заместители, как алкильные группы, обладают электронодонорными свойствами и создают положительный индуктивный эффект,  $+I$ . Они понижают кислотность. Влияние заместителей на кислотность карбоновых кислот наглядно проявляется в значениях констант диссоциации  $K_a$  для ряда кислот, указанных в табл. 26.3.

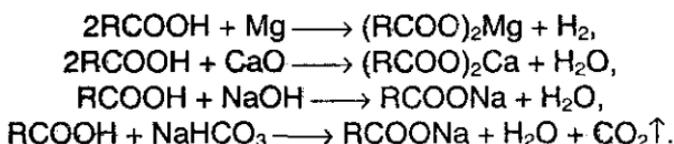
Кроме того, на силу кислоты оказывает влияние наличие сопряженной с группой COOH кратной связи (табл. 26.3).

Таблица 26.3. Значения констант диссоциации карбоновых кислот при 25 °С

Карбоновые кислоты	Формула	$K_a$
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Масляная	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Кротоновая	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Винилуксусная	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Хлоруксусная	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Тетроновая	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Дихлоруксусная	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Щавелевая	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
Трихлоруксусная	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$

Взаимное влияние атомов в молекулах дикарбоновых кислот приводит к тому, что они являются более сильными, чем одноосновные.

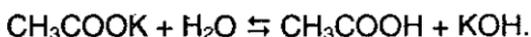
1. *Образование солей.* Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот:



Карбоновые кислоты — слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей:



Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизуются:

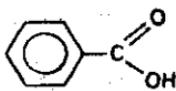
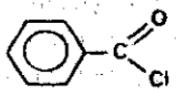
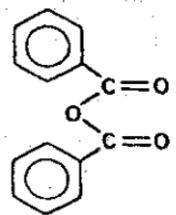
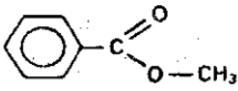
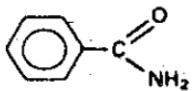
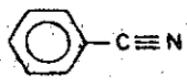


Отличие карбоновых кислот от минеральных заключается в возможности образования ряда функциональных производных (см. § 23.2).

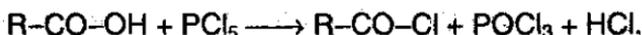
2. *Образование функциональных производных карбоновых кислот.* При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группами (X) образуются функциональные производные

кислот, имеющие общую формулу  $R-CO-X$  (табл. 26.4); здесь  $R$  обозначает алкильную либо арильную группу. Хотя *нитрилы* имеют другую общую формулу ( $R-CN$ ), обычно их также рассматривают как производные карбоновых кислот, поскольку они могут быть получены из этих кислот.

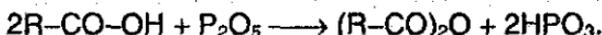
Таблица 26.4. Производные карбоновых кислот

Соединение	Примеры	
Кислота	$R-C(=O)OH$	$CH_3-C(=O)OH$ Этановая (уксусная) кислота  Бензойная кислота
Хлорангидрид кислоты	$R-C(=O)Cl$	$CH_3-C(=O)Cl$ Этанойлхлорид (ацетилхлорид)  Бензоилхлорид
Ангидрид-кислоты	$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ Этановый (уксусный) ангидрид  Бензойный ангидрид
Сложный эфир	$R-C(=O)OR'$	$CH_3-C(=O)O-C_2H_5$ Этилэаноат (этилацетат)  Метилбензоат
Амид	$R-C(=O)NH_2$	$CH_3-C(=O)NH_2$ Этанамид (ацетамид)  Бензамид
Нитрил	$R-C\equiv N$	$CH_3-C\equiv N$ Этаннитрил (ацетонитрил)  Бензонитрил

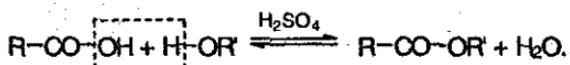
Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора (V) на кислоты:



Ангидриды образуются из карбоновых кислот при действии водоотнимающих средств:



Сложные эфиры образуются при нагревании кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты (обратимая реакция этерификации):

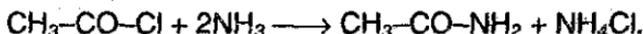


Механизм реакции этерификации установлен методом «меченых атомов» (см. уравнение (2.11) в § 2.4).

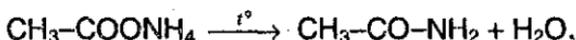
Сложные эфиры можно также получить при взаимодействии хлорангидридов кислот и алкоколятов щелочных металлов:



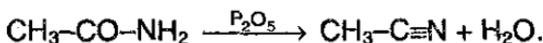
Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводят к образованию амидов:



Кроме того, амиды могут быть получены при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот:



При нагревании амидов в присутствии водоотнимающих средств они дегидратируются с образованием нитрилов:



Функциональные производные низших кислот — летучие жидкости (за исключением амидов, которые при обычных условиях — твердые вещества). Все они гидролизуются с образованием исходной кислоты:

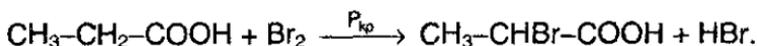


В кислой среде эти реакции могут быть обратимы. Гидролиз в щелочной среде необратим и приводит к образованию солей карбоновых кислот, например:

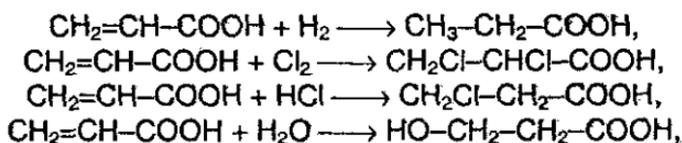


Гидролиз нитрилов рассмотрен в 3-м пункте § 26.2.

3. Ряд свойств карбоновых кислот обусловлен наличием углеводородного радикала. Так, при действии галогенов на кислоты в присутствии красного фосфора образуются галогензамещенные кислоты, причем на галоген замещается атом водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода ( $\alpha$ -атоме):

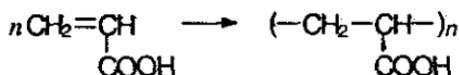


Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:



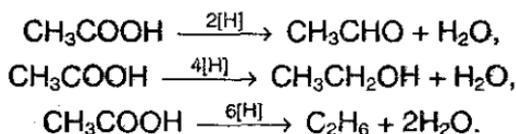
Две последние реакции протекают *против* правила Марковникова.

Непредельные карбоновые кислоты и их производные способны к реакциям полимеризации:

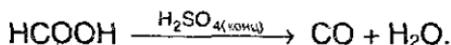


4. Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот.

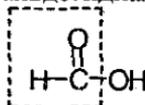
Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды:



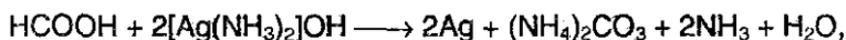
Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот. *Исключение составляет муравьиная кислота:*



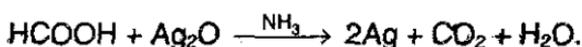
Муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:



Муравьиная кислота — сильный восстановитель и легко окисляется до  $\text{CO}_2$ . Она дает реакцию «серебряного зеркала»:



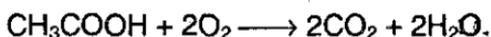
или в упрощенном виде:



Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:



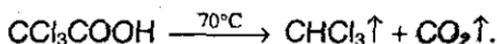
В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



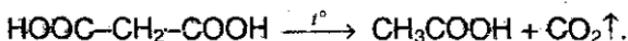
5. Реакции *декарбоксилирования*. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи C—C при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



Появление электронодонорных заместителей в углеводородном радикале способствует реакции декарбоксилирования:



Двухосновные карбоновые кислоты легко отщепляют  $\text{CO}_2$  при нагревании:

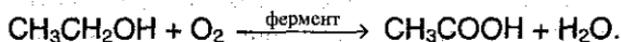


### § 26.3. Отдельные представители карбоновых кислот

**Насыщенные кислоты.** *Муравьиная кислота*  $\text{HCOOH}$ . Название связано с тем, что кислота содержится в выделениях муравьев. Широко применяется в фармацевтической и пищевой промышленности.

*Уксусная кислота*  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Известна с глубокой древности, ее 5-10% растворы («столовый уксус») используют как вкусовую приправу и консервант. Консервирующее действие кислоты связано с подавлением развития гнилостных бактерий и плесневых грибов.

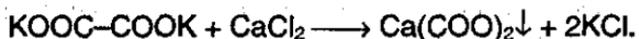
Для пищевых целей уксусную кислоту получают ферментативным брожением винного спирта:



Основную часть производимой уксусной кислоты используют для производства искусственных волокон на основе целлюлозы.

*Пальмитиновая*  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  и *стеариновая*  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  кислоты входят в состав животных жиров и растительных масел. Натриевые и калиевые соли этих кислот входят в состав мыла.

*Щавелевая кислота*  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ . Широко распространена в растительном мире. В виде солей (оксалатов) содержится в листьях щавеля, кислицы, ревеня. Качественной реакцией для обнаружения щавелевой кислоты и ее солей служит образование нерастворимого оксалата кальция:



Применяется в текстильной и кожевенной промышленности.

*Малоновая кислота*  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Содержится в виде кальциевой соли в соке сахарной свеклы. Широко используется в фармацевтической промышленности.

*Янтарная кислота*  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  своим названием обязана тому, что содержится в янтаре (впервые выделена при сухой перегонке янтаря в XVI в.). Применяется в фармацевтической и текстильной промышленности, а также в производстве инсектицидов, смол, фотоматериалов.

**Ненасыщенные кислоты.** Характерной особенностью простейших ненасыщенных кислот — *акриловой* и *метакриловой* ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ ) — является склонность к полимеризации. При полимеризации эфиров или нитрилов этих кислот получают ценные вещества. В частности, полиакрилонитрил — основа волокна нитрон, используемого для производства лечебного белья.

*Жирные ненасыщенные кислоты.* Одной из наиболее распространенных во многих растениях и организмах животных является *олеиновая* кислота; она содержится в оливковом масле (от которого и произошло ее название), а также в свином жире. Особенно нужно подчеркнуть роль *линолевой* и *линоленовой* кислот как соединений, незаменимых для человека (в организме они не могут быть синтезированы<sup>1</sup> и должны поступать с пищей в количестве около 5 г в день).

<sup>1</sup> Установлено, что насыщенные жирные кислоты в отличие от некоторых ненасыщенных могут быть синтезированы в организме из уксусной кислоты ферментативным путем.

По этой причине эти кислоты относят к так называемым *незаменимым жирным кислотам*. Линолевая и линоленовая кислоты содержатся в основном в растительных маслах. Они способствуют снижению содержания в крови холестерина — одного из факторов развития атеросклероза.

**Ароматические кислоты.** *Бензойная кислота* широко распространена в природе. Содержится в различных растительных смолах, ягодах клюквы, брусники, черники. Применяют в фармацевтической промышленности для синтеза душистых веществ и красителей, а также в качестве консерванта для пищевых продуктов. *Фталевые кислоты* находят широкое применение в производстве высокомолекулярных соединений.

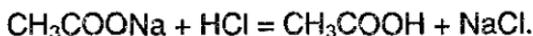
**Гетерофункциональные кислоты.** Важнейшим из них — *аминокислотам* — посвящена отдельная глава 30.

Другой важный класс — *оксикислоты*; наиболее известные представители этого класса кислот — *молочная, яблочная* (гидроксипропановая), *лимонная* (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая) и *салициловая* (2-гидроксibenзойная). Все эти кислоты широко применяют в фармацевтической и пищевой промышленности.

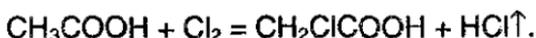
## § 26.4. Задачи с решениями

**Задача 156.** Каким образом можно осуществить реакцию: ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.

**Решение.** Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов:



Уксусная кислота на свету реагирует с хлором:



**Задача 157.** Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

**Решение.**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .

В молекуле пропионовой кислоты содержатся три атома углерода, а в молекуле бромэтана — два. Дополнительный атом углерода можно ввести в состав молекулы, используя реакцию замещения с цианидом калия:



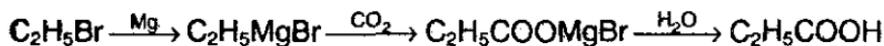
В этой реакции образуется нитрил пропионовой кислоты (этилцианид), который гидролизуеться при нагревании с образованием пропионата аммония:



Подкисление раствора пропионата аммония дает пропионовую кислоту:

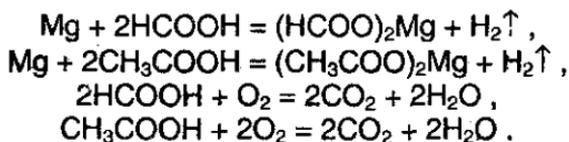


Другой способ решения этой задачи связан с использованием магнийорганических соединений и может быть проиллюстрирован схемой:



**Задача 158.** Раствор смеси муравьиной и уксусной кислот вступил во взаимодействие с 0,77 г магния. Продукты сгорания такого же количества смеси пропустили через трубку с безводным сульфатом меди. Масса трубки увеличилась на 1,8 г. Вычислите молярное соотношение кислот в исходном растворе.

**Решение.** Запишем уравнения реакций:



Пусть в растворе было  $x$  моль  $\text{HCOOH}$  и  $y$  моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , тогда в реакции с кислотами вступило  $x/2 + y/2$  моль  $\text{Mg}$ :  $x/2 + y/2 = 0,77/24 = 0,032$ .

В реакциях сгорания образовалось  $x+2y$  моль воды, которая поглотилась безводным  $\text{CuSO}_4$ :



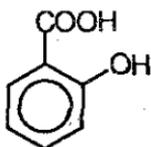
Количество воды равно:  $x+2y=1,8/18=0,10$ . Решая систему двух уравнений для  $x$  и  $y$ , находим:  $x=0,028$ ,  $y=0,036$ . Молярное соотношение кислот в растворе:  $v(\text{HCOOH}):v(\text{CH}_3\text{COOH})=x:y=0,028:0,036=7:9$ .

**Ответ.**  $v(\text{HCOOH}) : v(\text{CH}_3\text{COOH}) = 7 : 9$ .

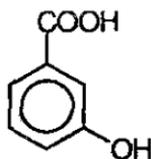
**Задача 159.** Соединение «А»  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  с избытком гидроксида натрия или гидрокарбоната натрия образует, соответственно, продукты состава  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3$  и  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ . В реакции с метанолом в присутст-

ви серной кислоты «А» превращается в соединение состава  $C_8H_8O_3$ . Приведите возможные структуры «А» и напишите уравнения реакций.

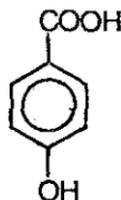
**Решение.** При действии  $NaOH$  два атома  $H$  заменились на атомы  $Na$ , а при действии  $NaHCO_3$  заместился только один атом  $H$ . Это означает, что в состав соединения «А» входит карбоксильная группа  $COOH$  (она реагирует и с  $NaOH$ , и с  $NaHCO_3$ ) и гидроксильная группа  $OH$ , связанная с бензольным кольцом (она реагирует только с  $NaOH$ ). Молекулярная формула  $C_7H_6O_3$  свидетельствует о том, что кроме групп  $OH$  и  $COOH$  других заместителей в бензольном кольце нет. Возможны три изомера с двумя заместителями в бензольном кольце:



2-гидроксibenзойная  
(салициловая) кислота

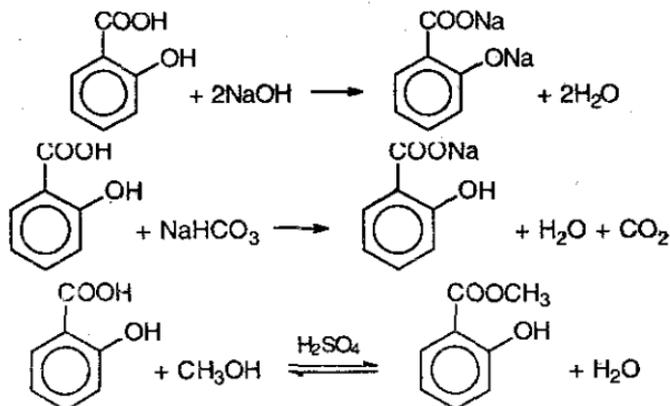


3-гидроксibenзойная  
кислота



4-гидроксibenзойная  
кислота

Уравнения реакций (на примере салициловой кислоты):



**Ответ.** «А» — любая из трех гидроксibenзойных кислот.

**Задача 160.** Напишите схему превращений, с помощью которой из 3,3,3-трихлорпропена можно получить 3-гидроксипропановую кислоту. Укажите условия проведения реакций.

**Решение.** Хлороводород присоединяется к 3,3,3-трихлорпропену против правила Марковникова за счет  $-I$ -эффекта группы  $CCl_3$ :

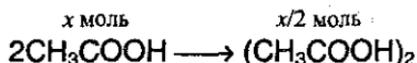


Гидролиз образующегося тетрахлорпроизводного водным раствором КОН дает (после подкисления) гидроксикислоту:



**Задача 161.** Уксусную кислоту массой 5,40 г поместили в сосуд объемом 4,50 л и нагрели до температуры 200 °С. Давление паров при этом составило 43,7 кПа. Определите число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе.

**Решение.** В паре уксусная кислота находится частично в виде димеров, а частично в виде отдельных молекул:



Исходное количество уксусной кислоты:  $\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = m/M = 5,4/60 = 0,09$  моль. Пусть в реакцию димеризации вступило  $x$  моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , тогда образовалось  $x/2$  моль димера  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  и осталось  $(0,09 - x)$  моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Общее количество веществ в газовой фазе равно:

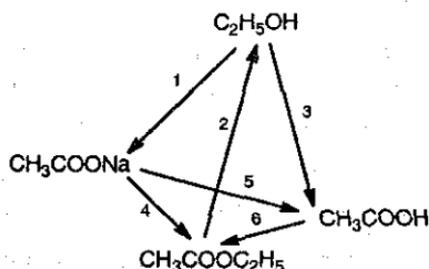
$$\nu = PV / (RT) = 43,7 \cdot 4,50 / (8,31 \cdot 473) = 0,05 = x/2 + (0,09 - x),$$

откуда  $x = 0,08$  моль. Число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе равно:

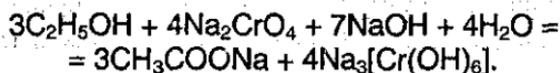
$$N[(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = \nu \cdot N_A = (0,08 / 2) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,408 \cdot 10^{22}.$$

**Ответ.**  $2,408 \cdot 10^{22}$  молекул  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ .

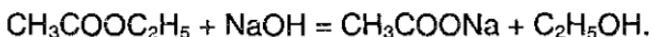
**Задача 162.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



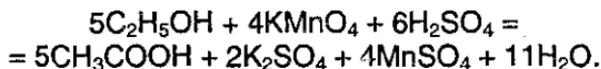
**Решение.** 1) Этанол окисляется до ацетата натрия хроматом натрия в щелочном растворе:



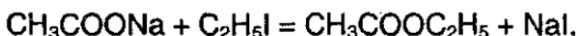
2) Этилацетат гидролизуеться под действием щелочей:



3) Этанол окисляется до уксусной кислоты дихроматом калия в кислом растворе:



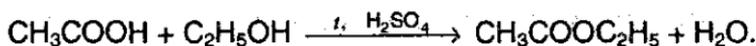
4) Этилацетат можно получить из ацетата натрия действием этилиодида:



5) Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов:



6) Сложный эфир образуется при нагревании уксусной кислоты с этанолом в присутствии серной кислоты:



## § 26.5. Задачи для самостоятельного решения

1096. Составьте формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, содержащей в молекуле 8 атомов водорода.

1097. Приведите формулу кислоты, у которой число атомов водорода не соответствует ее основности.

1098. Напишите одну из возможных структурных формул органической кислоты, имеющей в молекуле фенильный радикал, если известно, что общее число атомов водорода в молекуле равно 10.

1099. Напишите структурные формулы всех соединений состава  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  и назовите их по систематической номенклатуре.

1100. Напишите структурную формулу простейшей одноосновной карбоновой кислоты, которая может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

1101. Напишите структурные формулы всех предельных монокарбоновых кислот состава  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , содержащих в главной цепи

шесть атомов углерода. Назовите кислоты по систематической номенклатуре.

**1102.** Какая из кислот является более сильной — уксусная или хлоруксусная? Ответ поясните.

**1103.** Вещества А и В вступают между собой в реакцию этерификации. Приведите уравнения реакций, с помощью которых из А можно получить В.

**1104.** При окислении каких первичных спиртов можно получить следующие кислоты: а) изовалериановую, б) 2,3-диметилбутановую?

**1105.** Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получена уксусная кислота. Укажите необходимые условия протекания реакций.

**1106.** Почему мыло теряет моющие свойства при использовании его в кислой среде?

**1107.** Напишите уравнение реакции взаимодействия пальмитата натрия с водным раствором серной кислоты.

**1108.** Как можно доказать присутствие муравьиной кислоты в уксусной кислоте?

**1109.** Напишите уравнение реакции гидролиза ангидрида пропионовой кислоты. Укажите условия.

**1110.** Предложите химический способ очистки этанола от примеси уксусной кислоты. Приведите уравнение реакции.

**1111.** Приведите пример органического соединения, которое может реагировать и с магнием, и с гидроксидом натрия, и с этанолом. Напишите уравнения реакций.

**1112.** На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропеновой кислоты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

**1113.** Какие вещества из перечисленных могут вступать попарно в реакции: метанол, уксусная кислота, гидроксид натрия, соляная кислота? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.

**1114.** Приведите формулы двух одноосновных кислот, одна из которых имеет оптические изомеры, а другая — нет.

1115. Какой объем 70%-ной уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл) можно получить при окислении этанола массой 92 г?

1116. Какой объем бутана (н.у.) теоретически необходим для получения 30 кг уксусной кислоты?

1117. Расположите в ряд по увеличению степени диссоциации следующие соединения:

- а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ;
- б)  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ;
- в)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ .

1118. Напишите структурные формулы всех предельных дикарбоновых кислот состава  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  и назовите их по систематической номенклатуре.

1119. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

1120. Какие соединения получаются при действии энергичных окислителей (например, хромовой смеси) на изомерные алкены состава  $\text{C}_4\text{H}_8$ ? Напишите схемы реакций.

1121. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие кислоты: уксусная, муравьиная, масляная, бензойная, триметилуксусная.

1122. Кислородсодержащее соединение «А» имеет кислую реакцию водного раствора; оно реагирует со спиртами с образованием нерастворимых в воде жидкостей и обесцвечивает бромную воду. Приведите простейшую формулу, отвечающую «А», и уравнения всех реакций.

1123. Напишите структурные формулы двух ближайших гомологов щавелевой кислоты и назовите их. Какая из этих трех дикарбоновых кислот обладает наибольшими кислотными свойствами?

1124. Легко полимеризующееся вещество «А»  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  в реакции с гидроксидом бария образует соединение состава  $\text{C}_8\text{H}_6\text{BaO}_4$ , с бромоводородом —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$ , с этанолом в кислой среде —  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ . Напишите структурную формулу вещества «А» и уравнения реакций.

1125. Среди изомеров состава  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ca}$ .

**1126.** Среди изомеров состава  $C_3H_5O_2Cl$  выберите такой, из которого можно получить соединение состава  $C_3H_8NO_2Cl$ .

**1127.** Напишите одну из возможных структур соединения «А»  $C_5H_8O_2$ , реакция которого с насыщенным раствором гидрокарбоната калия сопровождается выделением газа. «А» обесцвечивает бромную воду и реагирует с водородом в присутствии никелевого катализатора, превращаясь в соединение состава  $C_5H_{10}O_2$ . Напишите схемы упомянутых реакций.

**1128.** При окислении углеводорода «А» образуется соединение «В» в количестве вдвое большем, чем вещество «А». При взаимодействии «В» с магнием образуются вещество «С» и водород. Приведите возможные формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

**1129.** Соединение «А», широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, малорастворимо в воде. При обработке водного раствора вещества «А» соляной кислотой выпадает осадок «В», а при обработке такого же раствора «А» раствором бромиды кальция образуется осадок «С». Приведите формулы «А», «В», «С» и напишите уравнения реакций.

**1130.** В трех пробирках находятся три водных раствора: муравьиной кислоты, этанола и соляной кислоты. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

**1131.** Приведите одну из возможных структур соединения А состава  $C_4H_4O_4$ , которое взаимодействует с этанолом в присутствии серной кислоты с образованием соединения состава  $C_8H_{12}O_4$ . При взаимодействии А с бромом в тетрахлорметане образуется вещество  $C_4H_4Br_2O_4$ . При окислении водным раствором перманганата калия вещество А превращается в соединение состава  $C_4H_6O_6$ . Напишите уравнения упомянутых реакций.

**1132.** Напишите два уравнения реакций с участием коричневой (3-фенилпропеновой) кислоты.

**1133.** Водный раствор стеарата калия массой 150 г с массовой долей растворенного вещества 6% обработали 100 мл 0,2 М соляной кислоты. Вычислите массу образовавшегося осадка.

**1134.** К 50 г 6%-ного раствора стеарата калия добавили 20 г 1%-ного раствора серной кислоты. Будет ли выделяться газ при до-

бавлении карбоната натрия к отделенному водному раствору? Ответ подтвердите расчетами.

1135. Какой объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для нейтрализации смеси, состоящей из 1 г уксусной кислоты и 1 г муравьиной кислоты?

1136. При окислении 400 г водного раствора муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.

1137. 37 г неизвестной предельной одноосновной органической кислоты нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду было получено 50 г осадка. Какая кислота была взята, и каков объем выделившегося газа (н.у.)?

1138. При сплавлении натриевой соли одноосновной органической кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11,2 л (н.у.) газообразного органического соединения, которое при нормальных условиях имеет плотность 1,965 г/л. Определите, сколько граммов соли вступило в реакцию, и какой газ выделился.

1139. Один моль органической кислоты может присоединить один моль брома. При полном сгорании некоторого количества этой кислоты образовалось 15,84 г оксида углерода (IV) и 6,12 г воды. Установите возможную формулу исходной кислоты.

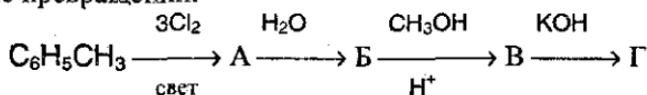
1140. При обработке смеси, состоящей из равного числа молекул предельной кислоты и первичного одноатомного спирта, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, избытком гидрокарбоната натрия выделился углекислый газ, объем которого в 6 раз меньше объема углекислого газа, полученного при сжигании такого же количества смеси. Какие вещества находятся в смеси? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

1141. Напишите уравнения реакций получения изовалериановой кислоты: а) окислением первичного спирта, б) окислением альдегида, в) из алкилгалогенида, г) гидролизом сложного эфира, д) гидролизом ангидрида кислоты, е) с помощью магниорганических соединений.

1142. Напишите схему превращений, с помощью которой из акриловой (пропеновой) кислоты можно получить малоновую (1,3-пропандиовую) кислоту. Укажите условия проведения реакций.

1143. Напишите схему превращений, с помощью которой из 1,2-дихлорэтана можно получить янтарную (1,4-бутандиовую) кислоту. Укажите условия проведения реакций.

1144. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

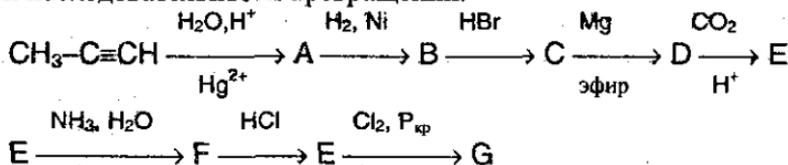


1145. Обсудите возможность взаимодействия между:

- муравьиной кислотой и хлором;
- пропеновой кислотой и хлором;
- акриловой кислотой и перманганатом калия;
- аммиаком и уксусной кислотой;
- аммиаком и метилформиатом.

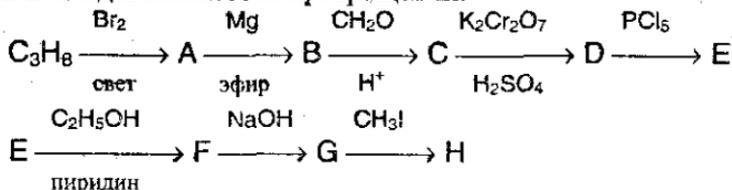
Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

1146. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



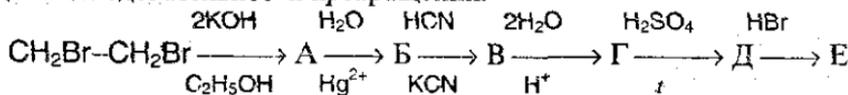
Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1147. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1148. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А – Е и напишите их структурные формулы.

**1149.** Для нейтрализации 200 г водного раствора смеси муравьиной и уксусной кислот потребовалось 382 мл 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,1 г/мл). После упаривания нейтрального раствора получили остаток, масса которого равна 68,6 г. Определите состав исходного раствора (в % по массе).

**1150.** При действии натрия на 13,8 г смеси этилового спирта и одноосновной органической кислоты выделяется 3,36 л газа (н.у.), а при действии на ту же смесь насыщенного раствора гидрокарбоната натрия — 1,12 л газа (н.у.). Определите строение органической кислоты и состав исходной смеси (в % по массе).

**1151.** 16 г раствора фенола и уксусной кислоты в диэтиловом эфире обработали избытком металлического натрия, при этом выделилось 493 мл газа (н.у.). Такое же количество раствора обработали избытком 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия; образовалось 269 мл газа (н.у.). Рассчитайте массовые доли веществ в растворе.

**1152.** Смесь глицерина и предельной одноосновной карбоновой кислоты общей массой 3,32 г может вступить в реакцию максимально с 2,73 г калия. Для проведения реакции этерификации с кислотой, выделенной из первоначальной смеси той же массы, потребовалось 2,96 г смеси бутанола-2 и 2-метилпропанола-1 (выход условно принять равным 100%). Установите формулу кислоты.

**1153.** Смешали равные массы 12%-ного раствора уксусной кислоты, 16,8%-ного раствора гидрокарбоната натрия и 18,9%-ного раствора хлоруксусной кислоты. Получившийся раствор выпарили досуха. Определите состав остатка.

**1154.** На нейтрализацию 26,6 г смеси уксусной кислоты, ацетальдегида и этанола израсходовано 44,8 г 25%-ного раствора гидроксида калия. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком натрия выделилось 3,36 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1155.** Уксусную кислоту массой 25 г растворяют в воде, и объем раствора доводят до 1 л. Определите концентрацию ионов  $H^+$  в полученном растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Изменением концентрации уксусной кислоты при диссоциации пренебречь.

**1156.** Для нейтрализации смеси пропилового спирта и пропионовой кислоты потребовалось 104 г 0,5 М раствора гидрокарбоната натрия (плотность 1,04). Выделившийся при этом газ занимает в 18 раз меньший объем, чем тот же газ, образующийся при полном сгорании такого же количества исходной смеси. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1157.** Какая масса ароматического углеводорода состава  $C_8H_{10}$  потребуется для получения из него (при действии водного раствора перманганата калия и последующем подкислении) 9,76 г вещества состава  $C_7H_6O_2$ , если окисление протекает с выходом 80%? Определите строение исходного ароматического углеводорода и продукта его окисления. Напишите уравнение реакции.

**1158.** При нагревании 25,8 г смеси этилового спирта и уксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты было получено 14,08 г сложного эфира. При полном сжигании исходной смеси спирта и кислоты образовалось 23,4 мл воды. Найдите состав исходной смеси (в % по массе) и рассчитайте, с каким выходом протекала реакция этерификации.

**1159.** Для получения хлоруксусной кислоты было взято 75 г уксусной кислоты. Какая масса насыщенного раствора гидроксида кальция потребуется для нейтрализации продуктов реакции, прошедшей на 100%? Растворимость гидроксида кальция равна 0,165 г на 100 г воды.

**1160.** Для нейтрализации смеси двух соседних членов гомологического ряда двухосновных предельных карбоновых кислот потребовалось 333 мл 0,09 М раствора гидроксида бария, при этом образовалась смесь солей общей массой 7,31 г. Определите, какие вещества входили в состав смеси и в каких количествах.

**1161.** При обработке холодным раствором перманганата калия смеси двух соседних членов гомологического ряда одноосновных карбоновых кислот, имеющих одну  $C=C$  связь, образовалось 0,06 моль оксида марганца (IV). Общая масса хлорпроизводных, образующихся при взаимодействии такого же количества такой же смеси с хлороводородом, составляет 11,87 г. Определите, какие вещества входили в состав смеси и в каком количестве.

**1162.** Уксусную кислоту массой 4,20 г поместили в сосуд объемом 5,70 л и нагрели до температуры 210 °С. Давление паров при этом составило 28,2 кПа. Определите число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе.

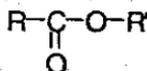
# Глава 27.

## СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ.

### МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

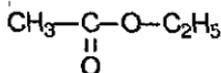
#### § 27.1. Сложные эфиры

Среди функциональных производных карбоновых кислот (см. табл. 26.4) особое место занимают *сложные эфиры* — соединения, представляющие карбоновые кислоты, у которых атом водорода в карбоксильной группе заменен углеводородным радикалом. Общая формула сложных эфиров

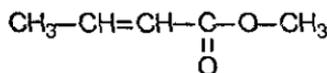


где R и R' — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода).

**Номенклатура и изомерия.** Названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания «-овая кислота» используют суффикс «ат», например:



этилацетат

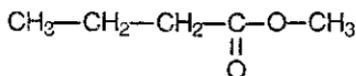


метилбутен-2-оат

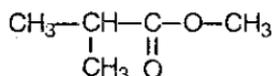
Часто сложные эфиры называют по тем остаткам кислот и спиртов, из которых они состоят. Так, рассмотренные выше сложные эфиры могут быть названы: уксусноэтиловый эфир, кротонометилловый эфир.

Для сложных эфиров характерны три вида изомерии:

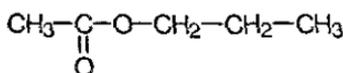
1. Изомерия *углеродной цепи*, начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта, например:



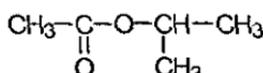
метилбутират



метилізобутират



пропилацетат

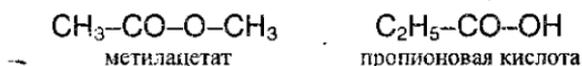


изопропилацетат

2. Изомерия *положения сложноэфирной группировки* —CO—O—. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах которых содержится не менее 4 атомов углерода, например:



3. *Межклассовая изомерия*, например:



Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и *цис-транс*-изомерия.

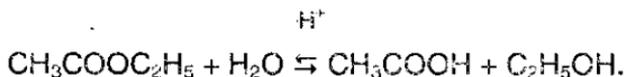
**Физические свойства сложных эфиров.** Сложные эфиры низших карбоновых кислот и спиртов представляют собой летучие, малорастворимые или практически нерастворимые в воде жидкости. Многие из них имеют *приятный запах*. Так, например, бутилбутират имеет запах ананаса, изоамилацетат — груши и т.д.

Сложные эфиры имеют, как правило, более низкую температуру кипения, чем соответствующие им кислоты. Например, стеариновая кислота кипит при 232 °С ( $P = 15$  мм рт. ст.), а метилстеарат — при 215 °С ( $P = 15$  мм рт. ст.). Объясняется это тем, что между молекулами сложных эфиров отсутствуют водородные связи.

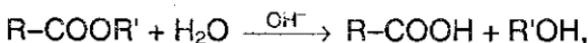
Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов — воскообразные вещества, не имеют запаха, в воде не растворимы, хорошо растворимы в органических растворителях. Например, пчелиный воск представляет собой в основном мирицилпальмитат ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{31}\text{H}_{63}$ ).

**Химические свойства сложных эфиров.** 1. *Реакция гидролиза или омыления.*

Как уже было сказано выше (см. § 26.2), реакция *этерификации* является *обратимой*, поэтому в присутствии кислот будет протекать обратная реакция, называемая гидролизом, в результате которой образуются исходные жирные кислоты и спирт:



Реакция гидролиза ускоряется под действием щелочей; в этом случае гидролиз необратим:



так как получающаяся карбоновая кислота со щелочью образует соль:

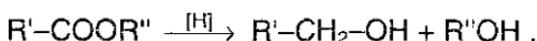


### 2. Реакция присоединения.

Сложные эфиры, имеющие в своем составе непредельную кислоту или спирт, способны к реакциям присоединения. Например, при каталитическом гидрировании они присоединяют водород.

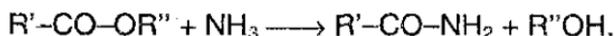
### 3. Реакция восстановления.

Восстановление сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов:

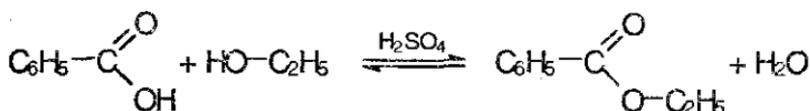


### 4. Реакция образования амидов.

Под действием аммиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты:

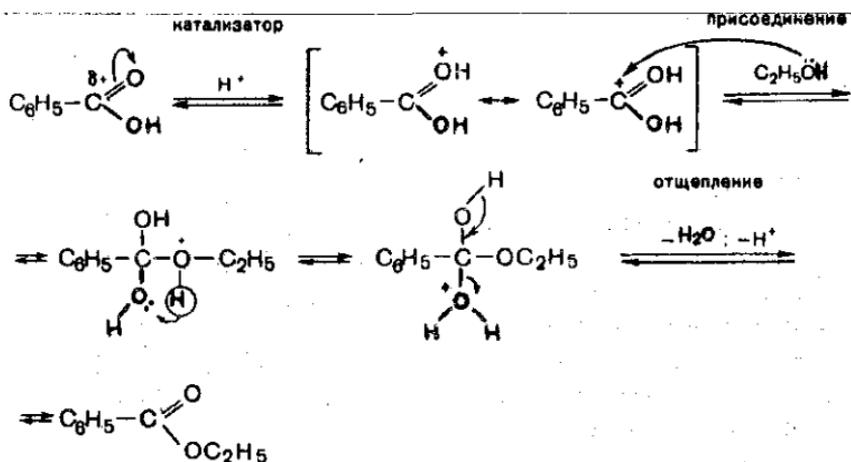


**Механизм протекания реакции этерификации.** Выше уже подчеркивалось (§ 26.2), что образование сложных эфиров протекает в присутствии сильных минеральных кислот, например, серной кислоты. Рассмотрим в качестве примера получение этилового эфира бензойной кислоты:



*Каталитическое действие* серной кислоты состоит в том, что она активирует молекулу карбоновой кислоты. Бензойная кислота протонируется по атому кислорода карбонильной группы (атом кислорода имеет неподеленную пару электронов, за счет которой присоединяется протон). Протонирование приведет к превращению частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы в полный, к увеличению его электрофильности. Резонансные структуры (в квадратных скобках) показывают делокализацию положительного заряда в образовавшемся катионе. Молекула спирта за счет своей неподеленной пары электронов присоединяется к активированной молекуле кислоты. Протон от остатка спирта перемещается к гидроксильной группе, которая при этом превращается в «хорошо уходящую» группу  $H_2O$ . После этого отщепляется

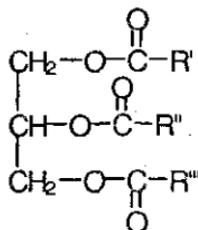
молекула воды с одновременным выбросом протона (возврат катализатора).



Этерификация — обратимый процесс. Прямая реакция — образование сложного эфира, обратная — его кислотный гидролиз. Для того, чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалить из реакционной смеси воду.

## § 27.2. Жиры и масла

Среди сложных эфиров особое место занимают природные эфиры — жиры и масла, которые образованы трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами с неразветвленной углеродной цепью, содержащими четное число углеродных атомов. Жиры входят в состав растительных и животных организмов и играют важную биологическую роль. Они служат одним из источников энергии живых организмов, которая выделяется при окислении жиров. Общая формула жиров:



где R', R'', R''' — углеводородные радикалы.

Жиры бывают «простыми» и «смешанными». В состав простых жиров входят остатки одинаковых кислот (т.е.  $R' = R'' = R'''$ ), в состав смешанных — различных.

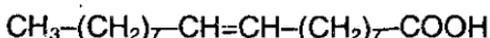
В жирах наиболее часто встречаются следующие жирные кислоты:

*Алкановые кислоты*

1. Масляная кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
2. Капроновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
3. Каприловая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
4. Каприновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
5. Лауриновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
6. Миристиновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
7. Пальмитиновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
8. Стеариновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
9. Арахидиновая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$

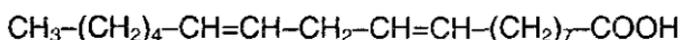
*Алкеновые кислоты*

10. Олеиновая кислота



*Алкадиеновые кислоты*

11. Линолевая кислота



*Алкатриеновые кислоты*

12. Линоленовая кислота



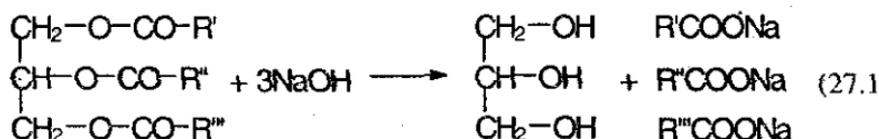
Природные жиры представляют собой смесь простых и смешанных эфиров.

**Физические свойства.** По агрегатному состоянию при комнатной температуре жиры делятся на жидкие и твердые. Агрегатное состояние жиров определяется природой жирных кислот. *Твердые жиры*, как правило, образованы предельными кислотами, *жидкие жиры* (их часто называют *маслами*) — непредельными. Температура плавления жира тем выше, чем больше в нем содержание предельных кислот. Она также зависит от длины углеводородной цепи жирной кислоты; температура плавления растет с ростом длины углеводородного радикала.

В состав животных жиров преимущественно входят насыщенные кислоты, в состав растительных — ненасыщенные. Поэтому животные жиры, как правило, твердые вещества, а растительные — чаще всего жидкие (растительные масла).

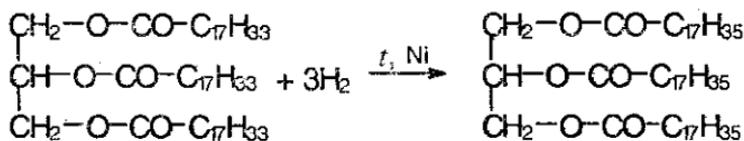
Жиры растворимы в неполярных органических растворителях (углеводороды, их галогенпроизводные, диэтиловый эфир) и нерастворимы в воде.

**Химические свойства.** 1. *Гидролиз*, или *омыление жиров* происходит под действием воды (обратимо) или щелочей (необратимо):



При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые *мылами* (см. ниже § 27.3).

2. *Гидрогенизацией жиров* называют процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жиров. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных кислот, и жиры из жидких превращаются в твердые:



3. Жидкие жиры (масла, содержащие олеиновую, линолевую и линоленовую кислоты), взаимодействуя с кислородом воздуха, способны образовывать твердые членки — «*сшитые полимеры*». Такие масла называют «высыхающими». Они служат основой для натуральной олифы и красок.

4. При длительном хранении под действием влаги, кислорода воздуха, света и тепла жиры приобретают неприятный запах и вкус. Этот процесс называется «*прогорканием*». Неприятный запах и вкус обусловлены появлением в жирах продуктов их превращения: свободных жирных кислот, гидроксикислот, альдегидов и кетонов.

Жиры играют важную роль в жизни человека и животных. Они являются одним из основных источников энергии для живых организмов.

Жиры широко используются в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

## § 27.3. Мыла и моющие средства

Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот называют *мылами*, т.к. они обладают хорошими моющими свойствами. Натриевые соли составляют основу твердых мыл, в то время как калиевые соли — жидких. Их получают кипячением животного сала либо растительного масла с гидроксидом натрия или калия (см. уравнение реакции (27.1)) — отсюда старинное название щелочного гидролиза жиров — «омыление».

Очищающие (моющие) свойства мыла объясняются *смачивающей* способностью растворимых солей высших жирных кислот, т.е. анионы мыла обладают сродством как к жирным загрязнениям, так и к воде. *Анионная карбоксигруппа* обладает сродством к воде: она *гидрофильна*. *Углеводородная же цепь* жирной кислоты обладает сродством к жирным загрязнениям. Она представляет собой *гидрофобный* конец молекулы мыла. Этот конец растворяется в капле грязи, в результате чего происходит ее трансформация и превращение в *мицеллу*. Удаление «пенообразных» мицелл с загрязненной поверхности достигается ее промыванием водой (рис. 27.1).

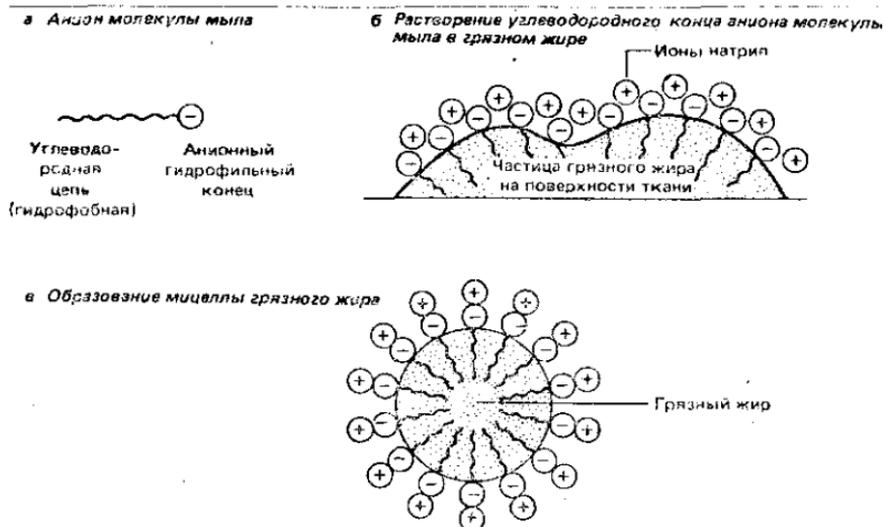
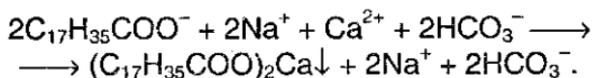


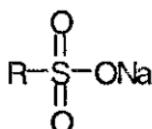
Рис. 27.1. Моющее действие мыла. Углеводородные цепи анионов мыла (а) растворяются в жирной грязи. Это приводит к образованию мицелл жирной грязи (в), которые смываются водой.

В так называемой *жесткой* воде, содержащей ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , происходит уменьшение моющей способности мыла, поскольку

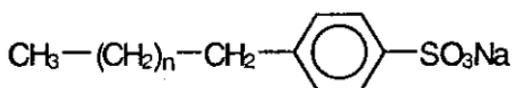
взаимодействуя с ионами кальция и магния, мыла образуют нерастворимые кальциевые и магниевые соли, например:



В результате этого мыло образует вместо пены хлопья на поверхности воды и расходуется бесполезно. Этому недостатка лишены *синтетические моющие средства* (детергенты), представляющие собой *натриевые соли различных сульфокислот* общей формулы:



Распространенными синтетическими моющими средствами (детергентами) являются алкилбензолсульфонаты:

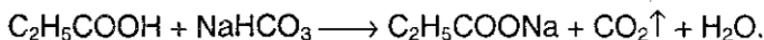


Правда, повсеместное использование синтетических детергентов (стиральные порошки) создает свои проблемы. Типичный стиральный порошок содержит приблизительно 70% синтетического моющего средства и приблизительно 30% неорганических фосфатов. Фосфаты удаляют растворимые соли кальция. К сожалению, эти фосфаты попадают в сточные воды, которые сбрасываются в ручьи, реки, озера или океаны. Фосфаты являются питательной средой для определенных водорослей. Это приводит к сильному разрастанию зеленых водных растений, особенно в замкнутых водоемах, например, в озерах. Зеленые растения поглощают кислород, содержащийся в воде, в результате чего происходит постепенная гибель водных растений и их разложение.

## § 27.4. Задачи с решениями

**Задача 163.** Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н.у.) оксида углерода (IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль кислоты.

**Решение.** Известно, что оксид углерода (IV) выделяется при взаимодействии карбоната натрия с кислотой. Кислота состава  $C_3H_6O_2$  может быть только одна – пропионовая,  $CH_3CH_2COOH$ .



По условию, выделилось 22,4 л  $CO_2$ , что составляет 1 моль, значит кислоты в смеси также было 1 моль. Молярная масса исходных органических соединений равна:  $M(C_3H_6O_2) = 74$  г/моль, следовательно 148 г составляют 2 моль.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит это – сложный эфир:



Составу  $C_3H_6O_2$  отвечают два сложных эфира: этилформиат  $HCOOC_2H_5$  и метилацетат  $CH_3COOCH_3$ . Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат.

Поскольку в смеси было по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

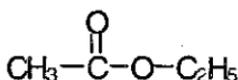
**Ответ.** 50%  $CH_3CH_2COOH$ , 50%  $CH_3COOCH_3$ .

**Задача 164.** Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

**Решение.** Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, —  $C_nH_{2n}O_2$ . Значение  $n$  можно определить из плотности по водороду:

$$M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88 \text{ г/моль,}$$

откуда  $n = 4$ , то есть эфир содержит 4 атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются разные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два. Таким образом, искомым эфиром образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:



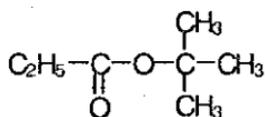
**Ответ.** Этилацетат,  $CH_3COOC_2H_5$ .

**Задача 165.** При гидролизе сложного эфира, молярная масса которого равна 130 г/моль, образуются кислота А и спирт Б. Определите строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66% серебра по массе. Спирт Б не окисляется дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой с образованием алкилхлорида.

**Решение.** Сложный эфир имеет общую формулу  $\text{RCOOR}'$ . Известно, что серебряная соль кислоты,  $\text{RCOOAg}$ , содержит 59,66% серебра, следовательно молярная масса соли равна:  $M(\text{RCOOAg}) = M(\text{Ag})/0,5966 = 181$  г/моль, откуда  $M(\text{R}) = 181 - (12+2 \cdot 16 + 108) = 29$  г/моль. Этот радикал — этил,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , а сложный эфир был образован пропионовой кислотой:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}'$ .

Молярная масса второго радикала равна:  $M(\text{R}') = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}') - M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}) = 130 - 73 = 57$  г/моль. Этот радикал имеет молекулярную формулу  $\text{C}_4\text{H}_9$ . По условию, спирт  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  не окисляется  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и легко реагирует с  $\text{HCl}$ , следовательно этот спирт — третичный,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ .

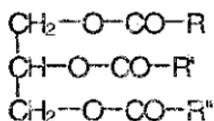
Таким образом, искомый эфир образован пропионовой кислотой и *трет*-бутанолом и называется *трет*-бутилпропионат:



**Ответ.** *Трет*-бутилпропионат.

**Задача 166.** Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с иодом в соотношении 1:2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом углеродных атомов.

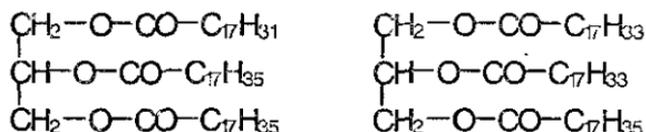
**Решение.** Общая формула жиров:



где  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  — углеводородные радикалы, содержащие нечетное число атомов углерода (еще один атом из кислотного остатка входит в состав группы  $-\text{CO}-$ ). На долю трех углеводородных радикалов приходится  $57-6=51$  атом углерода. Можно предположить, что каждый из радикалов содержит по 17 атомов углерода.

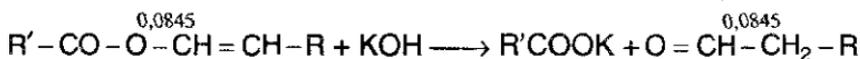
Поскольку одна молекула жира может присоединить две молекулы иода, то на три радикала приходится две двойные связи или одна

тройная. Если две двойные связи находятся в одном радикале, то в состав жира входят остаток линолевой кислоты ( $R = C_{17}H_{31}$ ) и два остатка стеариновой кислоты ( $R' = R'' = C_{17}H_{35}$ ). Если две двойные связи находятся в разных радикалах, то в состав жира входит два остатка олеиновой кислоты ( $R = R' = C_{17}H_{33}$ ) и остаток стеариновой кислоты ( $R'' = C_{17}H_{35}$ ). Возможные формулы жира:

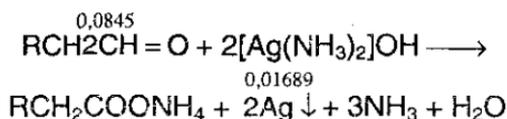


**Задача 167.** Сложный эфир образован ароматической монокарбоновой кислотой и непредельным спиртом. Смесь, полученную при щелочном гидролизе 1,368 г этого эфира, обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 1,824 г осадка. Напишите структурные формулы двух сложных эфиров, удовлетворяющих условию задачи.

**Решение.** Ключевая идея задачи состоит в том, что при гидролизе эфира образуется вещество, реагирующее с аммиачным раствором оксида серебра, то есть альдегид или спирт с тройной связью в конце углеродной цепи. Альдегид образуется при изомеризации непредельных спиртов вида  $HO-CH=CH-R$ , в которых гидроксильная группа находится при двойной связи. Непредельные спирты такого типа не выделены, поскольку они быстро изомеризуются, однако существуют их простые и сложные эфиры, которые изомеризоваться не могут. Таким образом, уравнение реакции гидролиза имеет вид:



где  $R'$  — ароматический радикал  $C_nH_{2n-7}$ . Образующийся альдегид вступает в реакцию серебряного зеркала

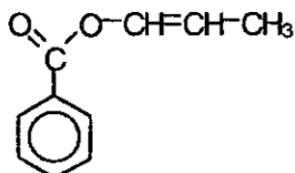


$\nu(Ag) = m/M = 1,824/108 = 0,01689$  моль,  $\nu(RCH_2CH=O) = \nu(Ag)/2 = = 0,00845$  моль,  $\nu(R'-CO-O-CH=CH-R) = \nu(RCH_2CH=O) = 0,00845$  моль,  $M(R'-CO-O-CH=CH-R) = m/\nu = 1,368/0,00845 = 162$  г/моль,  $M(R'+R) = 162 - M(CO-O-CH=CH) = 162 - 70 = 92$  г/моль.

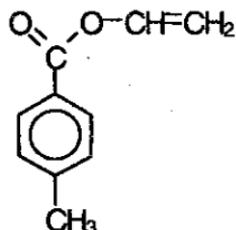
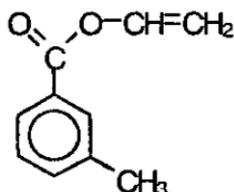
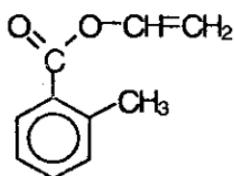
Если  $R' = C_nH_{2n-7}$ , а  $R = C_mH_{2m+1}$ , то получаем уравнение

$$(12n + 2n - 7) + (12m + 2m + 1) = 92$$

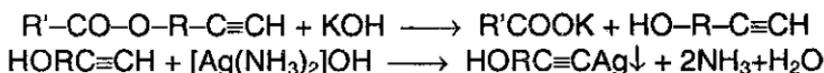
откуда  $n+m=7$ , при этом  $n \geq 6$  (ароматический радикал). Этому условию удовлетворяют два набора чисел:  $n = 6, m = 1$  или  $n = 7, m = 0$ . В первом случае имеем эфир бензойной кислоты:



Набор чисел  $n = 7, m = 0$  соответствует виниловым эфирам метилбензойных кислот (3 изомера):



В случае, если спирт содержит тройную связь на конце цепи, уравнения реакций выглядят следующим образом:



Этот случай анализировать намного сложнее, чем предыдущий, и неизвестно, есть ли здесь разумные выражения для  $R$  и  $R'$ . Попробуйте разобрать этот вариант самостоятельно.

Ответ.  $C_6H_5-CO-O-CH=CH-CH_3$  или  
 $CH_3-C_6H_4-CO-O-CH=CH_2$  (3 изомера).

## § 27.5. Задачи для самостоятельного решения

1163. Составьте уравнение реакции этерификации в общем виде.

1164. Приведите три уравнения реакций, приводящих к образованию одного и того же сложного эфира.

1165. Напишите схему кислотного гидролиза этилового эфира монохлоруксусной кислоты.

**1166.** Напишите структурные формулы всех соединений состава  $C_4H_8O_2$  и назовите их по систематической номенклатуре.

**1167.** Чем отличаются по химическому строению жидкие жиры от твердых? Приведите примеры.

**1168.** Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза тристеарата глицерина.

**1169.** Напишите структурные формулы моно- и диацетатов этиленгликоля. Способны ли эти соединения вступать в реакцию этерификации?

**1170.** Напишите структурную формулу триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты.

**1171.** Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 30. Приведите структурную формулу этого эфира.

**1172.** С помощью каких реакций можно осуществить превращения по схеме: сложный эфир  $\rightarrow$  спирт  $\rightarrow$  альдегид? Исходное соединение является метиловым эфиром уксусной кислоты. Напишите уравнения реакций.

**1173.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить изопропилацетат из пропилацетата.

**1174.** Соединение «А» — жидкость с приятным запахом. При гидролизе «А» образуются два соединения с одинаковым числом атомов углерода. Одно из соединений, «В», используется в производстве искусственного волокна. При взаимодействии «В» с хлором на свету образуются две кислоты, разных по силе; кислота «С» — более слабая. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**1175.** Соль «А» окрашивает пламя горелки в желтый цвет. При действии серной кислоты из соли вытесняется вещество «В», которое с этанолом образует вещество «С», обладающее приятным запахом и малорастворимое в воде. При сгорании вещества «С» образуется углекислого газа в 2 раза больше, чем при сгорании вещества «В». Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

**1176.** Жидкая, нерастворимая в воде кислота «А» реагирует с соединением «В» в стехиометрическом соотношении 3:1, образуя при этом вещество «С», которое является представителем одного из

важнейших классов веществ, входящих в состав пищи. Приведите возможные формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

1177. Твердое вещество «А» с достаточно большой относительной молекулярной массой вступает в реакцию гидролиза, образуя только два вещества. Одно из них — «В» — вступает в реакцию с гидроксидом меди (II), образуя раствор ярко-синего цвета. Вещество «В» вступает также в реакцию с натрием, выделяя водород и образуя твердое вещество «С», не устойчивое в водном растворе. Приведите возможные формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

1178. Твердое вещество «А» с достаточно большой относительной молекулярной массой гидролизуется в присутствии гидроксида калия с образованием двух веществ, одно из которых — «В» — получается в количестве, втрое большем, чем другое. При действии на водный раствор «В» серной кислоты образуется белый осадок вещества «С». Приведите возможные формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

1179. Плотность паров сложного эфира по гелию равна 22. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа втрое больше, чем при сгорании получившегося в ходе той же реакции спирта. Установите структурную формулу этого эфира.

1180. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа меньше, чем при сгорании всего получившегося в ходе той же реакции спирта. Во сколько раз больше образовалось углекислого газа при сгорании спирта?

1181. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 37. Докажите, что объемы углекислого газа, образовавшиеся при раздельном сжигании равных количеств продуктов гидролиза этого эфира, не могут быть равны между собой.

1182. Среди соединений состава  $C_5H_{10}O_2$  выберите такое, из которого в две стадии, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить соединение состава  $C_2H_4O_2$ . Напишите уравнения реакций.

1183. Напишите две возможных структурных формулы жира, образованного кислотами с четным числом углеродных атомов. Из-

вестно, что в молекуле этого жира 100 атомов водорода и он вступает в реакцию с иодом в соотношении 1:5.

**1184.** При гидролизе жира на 1 моль стеариновой кислоты образовалось 2 моль олеиновой кислоты. Напишите уравнение реакции горения такого жира.

**1185.** Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана этилформат.

**1186.** Из 1-хлорпропана, не используя других углеродсодержащих соединений, получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты.

**1187.** Вещество А ( $C_{17}H_{16}O_4$ ), содержащее два бензольных кольца, при нагревании с водным раствором гидроксида натрия превращается в соединение Б, дающее синее окрашивание с гидроксидом меди (II). При взаимодействии 15,2 г Б с натрием выделяется 4,48 л (н.у.) водорода. Соединение Б может быть получено также из углеводорода ряда этилена при действии перманганата калия. Установите строение А и Б и напишите уравнения реакций.

**1188.** Соединение А ( $C_5H_8O_4$ ) реагирует с гидрокарбонатом натрия с выделением газа, а при кипячении с раствором гидроксида натрия превращается в вещество Б ( $C_3H_5NaO_3$ ). При нагревании А с большим избытком этанола в присутствии серной кислоты образуются вещества В ( $C_4H_8O_2$ ) и Г ( $C_8H_{10}O_3$ ). Предложите одну из возможных структур А и напишите уравнения упомянутых реакций.

**1189.** Какой объем 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл) нужно затратить на проведение гидролиза смеси массой 15 г, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?

**1190.** При нагревании муравьиной кислоты массой 23 г с избытком спирта получено соединение «А» с выходом 80%, считая на исходную кислоту. При сжигании вещества «А» в избытке кислорода образовался углекислый газ объемом 17,92 л (н.у.). Установите структуру вещества «А» и рассчитайте его количество.

**1191.** Для гидролиза смеси этилацетата и метилпропионата потребовалось 120 г 20%-ного раствора карбоната калия. Вычислите массу смеси.

**1192.** Смесь 40 г фенола и этилового эфира одноосновной кислоты вступает в реакцию с 65,6 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). При обработке такого же количества

смеси избытком бромной воды выпало 33,1 г осадка. Определите структурную формулу эфира.

**1193.** Сколько мл 3 М раствора гидроксида калия потребуется для гидролиза 15 г смеси двух ближайших гомологов сложных эфиров насыщенных одноосновных карбоновых кислот, если в молекуле низшего гомолога соотношение атомов водорода и кислорода 4:1, а массовые доли эфиров в смеси равны?

**1194.** Моль насыщенного одноатомного спирта окислили в кислоту. Такое же количество спирта дегидратировали, а затем гидратировали. Из полученных в результате этих реакций продуктов синтезировали сложный эфир, при сгорании которого образуется 80,6 л углекислого газа (н.у.). Какое строение имеет сложный эфир, если его выход составляет 60%, а остальные реакции протекают количественно?

**1195.** Для гидрирования некоторого образца жира необходим 1 моль водорода. При нагревании продукта реакции гидрогенизации с водой при 200 °С образуется смесь глицерина и только одной кислоты общей массой 188,8 г. При обработке кислоты избытком раствора карбоната натрия выделяется 6,72 л (н.у.) газа. Вычислите молярную массу жира и приведите одну из его возможных формул.

**1196.** Раствор, полученный после нагревания 40,3 г жира, образованного только одной органической кислотой, с 70 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,2 г/мл), потребовал для нейтрализации избытка щелочи 22,9 мл 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл). Какая кислота входила в состав жира? Какие вещества и в каком количестве получились при реакции со щелочью? Какая реакция может произойти при дальнейшем добавлении раствора кислоты к полученной смеси?

**1197.** 12,76 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 19 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18). Избыток щелочи нейтрализовали 27,8 мл 5%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,05). При последующем избыточном подкислении раствора выпало 10,24 г осадка, содержащего 75% углерода (по массе). Установите возможную формулу жира.

**1198.** 13,32 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 38 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Избыток щелочи нейтрализовали 40,2 мл 12%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл). При по-

следующем избыточном подкислении раствора выделяется 10,8 г нерастворимого в воде вещества. Установите возможную формулу жира.

1199. 17,56 г растительного масла нагрели с 30,1 мл 20%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) до полного исчезновения масляного слоя. Полученная смесь может прореагировать с 11,2 г гидроксида калия. При действии избытка бромной воды на полученный после гидролиза раствор образуется только одно тетрабромпроизводное. Установите возможную формулу жира, если известно, что продукт присоединения брома содержит 53,3% брома (по массе).

1200. Для полного омыления 42,6 г растительного масла потребовалось 50 г 12,0%-ного раствора гидроксида натрия. При последующей обработке раствора избытком бромной воды получена смесь тетрабромпроизводного и дибромпроизводного в молярном соотношении 2:1, причем массовая доля натрия в одном из бромпроизводных составляет 3,698%. Установите возможную формулу жира.

1201. При гидролизе 31,2 г сложного эфира этиленгликоля получено 18 г предельной одноосновной кислоты, на нейтрализацию которой пошло 120 г 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. Установите формулу исходного сложного эфира.

1202. При нагревании до некоторой температуры 23 г муравьиной кислоты и 6,4 г метанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии избытка раствора хлорида бария образует 2,33 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната натрия выделяет 9,41 л оксида углерода (IV) (при н.у.). Найдите количество сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 200 г 80%-ной муравьиной кислоты и 150 мл метанола (плотность 0,79 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

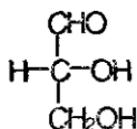
1203. Для полного гидролиза 14,38 г смеси двух сложных эфиров потребовалось 160 г 7%-ного раствора гидроксида калия. При добавлении к такому же количеству смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 6,48 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их содержание в исходной смеси (в мольных %).

1204. Сложный эфир образован ароматической монокарбоновой кислотой и непредельным спиртом. Смесь, полученную при щелочном гидролизе 2,368 г этого эфира, обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 2,906 г осадка. Напишите структурные формулы двух сложных эфиров, удовлетворяющих условию задачи.

## Глава 28. УГЛЕВОДЫ

Углеводы — это природные органические соединения, имеющие общую формулу  $C_m(H_2O)_n$  ( $m, n \geq 3$ ). Углеводы подразделяют на три большие группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды.

Моносахаридами называют такие углеводы, которые не могут гидролизоваться с образованием более простых углеводов. Простейший моносахарид — глицериновый альдегид,  $C_3H_6O_3$ :

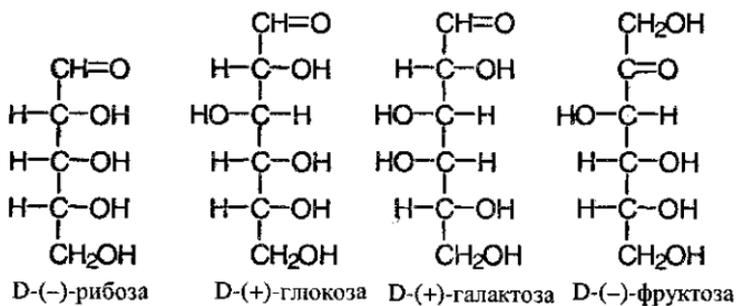


Остальные моносахариды по числу атомов углерода подразделяют на тетрозы ( $C_4H_8O_4$ ), пентозы ( $C_5H_{10}O_5$ ) и гексозы ( $C_6H_{12}O_6$ ). Важнейшие гексозы — глюкоза и фруктоза.

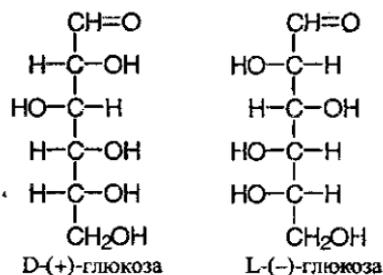
Олигосахариды — это продукты конденсации небольшого числа моносахаридов, например сахароза —  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Полисахариды (крахмал, целлюлоза) образованы большим числом молекул моносахаридов.

### § 28.1. Моносахариды

Все моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входят неразветвленный углеродный скелет, несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с альдегидной группой называют *альдозами*, а с кетогруппой — *кетозами*. Ниже приведены структурные формулы важнейших моносахаридов:



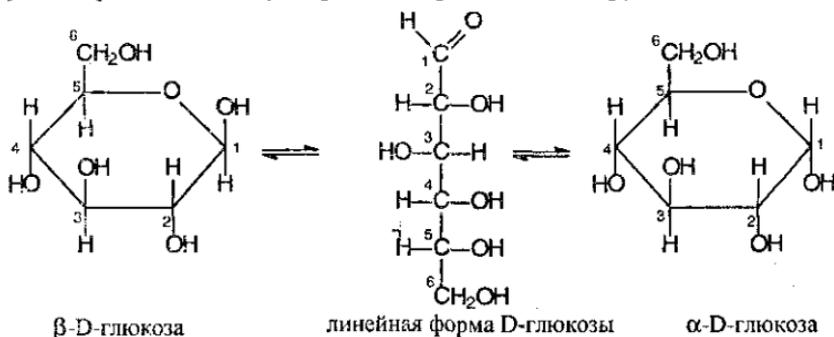
Все эти вещества содержат три или четыре асимметрических атома углерода, поэтому они проявляют оптическую активность и могут существовать в виде оптических изомеров. Знак в скобках в названии углевода обозначает направление вращения плоскости поляризации света: (-) обозначает левое вращение, (+) — правое вращение. Буква D перед знаком вращения означает, что во всех этих веществах асимметрический атом углерода, наиболее удаленный от карбонильной группы, имеет такую же конфигурацию (т.е. направление связей с заместителями), что и глицериновый альдегид, структура которого приведена выше. Углеводы с противоположной конфигурацией относятся к L-ряду:



Обратите внимание на то, что углеводы D- и L-ряда являются зеркальными отражениями друг друга. Большинство природных углеводов относится к D-ряду.

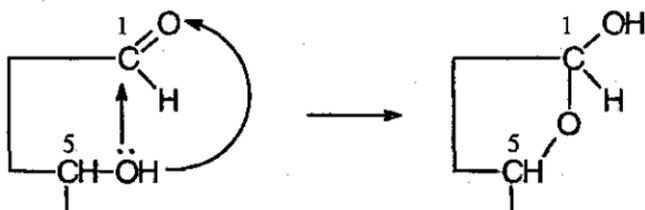
Молекулы углеводов обычно существуют в циклических формах (см. ниже).

Глюкоза,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  представляет собой белые кристаллы, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде. В линейной форме молекулы глюкозы содержат одну альдегидную группу и пять гидроксильных групп (см. выше). В кристаллах молекулы глюкозы находятся в одной из двух циклических форм ( $\alpha$ - или  $\beta$ -глюкоза), которые образуются из линейной формы за счет взаимодействия гидроксильной группы при 5-м атоме углерода с карбонильной группой:



Данное равновесие существует в водном растворе. Буква  $\alpha$  в названии циклических форм моносахаридов означает, что группа  $\text{OH}$  при первом углеродном атоме и группа  $\text{CH}_2\text{OH}$  при шестом углеродном атоме находятся по разные стороны от плоскости кольца. В  $\beta$ -моносахаридах эти группы находятся по одну сторону от плоскости кольца.

Процесс образования циклических форм глюкозы из линейной можно представить следующим образом. Атом водорода группы  $\text{OH}$  при 5-м атоме углерода перемещается к атому кислорода альдегидной группы  $\text{CH}=\text{O}$ , а между атомами  $\text{C-1}$  и  $\text{C-5}$  устанавливается связь через атом кислорода с образованием шестичленного цикла:

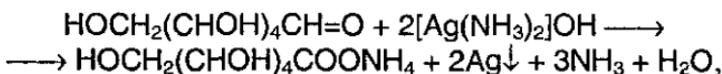


Шестичленный цикл называется *пиранозным*. Если во взаимодействие с альдегидной группой вступит группа  $\text{OH}$  при 4-м атоме углерода, то образуется пятичленный цикл, называемый *фуранозным*. Пример фуранозного цикла дает фруктоза (см. ниже).

Группу  $\text{OH}$  при первом углеродном атоме в циклических формах называют *гликозидным гидроксилом*. Эта группа резко отличается по свойствам от остальных групп  $\text{OH}$ . В частности, при реакциях со спиртами в присутствии кислот гликозидный гидроксил легко замещается на группу  $\text{OR}$  с образованием простого эфира (уравнение аналогичной реакции для целлобиозы — см. в задаче 171).

*Химические свойства* глюкозы обусловлены наличием в ее молекуле альдегидной (в линейной форме) и гидроксильных групп.

1. *Реакции альдегидной группы.* Глюкоза вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра:

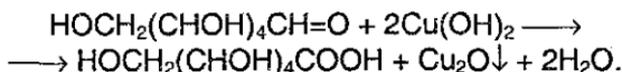


или упрощенно:

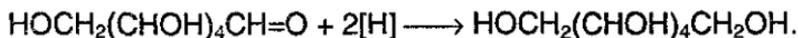


В результате этой реакции образуется аммонийная соль *глюконовой кислоты*.

Глюкоза при нагревании окисляется гидроксидом меди (II) в глюконовую кислоту:



При восстановлении альдегидной группы глюкозы образуется шестиатомный спирт *сорбит*:



Поскольку циклическая форма глюкозы не содержит альдегидной группы, глюкоза не вступает в некоторые реакции, характерные для альдегидов, например в реакцию с  $\text{NaHSO}_3$ .

2. *Реакции гидроксильных групп.* С гидроксидом меди (II) без нагревания глюкоза реагирует как многоатомный спирт и дает характерное синее окрашивание.

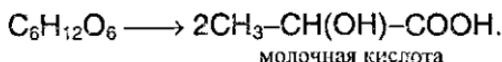
При действии метилового спирта в присутствии каталитических количеств соляной кислоты гликозидный гидроксил замещается на группу  $\text{ОСН}_3$ , и образуется монометиловый эфир глюкозы.

3. Молекулы глюкозы способны к расщеплению под действием различных микроорганизмов. Эту реакцию называют *брожением*. Основные виды брожения:

а) спиртовое брожение:



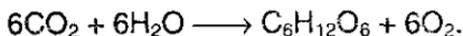
б) молочнокислое брожение:



в) маслянокислое брожение:



*Биологическая роль глюкозы.* Глюкоза образуется в природе в процессе фотосинтеза, протекающего под действием солнечного света в листьях растений. Суммарное уравнение фотосинтеза:



В живых организмах происходит окисление глюкозы под действием кислорода воздуха по обратной реакции:



При этом выделяется энергия, которая используется организмом. Таким образом, глюкоза играет роль аккумулятора солнечной энергии.

**Фруктоза**  $C_6H_{12}O_6$  — изомер глюкозы. Как и глюкоза, она может существовать в линейной и циклических формах. В линейной форме фруктоза представляет собой кетонспирт с пятью гидроксильными группами, а в циклической — преимущественно кетофуранозу, т.е. пятичленный цикл с атомом кислорода<sup>1</sup>:

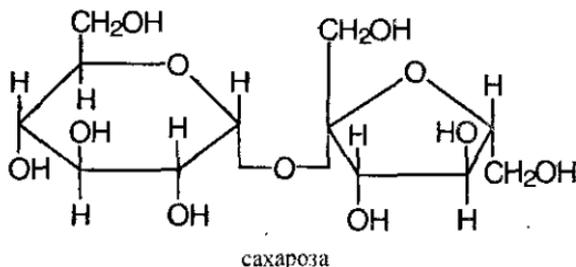


Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов, но, в отличие от глюкозы, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

## § 28.2. Дисахариды

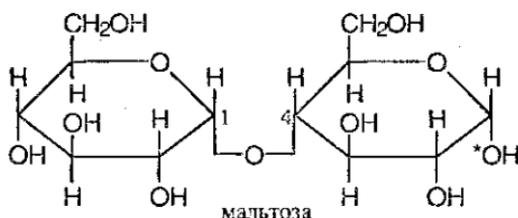
Важнейшие дисахариды — *сахароза*, *мальтоза* и *лактоза*. Все они являются изомерами и имеют формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , однако их строение различно.

Молекула сахарозы состоит из двух циклов: шестичленного (остатка  $\alpha$ -глюкозы в пиранозной форме) и пятичленного (остатка  $\beta$ -фруктозы в фуранозной форме), соединенных за счет гликозидного гидроксила глюкозы:

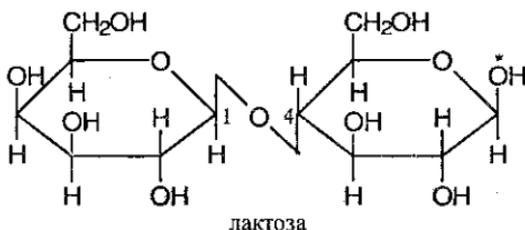


<sup>1</sup> Фруктоза может существовать и в виде шестичленного, т.е. пиранозного цикла.

Молекула мальтозы состоит из двух остатков глюкозы (левый —  $\alpha$ -глюкоза) в пиранозной форме, соединенных через 1-й и 4-й атомы углерода:

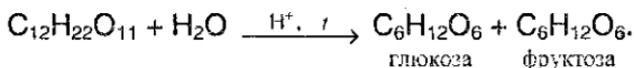


Лактоза состоит из остатков  $\beta$ -галактозы и глюкозы в пиранозной форме, соединенных через 1-й и 4-й атомы углерода:

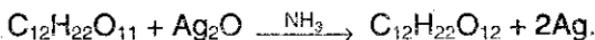


Все эти вещества представляют собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде.

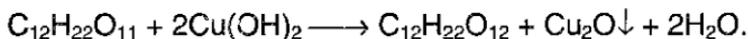
*Химические свойства* дисахаридов определяются их строением. При гидролизе дисахаридов в кислой среде или под действием ферментов связь между двумя циклами разрывается и образуются соответствующие моносахариды, например:



По отношению к окислителям дисахариды делят на два типа: *восстанавливающие* и *невосстанавливающие*. К первым относятся мальтоза и лактоза, которые реагируют с аммиачным раствором оксида серебра по упрощенному уравнению:



Эти дисахариды могут также восстанавливать гидроксид меди (II) до оксида меди (I):



Восстановительные свойства мальтозы и лактозы обусловлены тем, что их циклические формы содержат гликозидный гидроксил

(обозначен звездочкой) и, следовательно, эти дисахариды могут переходить из циклической формы в альдегидную, которая и реагирует с  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

В молекуле сахарозы нет гликозидного гидроксила, поэтому ее циклическая форма не может раскрываться и переходить в альдегидную форму. Сахароза — невосстанавливающий дисахарид; она не окисляется гидроксидом меди (II) и аммиачным раствором оксида серебра.

*Распространение в природе.* Самый распространенный дисахарид — сахароза. Это химическое название обычного сахара, который получают экстракцией из сахарной свеклы или сахарного тростника. Сахароза — главный источник углеводов в пище человека.

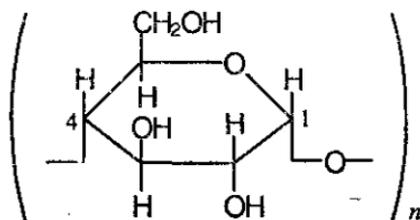
Лактоза содержится в молоке (от 2 до 8%) и получается из молочной сыворотки. Мальтоза содержится в проросших семенах хлебных злаков. Мальтоза также образуется при ферментативном гидролизе крахмала.

### § 28.3. Полисахариды

Молекулы полисахаридов можно рассматривать как продукт поликонденсации моносахаридов. Общая формула полисахаридов  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Мы рассмотрим важнейшие природные полисахариды — крахмал и целлюлозу.

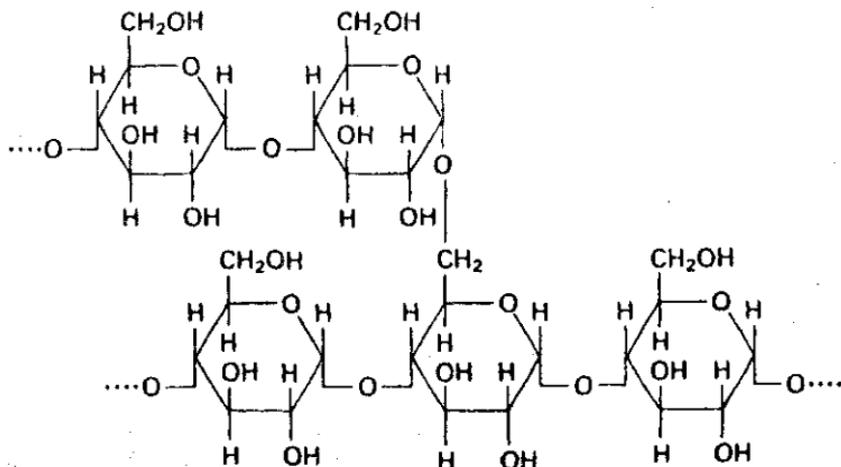
**Крахмал** образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в корнях и семенах. Он представляет собой белый порошок, нерастворимый в холодной воде и образующий коллоидный раствор в горячей воде.

Крахмал — это природный полимер, образованный остатками  $\alpha$ -глюкозы. Он существует в двух формах: *амилоза* и *амилопектин*. Амилоза растворима в воде и представляет собой линейный полимер, в котором остатки  $\alpha$ -глюкозы связаны друг с другом через первый и четвертый атомы углерода. Фрагмент амилозы выглядит следующим образом:

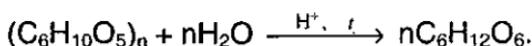


Линейная полимерная цепь в молекуле амилозы свернута в спираль. Внутри спирали находится канал размером 0,5 нм, который может захватывать некоторые молекулы, например молекулу йода. Образующийся комплекс амилозы и йода имеет характерное синее окрашивание. Эта реакция служит для обнаружения йода.

В отличие от амилозы, амилопектин не растворим в воде и имеет разветвленное строение. В его молекуле остатки  $\alpha$ -глюкозы связаны не только 1,4-связями, но и 1,6-связями:



**Химические свойства.** При нагревании в кислой среде крахмал гидролизуется с разрывом связей между остатками  $\alpha$ -глюкозы. При этом образуется ряд промежуточных продуктов, в частности мальтоза. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:



Эта реакция имеет важное промышленное значение, поскольку из глюкозы получают этанол, молочную кислоту и другие ценные продукты.

Крахмал — это ценный питательный продукт. Он входит в состав хлеба, картофеля, круп и наряду с сахарозой является важнейшим источником углеводов в человеческом организме.

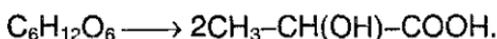
**Целлюлоза (клетчатка)** — основное вещество растительных клеток. Древесина на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лен — это практически чистая целлюлоза.

Целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, нерастворимое в воде, но растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (*реактиве Швейцера*).

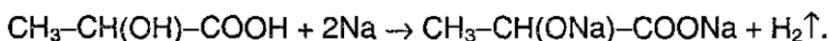


**Задача 169.** Полученное из глюкозы соединение  $C_3H_6O_3$  в реакции с натрием образует соединение состава  $C_3H_4Na_2O_3$ , с карбонатом кальция —  $C_6H_{10}CaO_6$ , с этанолом в присутствии серной кислоты —  $C_5H_{10}O_3$ . Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

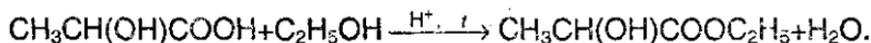
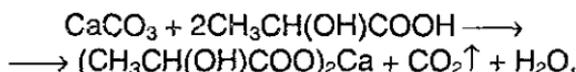
**Решение.** При молочнокислом брожении из глюкозы получается молочная (2-гидроксипропановая) кислота:



В реакции молочной кислоты с натрием участвуют и гидроксильная, и карбоксильная группы:

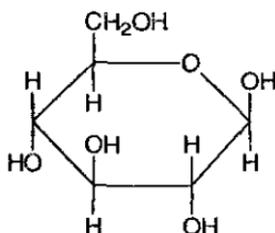


С карбонатом кальция и с этанолом молочная кислота реагирует как обычная карбоновая кислота:



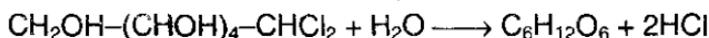
**Задача 170.** Вещество состава  $C_6H_{12}O_5Cl_2$  при гидролизе в водном растворе образует смесь пираноз А и Б, причем фрагменты А входят в состав целлюлозы. Напишите структурные формулы веществ А и Б, а также уравнения соответствующих реакций.

**Решение.** Фрагменты А входят в состав целлюлозы, следовательно А —  $\beta$ -глюкоза (изображена в пиранозной форме, т.е. в форме 6-членного цикла):



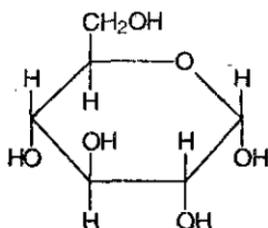
А —  $\beta$ -глюкоза

Смесь линейной формы глюкозы,  $\alpha$ -глюкозы и  $\beta$ -глюкозы образуется при гидролизе следующего дихлорида:



(гидролиз дихлоридов — один из способов получения альдегидов).

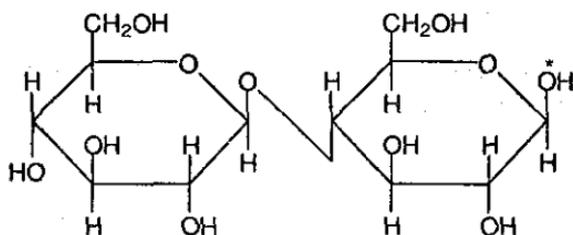
Вещество Б —  $\alpha$ -глюкоза в пиранозной форме:



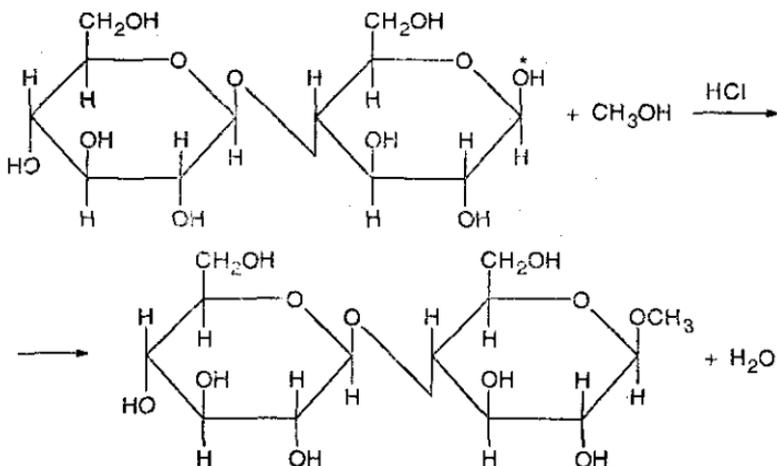
Б —  $\alpha$ -глюкоза

**Задача 171.** Целлобиоза — это изомер сахарозы, образованный двумя остатками  $\beta$ -глюкозы, которые связаны между собой 1-4-гликозидной связью. Напишите структурные формулы целлобиозы и продукта ее взаимодействия с метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Могут ли эти соединения вступать в реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнения необходимых реакций.

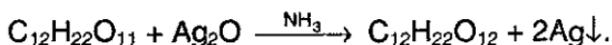
**Решение.** Циклическая формула целлобиозы:



Звездочкой обозначен гликозидный гидроксил, который может замещаться на группу  $-\text{OCH}_3$  при реакции с метанолом:



Благодаря наличию гликозидного гидроксила целлобиоза может в водном растворе превращаться в линейную форму с альдегидной группой (подобно глюкозе), поэтому она дает реакцию серебряного зеркала (уравнение приведено в упрощенном виде):



Монометилвый эфир целлобиозы не содержит гликозидного гидроксила, поэтому он не может существовать в линейной форме и не вступает в реакцию серебряного зеркала.

### § 28.5. Задачи для самостоятельного решения

**1205.** Какие химические реакции подтверждают тот факт, что глюкоза — вещество с двойственной химической функцией?

**1206.** Какая реакция, характерная для альдегидов, не свойственна глюкозе?

**1207.** Приведите уравнение реакции, с помощью которой можно различить глюкозу и сахарозу.

**1208.** Напишите уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы.

**1209.** Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда фруктозы. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 16 атомов водорода в молекуле.

**1210.** Приведите примеры реакций этерификации с участием целлюлозы (не менее двух).

**1211.** Приведите структурную формулу мальтозы.

**1212.** Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Какую массу глюкозы можно получить из 1620 кг картофеля, если выход продукта реакции составляет 75% от теоретического?

**1213.** При гидролизе сахарозы получилось 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Какая масса сахарозы подверглась гидролизу?

**1214.** С помощью каких реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) альдегидной группы, б) пяти гидроксильных групп?

**1215.** Приведите формулы двух оптических изомеров глюкозы и фруктозы.

**1216.** На основе электронных представлений о химических связях поясните процесс образования циклических форм глюкозы (пиранозных и фуранозных) из альдегидной.

**1217.** Моносахарид ксилоза отличается от рибозы расположением гидроксильной группы у С-3. Приведите схему, показывающую образование циклической формы ксилозы ( $\alpha$  и  $\beta$ ) из линейной.

**1218.** На целлобиозу подействовали метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Какое вещество образовалось? Реагирует ли оно с аммиачным раствором оксида серебра?

**1219.** Напишите уравнение реакции взаимодействия глюкозы с гидроксидом меди (II) при нагревании.

**1220.** Предложите реакции для превращений: целлюлоза  $\rightarrow$  глюкоза  $\rightarrow$  пентаацетат глюкозы.

**1221.** Из сахарозы, не используя других углеродсодержащих соединений, получите пентаацетат глюкозы.

**1222.** Получите из глюкозы 4 разные калиевые соли, в состав которых входит углерод.

**1223.** Из чего можно получить больше этилового спирта: из 1 кг глюкозы или 1 кг крахмала? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчетам.

**1224.** Соединение «А» — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. При гидролизе «А» образуются два вещества с одинаковой относительной молекулярной массой, одно из которых — «В» — вступает в реакцию серебряного зеркала, превращаясь в «С». Приведите возможные формулы веществ «А», «В», «С» и уравнения реакций.

**1225.** Соединение «А» — белый нерастворимый в воде порошок, набухающий в горячей воде с образованием клейстера. Конечным продуктом гидролиза является вещество «В», которое под действием фермента молочнокислых бактерий образует соединение «С» с двойственной химической функцией, накапливающееся при скисании молока. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С» и уравнения реакций.

**1226.** Соединение «А» — твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Под действием азотной кислоты «А» переходит в сложный эфир «В», а под действием уксусного ангидрида — в сложный эфир «С». Приведите формулу вещества «А» и возможные формулы веществ «В» и «С», а также уравнения реакций.

**1227.** Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: сахароза, муравьиная кислота, вода, гидроксид меди (II)? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

**1228.** Полученное из глюкозы соединение  $C_6H_{14}O_6$  в реакции с натрием образует соединение состава  $C_6H_8Na_6O_6$ , с гидроксидом меди (II) — комплексное соединение сине-фиолетового цвета, с избытком уксусной кислоты в кислой среде —  $C_{18}H_{26}O_{12}$ . Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения упомянутых реакций.

**1229.** Как распознать при помощи одного реактива глицерин, уксусный альдегид, уксусную кислоту, глюкозу? Напишите уравнения реакций.

**1230.** Имея в своем распоряжении из органических веществ только глюкозу, получите два сложных эфира, в состав молекул которых входят по 5 атомов углерода.

**1231.** Определите строение кислородсодержащего органического соединения, 18 г которого могут прореагировать с 23,2 г оксида серебра (аммиачный раствор), а объем кислорода, необходимый для сжигания такого же количества этого вещества, равен объему образующегося при его сгорании оксида углерода (IV).

**1232.** 2,68 г смеси ацетальдегида и глюкозы растворили в воде и полученный раствор прибавили к аммиачному раствору оксида серебра, приготовленному из 35,87 мл 34%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,4 г/мл). Выпавший при легком нагревании осадок отфильтровали и к нейтрализованному азотной кислотой фильтрату прибавили избыток раствора хлорида калия. При этом выпало 5,74 г осадка. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси. Напишите необходимые уравнения реакций.

**1233.** Вещество состава  $C_6H_{12}O_5Br_2$  при гидролизе в водном растворе образует смесь фураноз А и Б, причем фрагменты А входят в

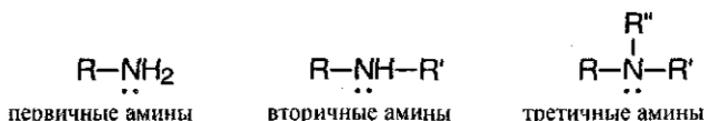
состав сахарозы. Напишите структурные формулы веществ А и Б, а также уравнения соответствующих реакций.

**1234.** Природное соединение состава  $C_5H_{10}O_4$  дает реакцию серебряного зеркала, при действии метанола в присутствии каталитического количества хлороводорода образует монометиловый эфир, а при нагревании с иодоводородной кислотой и фосфором превращается в 2-иодпентан. Предложите возможную структурную формулу исходного вещества и продуктов его превращений. Составьте уравнение реакции образования 2-иодпентана из данного вещества.

**1235.** Галактоза — это изомер глюкозы, отличающийся от нее положением гидроксильной группы при 4-м атоме углерода. Напишите структурную формулу дисахарида, образованного двумя остатками  $\beta$ -галактозы, которые связаны между собой 1-4-гликозидной связью. Напишите структурную формулу продукта взаимодействия этого дисахарида с метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Могут ли эти соединения вступать в реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнения необходимых реакций.

## Глава 29. АМИНЫ

Амины — органические соединения, которые рассматривают как производные аммиака, в котором атомы водорода (один, два или три) замещены на углеводородные радикалы. Амины подразделяют на первичные, вторичные, третичные в зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикал:



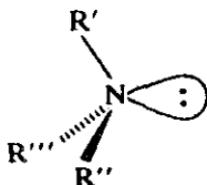
Существуют также органические аналоги солей аммония — это четвертичные соли типа  $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$ .

В зависимости от природы радикалов, амины могут быть алифатическими (предельными и непредельными), алициклическими, ароматическими или смешанными.

### § 29.1. Предельные алифатические амины

Общая формула предельных алифатических аминов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ .

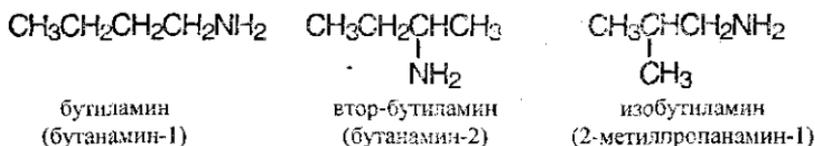
*Строение.* Атом азота в молекулах аминов находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании  $\sigma$ -связей N—C и N—H, на четвертой орбитали находится неподделенная электронная пара, которая обуславливает основные свойства аминов:



Электронодонорные заместители (предельные углеводородные радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота и усиливают основные свойства аминов, поэтому вторичные амины — более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один.

В третичных аминах важную роль играет пространственный фактор: три радикала загораживают электронную пару атома азота и затрудняют ее взаимодействие с другими молекулами, поэтому основность третичных аминов меньше, чем первичных или вторичных (см. ниже табл. 29.1).

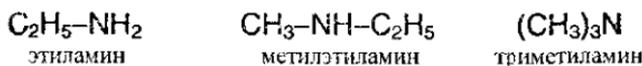
*Изомерия* аминов связана со строением углеродного скелета и положением аминогруппы:



Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой, например:



*Номенклатура.* Названия аминов обычно производят, перечисляя углеводородные радикалы (в алфавитном порядке) и добавляя окончание **-амин**, например:

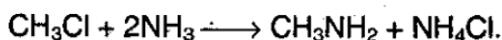


По другой системе названия первичных аминов строят, исходя из названия родоначального углеводорода и добавляя окончание **-амин** с указанием номера атома углерода, связанного с аминогруппой (см. выше).

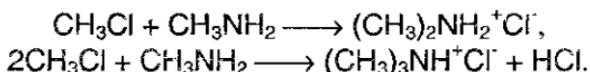
*Физические свойства.* Метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, средние члены алифатического ряда — жидкости, высшие — твердые вещества. Между молекулами аминов в жидкой фазе образуются слабые водородные связи, поэтому температуры кипения аминов выше, чем у соответствующих углеводородов.

Амины также образуют слабые водородные связи с водой, поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Низшие амины имеют характерный «рыбный» запах, высшие не имеют запаха.

*Получение.* 1. Основной способ получения аминов — алкилирование аммиака, которое происходит при нагревании алкилгалогенидов с аммиаком:

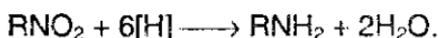


При избытке алкилгалогенида полученный первичный амин также может вступать в реакцию алкилирования, превращаясь во вторичный или третичный амин, например:



Практически в таких реакциях получается смесь солей первичного, вторичного и третичного аминов, из которой амины выделяют под действием щелочи и разделяют путем перегонки.

2. Первичные амины также получают восстановлением нитросоединений по схеме:



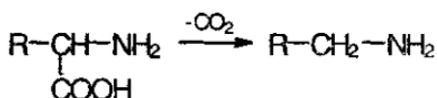
Для восстановления используют сульфид аммония (реакция Зинина), цинк или железо в кислой среде, алюминий в щелочной среде или непосредственно водород в газовой фазе.

3. Первичные амины можно получать восстановлением нитрилов:



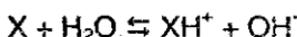
В качестве восстановителя используют алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ .

4. В биологических системах может происходить ферментативное декарбоксилирование аминокислот:



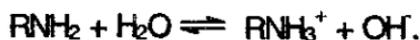
*Химические свойства.* 1. Благодаря наличию электронной пары на атоме азота, все амины обладают основными свойствами, причем алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак (табл. 29.1).

Таблица 29.1. Константы основности аммиака и низших аминов:

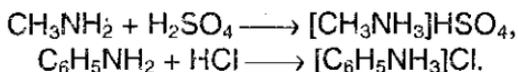


Формула	Название	$K_b$
$\text{NH}_3$	Аммиак	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Метиламин	$4,4 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламин	$5,4 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламин	$6,5 \cdot 10^{-5}$

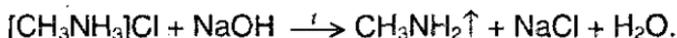
Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию:



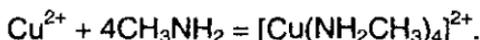
Амины в чистом виде или в растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли, которые являются аналогами солей аммония:



Соли аминов — твердые вещества, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в неполярных органических растворителях. Щелочи превращают соли аминов в свободные амины подобно тому, как из солей аммония щелочи вытесняют аммиак.



2. Амины — органические аналоги аммиака, поэтому они могут образовывать комплексные соединения с переходными металлами:

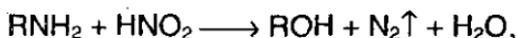


Неподеленная пара электронов амина в этих комплексах занимает свободную орбиталь во внешнем слое центрального атома, образуя донорно-акцепторную связь.

3. Первичные и вторичные амины реагируют с азотистой кислотой, образующейся при добавлении нитрита натрия к разбавленной соляной кислоте:

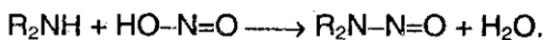


Первичные амины под действием азотистой кислоты превращаются в спирты:



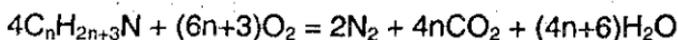
Промежуточным соединением в этой реакции является неустойчивый ион диазония  $[\text{R}-\text{N}\equiv\text{N}]^+$ .

Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины — маслянистые жидкости с характерным запахом:



Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют. Таким образом, азотистая кислота — реагент, позволяющий определять тип амина.

4. При сгорании аминов образуются углекислый газ, азот и вода:

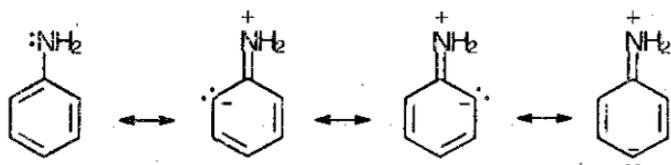


*Применение.* Низшие алифатические амины используются для синтеза лекарственных средств, пестицидов и пластмасс.

## § 29.2. Анилин — простейший ароматический амин

Анилин (фениламин)  $C_6H_5NH_2$  — родоначальник класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом. Эта связь приводит к важным последствиям.

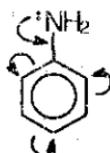
*Строение.* Неподделенная электронная пара атома азота взаимодействует с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца. Данное взаимодействие можно описать следующими предельными (или *резонансными*) структурами:



Молекула анилина представляет собой среднее между изображенными четырьмя структурами.

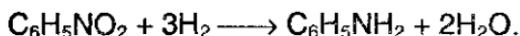
Эти структурные формулы показывают, что электронная пара азота втягивается в бензольное кольцо, при этом на атоме азота появляется частичный положительный заряд, и основные свойства аминогруппы уменьшаются. В бензольном кольце, напротив, электронная плотность увеличивается, причем наиболее сильно — в положениях 2, 4 и 6 (*орто*- и *пара*-) по отношению к аминогруппе.

Приведенные выше структурные формулы можно объединить в одну, в которой смещение электронной плотности (+*M*-эффект группы  $NH_2$ ) изображено стрелками:

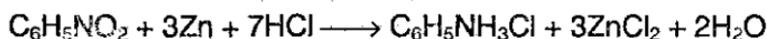


*Физические свойства.* Анилин — бесцветная маслянистая жидкость, немного тяжелее воды, мало растворима в воде, растворима в этиловом спирте и в бензоле.

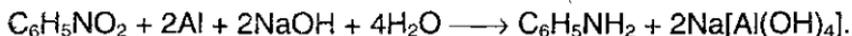
*Получение.* Основной способ получения анилина — восстановление нитробензола. В промышленных условиях восстановление проводят водородом при 250-350 °С на никелевом или медном катализаторе:



В лаборатории для этой цели используют цинк в кислой среде:



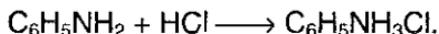
или алюминий в щелочной среде:



В последних двух реакциях реальный восстановитель — водород в момент выделения.

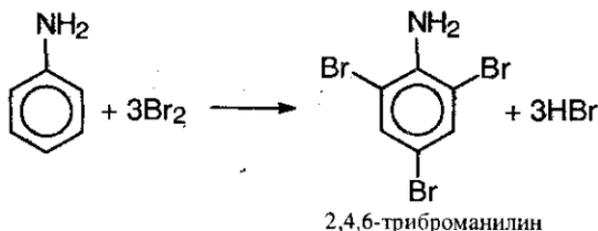
*Химические свойства.* 1. Анилин — гораздо более слабое основание, чем алифатические амины ( $K_b = 5,2 \cdot 10^{-10}$ ). Это объясняется тем, что электронная пара атома азота, которая обуславливает основные свойства аминов, частично смещается в бензольное кольцо.

Анилин реагирует с сильными кислотами, образуя соли фениламмония  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ , которые растворимы в воде, но нерастворимы в неполярных органических растворителях:

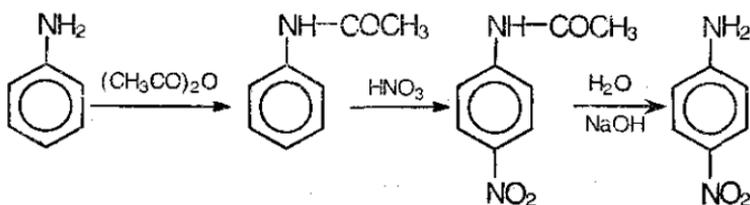


2. Анилин весьма активен в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце. Это объясняется электронными эффектами (см. строение анилина), которые приводят к увеличению электронной плотности в кольце.

Анилин легко бромруется даже под действием бромной воды, давая *белый осадок* 2,4,6-триброманилина:

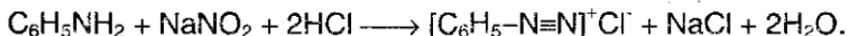


С концентрированной азотной кислотой анилин реагирует со взрывом, поэтому непосредственное нитрование осуществить не удастся. Можно, однако, на время реакции защитить аминогруппу, если перед нитрованием превратить ее в амидную группу  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  действием уксусного ангидрида, а после нитрования гидролизовать амид с образованием исходной аминогруппы. Данная последовательность реакций описывается схемой:



В этих реакциях образуется также небольшое количество *орто*-нитроанилина.

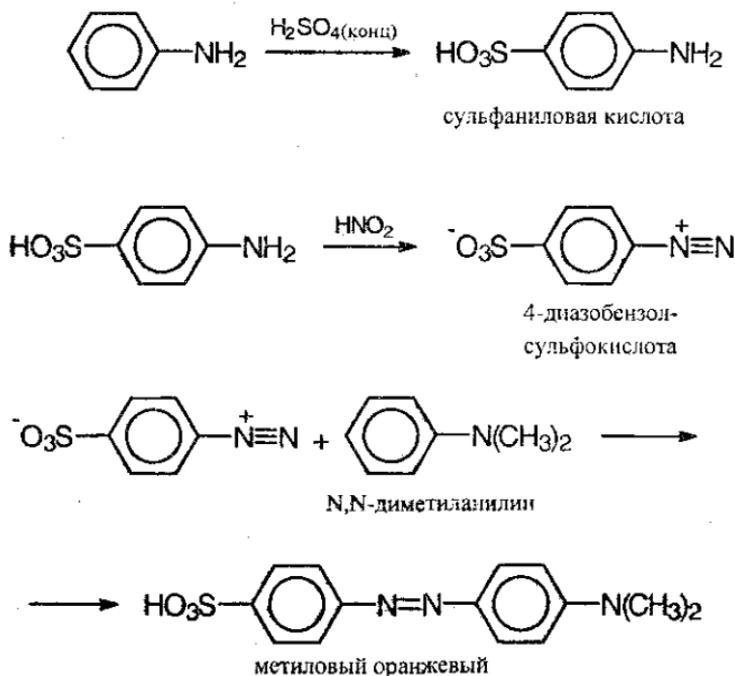
3. При реакции анилина с азотистой кислотой образуются диазосоединения — соли диазония  $C_6H_5N_2^+$ :



Дiazосоединения можно выделить в виде кристаллических, легко взрывающихся веществ. Благодаря способности диазонисовой группы легко замещаться на другие функциональные группы, эти соединения широко используются в органических синтезах. Во многих случаях можно не выделять диазосоединения в кристаллическом виде, а использовать их свежеприготовленные растворы.

4. Анилин легко окисляется различными окислителями с образованием ряда соединений, поэтому он темнеет при хранении. При действии хлорной извести  $Ca(Cl)OCl$  на водный раствор анилина появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это — *качественная реакция на анилин*.

*Применение.* Основная область применения анилина — синтез красителей и лекарственных средств. В качестве примера приведем схему синтеза красителя метилового оранжевого (кислотно-основного индикатора, см. § 9.5):



### § 29.3. Задачи с решениями

**Задача 172.** Каким образом можно осуществить превращения: нитробензол  $\rightarrow$  анилин  $\rightarrow$  бромид фениламмония? Приведите уравнения реакций.

**Решение.** Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например сульфида аммония (реакция Зиннига):



Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония:



**Задача 173.** Какой объем хлороводорода (н.у.) может прореагировать с 20,0 г смеси, состоящей из диметиламина и этиламина?

**Решение.** Амины, содержащиеся в смеси, —  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  — являются изомерами (общая формула  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ ), поэтому количество прореагировавшего хлороводорода определяется только общим количеством аминов и не зависит от содержания каждого из них в смеси. Общее уравнение реакций:

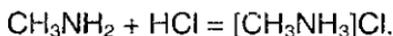


$\nu_{\text{общ}}(\text{аминов}) = 20,0/45 = 0,444$  моль =  $\nu(\text{HCl})$ .  $V(\text{HCl}) = 0,444 \cdot 22,4 = 9,95$  л.

**Ответ.** 9,95 л HCl.

**Задача 174.** При пропускании смеси метиламина и бутана через склянку с соляной кислотой масса последней увеличилась на 7,75 г. Массовая доля бутана в исходной смеси составляла 25%. Определите объем исходной газовой смеси (н.у.).

**Решение.** Метиламин поглощается соляной кислотой:



7,75 г — это масса поглощенного метиламина.  $\nu(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 7,75/31 = 0,25$  моль,  $V(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 0,25 \cdot 22,4 = 5,6$  л.

По условию, масса бутана в смеси в три раза меньше, чем масса метиламина (25% и 75%, соответственно):  $m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 7,75/3 = 2,58$  г,  $\nu(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 2,58/58 = 0,0445$  моль,  $V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,0445 \cdot 22,4 = 1,0$  л.

Общий объем смеси равен  $V = 5,6 + 1,0 = 6,6$  л.

**Ответ.** 6,6 л.

**Задача 175.** Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

**Решение.** При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях:



$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 2,59/129,5 = 0,02$  моль, следовательно  $v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02$  моль,  $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02 \cdot 93 = 1,86$  г.

Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло за счет реакции фенола с гидроксидом натрия:



Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия.  $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 4,7$  г. Масса бензола в смеси составляет  $10 - 4,7 - 1,86 = 3,44$  г.

**Ответ.** 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

## § 29.4. Задачи для самостоятельного решения

**1236.** Напишите структурные формулы всех первичных аминов состава  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  и назовите их по систематической номенклатуре.

**1237.** Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$  и назовите их по систематической номенклатуре.

**1238.** Напишите структурные формулы всех первичных ароматических аминов состава  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ .

**1239.** Чем отличаются по химическим свойствам амины от аммиака?

**1240.** Как отделить анилин от нитробензола?

**1241.** Напишите уравнение реакции хлорида фениламмония со щелочью.

**1242.** Объясните, почему анилин обладает более слабыми основными свойствами, чем диметиламин.

1243. Напишите уравнения реакций восстановления нитробензола в анилин: а) в кислой, б) в щелочной, в) в нейтральной среде.

1244. Расположите в порядке возрастания основности следующие вещества: метиламин, аммиак, анилин.

1245. Вычислите массу диметиламина, которая может вступить в реакцию с 3,36 л (н.у) хлороводорода.

1246. Какой объем займет при 15 °С и 95 кПа азот, образовавшийся при сгорании 40 г диметиламина?

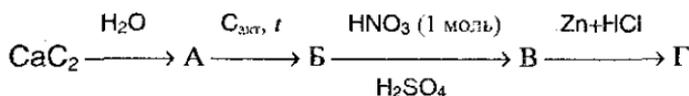
1247. Каким образом можно осуществить превращения: хлорид метиламмония → метиламин → азот? Приведите уравнения реакций.

1248. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: анилин, циклопентан, бром, бромоводород? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1249. Используя любые неорганические реагенты, получите анилин из метана.

1250. Предложите химический способ разделения смеси газов, состоящей из оксида серы (IV), метиламина и кислорода, на индивидуальные компоненты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

1251. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



1252. Соединение «А» — тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Соединение «А» при действии железных стружек в кислой среде восстанавливается в соединение «В» — бесцветную маслянистую жидкость, малорастворимую в воде. При действии на «В» концентрированной соляной кислоты происходит экзотермическая реакция с образованием соли «С». Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Приведите их формулы и уравнения реакций.

1253. Соединение «А» — кристаллическое вещество, растворимое в воде, образующее с нитратом серебра белый творожистый осадок. При действии гидроксида натрия на вещество «А» образует-

ся соединение «В», бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде. При действии бромной воды на «В» образуется белый осадок вещества «С». Что из себя представляют вещества «А», «В» и «С»? Приведите их формулы и уравнения реакций.

**1254.** Соль «А», водный раствор которой образует с нитратом серебра белый творожистый осадок, при действии щелочи выделяет газ «В», при сгорании которого образуются 2 газа, не поддерживающих горения, один из которых — «С» — вызывает помутнение известковой воды. Приведите возможные формулы веществ «А», «В» и «С» и уравнения реакций.

**1255.** В трех запаянных ампулах находятся три разных жидкости: анилин, гексан, масляная кислота. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

**1256.** В трех пробирках находятся три водных раствора: хлорида фениламмония, этиламина, сахарозы. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

**1257.** Образец нитробензола массой 85 г, содержащий 7% примесей, восстановили до анилина; выход реакции равен 85%. Вычислите массу образовавшегося анилина.

**1258.** Газ, выделившийся при бромировании бензола массой 15,5 г, полностью прореагировал с водным раствором этиламина массой 30 г. Определите массовую долю этиламина в растворе, если бромирование бензола прошло на 70%.

**1259.** Газообразные продукты горения этиламина заняли объем 5,6 л (н.у.). Вычислите массу сгоревшего этиламина.

**1260.** При сгорании смеси метиламина и паров этанола образовалось 18 г воды и 2,24 л газа (н.у.), нерастворимого в растворе щелочи. Вычислите массовую долю метиламина в исходной смеси.

**1261.** При пропускании смеси метана и этиламина через раствор соляной кислоты, взятый в большом избытке, объем смеси сократился на 40%. Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси.

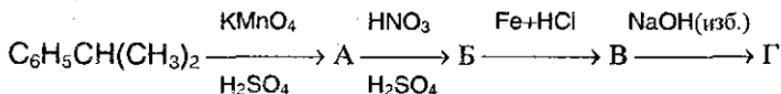
**1262.** Определите структуру вторичного амина, если известно, что его хлороводородная соль содержит 43,55% хлора (по массе).

**1263.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1)  $C_3H_7NH_2 + KCl + H_2O$ ;
- 2)  $Cu + CO_2 + H_2O + N_2$ ;
- 3)  $CH_3OH + N_2 + H_2O$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

**1264.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:



**1265.** Предскажите химические свойства 3-аминопропена-1. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**1266.** Соединение состава  $C_9H_{11}NO_3$  в реакции с бромной водой образует соединение состава  $C_9H_9Br_2NO_3$ , с гидроксидом натрия —  $C_9H_9NNa_2O_3$ , с хлороводородом —  $C_9H_{12}ClNO_3$ . Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения реакций.

**1267.** В 100 г смеси анилина, бензола и фенола пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой и получили 19,86 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1268.** Бензольный раствор смеси фенола и анилина общим объемом 18 мл (плотность 1,0 г/мл) обработали водным раствором щелочи. Масса бензольного раствора уменьшилась на 3,6 г. После отделения бензольного раствора его обработали соляной кислотой, масса раствора уменьшилась на 5,4 г. Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

**1269.** Анилин, полученный восстановлением нитробензола массой 17 г был полностью прогидрирован. Газообразные продукты горения полученного соединения после приведения к нормальным условиям заняли объем 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензола, если выходы остальных реакций принять равными 100%?

**1270.** Нитробензол массой 24,6 г восстановили в анилилин, который затем полностью прогидрировали. После пропускания продуктов сгорания получившегося продукта через трубку с оксидом фосфора (V) масса последней увеличилась на 17,82 г. Определите выход

целевого продукта на первой стадии (в %), считая, что последующие реакции протекали со 100%-ным выходом.

**1271.** Смесь толуола, фенола и анилина, массой 12 г, обработали избытком 0,1 М раствора соляной кислоты, при этом масса органического слоя уменьшилась на 3,7 г. При обработке высушенного органического слоя металлическим натрием выделилось 537 мл газа (при температуре 30 °С и давлении 95 кПа). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1272.** Смесь фенола, анилина и диэтилового эфира полностью прореагировала с 70 мл 0,3 М раствора гидроксида натрия. Органический слой отделили и пропустили через него избыток хлороводорода, при этом выпало 3,89 г осадка, а масса органического слоя оказалось равной 38,9 г. При добавлении к органическому слою водного раствора нитрата серебра выпало 2,87 г белого осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1273.** При обработке смеси хлорида фениламмония и бензойной кислоты избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ объемом 1,12 л (н.у.). Анилин, выделенный из такого же количества смеси, при сжигании в избытке кислорода образует 224 мл газа (н.у.), не вступающего во взаимодействие с известковой водой. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1274.** Для нейтрализации смеси массой 27,7 г, содержащей уксусную кислоту и сульфат первичного амина, потребовалось 145,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). При обработке такого же количества смеси избытком хлорида бария выделился осадок массой 23,3 г. Сульфат какого амина находился в смеси? Примите во внимание, что в молекуле искомого соединения содержится по одному атому азота и серы.

**1275.** На нейтрализацию смеси массой 30 г, состоящей из бензола, фенола и анилина, пошло 49,7 мл 17%-ной соляной кислоты (плотность 1,08 г/мл). При взаимодействии такого же количества смеси с избытком бромной воды образовался осадок массой 99,05 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1276.** Масса 12,5%-ной соляной кислоты, которая может вступить во взаимодействие со смесью анилина и фенола, в 1,5 раза больше массы 15%-ного раствора гидроксида калия, которая может вступить в реакцию с тем же количеством той же смеси. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1277.** Смесь предельного диамина и алкина, содержащих в молекулах одинаковое число атомов водорода, имеет в паре плотность по воздуху, равную 2,138. Какую массу 3%-ной бромной воды может обесцветить такая смесь массой 5 г?

**1278.** Смесь циклоалкана и предельного амина, в молекуле которого на один атом водорода больше, чем в молекуле циклоалкана, в 2 раза тяжелее воздуха. Вычислите массу вещества, образовавшегося после пропускания этой смеси объемом 3 л (н.у.) через 20 г 16,3%-ной соляной кислоты.

**1279.** Мононитропроизводное, образовавшееся в результате нитрования 36,8 г ароматического углеводорода, восстановили железом в кислой среде и выделили с выходом 60% вещество, которое полностью поглощает газ, выделившийся при действии избытка концентрированной серной кислоты на хлорид натрия массой 14,04 г. Установите структуру исходного углеводорода.

**1280.** Смесь двух газов, один из которых легче воздуха, пропущена последовательно через трубки, заполненные оксидом меди (II) (при 400 °С), оксидом фосфора (V) и твердым гидроксидом калия, нанесенными на инертный носитель и взятыми в избытке. Масса первой трубки уменьшилась на 0,192 г, а массы второй и третьей трубок возросли, соответственно, на 0,144 г и 0,088 г. После пропускания газов через трубки было получено 22,4 мл (н.у.) газообразного вещества. Установите объем исходной газовой смеси (при н.у.) и массовые доли газов в ней, если известно, что масса смеси составляла 0,068 г.

**1281.** К 35 л смеси, состоящей из углекислого газа и метиламина, добавили 25 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 1,942. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

**1282.** Вещество «А» состава  $C_8H_9O_2N$  восстанавливается цинком в солянокислой среде до вещества  $C_8H_{12}NCl$ . При окислении «А» водным раствором перманганата калия образуется вещество  $C_7H_4KO_4N$ . При реакции «А» с бромом в присутствии  $FeBr_3$  образуется только одно монобромпроизводное. Установите структурную формулу вещества «А» и предложите способ его получения. Напишите уравнения перечисленных реакций.

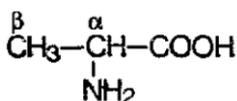
## Глава 30.

# АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

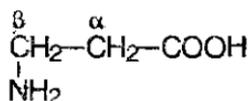
Многие биологически активные молекулы включают несколько химически различных функциональных групп, способных к взаимодействию между собой или с функциональными группами других молекул. Один из примеров — моносахариды (гл. 28), в состав которых входят несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Другой важный пример бифункциональных природных соединений — аминокислоты.

### § 30.1. Аминокислоты

Аминокислоты — это органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильная группа  $-\text{COOH}$  и аминогруппа  $-\text{NH}_2$ . В зависимости от взаимного расположения обеих функциональных групп различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -аминокислоты и т.д.:



$\alpha$ -аминопропионовая  
кислота



$\beta$ -аминопропионовая  
кислота

Греческая буква при атоме углерода обозначает его удаленность от карбоксильной группы. Мы будем рассматривать только  $\alpha$ -аминокислоты, поскольку другие аминокислоты в природе встречаются значительно реже.

В состав белков входят 19 основных аминокислот, которые перечислены в таблице 30.1, и одна иминокислота. Все природные аминокислоты имеют тривиальные названия.

Иминокислота пролин (молекулярная формула  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ ) имеет структуру

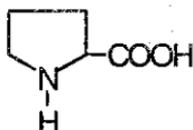
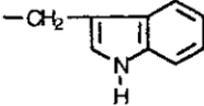
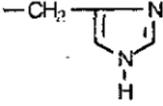


Таблица 30.1.  $\alpha$ -Аминокислоты общей формулы  $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Аминокислота	Обозначение (трех- и однобуквенное)	-R	Молекулярная формула
Глицин	Gly (G)	-H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
Аланин	Ala (A)	$-\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Валин	Val (V)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Лейцин	Leu (L)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Изолейцин	Ile (I)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$
Цистеин	Cys (C)	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SNO}_2$
Метионин	Met (M)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SNO}_2$
Серин	Ser (S)	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$
Треонин	Thr (T)	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Фенилаланин	Phe (F)	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Тирозин	Tyr (Y)	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$
Триптофан	Trp (W)	$-\text{CH}_2-$ 	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
Аспарагиновая кислота	Asp (D)	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$
Глутаминовая кислота	Glu (E)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Аспарагин	Asn (N)	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
Глутамин	Gln (Q)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Гистидин	His (H)	$-\text{CH}_2-$ 	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$
Лизин	Lys (K)	$-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
Аргинин	Arg (R)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}=\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

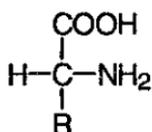
Простейшая аминокислота — глицин (аминоуксусная кислота).  
Остальные природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

- 1) *гомологи глицина* — аланин, валин, лейцин, изолейцин;
- 2) *серосодержащие* аминокислоты — цистеин, метионин;
- 3) *аминокислоты с алифатической гидроксильной группой* — серин, треонин;
- 4) *ароматические* аминокислоты — фенилаланин, тирозин, триптофан;
- 5) *аминокислоты с кислотным радикалом* — аспарагиновая и глутаминовая кислоты;

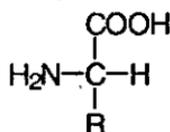
б) аминокислоты с амидной группой — аспарагин, глутамин;

7) аминокислоты с основным радикалом — гистидин, лизин, аргинин.

*Изомерия.* Во всех  $\alpha$ -аминокислотах, кроме глицина,  $\alpha$ -углеродный атом связан с четырьмя разными заместителями, поэтому все эти аминокислоты могут существовать в виде двух изомеров (энантиомеров), являющихся зеркальными отражениями друг друга (*оптическая изомерия*)<sup>1</sup>. Каждый изомер относят к D- или L-ряду в зависимости от того, совпадает его конфигурация с конфигурацией D-глицеринового альдегида или нет:



D-аминокислоты

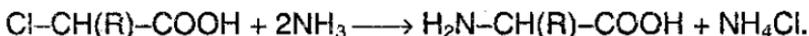


L-аминокислоты

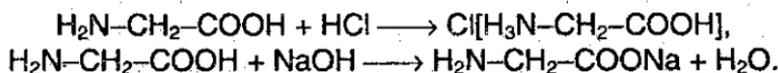
В состав белков животных организмов входят только L-аминокислоты<sup>2</sup>.

*Физические свойства.* Аминокислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и мало растворимые в органических растворителях. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус.

*Получение.* Основной способ получения аминокислот — замещение атома галогена на аминогруппу в галогензамещенных кислотах. Этот способ аналогичен получению аминов из алкилгалогенидов и аммиака. Выделяющийся при замещении галогеноводород связывают избытком аммиака:



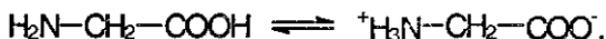
*Химические свойства.* Аминокислоты — это органические амфотерные соединения. Они содержат в составе молекулы две функциональные группы противоположного характера: аминогруппу с основными свойствами и карбоксильную группу с кислотными свойствами. Аминокислоты реагируют как с кислотами, так и с основаниями:



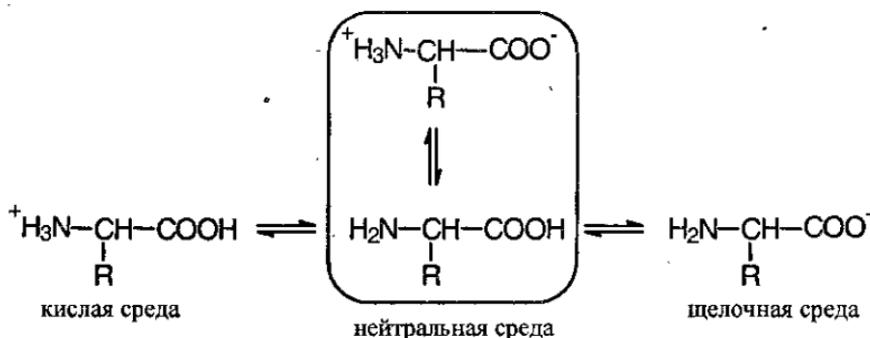
<sup>1</sup> Треонин и изолейцин имеют по два асимметрических атома углерода и существуют в виде четырех стереоизомеров.

<sup>2</sup> Биологи до сих пор не смогли достоверно объяснить причины такой избирательности. Вероятно, эта проблема связана с особенностями происхождения жизни на Земле.

В твердом состоянии и в водных растворах аминокислоты существуют в виде биполярных ионов (внутренних солей), которые образуются при переносе протона от карбоксильной группы к аминогруппе:

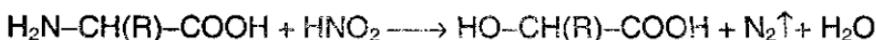


Кислотно-основные превращения аминокислот в различных средах можно изобразить следующей общей схемой:



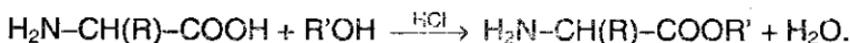
Водные растворы аминокислот имеют нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от количества функциональных групп. Так, глутаминовая кислота образует кислый раствор (две группы  $-\text{COOH}$ , одна  $-\text{NH}_2$ ), лизин — щелочной (одна группа  $-\text{COOH}$ , две  $-\text{NH}_2$ ).

Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа превращается в гидроксогруппу, а аминокислота — в гидроксикислоту:



Измерение объема выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

Аминокислоты могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир (точнее, в хлороводородную соль эфира):



Сложные эфиры аминокислот не имеют биполярной структуры и являются летучими соединениями.

*Качественные реакции.* 1) Все аминокислоты окисляются *нингидрином*



Продукт реакции называется трипептидом. Процесс наращивания пептидной цепи может продолжаться, в принципе, неограниченно и приводить к веществам с очень высокой молекулярной массой (белкам).

Число пептидов, которые могут быть построены из 20 природных аминокислот, огромно. Теоретически можно получить  $20^n$  пептидов, содержащих  $n$  остатков. Таким образом, может существовать 400 дипептидов, 8000 трипептидов и т.д. При  $n = 62$  число возможных пептидов превосходит число атомов во Вселенной ( $10^{80}$ ).

Формулы пептидов обычно записывают так, что свободная аминогруппа находится слева (на N-конце цепи), а свободная карбоксильная группа — справа (на C-конце). Основная часть пептидной цепи построена из повторяющихся участков  $-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$  и боковых групп R, R' и т.д. (см. табл. 30.1).

Структуру пептидов, содержащих большое число остатков аминокислот, записывают в сокращенном виде с использованием обозначений, приведенных в табл. 30.1. Например, строение молекулы вазопрессина — пептида, построенного из 9 аминокислотных остатков, можно изобразить следующим образом:

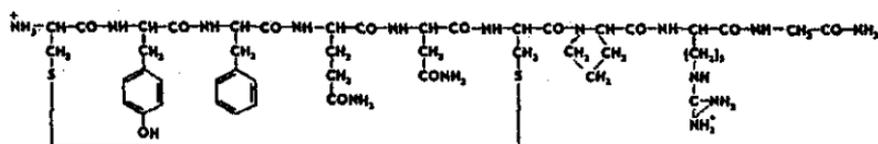


Рис. 30.1. Структурная формула вазопрессина.

Эту же структуру можно изобразить в сокращенном виде с использованием трехбуквенных и однобуквенных обозначений аминокислот:

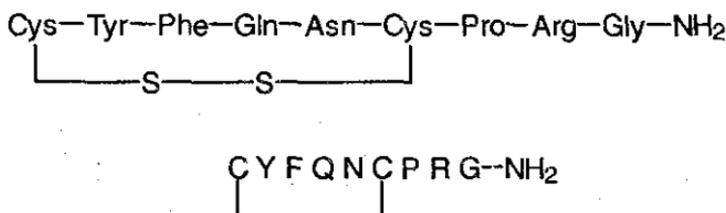


Рис. 30.2. Сокращенное представление молекулы вазопрессина.

Обратите внимание на то, что в этом пептиде остатки цистеина связаны дисульфидным мостиком. С-конец цепи содержит амидную группу  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  вместо карбоксильной.

*Химические свойства.* Основное свойство пептидов — способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное

расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или  $\alpha$ -аминокислоты, составляющие цепь. Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой.

Последовательность аминокислот в цепи может быть установлена путем частичного гидролиза пептида. Для этого необходимо последовательно, одну за другой, отщеплять аминокислоты от одного из концов цепи и устанавливать их структуру.

Гидролиз пептидов может происходить в кислой или щелочной среде, а также под действием ферментов. В кислой и щелочной средах образуются соли аминокислот (примеры реакций — см. в задачах 177, 178). Ферментативный гидролиз важен тем, что протекает селективно, т.е. позволяет расщеплять строго определенные участки пептидной цепи. Интересно, что селективный гидролиз может протекать и под действием неорганических реагентов. Так, бромистый циан ( $\text{BrCN}$ ) расщепляет полипептидную цепь только по пептидной связи, образованной карбоксильной группой метионина

*Биологическое значение.* Многие пептиды проявляют биологическую активность. Простейший из них — трипептид *глутатион*, который относится к классу гормонов — веществ, регулирующих процессы жизнедеятельности. Этот гормон построен из остатков глицина, цистеина и глутаминовой кислоты. Известны гормоны, содержащие 9 аминокислотных остатков, — вазопрессин и окситоцин. Вазопрессин повышает кровяное давление, а окситоцин стимулирует выделение молока молочными железами.

### § 30.3. Белки

Белки — это природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 10 000 до десятков миллионов). Они входят в состав всех живых организмов и выполняют разнообразные биологические функции.

*Строение.* Можно выделить четыре уровня в строении полипептидной цепи. *Первичная структура белка* — это конкретная последовательность аминокислот в полипептидной цепи (рис. 30.3).

Пептидная цепь имеет линейную структуру только у небольшого числа белков. В большинстве белков пептидная цепь определенным образом свернута в пространстве.

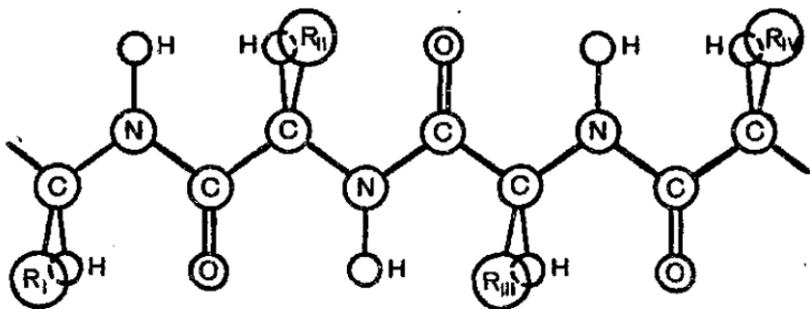


Рис. 30.3. Первичная структура белка.

*Вторичная структура* — это конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Существует два основных способа укладки цепи —  $\alpha$ -спираль и  $\beta$ -структура.

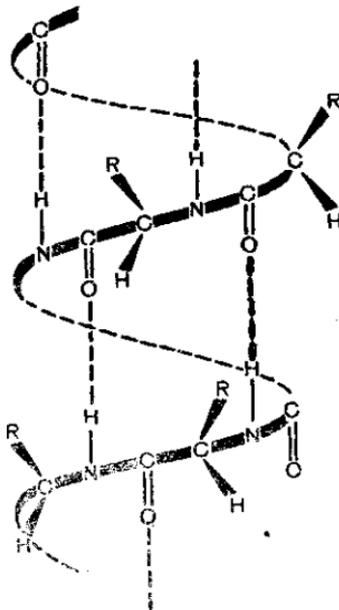


Рис. 30.4. Фрагмент  $\alpha$ -спиральной конформации полипептидной цепи.

В  $\alpha$ -спирали на одном витке укладываются четыре аминокислотных остатка. Все радикалы аминокислот находятся снаружи спирали. Между группами NH и CO, находящимися на соседних витках, образуются водородные связи, которые стабилизируют спираль.

В  $\beta$ -структуре (складчатом слое) полипептидная цепь растянута, ее участки располагаются параллельно друг другу и удерживаются водородными связями (рис. 30.5).

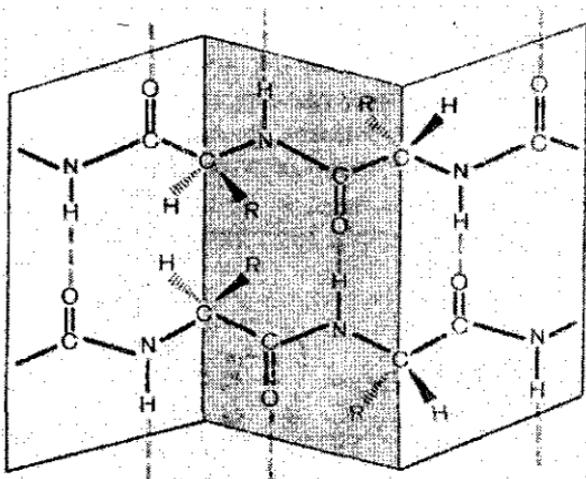


Рис. 30.5. Фрагмент  $\beta$ -структуры полипептидной цепи.

Большинство белков содержит как  $\alpha$ -спирали, так и  $\beta$ -структуры. Третичная структура белка — это трехмерная конфигурация закрученной  $\alpha$ -спирали или  $\beta$ -структуры в пространстве (рис. 30.6).

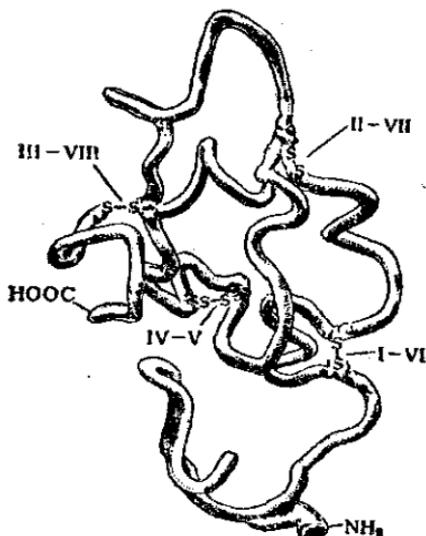


Рис. 30.6. Третичная структура белка рибонуклеазы. Пары римских цифр обозначают дисульфидные мостики между цистеиновыми остатками.

Третичная структура образуется за счет дисульфидных мостиков  $-S-S-$  между цистеиновыми остатками, находящимися в разных местах полипептидной цепи. В образовании третичной структуры участвуют также ионные взаимодействия противоположно заряжен-

ных групп  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  и гидрофобные взаимодействия, т.е. стремление молекулы белка свернуться так, чтобы гидрофобные углеводородные остатки оказались внутри структуры.

Третичная структура — высшая форма пространственной организации белков. Однако, некоторые белки (например, гемоглобин) имеют *четвертичную структуру*, которая образуется за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями:

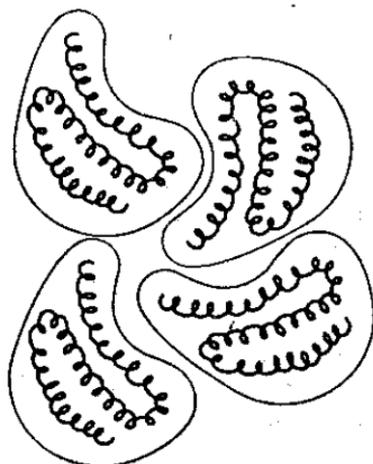


Рис. 30.7. Четвертичная структура белка.

#### *Проблема определения структуры белков. Синтез белков.*

Ключевой этап определения структуры белка — расшифровка последовательности аминокислот в первичной структуре. Для этого белок сначала разделяют на полипептидные цепи (если их несколько), а затем анализируют аминокислотный состав цепей путем последовательного отщепления аминокислот (см. § 30.2). Это — чрезвычайно трудоемкая процедура, поэтому первичная структура надежно установлена только для достаточно простых белков.

Первый белок, у которого была расшифрована первичная структура, — гормон *инсулин* (1955 г.). Это — простой белок, состоящий из двух полипептидных цепей (одна цепь содержит 21 аминокислотный остаток, другая — 30 остатков), соединенных двумя дисульфидными мостиками (рис. 30.8). На установление его структуры английскому биохимику Ф. Сангеру потребовалось 10 лет.



Рис. 30.8. Схема строения молекулы инсулина в однобуквенной символике.

Пространственную структуру белков анализируют, изучая данные рассеяния рентгеновского излучения (рентгеноструктурный анализ) или нейтронов (нейтронография). Часто применяют также спектроскопические методы, особенно для исследования структуры белков в водных растворах.

Принципиальная возможность синтеза белков была доказана на примере двух гормонов — вазопрессина и окситоцина. Впоследствии были синтезированы более сложные белки — инсулин и рибонуклеаза (124 аминокислотных остатка).

Для синтеза белков широко используют твердофазный метод, разработанный в начале 1960-х гг. американским химиком Б. Меррифилдом. В этом методе первая аминокислота закрепляется на полимерном носителе, и к ней последовательно подшиваются новые аминокислоты. По окончании синтеза готовая полипептидная цепь отрывается от носителя.

В настоящее время искусственное получение белков осуществляется не с помощью химического, а с помощью микробиологического синтеза, путем использования микроорганизмов.

В живой природе синтез белков происходит чрезвычайно быстро, всего за несколько секунд. Живые клетки — это хорошо организованные «фабрики», в которых четко налажена система поставки сырья (аминокислот) и технология сборки. Информация о первичной структуре всех белков организма содержится в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК) — см. гл. 31.

*Физические свойства* белков весьма разнообразны и определяются их строением. По физическим свойствам белки делят на два класса: *глобулярные белки* растворяются в воде или образуют коллоидные растворы, *фибрилярные белки* в воде нерастворимы.

*Химические свойства.* 1. Разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры называется *денатурацией*. Она происходит при нагревании, изменении кислотности среды, действии излучения. Пример денатурации — свертывание яичных белков при варке яиц. Денатурация бывает обратимой и необратимой.

Необратимая денатурация может быть вызвана образованием нерастворимых веществ при действии на белки солей тяжелых металлов — свинца или ртути.

2. Гидролиз белков — это необратимое разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием аминокислот. Анализируя продукты гидролиза, можно установить количественный состав белков.

3. Для белков известны несколько *качественных реакций*. Все соединения, содержащие пептидную связь, дают фиолетовое окрашивание при действии на них солей меди (II) в щелочном растворе. Эту реакцию называют *биуретовой*. Белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина), дают желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты (*ксантопротеиновая реакция*).

*Биологическое значение белков* чрезвычайно велико. Упомянем только важнейшие функции белков в живых организмах.

1. Абсолютно все химические реакции в организме протекают в присутствии катализаторов — *ферментов*. Даже такая простая реакция как гидратация углекислого газа катализируется ферментом карбоангидразой. Все известные ферменты представляют собой белковые молекулы. Белки — это очень мощные и, самое главное, селективные катализаторы. Они ускоряют реакции в миллионы раз, причем для каждой реакции существует свой фермент.

2. Некоторые белки выполняют транспортные функции и переносят молекулы или ионы в места синтеза или накопления. Например, содержащийся в крови белок *гемоглобин* переносит кислород к тканям, а белок *миоглобин* запасает кислород в мышцах.

3. Белки — это строительный материал клеток. Из них построены опорные, мышечные, покровные ткани.

4. Белки играют важную роль в иммунной системе организма. Существуют специфические белки (*антитела*), которые способны распознавать и связывать чужеродные объекты — вирусы, бактерии, чужие клетки.

5. Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды. Например, действие света на сетчатку глаза воспринимается фоторецептором родопсином. Рецепторы, активизируемые низкомолекулярными веществами типа ацетилхолина, передают нервные импульсы в местах соединения нервных клеток.

Из приведенного перечня функций белков ясно, что белки жизненно необходимы любому организму и являются, следовательно, важнейшей составной частью продуктов питания. В процессе пищеварения белки гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьем для синтеза белков, необходимых данному организму. Существуют аминокислоты, которые организм не в состоянии синтезировать сам и приобретает их только с пищей. Эти аминокислоты называют *незаменимыми*. Для человека незаменимы триптофан, лейцин, изолейцин, валин, треонин, лизин, метионин и фенилаланин.

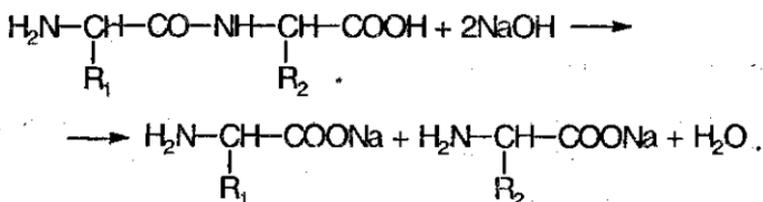


Процесс можно провести в две стадии, если сначала гидролизовать дипептид в щелочной среде, а затем добавить избыток серной кислоты.

Ответ.  $C_6H_{12}O_3S_2N_2$  — дипептид цистеина.

**Задача 178.** При полном гидролизе 14,6 г природного дипептида раствором гидроксида натрия (массовая доля щелочи 12%, плотность раствора 1,2 г/мл) из раствора выделено 11,1 г соли, массовая доля натрия в которой равна 20,72%. Установите возможную структурную формулу исходного дипептида и вычислите объем раствора щелочи, израсходованный на гидролиз.

Решение. Запишем уравнение гидролиза в общем виде:



Одна из солей содержит 20,72% Na, следовательно, ее молярная масса равна  $23/0,2072 = 111$  г/моль, и ее количество составляет  $11,1/111 = 0,1$  моль. Молярная масса углеводородного радикала, входящего в состав этой соли (это может быть как  $R_1$ , так и  $R_2$ ) равна:

$$M(R) = 111 - M(H_2N) - M(CH) - M(COONa) = 111 - 16 - 13 - 67 = 15.$$

Этот радикал —  $CH_3$ .

Найдем другой радикал. Количество дипептида равно 0,1 моль, следовательно его молярная масса равна  $14,6/0,1 = 146$  г/моль. Молярная масса второго радикала равна:

$$\begin{aligned} 146 - M(H_2N) - M(CHCH_3) - M(CONH) - M(CH) - M(COOH) = \\ = 146 - 16 - 28 - 43 - 13 - 45 = 1, \end{aligned}$$

этот радикал — H.

Таким образом, одна из кислот, образовавших дипептид, — аминопропионовая, а другая — аминоксусная. Каждая из этих аминокислот может находиться либо в «голове» дипептида (со стороны группы  $COOH$ ), либо в «хвосте» (со стороны группы  $NH_2$ ), поэтому для пептида возможны две формулы:

1)  $H_2N-CH(CH_3)-CO-NH-CH_2-COOH$  (аланилглицин);

2)  $H_2N-CH_2-CO-NH-CH(CH_3)-COOH$  (глицилаланин).

Ответ. Аланилглицин или глицилаланин.

## § 30.5. Задачи для самостоятельного решения

1283. Приведите уравнение реакции образования соединений с пептидной связью.

1284. Приведите примеры изомерных аминокислот, отличающихся строением углеродного скелета.

1285. Приведите структурные формулы трех аминокислотных кислот.

1286. Приведите формулы двух аминокислот, одна из которых имеет оптические изомеры, а другая — нет.

1287. Приведите примеры аминокислот, у которых преобладают: а) кислотные, б) основные свойства.

1288. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность аланина (2-аминопропионовой кислоты).

1289. Напишите структурные формулы двух веществ, имеющих молекулярную формулу  $C_3H_7NO_2$ . С помощью какой реакции можно различить выбранные вами вещества?

1290. Среди изомеров состава  $C_2H_3O_2Cl$  выберите такой, из которого можно получить соединение состава  $C_4H_8N_2O_4Ca$ .

1291. Среди изомеров состава  $C_3H_5O_2Cl$  выберите такой, из которого можно получить соединение состава  $C_3H_9NO_6S$ .

1292. Среди изомеров состава  $C_2H_3O_2Cl$  выберите такой, из которого можно получить соединение состава  $C_2H_6N_2O_5$ .

1293. Среди изомеров состава  $C_4H_8O_3N_2$  выберите такой, из которого в одну или две стадии можно получить соединение состава  $C_2H_6N_2O_5$ .

1294. Среди изомеров состава  $C_6H_{12}O_3N_2$  выберите такой, из которого в одну или две стадии можно получить соединение состава  $C_3H_6NO_2K$ .

1295. Среди изомеров состава  $C_{10}H_{16}O_7N_2$  выберите такой, из которого в одну-две стадии можно получить соединение состава  $C_5H_{10}O_4NCl$ .

1296. Сколько трипептидов может быть получено из трех аминокислот: цистеина, аланина и лизина? Приведите структуры двух возможных трипептидов.

**1297.** Вещество «А» представляет собой кристаллы, растворимые в воде. При действии бромоводородной кислоты «А» образует соль «В», а при действии гидроксида кальция — соль «С». При сгорании вещества «А» образуются два газа, не поддерживающие горение, один из которых не вызывает помутнения известковой воды. Что из себя представляют вещества «А», «В» и «С»? Приведите их формулы и уравнения реакций.

**1298.** Напишите формулы двух природных дипептидов, состоящих из разных аминокислотных остатков и имеющих в молекуле 6 атомов углерода и три атома кислорода.

**1299.** Напишите формулу природного трипептида, в молекуле которого на 4 атома кислорода приходится три атома серы.

**1300.** Вычислите массу 15%-ного раствора аминокислотной кислоты, которую можно получить из 15 г уксусной кислоты двухстадийным синтезом с выходом продукта на каждой стадии, равным 75%.

**1301.** К 150 г 5%-ного раствора аминокислотной кислоты добавили 100 г 5%-ного раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

**1302.** Напишите возможную формулу вещества «А»  $C_9H_{11}NO_2$ , которое в реакции с хлороводородной кислотой превращается в соединение состава  $C_9H_{12}ClNO_2$ , а с гидроксидом натрия —  $C_9H_{10}NNaO_2$ . Реагируя с пропанолом-2, «А» образует соединение  $C_{12}H_{17}NO_2$ . Приведите уравнения упомянутых реакций.

**1303.** Соединение состава  $C_5H_9NO_4$  в реакции с гидроксидом натрия образует соединение состава  $C_5H_7NNa_2O_4$ , с хлороводородной кислотой —  $C_5H_{10}ClNO_4$ , с этанолом в присутствии серной кислоты —  $C_5H_{17}NO_4$ . Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения упомянутых реакций.

**1304.** 16,3 г смеси  $\alpha$ -аминокислоты и первичного амина (молярное соотношение 3:1) могут прореагировать с 20 г 36,5%-ной соляной кислоты. Определите качественный и количественный (в граммах) состав смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

**1305.** При кислотном гидролизе 33 г дипептида образовалось только одно вещество — хлороводородная соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 55,75 г. Установите строение дипептида.

**1306.** При щелочном гидролизе 48 г дипептида образовалось только одно вещество — натриевая соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 66,6 г. Установите строение дипептида.

**1307.** При гидролизе 37,8 г трипептида образовалась только одна аминокислота, масса ее равна 45 г. Установите строение трипептида.

**1308.** Смесь массой 20 г, состоящая из метиламина, аминокусусной кислоты и этилацетата может прореагировать с хлороводородом объемом 4,93 л (н.у.). Та же смесь массой 40 г может прореагировать с 300 мл 1,4 М раствора гидроксида калия. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

**1309.** При частичном гидролизе некоторого пептида «А», имеющего молекулярную массу 307 г/моль и содержащего 13,7% азота по массе, получено два пептида, «В» и «С». Образец пептида «В» массой 0,480 г может при нагревании вступить в реакцию с 11,2 мл 0,536 М раствора соляной кислоты. Образец пептида «С» массой 0,708 г полностью реагирует при нагревании с 15,7 мл 2,1%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл). Установите возможную структурную формулу пептида «А» и назовите его.

**1310.** При нагревании соединения «А»  $C_7H_{12}N_2O_5$  с избытком раствора гидроксида калия образовалось соединение  $C_5H_7NO_4K_2$ . При обработке «А» разбавленной азотной кислотой (без нагревания) образуется вещество  $C_7H_{13}N_3O_8$ . Установите возможную структуру «А» и напишите уравнения реакций.

**1311.** При полном гидролизе смеси трех дипептидов образовалась смесь тирозина, глицина, аланина, серина и глутаминовой кислоты. Один из дипептидов может вступить в реакцию солеобразования с 6,36 г насыщенного раствора КОН (растворимость 112 г КОН в 100 г воды) и с 9,83 мл 12,0%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,068 г/мл). При обработке этого дипептида избытком гидрокарбоната натрия выделяется 896 мл (н.у.) газа. Установите возможную структуру дипептида и его массу.

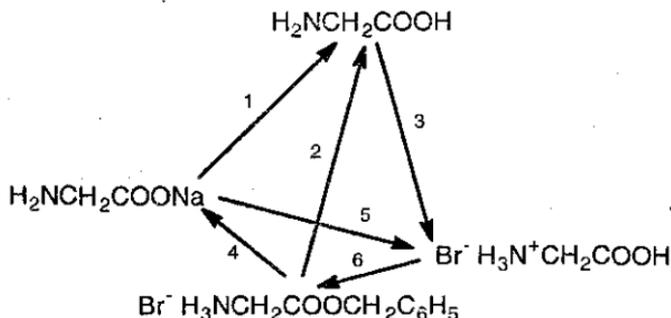
**1312.** При полном гидролизе смеси дипептидов образовалась смесь лизина, цистеина, аланина, серина и глутаминовой кислоты. Один из дипептидов сожгли, а продукты пропустили последовательно через трубку с безводным сульфатом меди и через избыток известковой воды, при этом выделился осадок и остался непоглощенный газ объемом 67,2 мл (н.у.). Осадок обработали избытком соляной кислоты, выделившийся газ смешали с избытком сероводо-

рода и нагрели, при этом образовалось 0,192 г твердого вещества. Установите возможные структуры дипептида и вычислите, как изменилась масса трубки с безводным сульфатом меди.

1313. При гидролизе смеси трипептидов образовалась смесь лизина, глицина, аланина, фенилаланина и тирозина. При сжигании одного из трипептидов и пропускании продуктов сгорания через избыток известковой воды образовалось 25,2 г осадка и остался непоглощенный газ объемом 1,008 л (н.у.). При гидролизе этого трипептида той же массы масса образующихся аминокислот на 0,648 г больше массы исходного соединения. Установите возможную структуру трипептида и его массу.

1314. К раствору дипептида, образованного двумя аминокислотами, относящимися к гомологическому ряду аминокислотной кислоты, добавили 50 г 16 % раствора NaOH и смесь нагрели. После завершения гидролиза в получившемся растворе молярные концентрации натриевых солей стали равными по 0,2 моль/л, а NaOH — 0,4 моль/л. Масса твердого остатка после выпаривания раствора оказалась равной 15,8 г. Установите возможные структуры дипептида и вычислите его массу, если известно, что массовая доля натрия в одной из солей равна 18,4 %.

1315. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



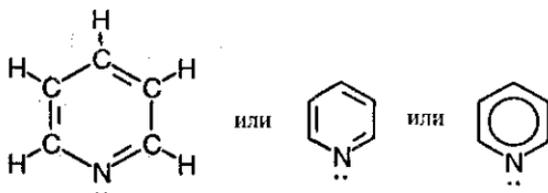
# Глава 31.

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения — органические соединения, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых принимают участие неуглеродные атомы (гетероатомы). Гетероциклические соединения классифицируют по числу атомов в цикле и по типу гетероатома. В данной главе мы рассмотрим только некоторые азотсодержащие гетероциклы, производные которых имеют важное биохимическое значение.

### § 31.1. Шестичленные гетероциклы

**Пиридин**  $C_5H_5N$  — простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа  $CH$  заменена на атом азота:



*Строение.* По электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы углерода и атом азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Шесть электронов (по одному от каждого атома), находящихся на негибридных орбиталях, образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему. Из трех гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование  $\sigma$ -связей  $C-N$ , а третья содержит неподеленную пару электронов (рис. 31.1).

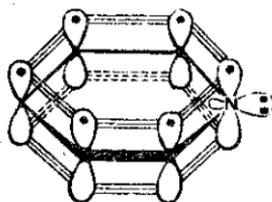


Рис. 31.1. Электронное строение молекулы пиридина.

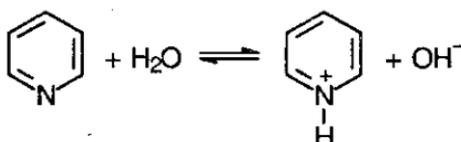
**Физические свойства.** Пиридин — бесцветная жидкость, немного легче воды, с характерным неприятным запахом; с водой смешивается в любых отношениях.

**Получение.** Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, в которой его содержание 0,08%. В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена:

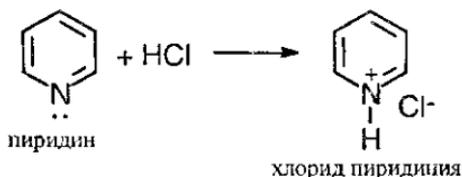


**Химические свойства** пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподеленной электронной парой.

1. Основные свойства. Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины ( $K_b = 1,7 \cdot 10^{-9}$ ). Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет:



При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:



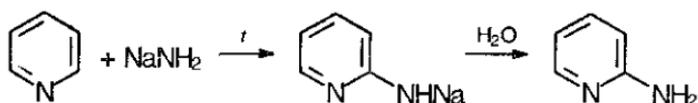
2. Ароматические свойства. Подобно бензолу, пиридин вступает в реакции *электрофильного замещения*, однако его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, из-за большой электроотрицательности атома азота. Пиридин нитруется при 300 °С с низким выходом:



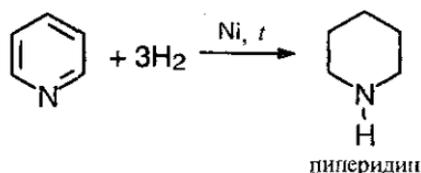
Атом азота в реакциях электрофильного замещения ведет себя как заместитель 2-го рода, поэтому электрофильное замещение происходит в *мета*-положение.

В отличие от бензола, пиридин способен вступать в реакции *нуклеофильного замещения*, поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы, и *орто-пара*-

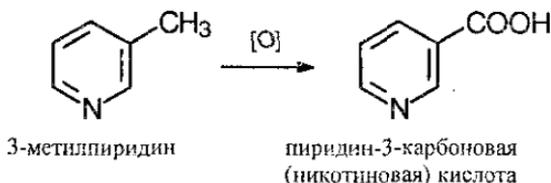
положения по отношению к атому азота обеднены электронами. Так, пиридин может реагировать с амидом натрия, образуя смесь *орто*- и *пара*-аминопиридинов (реакция Чичибабина):



3. При гидрировании пиридина образуется *пиперидин*, который представляет собой циклический вторичный амин и является гораздо более сильным основанием, чем пиридин:

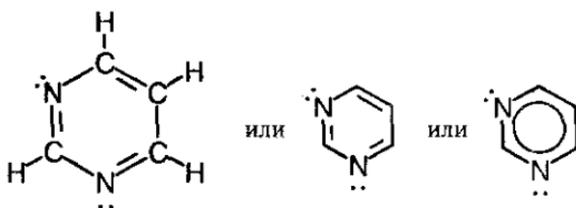


4. Гомологи пиридина по свойствам похожи на гомологи бензола. Так, при окислении боковых цепей образуются соответствующие карбоновые кислоты:



Никотиновая кислота и ее амид — важные лекарственные препараты (витамин PP) — см. задачу 1338.

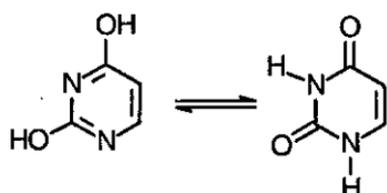
**Пиримидин**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  — шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы CH заменены на атомы N:



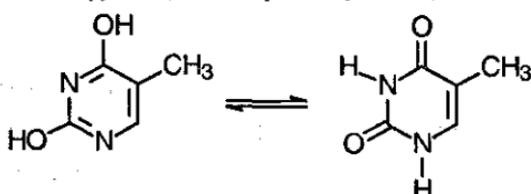
Благодаря наличию в кольце двух электроотрицательных атомов азота, пиримидин еще менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Его основные свойства также выражены слабее, чем у пиридина.

Основное значение пиримидина состоит в том, что он является родоначальником класса пиримидиновых оснований.

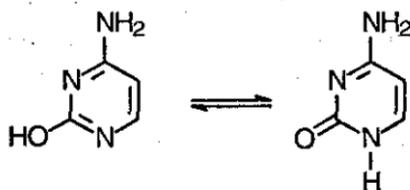
**Пиримидиновые основания** — производные пиримидина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: **урацил**, **тимин**, **цитозин**.



урацил (2,4-дигидроксипиримидин)



тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)

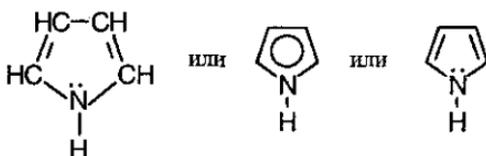


цитозин (4-амино-2-гидроксипиримидин)

Каждое из этих оснований может существовать в двух формах (это явление называют лактим-лактамой таутомерией). В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.

## § 31.2. Соединения с пятичленным циклом

**Пиррол**  $C_4H_4NH$  — пятичленный гетероцикл с одним атомом азота.



*Строение.* Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. 4 электрона, находящиеся на негибридных орбиталях атомов углерода, и 2 электрона на негибридной орбитали атома азота образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему (рис. 31.2).

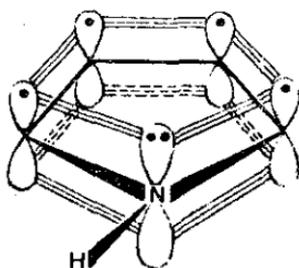
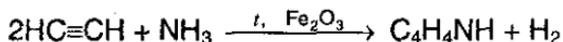


Рис. 31.2. Электронное строение молекулы пиррола.

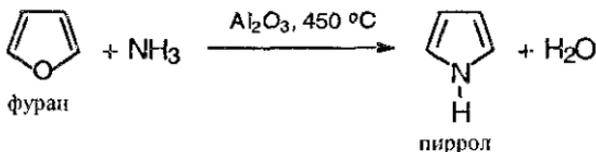
В отличие от пиридина, электронная пара атома азота в пирроле входит в состав ароматической системы, поэтому пиррол практически лишен основных свойств.

*Физические свойства.* Пиррол — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Пиррол слабо растворим в воде (< 6%), но растворим в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и темнеет.

*Получение.* Пиррол получают конденсацией ацетилена с аммиаком

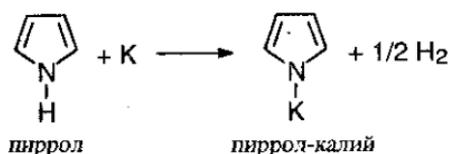


или аммонолизом пятичленных циклов с другими гетероатомами — фурана и тиофена (реакция Юрьева):

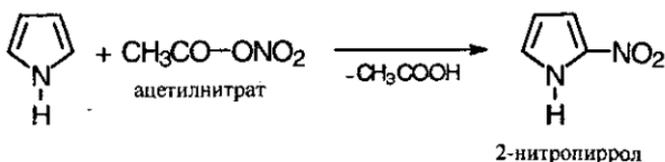


*Химические свойства.* 1. Сильные минеральные кислоты могут вытягивать электронную пару атома азота из ароматической системы, при этом ароматичность нарушается, и пиррол превращается в неустойчивое соединение, которое сразу полимеризуется. Неустойчивость пиррола в кислой среде называют «ацидофобностью».

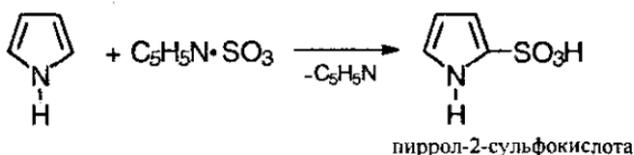
2. Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты. Он реагирует с калием, образуя пиррол-калий:



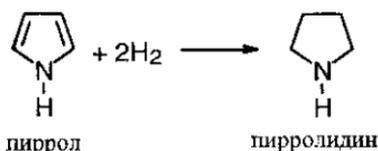
3. Пиррол как ароматическое соединение склонен к реакциям электрофильного замещения, которые протекают преимущественно у  $\alpha$ -атома углерода (соседнего с атомом азота). Поскольку пиррол под действием кислот полимеризуется, то для проведения замещения используют реагенты, не содержащие протонов. Так, для нитрования пиррола используют ацетилнитрат:



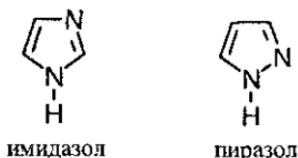
а для сульфирования — комплекс пиридина с оксидом серы (VI):



4. При гидрировании пиррола образуется пирролидин — циклический вторичный амин, проявляющий значительные основные свойства.

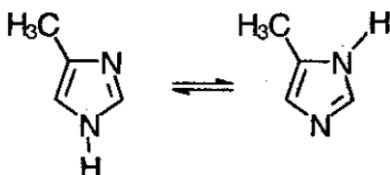


Интересными свойствами обладают пятичленные ароматические гетероциклы, содержащие два атома азота, — **имидазол** и **пиразол**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ :

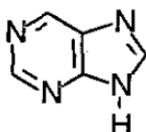


Эти соединения амфотерны. Один атом азота (пиридинового типа) в них проявляет слабые основные свойства и способен принимать

протон, а другой атом азота (пиррольного типа) входит в состав группы NH, которая проявляет слабые кислотные свойства и способна отдавать протон. Благодаря этому появляется возможность переноса протона между двумя атомами азота и некоторые производные имидазола и пиразола могут существовать в виде быстро переходящих друг в друга *таутомерных форм*:



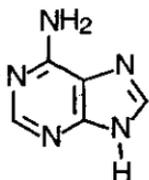
**Пурин** — гетероцикл, включающий два сочлененных цикла: пиримидиновый и имидазольный.



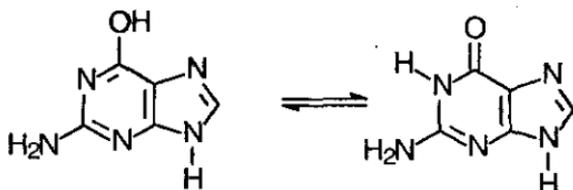
Ароматическая система пурина включает 10  $\pi$ -электронов (8 электронов двойных связей и два неподеленных электрона пиррольного атома азота). Пурин — амфотерное соединение. Слабые основные свойства пурина связаны с атомами азота шестичленного цикла, а слабые кислотные свойства — с группой NH пятичленного цикла.

Основное значение пурина состоит в том, что он является родоначальником класса пуриновых оснований.

**Пуриновые основания** — производные пурина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: **аденин**, **гуанин**.



аденин (6-аминопурин)



гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

### § 31.3. Структура нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения (*полинуклеотиды*), которые играют огромную роль в хранении и передаче наследственной информации в живых организмах. Молекулярная масса нуклеиновых кислот может меняться от 100 тыс. до 60 млрд. Они были открыты и выделены из клеточных ядер еще в XIX веке, однако их биологическая роль была выяснена только во второй половине XX века.

Строение нуклеиновых кислот можно установить, анализируя продукты их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, моносахарид ( $\beta$ -рибоза или  $\beta$ -дезоксирибоза — рис. 31.3) и фосфорная кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.

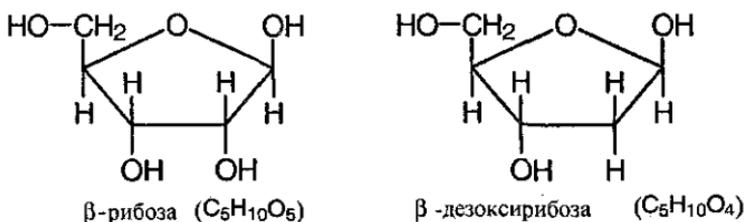


Рис. 31.3. Циклические формулы моносахаридов, входящих в состав нуклеиновых кислот.

При частичном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь *нуклеотидов*, молекулы которых построены из остатков фосфорной кислоты, моносахарида (рибозы или дезоксирибозы) и азотистого основания (пуринового или пиримидинового). Остаток фосфорной кислоты связан с 3-м или 5-м атомом углерода моносахарида, а остаток основания — с первым атомом углерода моносахарида. Общие формулы нуклеотидов:



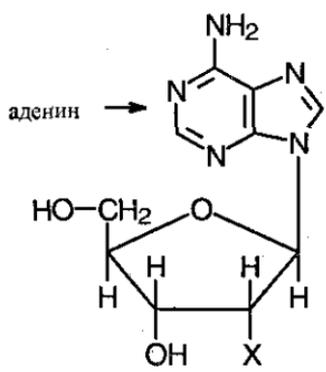
где  $X = OH$  для *рибонуклеотидов*, построенных на основе рибозы, и  $X = H$  для *дезоксирибонуклеотидов*, построенных на основе дезоксирибозы. В зависимости от типа азотистого основания, различают пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды.

Нуклеотид — основная структурная единица нуклеиновых кислот, их мономерное звено. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называют *рибонуклеиновыми кислотами (РНК)*. Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называют *дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК)*. В состав молекул РНК входят нуклеотиды, содержащие основания аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав молекул ДНК входят нуклеотиды, содержащие аденин, гуанин, цитозин и тимин. Для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — А, гуанин — G, тимин — Т, цитозин — С, урацил — U.

Свойства ДНК и РНК определяются последовательностью оснований в полинуклеотидной цепи и пространственным строением цепи (см. ниже). Последовательность оснований содержит генетическую информацию, а остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (носители оснований).

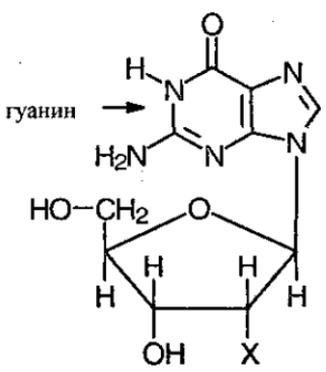
При частичном гидролизе нуклеотидов отщепляется остаток фосфорной кислоты и образуются *нуклеозиды*, молекулы которых состоят из остатка пуринового или пиримидинового основания, связанного с остатком моносахарида — рибозы или дезоксирибозы. Ниже приведены структурные формулы основных пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов:

Пуриновые нуклеозиды:



Аденозин ( $X = OH$ )

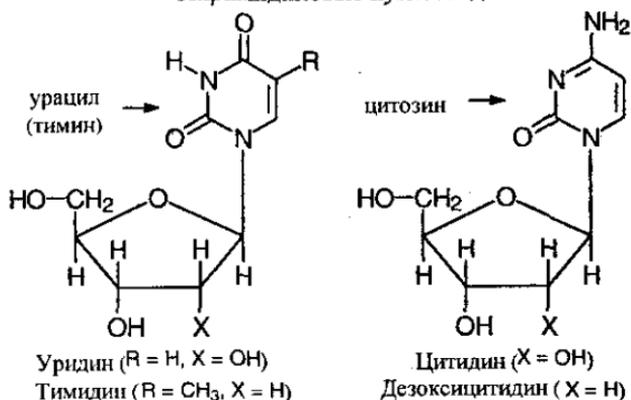
Дезоксиаденозин ( $X = H$ )



Гуанозин ( $X = OH$ )

Дезоксигуанозин ( $X = H$ )

Пиримидиновые нуклеозиды:



В молекулах ДНК и РНК отдельные нуклеотиды связаны в единую полимерную цепь за счет образования сложноэфирных связей между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при 3-м и 5-м атомах углерода моносахарида (рис. 31.4).

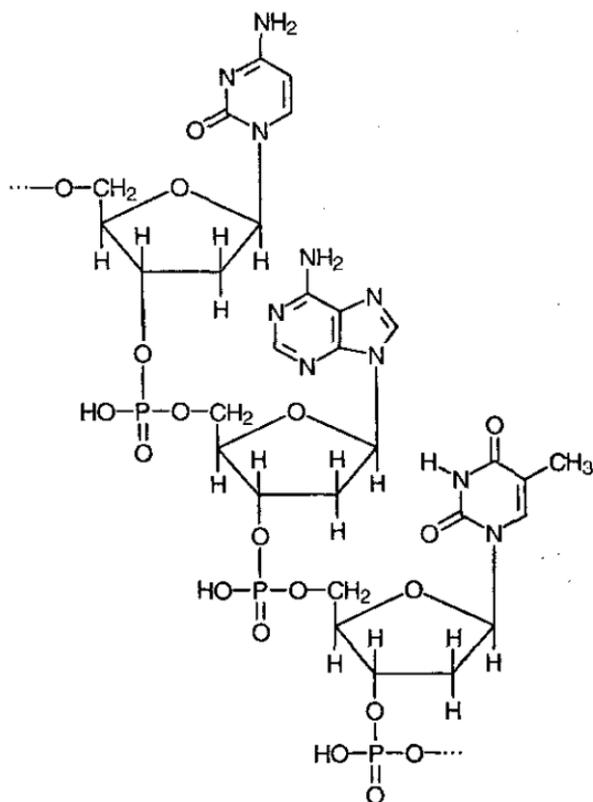


Рис. 31.4. Фрагмент структуры ДНК, содержащий остатки тимина, аденина и цитозина.

*Пространственная структура* полинуклеотидных цепей ДНК и РНК была определена методом рентгеноструктурного анализа. Одним из самых крупных открытий биохимии XX века оказалась модель трехмерной структуры ДНК, которую предложили в 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик. Эта модель состоит в следующем.

1. Молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных в противоположные стороны вокруг общей оси (рис. 31.5).



Рис. 31.5. Модель двойной спирали ДНК.

2. Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфата и дезоксирибозы — снаружи.

3. Диаметр спирали  $20 \text{ \AA}$  (2 нм), расстояние между соседними основаниями вдоль оси спирали  $3,4 \text{ \AA}$ , они повернуты относительно друг друга на  $36^\circ$ . Таким образом, на полный виток спирали ( $360^\circ$ ) приходится 10 нуклеотидов, что соответствует длине спирали по оси  $34 \text{ \AA}$ .

4. Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (*комплементарность*). Размеры оснований и двойной спирали подобраны в природе таким образом, что тимин (Т) образует водородные связи только с аденином (А), а цитозин (С) — только с гуанином (G) (рис. 31.6). Обратите внимание на то, что в первой паре оснований две водородные связи, а во второй паре — три.

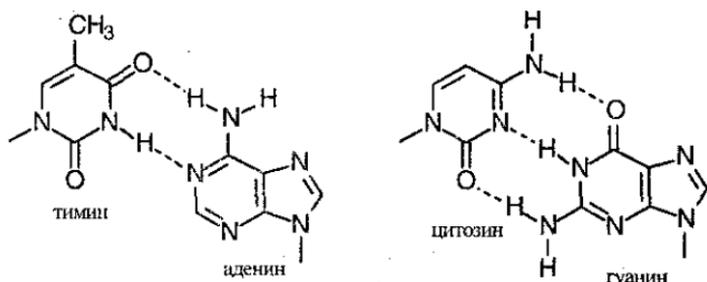


Рис. 31.6. Схема образования водородных связей в молекуле ДНК.

Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной из спиралей однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой.

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований — пуриновое, а другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что общее число остатков пуриновых оснований в молекуле ДНК равно числу остатков пиримидиновых оснований.

Двухспиральная структура ДНК с комплементарными полинуклеотидными цепями обеспечивает возможность самоудвоения (*репликации*) этой молекулы. Этот сложный процесс можно упрощенно представить следующим образом.

Перед удвоением водородные связи разрываются, и две цепи раскручиваются и расходятся. Каждая цепь затем служит матрицей для образования на ней комплементарной цепи (рис. 31.7).

Таким образом, после репликации образуются две дочерние молекулы ДНК, в каждой из которых одна спираль взята из родительской ДНК, а другая (комплементарная) синтезирована заново. Синтез новых цепей происходит с участием фермента *ДНК-полимеразы*.

Длина полинуклеотидных цепей ДНК практически неограничена. Число пар оснований в двойной спирали может меняться от нескольких тысяч у простейших вирусов до сотен миллионов у человека (табл. 31.1). Каждой тысяче пар оснований соответствует длина оси спирали (называемая контурной длиной) 3400 Å и молекулярная масса примерно 660 тыс.

Таблица 31.1. Параметры некоторых молекул ДНК

Организм	Число пар оснований	Контурная длина, см	Молекулярная масса, млн.
Вирус SV40	5 100	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,4
Бактериофаг T4	110 000	$3,7 \cdot 10^{-3}$	73
Бактерия <i>E.coli</i>	4 000 000	0,14	2600
Дрожьфила	165 000 000	5,6	$1,1 \cdot 10^5$
Человек	2 900 000 000	100	$1,9 \cdot 10^6$

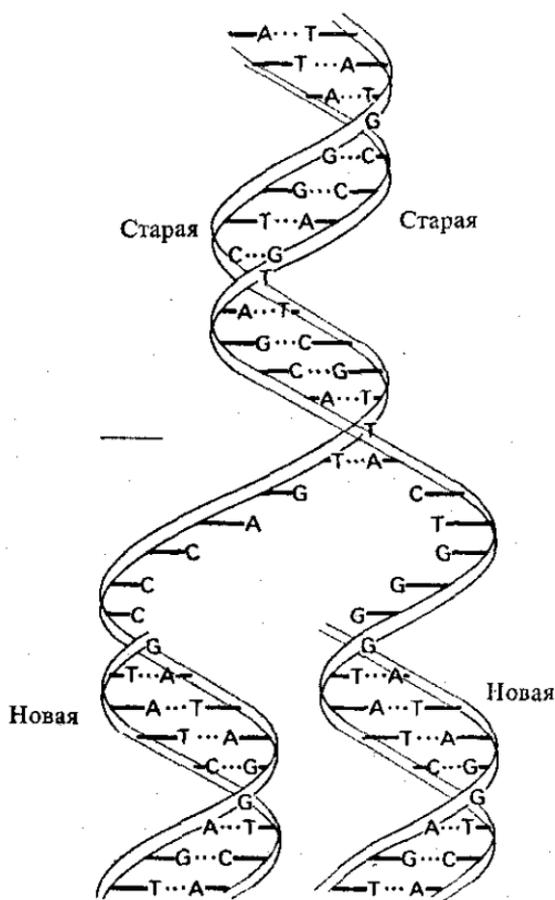


Рис. 31.7. Схема репликации ДНК.

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов в цепи колеблется от 75 до нескольких тысяч, а молекулярная масса РНК может изменяться в пределах от 25 тыс. до нескольких млн. (табл. 31.2).

Таблица 31.2. Параметры молекул РНК бактерий *E. coli*

Тип РНК	Число оснований	Молекулярная масса, тыс.
Рибосомная		
23S	3700	1200
16S	1700	550
5S	120	36
Транспортная	75	25
Информационная	1200	390
	(средн.)	(средн.)

Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры. Она может складываться сама на себя и образовывать отдельные двухцепочечные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями (рис. 31.8).

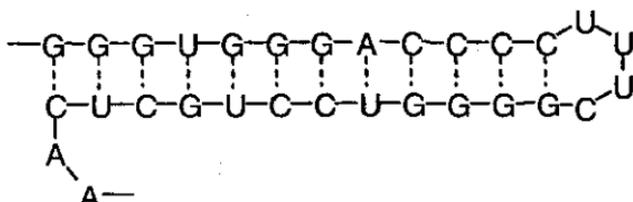


Рис. 31.8. Схема двухцепочечного участка РНК.

Водородные связи в РНК не подчиняются таким строгим правилам, как в ДНК. Так, гуанин (G) может образовывать водородные связи как с урацилом (U), так и с цитозином (C). Поэтому двухцепочечные участки РНК некомплементарны, и нуклеотидный состав РНК может меняться в широких пределах.

## § 31.4. Биологическая роль нуклеиновых кислот

ДНК — главная молекула в живом организме. Она хранит генетическую информацию, которую передает от одного поколения к другому. В молекулах ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в ДНК, т.е. некоторая последовательность азотистых оснований.

ДНК содержит всю генетическую информацию, но непосредственно в синтезе белков не участвует. Роль посредника между ДНК и местом синтеза белка выполняет РНК. Процесс синтеза белка на основе генетической информации схематично можно разбить на две основные стадии: считывание информации (*транскрипция*) и синтез белка (*трансляция*):



Клетки содержат три типа РНК (см. табл. 31.2), которые выполняют различные функции.

1. *Информационная, или матричная РНК* (ее обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию от ДНК, содержащейся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот.

Молекула мРНК под действием фермента РНК-полимеразы синтезируется на отдельном участке одной из двух цепей ДНК, причем последовательность оснований в РНК строго комплементарна последовательности оснований ДНК по схеме:

ДНК	мРНК
аденин	урацил
тимин	аденин
гуанин	цитозин
цитозин	гуанин

Таким образом, информация, содержащаяся в ДНК, как бы перепечатывается в мРНК, а последняя доставляет ее в рибосомы.

2. *Транспортная РНК (тРНК)* переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидными связями в определенной последовательности, которую задает мРНК.

3. *Рибосомная РНК (рРНК)* непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах. Рибосомы — это сложные надмолекулярные структуры, которые состоят из четырех рРНК и нескольких десятков белков. Фактически, рибосомы — это фабрики по производству белков.

Все виды РНК синтезируются на двойной спирали ДНК.

Последовательность оснований в мРНК — это генетический код, управляющий последовательностью аминокислот в белках. Он был расшифрован в 1961-1966 гг. Замечательная особенность генетического кода состоит в том, что он универсален для всех живых организмов. Одинаковым основаниям в разных РНК (будь то РНК человека или вируса) соответствуют одинаковые аминокислоты.

При расшифровке генетического кода были поставлены и посредством тонких экспериментов решены следующие главные вопросы:

1. *Сколько оснований и какие кодируют каждую аминокислоту?*

Поскольку в состав РНК входит только четыре разных основания, то существует  $4^n$  групп, содержащих  $n$  оснований. При  $n = 3$  число троек оснований (триплетов) равно 64, что вполне достаточно для кодирования 20 аминокислот, входящих в состав белков. Действительно, оказалось, что каждой аминокислоте соответствует своя последовательность из трех оснований, называемая *кодонам*. В табл. 31.3 приведены кодоны для всех аминокислот. *Эта простая таблица описывает одно из самых выдающихся открытий XX века — генетический код живой природы.*

2. *Является ли кодирование аминокислот взаимно однозначным, то есть соответствует ли каждому кодону единственная аминокислота, а каждой аминокислоте — единственный кодон?*

Таблица 31.3. Генетический код

Кодон	Аминокислота	Кодон	Аминокислота	Кодон	Аминокислота	Кодон	Аминокислота
UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
UUC		UCC		UAC		UGC	
UUA	Leu	UCA		UAA	—	UGA	—
UUG		UCG		UAG	UGG	Trp	
CUU		CCU	CAU	His	CGU	Arg	
CUC		CCC	CAC		CGC		
CUA		CCA	CAA	Gln	CGA		
CUG		CCG	CAG	CGG			
AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn		AGA
AUC		ACC		AAC	AGG		
AUA		ACA		AAA	Lys	AGU	Ser
AUG	Met	ACG	AAG	AGC			
GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
GUC		GCC		GAC		GGC	
GUA		GCA		GAA	Glu	GGA	
GUG		GCG		GAG	GGG		

Ответ на этот вопрос наполовину утвердительный. Каждый кодон соответствует единственной аминокислоте, однако некоторые аминокислоты кодируются несколькими кодонами (табл. 31.3). Это означает, что генетический код *вырожден*. Так, лейцину, серину и аргинину соответствует по шесть кодонов, пяти аминокислотам — по четыре кодона, изолейцину — три кодона, девяти аминокислотам — по два кодона, а метионину и триптофану — по одному. Таким образом, 20 аминокислотам соответствует 61 кодон. Еще три кодона являются сигналами для прекращения синтеза полипептидной цепи и называются кодонами-терминаторами.

3. Является ли генетический код перекрывающимся или нет? Например, последовательность из шести оснований ACGUAC может соответствовать двум аминокислотам, если код не перекрывается и четырем, если он перекрывается:

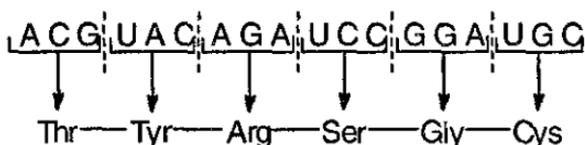
неперекрывающийся код

ACGUAC

перекрывающийся код

ACGUAC

Оказалось, что код не только не перекрывается, но и не содержит «запятых» — оснований, отделяющих один кодон от другого. Таким образом, последовательность оснований с определенного места разбивается на идущие подряд неперекрывающиеся триплеты, каждому из которых соответствует одна из 20 аминокислот, например:

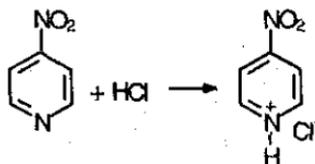


Расшифровка генетического кода позволяет в перспективе управлять химическими процессами в живых организмах, поскольку к настоящему времени разработаны химические методы синтеза нуклеиновых кислот с заданной последовательностью нуклеотидов.

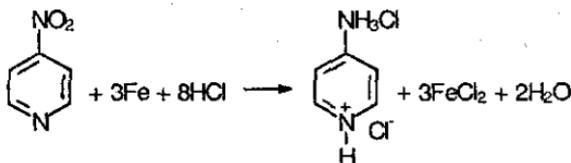
### § 31.5. Задачи с решениями

**Задача 179.** Напишите три уравнения реакций, в которые может вступать 4-нитропиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.

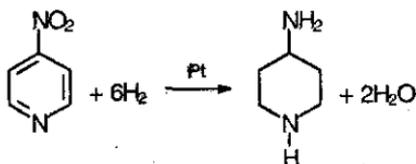
**Решение.** 1) 4-нитропиридин проявляет основные свойства за счет пиридинового атома азота:



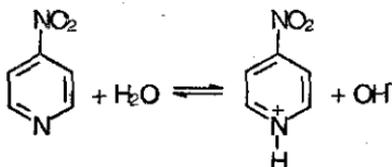
2) Нитрогруппа может быть восстановлена железом в кислой среде, при этом образующаяся аминогруппа и азот в пиридиновом кольце реагируют с соляной кислотой:



3) При взаимодействии 4-нитропиридина с водородом происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы и гидрирование пиридинового кольца:

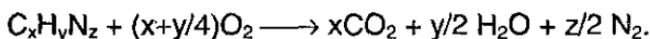


Обнаружить 4-нитрепиридин в водно-спиртовом растворе можно с помощью лакмуса, поскольку раствор имеет слабощелочную среду:



**Задача 180.** При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 1,2 л углекислого газа, 0,8 л паров воды и 0,4 л азота (объемы измерялись при одинаковых условиях). Установите возможную структуру этого соединения.

**Решение.** Общая формула азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, —  $C_xH_yN_z$ . Уравнение сгорания имеет вид:



По закону Авогадро, отношение объемов продуктов реакции равно отношению коэффициентов в уравнении реакции, поэтому

$$x : y/2 : z/2 = 1,2 : 0,8 : 0,4 = 3 : 2 : 1.$$

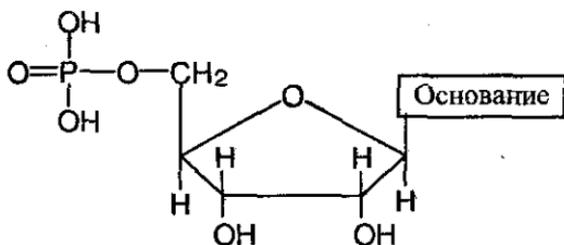
Минимальные значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , удовлетворяющие этому соотношению:  $x = 3$ ,  $y = 4$ ,  $z = 2$ . Молекулярная формула гетероцикла —  $C_3H_4N_2$ . Его можно рассматривать как производное пиррола ( $C_4H_5N$ ), в котором группа  $CH$  в кольце замещена на атом азота, например имидазол или пиразол:



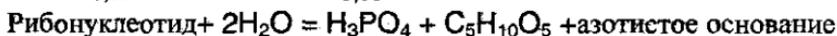
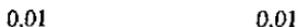
**Ответ.**  $C_3H_4N_2$  — имидазол или пиразол.

**Задача 181.** При обработке продуктов гидролиза 3,63 г рибонуклеотида, содержащего 19,28% азота по массе, избытком известковой воды выпало 1,55 г осадка. Установите структурную формулу рибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

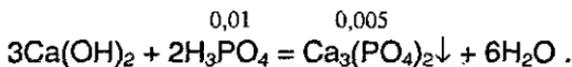
**Решение.** Общая формула рибонуклеотида



Полный гидролиз этого вещества идет по уравнению:



Образующаяся фосфорная кислота реагирует с известковой водой:



$$v(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = m/M = 1,55/310 = 0,005 \text{ моль},$$

$$v(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2 \cdot v(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,01 \text{ моль},$$

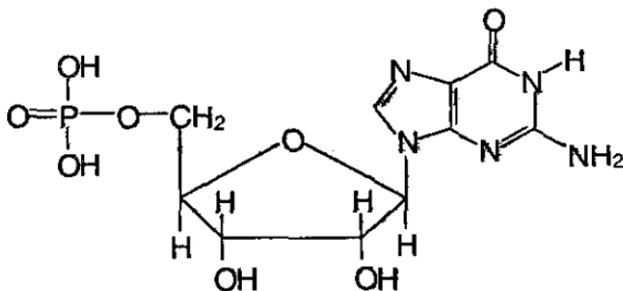
$$v(\text{рибонуклеотида}) = v(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \text{ моль},$$

$$M(\text{рибонуклеотида}) = m/v = 3,63/0,01 = 363 \text{ г/моль}.$$

В одном моле рибонуклеотида содержится азота:

$$m(\text{N}) = 363 \cdot 0,1928 = 70 \text{ г}, \text{ или } 5 \text{ моль}.$$

Это означает, что в состав азотистого основания входят 5 атомов азота. Таких оснований в составе нуклеотидов может быть два: аденин и гуанин. Молярной массе нуклеотида 363 г/моль соответствует гуанин. Таким образом, искомым рибонуклеотид — гуанозинфосфат:



Ответ. Гуанозинфосфат.

## § 31.6. Задачи для самостоятельного решения

**1316.** Что общего в химических свойствах аммиака и пиридина?

**1317.** Напишите структурные формулы пиррола, фурана, пиридина, пиперидина, имидазола, пурина, аденина, гуанина, цитозина, урацила, тимина.

**1318.** Напишите структурные формулы гомологов пиридина состава  $C_7H_9N$  и назовите их.

**1319.** Напишите формулы всех веществ, содержащих только пиримидиновое кольцо, один метильный и один фенильный радикалы.

**1320.** Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и три метильных радикала.

**1321.** Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пуриновую систему гетероциклов и бутильный радикал.

**1322.** Напишите формулу любого этилпиридина и приведите формулу его изомера, относящегося к вторичным аминам.

**1323.** Почему продукт восстановления пиррола — пирролидин — имеет свойства достаточно сильного основания?

**1324.** Напишите формулу фрагмента молекулы РНК, содержащего следующую последовательность нуклеотидов: А-У-Г.

**1325.** Приведите схему, иллюстрирующую образование водородных связей между аденином и тиминном.

**1326.** Перечислите основные отличия РНК от ДНК.

**1327.** При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

**1328.** Напишите структурные формулы: а) 2-пропилгексагидропиридина, б) 2-метил-4,5-дигидроксиметил-3-гидроксипиридина.

**1329.** В чем сходство и в чем различие химических свойств: а) пиридина и бензола, б) пиридина и пиррола. Ответ мотивируйте на базе электронных представлений.

1330. Приведите формулу рибонуклеотида, в состав которого входит урацил.

1331. Приведите формулу дезоксирибонуклеотида, в состав которого входит тимин.

1332. Напишите структурные формулы трех ароматических соединений, имеющих молекулярную формулу  $C_6H_5NO_2$ .

1333. Вещество «А» — бесцветная жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой, содержится в каменноугольной смоле. «А» обладает слабоосновными свойствами. Продукт гидрирования вещества «А» — вещество «В» — основание, которое с соляной кислотой образует соль «С». Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Напишите уравнения реакций.

1334. Как изменится масса трубки с раскаленным оксидом меди (II) после пропускания через нее водорода, полученного при взаимодействии металлического калия с 15 г смеси глицерина, фенола и пиррола с мольным соотношением веществ 1:2:3, соответственно?

1335. Напишите три уравнения реакций, в которые может вступать 3-гидроксипиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.

1336. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 0,75 моль углекислого газа, 0,375 моль воды и 0,075 моль азота. Установите структуру исходного соединения.

1337. Образец гомолога пиррола массой 0,950 г поместили в стальной сосуд объемом 4,20 л, затем туда ввели 2,24 л кислорода (н.у.). После полного сгорания вещества давление в сосуде составило 145,3 кПа при температуре 303 °С. Установите возможные структуры анализируемого вещества (приведите формулы 4-х изомеров).

1338. При кипячении образца природного биологически активного соединения А с избытком водного раствора щелочи выделяется газ с плотностью 0,76 г/л (н.у.) и образуется раствор, содержащий соль Х. Упаривание пробы раствора досуха и прокаливание полученного твердого остатка приводит к образованию летучей жидкости В, содержащей 75,94% углерода, 6,34% водорода и 17,72% элемента Y (по массе). Из раствора соли Х после подкисления до почти нейтральной реакции методами ионообменной хроматографии или

ионофореза можно выделить кислоту Z, содержащую 58,54% углерода и 4,06% водорода (по массе).

1) Определите элемент Y и напишите молекулярные формулы соединений B и Z.

2) Предложите структурные формулы соединений A, B и Z.

3) Напишите уравнения проведенных реакций.

4) Приведите тривиальные названия соединений A, B и Z.

5) В каких биологических процессах участвует соединение A?

**1339.** При обработке продуктов гидролиза 4,83 г дезоксирибонуклеотида, содержащего 8,70% азота по массе, избытком известковой воды выпало 2,325 г осадка. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

**1340.** Молекула ДНК мушки дрозофилы имеет контурную длину 2,0 см. Оцените число пар оснований в этой молекуле и ее молекулярную массу.

**1341.** Одна из цепей ДНК содержит 30 мол. % аденина и 24 мол. % гуанина. Определите мольное содержание оснований в комплементарной цепи.

**1342.** Напишите структурную формулу пептида, соответствующего следующей последовательности оснований в ДНК: CCGACACTTATT.

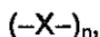
## Глава 32.

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ)

Полимеры — соединения с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся фрагментов. В предыдущих трех главах мы рассмотрели строение и свойства природных полимеров — полисахаридов, белков (полипептидов) и нуклеиновых кислот (полинуклеотидов). Данная глава посвящена главным образом синтетическим полимерам, которые играют огромную роль в современной промышленности.

### § 32.1. Общая характеристика полимеров

Довольно часто общую формулу полимеров можно записать в виде



где фрагмент  $-X-$  называется *элементарное звено*, а число  $n$  — *степень полимеризации*. Это число для разных полимеров может изменяться в широком диапазоне, от сотен до десятков тысяч. В отличие от низкомолекулярных веществ, разные молекулы одного и того же полимера могут иметь разное значение  $n$  и разную молекулярную массу, поэтому для характеристики полимера используют понятия *средней степени полимеризации* и *средней молекулярной массы*.

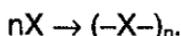
В зависимости от строения углеродной цепи, различают *линейные* (неразветвленные), *разветвленные* и *сетчатые* (сшитые) полимеры. Линейные и разветвленные полимеры способны образовывать прочные волокна и пленки, эластичны и могут плавиться и растворяться в различных растворителях. Пример линейного полимера — полиэтилен, разветвленного — натуральный каучук. В сетчатых полимерах различные углеродные цепи «сшиты» между собой, и вещество представляет собой одну гигантскую молекулу. Примером могут служить фенолоформальдегидные смолы. Такие вещества неэластичны и нерастворимы.

Полимеры могут иметь *регулярное* и *нерегулярное* строение. Если все элементарные звенья в молекуле характеризуются одинаковым

пространственным расположением атомов (например, в натуральном каучуке), то говорят о регулярном строении, в противном случае — о нерегулярном. Полимеры с регулярным строением имеют особо ценные физико-химические и механические свойства.

Полимеры получают с помощью реакций двух основных типов — полимеризации и поликонденсации.

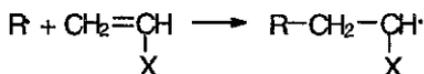
**Полимеризация** (полиприсоединение) протекает по общему уравнению:



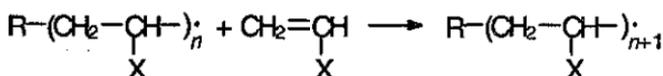
Молекула  $X$  называется *мономером*. Реакции полимеризации идут в результате присоединения по кратным связям или за счет раскрытия циклов. В зависимости от заряда частицы, которая инициирует процесс присоединения, различают *катионную*, *анионную* и *радикальную* полимеризацию.

Основные стадии процесса полимеризации можно рассмотреть на примере радикального механизма.

Первая стадия — *начало цепи*. На этой стадии в реакционной смеси образуется свободный радикал, который присоединяется к молекуле мономера:

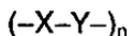


Образовавшаяся частица также является свободным радикалом и способна последовательно присоединять другие молекулы мономера, вызывая *рост цепи*:

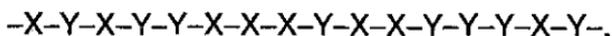


Последняя стадия — *обрыв цепи* — может произойти за счет присоединения свободного радикала  $R$  к концу цепи или за счет рекомбинации двух растущих цепей.

Реакция полимеризации, в которую вступает несколько мономеров одновременно, называется *сополимеризацией* (т.е., совместной полимеризацией). Образующийся при этом сополимер может иметь регулярное строение, при котором элементарные звенья строго чередуются:



или нерегулярное строение с беспорядочно чередующимися звеньями:



Примером данной реакции может служить сополимеризация бутадиена и стирола с образованием бутадиен-стирольного каучука.

В реакциях поликонденсации участвуют мономеры, имеющие две или более функциональных групп, которые могут реагировать друг с другом с выделением простой молекулы (обычно воды). При реакции поликонденсации из  $n$  молекул мономера выделяется  $(n - 1)$  молекула воды. Примеры реакций поликонденсации с участием двух веществ приведены в § 32.3 и в решении задачи 182.

## § 32.2. Пластмассы

Пластмассами называют материалы на основе полимеров, способные изменять свою форму при нагревании и сохранять новую форму после охлаждения. Благодаря этому свойству пластмассы легко поддаются механической обработке и используются для производства изделий с заданной формой.

Пластмассы бывают двух основных типов: *термопластичные* и *терморективные*. Термопластичные пластмассы могут многократно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении. К ним относятся полимеры с линейными цепями. Способность таких полимеров размягчаться при нагревании связана с отсутствием прочных связей между различными цепями.

Терморективные пластмассы при нагревании также изменяют свою форму, но при этом теряют пластичность, становятся твердыми и последующей обработке уже не поддаются. Это связано с тем, что различные полимерные цепи при нагревании прочно связываются друг с другом.

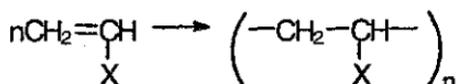
Рассмотрим некоторые основные типы пластмасс.

Полиэтилен  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$  — один из простейших полимеров. Его молекулярная масса колеблется от 20 тыс. до 3 млн. в зависимости от способа получения. Полиэтилен с низкой молекулярной массой и разветвленной структурой получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении (120–150 МПа) в присутствии кислорода или органических пероксидов. Если процесс полимеризации проходит при низком давлении в присутствии металлоорганических катализаторов, то получается полиэтилен с высокой молекулярной массой и строго линейной структурой. Этот процесс протекает по ионному механизму.

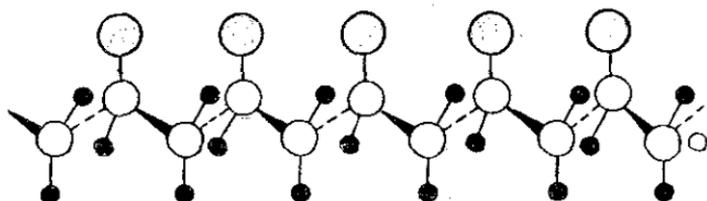
Полиэтилен — прозрачный, термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий тепло

и электричество. Его применяют для изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов.

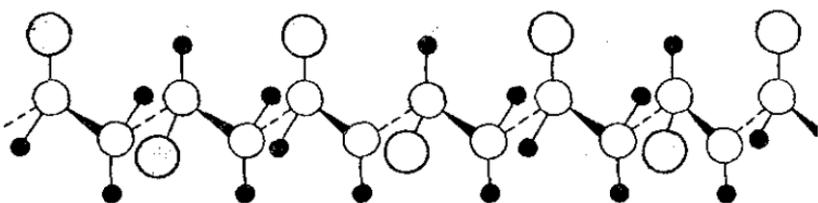
Монозамещенные производные этилена полимеризуются по общему уравнению



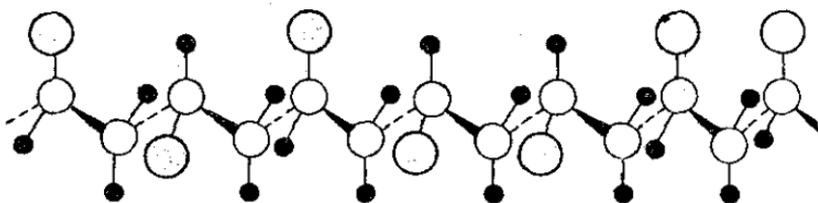
где X — заместитель. В результате полимеризации в главной цепи появляются асимметрические атомы углерода, которые отличаются положением связанной с ними группы X относительно главной цепи. Различают *изотактические*, *синдиотактические* и *атактические* полимеры (рис. 32.1). В изотактических полимерах заместители находятся строго по одну сторону от главной цепи, в синдиотактических полимерах — поочередно по разные стороны от цепи, и в атактических — хаотично по ту или другую сторону от цепи.



Изотактический полимер



Синдиотактический полимер



Атактический полимер

Рис. 32.1. Конфигурации полимеров на основе монозамещенных производных этилена. Большие кружки обозначают заместители, средние — атомы углерода.

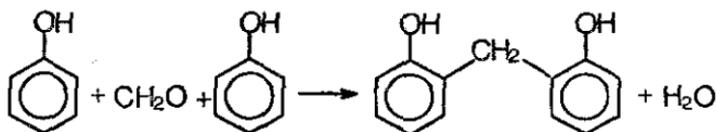
В первых двух случаях говорят, что полимер имеет стереорегулярное строение. Изотактические полимеры отличаются особенно ценными физико-механическими свойствами.

**Полипропилен**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$  получают полимеризацией пропилена под давлением в присутствии металлоорганических катализаторов. При этом образуется стереорегулярный полимер. Полипропилен по свойствам похож на полиэтилен, однако отличается от него более высокой температурой размягчения (160-170 °С против 100-130 °С). Полипропилен используют для изготовления изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры, канатов.

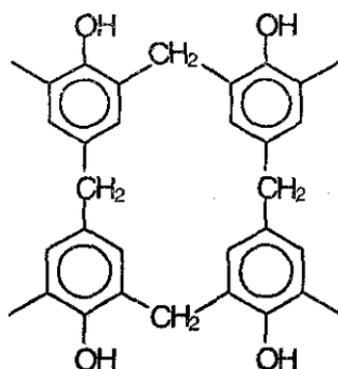
**Полистирол**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$  — термопластичный полимер, имеющий линейную структуру и молекулярную массу от 50 тыс. до 300 тыс. По свойствам он похож на полиэтилен. Температура размягчения атактического полистирола 85 °С, а изотактического полимера — 230 °С. Полистирол используют для изготовления деталей радиоаппаратуры, облицовочных плит, посуды, игрушек и других изделий. Широко применяются сополимеры стирола с акрилонитрилом и другими мономерами. Эти сополимеры имеют более ценные механические свойства, чем полистирол.

**Поливинилхлорид**  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  — термопластичный полимер с молекулярной массой от 300 до 400 тыс. Он отличается хорошей прочностью и высокой химической стойкостью, поэтому из него изготавливают детали химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах. Поливинилхлорид — основной электроизоляционный материал и самый крупнотоннажный полимер.

**Фенолоформальдегидная смола** — терморезистивный полимер, который получают по реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислот. Начало процесса поликонденсации можно представить следующим образом:



Образующаяся молекула может через молекулу формальдегида соединяться с другими молекулами фенола. Если процесс соединения происходит только в *орто*-положениях к ОН-группе, то образуется линейный термопластичный полимер. При нагревании этого полимера возможно соединение различных линейных цепей через *пара*-положение с образованием пространственных структур типа:



Данный материал проявляет термореактивные свойства.

Фенолоформальдегидные смолы используют как основу различных композиционных материалов, в состав которых входят также наполнители, отвердители и другие компоненты. Изделия из таких материалов отличаются прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

### § 32.3. Волокна

Одна из важных областей применения полимеров — изготовление волокон и тканей. Классификация волокон приведена на рис. 32.2.

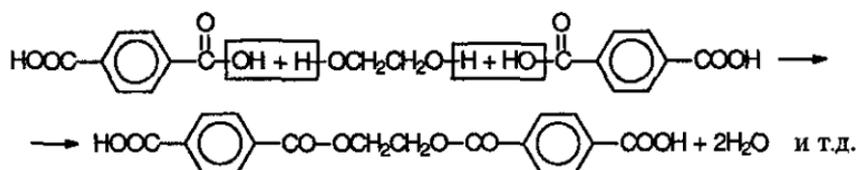


Рис. 32.2. Классификация волокон.

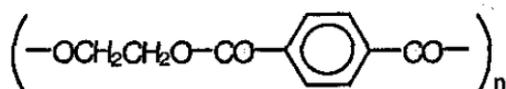
Волокна, для производства которых используют химические методы, составляют группу *химических* волокон. Их подразделяют на *искусственные* и *синтетические*. Искусственные волокна получают химической модификацией природных материалов (хлопка, шерсти), тогда как для производства синтетических волокон использу-

ются только синтетические материалы — полимеры. Мы рассмотрим два важнейших синтетических волокна — лавсан и нейлон.

Лавсан получают поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты:

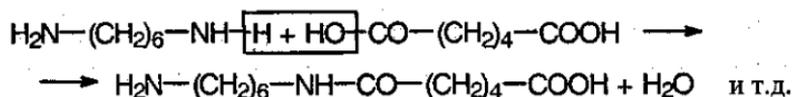


Образующийся линейный полимер представляет собой полиэфир, элементарное звено которого выглядит следующим образом:

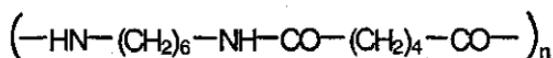


Волокно, изготовленное из лавсана (другие названия этого полиэфира — терилен, дакрон), обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

Найлон — полиамидное волокно, которое получают поликонденсацией гексаметилендиамина  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  и адипиновой кислоты  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ :



Элементарное звено нейлона имеет вид:



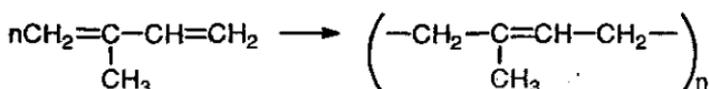
Найлон и другие полиамидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Недостатками их являются высокая электризуемость и неустойчивость при нагревании. Поэтому одежду из нейлона нельзя гладить горячим утюгом.

## § 32.4. Каучуки

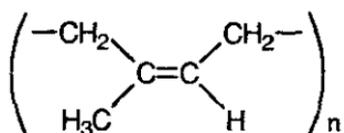
Каучуки — продукты полимеризации диенов и их производных.

Натуральный каучук получают из латекса — сока некоторых тропических растений. Его строение можно установить по химическим свойствам: каучук присоединяет бром, бромоводород и водород,

а при нагревании без доступа воздуха распадается с образованием изопрена (2-метилбутадиена). Это означает, что каучук представляет собой непереломный полимер — полиизопрен. При более детальном изучении строения натурального каучука выяснилось, что каучук — линейный полимер, продукт 1,4-полиприсоединения изопрена:



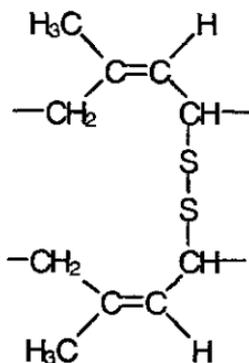
Молекулярная масса каучука изменяется от 100 тыс. до 3 млн. Каждое элементарное звено в полиизопрене может существовать в *цис*- и *транс*-формах. В натуральном каучуке почти все звенья имеют *цис*-конфигурацию:



Это означает, что натуральный каучук имеет стереорегулярное строение, которое обуславливает его ценные свойства.

Важнейшее физическое свойство каучука — эластичность, т.е. способность обратимо растягиваться под действием даже небольшой силы. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов. Основной недостаток каучука — чувствительность к высоким и низким температурам. При нагревании каучук размягчается и теряет эластичность, а при охлаждении становится хрупким и также теряет эластичность.

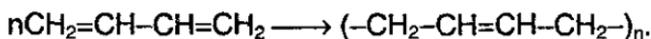
Эти недостатки можно преодолеть, если нагреть каучук вместе с серой. Этот процесс называется *вулканизацией* каучука и приводит к сшиванию полиизопреновых цепей за счет образования между ними дисульфидных мостиков:



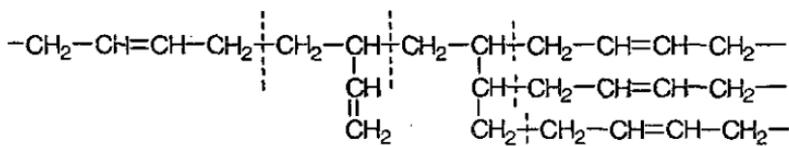
Полученный продукт называют резиной. Он имеет разветвленную пространственную структуру и поэтому менее эластичен, чем натуральный каучук, однако обладает значительно большей прочностью.

**Синтетические каучуки.** Промышленный спрос на каучук значительно превосходит возможности его природных источников, поэтому химикам пришлось решать проблему синтеза каучука, не уступающего по свойствам натуральному продукту.

Первый промышленный синтетический каучук был получен в России в 1931 г. Профессор С.В. Лебедев открыл экономичный способ производства бутадиена из этилового спирта (см. § 21.2) и осуществил полимеризацию бутадиена по радикальному механизму в присутствии металлического натрия:

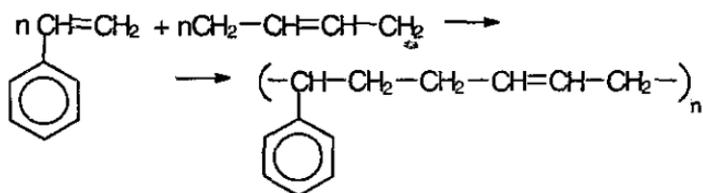


Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение. В его цепи *цис*- и *транс*- звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, при этом образуется полимер с разветвленной структурой типа



В 1950-х гг. была разработана технология производства синтетического бутадиенового каучука с линейной стереорегулярной структурой (такой каучук называют *дивиниловым*). Для этого используют металлоорганические катализаторы — алкилпроизводные алюминия с добавками солей титана, циркония и других веществ. Аналогичным образом получают синтетический изопреновый каучук со стереорегулярной структурой.

Некоторые синтетические каучуки получают, используя процесс сополимеризации. Например, *бутадиен-стирольный* каучук синтезируют по реакции:



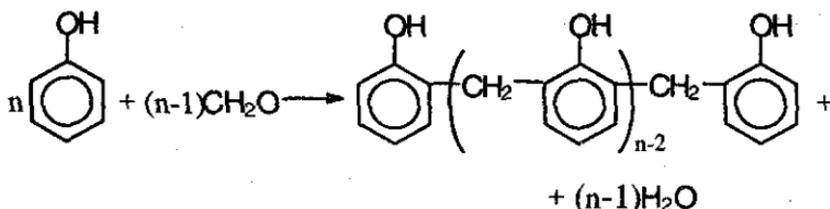
Преимущество метода сополимеризации состоит в том, что, варьируя соотношение между компонентами, можно управлять свойствами каучука.

В настоящее время производство синтетических каучуков в несколько раз превосходит производство натурального каучука. Из синтетических каучуков изготавливают более 50 тыс. различных изделий. Основные области их применения: шины, обувь, электроизоляция.

### § 32.5. Задачи с решениями

**Задача 182.** 28,2 г фенола нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно и фенол полностью вступает в реакцию.

**Решение.** Уравнение линейной поликонденсации фенола и формальдегида можно записать следующим образом:



Согласно этому уравнению, отношение количеств воды и фенола равно  $(n-1)/n$ , что позволяет найти значение  $n$ .  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 28,2/94 = 0,300$  моль,  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 5,116/18 = 0,2842$  моль.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) / \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,2842 / 0,300 = (n-1) / n,$$

откуда  $n = 19$ . Молярная масса продукта конденсации равна:

$$\begin{aligned}
 M &= M(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) + 17 \cdot M(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}) + M(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) = \\
 &= 93 + 17 \cdot 106 + 107 = 2002 \text{ г/моль}.
 \end{aligned}$$

Ответ. 2002 г/моль.

## § 32.6. Задачи для самостоятельного решения

1343. Определите среднюю степень полимеризации в образце природного каучука, средняя молярная масса которого равна 200 тыс. г/моль. Изобразите структуру мономерного звена.

1344. Приведите пример полимера, получаемого по реакции сополимеризации.

1345. Составьте уравнение реакции полимеризации углеводорода  $C_4H_8$  с разветвленным углеродным скелетом.

1346. Исходя из неорганических веществ, получите полимер с четырьмя атомами углерода в элементарном звене.

1347. Приведите уравнение реакции полимеризации стирола.

1348. Предложите способ получения из ацетальдегида двух полимеров с разным числом атомов углерода в элементарном звене.

1349. Углеводород «А» тяжелее воздуха, при дегидрировании образует соединение «В», которое легче воздуха. «В» при определенных условиях превращается в соединение «С», имеющее тот же качественный и количественный состав, что и «В», но отличающееся тем, что не вступает в реакцию с хлороводородом. Приведите формулы веществ «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

1350. Углеводород «А», плотность которого по воздуху меньше 1, присоединяет в присутствии хлорида ртути (II) хлороводород и превращается при этом в вещество «В», которое при определенных условиях образует вещество «С», имеющее тот же качественный и количественный состав, на гораздо большую относительную молекулярную массу. Приведите формулы веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

1351. К 1,12 л бесцветного газа (н.у.), полученного из карбида кальция, присоединили хлороводород, образовавшийся при действии концентрированной серной кислоты на 2,925 г поваренной соли. Продукт присоединения хлороводорода полимеризовался с образованием 2,2 г полимера. Какой полимер был получен? Каков выход превращения мономера в полимер (в % от теоретического)?

# ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

## Глава 1

1.  $6,7 \cdot 10^{24}$ .
2.  $4,65 \cdot 10^{23}$  г.
3.  $3,6 \cdot 10^{23}$ .
4. а)  $6,02 \cdot 10^{25}$ ; б)  $2,42 \cdot 10^{23}$ ;  
в)  $1,94 \cdot 10^{23}$ .
5. 8,52 г Cl.
7.  $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18$  мл/моль,  
 $V_m(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 115$  мл/моль.
8.  $3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ .
9.  $\text{NH}_3$ .
10.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ .
11. а) нет; б) да; в) да.
12. В 2,8 раза.
13.  $N(\text{CO}_2) / N(\text{CO}) = 9:11$ .
14.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
15. Алюминий.
16.  $\text{P}_4\text{O}_6$ .
18.  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .
18.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .
19. а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б)  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .
20.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
21.  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
22.  $\text{CH}_3\text{D}$ .
23.  $6,32 \cdot 10^{23}$ .
24. Барий.
25.  $\text{MgCO}_3$ .
26. 50%.
27. 44,44% Cu, 55,56% CuO.
28. 3,0%  $\text{H}_2$ .
29. 7,8%  $\text{H}_2\text{O}$ .
30. 25,3 г AgCl.
31. 2,69 л  $\text{CO}_2$ .
32. 82,9%.
33. 5,38%.
34. 4,94 л  $\text{H}_2$ .
35. Не хватит.
36.  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
37.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .
38.  $\text{ST}_4$ .
39. 38,8% пропанола, 61,2%  
хлорпропанола.
40. 33,3% CO, 66,7%  $\text{CO}_2$ .
41.  $3,612 \cdot 10^{24}$ .
42. 34,0%  $\text{CH}_4$ , 66,0%  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .
43. 27,4% O.
44. 8,36%  $\text{NaNO}_2$ .
45. 0,22% S.
46. 32,2 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .
47. 3,03 л  $\text{CO}_2$ .
48. Медь.
49.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .
50.  $\text{ZrI}_4$ .
51. Хром.
52. 2,88 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
53. 50,6%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 49,4%  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
54.  $N(\text{O}) / N(\text{P}) = 104,1$ .
55. 53,5 л смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Глава 2

57. В – 1, S – 2, As – 3, Cr – 6.
60. В атоме лития.
63.  $^{16}\text{O}$ :  $8p+8n$ ;  $^{17}\text{O}$ :  $8p+9n$ ;  
 $^3\text{He}$ :  $2p+1n$ ;  $^4\text{He}$ :  $2p+2n$ .
64. Через 690 сут.
65. 29,7 лет.
66. а) 24 е, 23 p; б) 18 е, 18 p.

67. F —  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ ;  
 Mg —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$ .  
 68. Литий, углерод.  
 69.  $O^{2-}$ , F,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ .  
 72. 4-й период; VII группа; +7.  
 73. 77,5%  $^{35}Cl$ , 22,5%  $^{37}Cl$ .  
 74.  $^{12}C$ .  
 75.  $^{234}U$ .

77. а) да; б) нет; в) да.  
 78. 20,2.  
 79.  $NH_3$ .  
 80. 1)  $4^1H \rightarrow ^4He + 2\beta^+ + 2\nu + \gamma$ .  
 2) 0,02525 а.е.м. 3)  $5,640 \cdot 10^{11}$   
 Дж. 4) В  $3,94 \cdot 10^6$  раз.  
 81. 1)  $r = r_1 \cdot n^2$ ; 2)  $n = 1375$ .

### Глава 3

100. а) 10 e, 11 p; б) 58 e, 58 p.  
 102. N — IV, P — V.  
 103. KCl, CaS.  
 106. Равносторонний треугольник с атомом бора в центре.  
 $sp^2$ -гибридизация.  
 111.  $E = hc / \lambda = 3,42 \cdot 10^{19}$  Дж. В пересчете на 1 моль эта энергия составляет  $E \cdot N_A = 206$  кДж/моль = 49,3 ккал/моль. Связь с энергией 100 ккал/моль данным светом разорвать нельзя.  
 112. Средний порядок связи 4/3.

### Глава 4

115.  $N_2$ .  
 116. а) Не изменится;  
 б) уменьшится.  
 117. 20 °С.  
 118. 8,02 л  $N_2$ .  
 119. 29.  
 120. 2 л.  
 121. а) 3,5 л; б) 6,72 л; в) 12,32 л.  
 122.  $C_5H_6$ .  
 123.  $v(CO) / v(CO_2) = 1:3$ .  
 124. 29,8 г/моль.  
 125.  $D_{H_2} = 14,4$ .  
 126.  $M(\text{газа}) = 40$  г/моль: Ar или  $C_3H_4$ .  
 127. 2,02 л HF.  
 128. а) 2; б) 1,6; в) 0,82.  
 129. а) Ar, Kr; б) He, Ne.  
 130.  $NH_3$ .  
 131. а) Ar, Kr; б) He,  $CH_4$ .  
 132. 1,7 г.  
 133. 75%  $O_2$ , 25%  $O_3$ .  
 134. 75% CO, 25%  $CO_2$ .  
 135. Массовая доля CO равна 65,6%, объемная доля CO равна мольной доле и равна 75%.  
 136.  $D_{\text{возд}} = 0,552$ .  
 137. 2325 л  $O_2$ .  
 138. Объемные доли: 40% NO, 60%  $NO_2$ . Массовые доли: 30,3% NO, 69,7%  $NO_2$ .  
 139. 11,4 л HCl.  
 140. 2,2 г  $CO_2$ , 6,4 г  $SO_2$ .  
 141. 20%  $O_2$ .  
 142.  $D_{\text{возд}} = 1,58$ .  
 143. CO.  
 144.  $0 < \phi(CH_4) < 0,167$ .  
 145. Объем  $31,7 \text{ \AA}^3$ , радиус  $1,96 \text{ \AA}$ .

146.  $6,06 \cdot 10^{23}$ .  
 147. а) 3,34 нм; б) 0,310 нм;  
 в) 0,260 нм.  
 148. Объем  $21,59 \text{ \AA}^3$ , радиус  
 $1,727 \text{ \AA}$ .  
 149. В 3 раза.  
 150. В 1,14 раза.  
 151. 66,7%  $\text{CO}_2$ , 33,3%  $\text{C}_3\text{H}_8$   
 (по объему).  
 152. 20%  $\text{CH}_4$ , 20%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 60%  
 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .  
 153. 5,55%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 25% превра-  
 щения  $\text{CO}$ .  
 154. 20%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 41,7% пре-  
 вращения  $\text{C}_2\text{H}_4$ .  
 155.  $D_{\text{возд}} = 0,184$ .  
 156. 80%  $\text{CO}$ .  
 157. 83,3%.  
 158. 40,3%  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 18,1%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  
 41,6%  $\text{C}_2\text{H}_6$ .  
 159. Уменьшилось на 15%.  
 160. 20%  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 20%  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  
 60%  $\text{H}_2$ .  
 161. 53,3%  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 46,7%  $\text{NH}_3$ .  
 162.  $D_{\text{H}_2} = 7,93$ .  
 163. 25%  $\text{CH}_4$ , 50%  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  
 25%  $\text{C}_3\text{H}_8$ .  
 164. 37,8%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  
 62,2%  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .  
 165. Всех веществ по 25%.  
 166. 1)  $M = 78,2$  г/моль;  $\text{NO}_2$ ,  
 $\text{N}_2\text{O}_4$ . 2)  $M = 72,9$  г/моль;  
 $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

## Глава 5

168.  $-143,1$  кДж/моль.  
 171. Скорость первой реакции  
 больше.  
 172. 0,051 моль/(л·мин).  
 173. Увеличится в 27 раз.  
 174. В 9,88 раз.  
 179.  $K_{\text{равн}} = 2$ .  
 180.  $-53$  кДж/моль.  
 181. За 3,8 мин.  
 182. 54,3 кДж/моль.  
 183. В первом случае.  
 186.  $K_{\text{дисс}} = 1,67 \cdot 10^{-2}$ .  
 187.  $K_{\text{равн}} = 4$ .  
 188.  $Q = 157,8$  ккал.  
 189. Ацетилено-кислородное  
 пламя выделяет в 1,5 раза  
 больше теплоты.  
 190. 182,4 г.  
 191. 22,3%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 77,7%  $\text{O}_2$ .  
 193. 332,8 кДж при обжиге  $\text{FeS}_2$   
 и 170,2 кДж при восстано-  
 влении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 194. В стехиометрическом, 2:1.  
 196.  $[\text{CO}] = 0,02$  моль/л,  
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$  моль/л,  
 $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,08$  моль/л.  
 197.  $K_{\text{равн}} = 2,08 \cdot 10^{-4}$ .  
 198. а) Увеличится; б) увеличит-  
 ся; в) уменьшится.  
 199. 0,8 моль  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .  
 200. Выход — 52,0%. Давление  
 уменьшится на 17,7%.

## Глава 6

201. 0,78 моль/л КОН.  
 202. 79,7 г  $\text{KCl}$ .  
 203. 13,75% глюкозы.  
 204. 1,832 г/мл.

205. 5,71 моль/л  $\text{HNO}_3$ .  
 206. 26,5%  $\text{NaCl}$ .  
 207. 228 г  $\text{AgNO}_3$ .  
 208. 16,9%  $\text{HCl}$ .  
 209. 73,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 210. 331,5 л  $\text{H}_2\text{CO}$ .  
 211. 3,66 М  $\text{NaCl}$ .  
 212. 90,4%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 9,6%  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 213. 14,6 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .  
 214. 33,9 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 215. 77,1%  $\text{HNO}_3$ .  
 216.  $C(\text{HNO}_3) = 17,7$  моль/л.  
 217. 40,6%  $\text{HCl}$ .  
 218. 14%  $\text{HCl}$ ; 4,1 моль/л  $\text{HCl}$ .  
 219. 161,4 мл.  
 220. 0,163%  $\text{HCl}$ .  
 221. 2:1.  
 222. 46 г  $\text{MnBr}_2$ .  
 223. 10,7%  $\text{NH}_3$ .  
 224. От 9,29% до 17,7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  
 225. 8,68 мл.  
 226. 4,79 моль/л  $\text{NH}_3$ .  
 227. Уменьшится на 73,2 г.  
 228. 3,37%  $\text{CuSO}_4$ .  
 229. 12,5 кг  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 27,5 кг  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 231. 30,5 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .  
 232. 36,3%  $\text{FeSO}_4$ .  
 233. 16,4 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
 234. 155 г.  
 235.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .  
 236.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 237.  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .  
 238. 21,2 г  $\text{KNO}_3$ .  
 239. Осадок не выпадает.  
 240. 29,6 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
 241. 23,9 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 94,6 г  $\text{KNO}_3$ , 22,5 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 242. а)  $\text{SO}_2$ ; б)–г)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .  
 243.  $\text{AgNO}_3$ .  
 247. а)–д).  
 250. а) Нет; б) нет; в) да.  
 251. а) Нет; б) да.  
 255. Лакмус.  
 262.  $\text{FeSO}_4$ .  
 263.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .  
 264.  $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$  моль/л.  
 265. Уменьшится.  
 266. 1,6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 9,1%  $\text{NaCl}$ .  
 267. 361,4 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 268. 332,7 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 269. 3,2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  
 270. 0,422 моль  $\text{Li}$ .  
 271. 20%  $\text{NaOH}$ .  
 278. а) Нет; б) да.  
 281. Соляная кислота.  
 284.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
 285. 0,0171 М  $\text{PbCl}_2$ .  
 286.  $K_a(\text{HF}) = 6,9 \cdot 10^{-4}$ .  
 287. 9,8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 18,9%  $\text{HNO}_3$ .  
 288. 8%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,45%  $\text{NH}_3$ .  
 289. 6,32%  $\text{KMnO}_4$ , 3,21%  $\text{MnSO}_4$ , 1,85%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 2,08%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 290. 2,95%  $\text{FeCl}_2$ , 2,72%  $\text{ZnCl}_2$ , 11,46%  $\text{HCl}$ .  
 291. 154,6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 292. 11,75%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , 18,2%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
 293. 19,8%  $\text{NaHSO}_3$ , 8,0%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 43,4 г  $\text{BaSO}_3$ .  
 294. 27,5 г  $\text{NaHCO}_3$ .  
 295. 15,4%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 296. 13,3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 46,2 г  $\text{NaHCO}_3$ , 130,2 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 297. 20 г.  
 298.  $C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,2$  М,  $C(\text{NaHS}) = 0,4$  М; 4,8 г  $\text{Br}_2$ .  
 299. 2,81%  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
 300. 123,1 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 301. 24,6 л.  
 302. 1 моль/л  $\text{HCl}$ , 0,5 моль/л  $\text{AlCl}_3$ .  
 307. Данное утверждение справедливо только, если  $\text{PR}(\text{AB}_3) > 4,1 \cdot 10^{-7}$ .  
 308.  $\text{HCOOH}$ .

## Глава 8

334. 198,8 г  $\text{Cl}_2$ .  
344. X —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
345. X — NO.  
346. X —  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{FeCl}_2$ .  
347. X —  $\text{I}_2$ .  
348. X —  $\text{N}_2$ .  
349. X —  $\text{CrCl}_3$ .  
350. X —  $\text{O}_2$ .  
351. X —  $\text{O}_2$ .  
352. X —  $\text{H}_2\text{O}$ .  
353. X —  $\text{CuSO}_4$ .  
354. X —  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  
356. 12,3 л  $\text{Cl}_2$ .  
373. 8,67 г  $\text{CuSO}_4$ .  
374. 128,1 г.  
375. 2,99 л NO.  
376. 6,60 г KI.  
377. 0,224 л NO.  
378. 2%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  
379. 43,5 г  $\text{MnO}_2$ .  
380. 2,4% NaOH.  
386. 8,29 л  $\text{Cl}_2$ ; 108,5 мл соляной кислоты.  
387. Изопропилбензол.  
388. 149,3 г.  
390.  $\text{AlCl}_3$ .  
391. 14,6 г; 16,3%  $\text{AgNO}_3$ .  
392.  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,16\%$ ; катод — 12,8 г Cu и 0,5 г  $\text{H}_2$ , анод — 7,2 г  $\text{O}_2$ .

## Глава 10

408. A — HCl, B —  $\text{H}_2$ , C — CuO.  
411. NaH.  
412. В избытке 0,1 моль  $\text{N}_2$ , в растворе — 18,3%  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .  
413. 34,8%.  
414. До сжигания — 4,7 л  $\text{H}_2$ , 4,47 л  $\text{O}_2$ , 16,83 л  $\text{N}_2$ ; после сжигания — 2,13 л  $\text{O}_2$ , 16,83 л  $\text{N}_2$ .

## Глава 11

420. Ni.  
424. A —  $\text{Cl}_2$ , B — K, C — KCl.  
429. A —  $\text{Cl}_2$ , B — HCl, C —  $\text{HClO}$ .  
430. A — HBr, B —  $\text{Br}_2$ , C — S.  
431. A — HI, B —  $\text{I}_2$ , C —  $\text{HIO}_3$ .  
432. 74 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  
433. 4,69% HCl.  
434. 61,2 м<sup>3</sup>  $\text{Cl}_2$ .  
440. а) с образованием  $\text{O}_2$  — 66,7%; б) с образованием  $\text{KClO}_4$  — 33,3%.  
441. 61,3% KBr, 38,7% NaI; 448 мл HCl.  
442. 54,8% NaI, 45,2% NaCl.  
443. В 2,74 раза.  
444. 2,33 г  $\text{BaSO}_4$ .  
445. LiClO<sub>3</sub>. На 53,0%.

## Глава 12

450.  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2\text{O}$ .  
451. A —  $\text{O}_3$ , B —  $\text{O}_2$ , C —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

452.  $\text{KClO}_3$ .  
 464. а) Уменьшается; б) увеличивается.  
 465. А —  $\text{SO}_2$ , В —  $\text{SO}_3$ , С —  $\text{CaSO}_4$ .  
 467. 46,7 л  $\text{H}_2\text{S}$ .  
 468. 16,8 л воздуха.  
 469. А —  $\text{H}_2\text{S}$ , В —  $\text{S}$ , С —  $\text{SO}_2$ .  
 474. А —  $\text{H}_2\text{S}$ , В —  $\text{SO}_2$ , С —  $\text{S}$ .  
 477. А —  $\text{H}_2\text{O}$ , В —  $\text{SO}_3$ , С —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 480. 7 г  $\text{NaHS}$ .  
 481. 101,3 г  $\text{S}$ .  
 482. 22%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 483. 20,6 л  $\text{SO}_2$ .  
 484. 71%  $\text{SO}_2$ , 29%  $\text{HCl}$ .  
 485. 20 г  $\text{SO}_3$ .  
 486. 16 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 487. 0,05 л  $\text{SO}_2$ , 1,95 л  $\text{O}_2$ .  
 489. А —  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , В —  $\text{CaSO}_3$ , С —  $\text{SO}_2$ .  
 490. А —  $\text{H}_2\text{S}$ , В —  $\text{S}$ , С —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  
 494. 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}$ , 0,2 М  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ; 2,4 г  $\text{Br}_2$ .  
 495. 6,0%  $\text{NaHSO}_3$ , 21,9%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 24 г  $\text{CaSO}_3$ .  
 496. 4,2 мл 96%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 497. 7,47 г смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

### Глава 13

512. А —  $\text{NH}_3$ , В —  $\text{N}_2$ , С —  $\text{Li}_3\text{N}$ .  
 514. А —  $\text{NH}_3$ , В —  $\text{HNO}_3$ , С —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  
 521. X —  $\text{NH}_3$ .  
 522. А —  $\text{NO}$ , В —  $\text{NO}_2$ , С —  $\text{HNO}_3$ .  
 524. X —  $\text{NH}_3$ .  
 525. А —  $\text{NO}_2$ , В —  $\text{C}$ , С —  $\text{N}_2$ .  
 528. А —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .  
 529. 2,92%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 6,73%  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , 25,7%  $\text{NaBr}$ , 2,31%  $\text{NaOH}$ .  
 530. 8,96 л.  
 531. 1,6%  $\text{NaOH}$ , 10%  $\text{NaNO}_3$ .  
 532. 31,2%  $\text{NaNO}_3$ , 68,8%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; 10%  $\text{HNO}_3$ .  
 533. 12,5%  $\text{NaOH}$ , 6,48%  $\text{NaNO}_3$ , 5,26%  $\text{NaNO}_2$ .  
 534. В 2,1 раза.  
 535.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .  
 536. 0,4 М  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 1,6 М  $\text{HCl}$ ; 0,187 л  $\text{NO}$ .  
 537. 22,2%  $\text{N}_2$ , 66,7%  $\text{H}_2$ , 11,1%  $\text{NH}_3$ .  
 538. Исходная смесь:  
 $0,0649 < \omega(\text{N}_2) < 0,0769$ ;  
 конечная смесь:  
 $0,0282 < \omega(\text{N}_2) < 0,0339$ .  
 543.  $\text{CaCl}_2$ .  
 544. 49 г  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
 545. 0,25 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
 546. 7,1 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  
 552. А —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , В —  $\text{CaO}$ , С —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .  
 553. 31,0%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
 554. 16%  $\text{HPO}_3$ .  
 555. 124 мл.  
 557. 0,1 моль  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 моль  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .  
 558.  $v(\text{HPO}_3) / v(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 8:1$ .  
 559. 0,2 моль  $\text{P}$  (6,2 г) и 0,167 моль  $\text{KClO}_3$  (20,3 г).  
 560. 25,3 мл 60%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ ; 7,47 л  $\text{NO}$ .  
 561. 4,95%  $\text{SO}_3$ .  
 562.  $\text{PCl}_3$ .  
 563. 5,55%  $\text{KNO}_3$ , 4,08%  $\text{KNO}_2$ ; 49,2%  $\text{P}$ , 50,8%  $\text{S}$ .

564. 26,4%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 73,6%  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 565. 0,254%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,209%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .  
 566. 0,81 ммоль  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , 1,38 ммоль  $\text{BaHPO}_4$ .

567.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 568. 14,7%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 0,49%  $\text{NaOH}$ .  
 569. 9,05%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1,87%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .  
 570. Натрий.

## Глава 14

578.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .  
 579. 0,55% С.  
 580. 94,6% С.  
 587. 0,03%  $\text{CO}_2$ .  
 588. 54,9%  $\text{CO}_2$ , 45,1% СО.  
 590. А —  $\text{CaCO}_3$ , В —  $\text{CO}_2$ ,  
 С —  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .  
 591. А —  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  
 В —  $\text{CaCO}_3$ , С —  $\text{CO}_2$ .  
 593. 9%  $\text{NaHCO}_3$ .  
 594. 12,9%  $\text{CaC}_2$ , 87,1%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

595. 71,6%  $\text{MgCO}_3$ , 28,4%  $\text{CaCO}_3$ ; 2,55 л  $\text{CO}_2$ .  
 596. 77,7%  $\text{BaSO}_4$ , 22,3% С.  
 597. 4,86%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 94,1%  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 598. 1,85 моль  $\text{O}_2$ ; 60% СО,  
 40%  $\text{CO}_2$ .  
 599. 89,6%  $\text{C}_3\text{H}_8$ .  
 600. 4,48 л СО; 10 г  $\text{CaCO}_3$ .  
 606.  $\text{SiH}_4$ .  
 607. А —  $\text{F}_2$ , В —  $\text{HF}$ , С —  $\text{SiF}_4$ .  
 610. 5,6 л  $\text{H}_2$ .  
 612. В 9,5 раз.

## Глава 15

620. А — Li, В — LiOH, С —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 621. 3,7 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  
 622. MgO.  
 627. 7,31%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  
 628. LiH.  
 629. 1,12 г Fe.  
 630.  $\text{LiNO}_3$ .  
 631. 3,48 г  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  
 632.  $\text{C}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \text{C}(\text{Ba}(\text{OH})_2) =$   
 = 0,0568 моль/л.  
 633. 50% Mg.  
 638. 25% СО, 75%  $\text{CO}_2$ ;  
 4 г  $\text{CaCO}_3$ .

639. 131,7 л.  
 640. 63,3%  $\text{CaCO}_3$ , 36,7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 8,89%  $\text{NaOH}$ .  
 641. Е —  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .  
 642. 15,6%.  
 643. 27,2 г  $\text{CaSO}_4$ , 32,8 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 20 г  $\text{CaCO}_3$ .  
 644. 57,1% Mg, 42,9% Al;  
 1,344 л  $\text{H}_2$ .  
 645.  $\text{KO}_3$ .  
 646. 6,01%  $\text{MgSO}_4$ .  
 647. В 6,54 раза.  
 648. Кальций.

## Глава 16

653. 45,3 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

654. А — Al, В — S, С —  $\text{H}_2\text{S}$ .

655. 15 мл.  
 656. 15 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .  
 657. 3,36 л  $\text{H}_2$ .  
 658. 75,7% Fe, 24,3% Al;  
 11,0 мл  $\text{HCl}$ .  
 661. А —  $\text{CO}_2$ , Б —  $\text{SO}_2$ .  
 665. 42,6% Ca, 57,4% Al.  
 666. 2,8 г Si, 5,4 г Al, 5,6 г Fe.  
 667. 11,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 88,3%  $\text{NaAlO}_2$ .  
 668. 598,5 г  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  
 42,4 л  $\text{H}_2\text{S}$ .  
 669. 4,89 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .  
 670. 9,3 мл

### Глава 17

678. А —  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , В —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 С — Fe.  
 679. 2,8 г.  
 680. Недостаточно.  
 684. А — FeS, В —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 С — Al.  
 685. 2,38 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 686. 40,8 кг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 687. Железо.  
 688.  $\text{X}_4$  —  $\text{FeI}_2$ .  
 694. 29,8%  $\text{FeCl}_2$ .  
 695. FeO; 66,7%  $\text{H}_2$ , 33,3% CO.  
 696.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
 697. 0,1 М  $\text{FeSO}_4$ , 0,05 М  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
 699. 62,5 мл.  
 700. 17 мл.  
 709. 8 г CuO.  
 710.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
 711. 9,2%  $\text{HNO}_3$ , 9,2%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  
 712. Na 0,8%.  
 713. 2:3.  
 714. 10 г раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 г  
 раствора  $\text{HCl}$ ; 9,33% Fe,  
 90,67% Cu.  
 715. 10 г.  
 720. 7,3%  $\text{HCl}$ , 25,2%  $\text{HNO}_3$ .  
 721. 3,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,12%  
 $\text{CuSO}_4$ ; 8 г Cu, 2 г  $\text{O}_2$ .  
 725.  $\text{AgNO}_3$ .  
 726. 112 мл  $\text{Cl}_2$ .  
 727. 64% Cu, 36% Ag.  
 729. 7,55%  $\text{AgNO}_3$ , 5,5%  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  
 730. 0,987 г NaCl, 3,213 г KCl.  
 734.  $\text{X}_4$  —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .  
 736. 4,38%  $\text{NaNO}_3$ , 85,62%  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 737. 11,8%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 6,7%  
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
 739. 79,2 мг.  
 743.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , HgO,  $\text{HgF}_2$ .  
 Масса смеси 77,95 г.

### Глава 18

744.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5 6s^1$ .  
 745. 204 кДж/моль.  
 746.  $\text{XeF}_4$ .  
 747. 27,5 г  $\text{KBrO}_4$ .

### Глава 19

750.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .  
 751.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

752.  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$ .  
 757. Этилацетат.  
 758. Пропандиол-1,2,  
 бутантриол-1,2,3.  
 759.  $HC\equiv C-C\equiv CH$ .  
 760. 4 спирта.  
 761. 3 изомера.  
 765. 2 изомера.  
 773.  $C_nH_{2n}O_3$  ( $n \geq 3$ ).  
 774.  $C_nH_{2n-10}$ . 3л-5 связей.  
 778. 4 изомера  $C_4H_9CH_2OH$ .  
 779.  $CH_3-CH=CH-CH_2OH$ .  
 780. 6 изомеров.  
 781. Молочная кислота.  
 782.  $O=CHCH(CH_3)COOH$ .  
 783. Кротоновая и акриловая кислоты.  
 784. Сорбит.  
 785. 6 изомеров.  
 786. 6 изомеров.  
 788. 10 изомеров.  
 789. 7 изомеров.  
 790. 3 изомера.  
 791.  $HOOC-CH=CH-CH=O$ .  
 792. 2-метилпропандиол-1,2.  
 794. А — аллиловый спирт,  
 Б — пропаналь.  
 795. Метилэтиловый эфир.  
 796. Y —  $C_2H_4$ .

## Глава 20

797. 3 изомера.  
 799. 5 изомеров.  
 800. Циклопропан.  
 801. 2,2,3,3-тетраметилбутан.  
 802. Циклопентан.  
 804. 2,2-диметилпропан.  
 805. 10,4 г  $Al(OH)_3$ .  
 806. 83,33% С, 16,67% Н.  
 807. 44 г/моль, пропан.  
 808. 2,83 л  $CH_4$ .  
 809.  $C_4H_6$ .  
 810.  $C_8H_{18}$  — 18 изомеров (без учета оптических),  $C_4H_7Br$  — 16 изомеров (включая *цис-транс*).  
 811.  $C_3H_7$  — 2 изомера,  $C_4H_9$  — 4 изомера.  
 813. А — пентан,  
 В — 2-метилбутан,  
 С — изопрен.  
 814. А — бутан, В — уксусная кислота, С — ацетат магния.  
 815. А — октан, В — бутан,  
 С — бутадиен.  
 817. 25,2 л  $H_2$ .  
 818. 5,4 г  $H_2O$ .  
 819.  $C_6H_{14}$ .  
 820. 3 изомера  $C_5H_{12}$ .  
 821.  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$ .  
 822.  $C_3H_8$ .  
 823. 33,3%  $CH_3COONa$ , 66,7%  $NaOH$ .  
 824. 2,2-диметилпропан.  
 825. 2,24 л  $C_2H_6$ , 4,48 л  $C_3H_8$ .  
 830.  $C_3H_8$ .  
 831. 4 атома Н.  
 832. 43,8%  $C_3H_8$ .  
 833. 30,5 г  $Ba(OH)_2$ .  
 834.  $CH_3Cl$ .  
 835. 66,7%  $CH_4$ , 33,3%  $C_3H_8$ ;  
 10,08 л воздуха.  
 836.  $CH_4$ .  
 837. Метилциклопропан.  
 838.  $C_4H_8$  — 6 изомеров и  $C_3H_4$  — 3 изомера.  
 839. 54,3%  $C_4H_{10}$ , 45,7%  $C_3H_8$ .  
 840. 73,1%  $C_4H_{10}$ , 26,9%  $C_6H_{14}$ .

## Глава 21

841. 2 изомера.  
 842. 3,3-диметилбутен-1.  
 843. Бутен-2.  
 850. 3-метилгексадиен-2,4.  
 851. А —  $C_2H_4$ , В —  $C_2H_6$ ,  
       С —  $C_2H_5Cl$ .  
 852. А —  $C_2H_5OH$ , В —  $C_2H_4$ ,  
       С —  $C_2H_5Br$ .  
 853. 85,72% С, 14,28% Н.  
 854. 40 г  $Br_2$ .  
 855. 45 л воздуха.  
 856. 90%.  
 857. 20 л  $C_2H_4$ .  
 858. 15 веществ (включая *цис-*  
       *транс*-изомеры и произ-  
       водные циклопропана)  
 865. А — 2-метилбутадиен-1,3.  
 867.  $C_4H_8$ .  
 869.  $C_4H_5F_3$ .  
 870. 1,5 моль  $Cl_2$ .  
 871. 40%  $C_2H_4$ , 60%  $C_3H_8$ .  
 873.  $C_6H_{12}$ , гексен-1.  
 874. Бутен-2.  
 878. 2-бромпентан и  
       3-бромпентан.  
 879.  $C_2H_5OH$ .  
 880. 7,14%  $C_6H_{12}$ , 10,71%  $C_6H_{10}$ ,  
       82,15%  $H_2$ .  
 881. 0,5 моль  $C_4H_9OH$ .  
 882. 1,57 л  $O_2$ .  
 883. 50%.  
 884. Бутен-2.  
 885. Пять.  
 886. 2,24 л  $C_3H_6$ .  
 887.  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ ,  $C_9H_{10}$ .  
 888. 33,3%  $C_3H_6$ , 66,7%  $H_2$ .  
 889.  $C_5H_{10}$ .  
 890. 33,9% циклогексана, 66,1%  
       циклогексена.  
 891. 4 изомера  $C_3H_5Cl$ ; 1485 мл  
       раствора  $AgNO_3$ .  
 892. 2-нодбутан; бутен-1; бутен-2.  
 893.  $C_2H_4$ ,  $C_4H_8$ .  
 894. Этилен.  
 895. А — гексен-1, Б — этилен, В —  
       любой алкен состава  $C_4H_8$ .

## Глава 22

899.  $HC\equiv C-C\equiv CH$ .  
 900. 2 изомера.  
 901. А —  $CH_4$ , В —  $C_2H_2$ ,  
       С —  $C_6H_6$ .  
 902. А —  $CaC_2$ , В —  $C_2H_2$ ,  
       С —  $C_2H_2Cl_4$ .  
 903.  $CH_3-CHCl_2$ .  
 904.  $CH_2=CHCl$ .  
 905. 88,88% С, 11,12% Н;  
       бутин-1 и бутин-2.  
 906. 16 г  $CaC_2$ .  
 907. 112 л воздуха.  
 908. 3-метилбутин-1.  
 918. X — ацетилен.  
 921. 400 мл  $Br_2$ .  
 922. 149 мл пропина.  
 923.  $C_nH_{2n-14}$ , 3n-7 связей.  
 926. 16%  $C_2H_2$ , 84%  $C_2H_6$ .  
 929. 75%  $C_3H_6$ , 25%  $C_2H_2$ .  
 930. В 2 раза.  
 931. 25%  $C_2H_6$ , 50%  $C_3H_6$ ,  
       25%  $C_2H_2$ .  
 932. 20%  $C_2H_6$ , 20%  $C_2H_4$ ,  
       60%  $C_2H_2$ .  
 933. 41,7% пропина, 58,3% про-  
       пена.  
 934. 0,19 моль  $Br_2$ ; 33,3%  $C_2H_6$ ,  
       33,3%  $C_2H_4$ , 33,3%  $C_2H_2$ .  
 935. 63,6% пропина, 36,4%  $O_2$ .

936.  $4,82 \text{ л} < V(\text{O}_2) < 5,49 \text{ л}$ .

937.  $\text{C}_9\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ .

938.  $\text{C}_8\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}$ .

939.  $\text{C}_4\text{H}_2$ .

## Глава 23

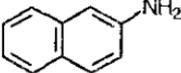
942. 4 изомера.

948. А —  $\text{C}_6\text{H}_6$ , В —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ ,

С —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

949. Толуол.

950.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ .

951. 

10 π-электронов.

952. А — гептан, В — толуол, С — 2,4,6-тринитротолуол.

953. Этилбензол, бензойная кислота.

960. А — толуол.

962. А —  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , В —  $\text{C}_6\text{H}_6$

С —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

963. 6 изомеров.

967.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ .

972. 50,6%  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 49,4%  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .

973. 8,34%  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 66,7% превращения  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

974. 4-этилбензойная кислота.

975. 32,0% циклогексана, 34,4% циклогексена, 33,6% бензола.

976. 60% бензола, 20% циклогексана, 20% циклогексена.

977.  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ .

978.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ .

979. 16,1 г.

980. 34,8 г.

981. 80%.

982. 6 изомеров.

## Глава 24

984. 3 изомера.

985. 5 изомеров.

986.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$

991. 2,3-диметилбутанол-2.

992. 2-метилбутандиол-2,3.

993. А —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , В —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,

С —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

999. 5 изомеров.

1002. 14,4 г  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ .

1003. 40,5%.

1004. 121,6 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

1007. 4 изомера.

1010. 2-метилпропандиол-1,2.

1012.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ .

1013. А —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}$ .

1014. Бутанол-2.

1015. 2-метилпропанол.

1016. *Пара*-крезолят натрия.

1017. Натриевая соль

2,6-диметилфенола.

1018. А —  $\text{H}_2$ , В —  $\text{CO}$ ,

С —  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

1021.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

1022. 6,0 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

1023.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

1024. 6,0 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

1025. 3,8%  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OK}$ .

1026. 22,5% фенола.

1027. 60% спирта.

1028.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Два изомера способны окисляться до кислот.

1029.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

1030.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

1031. 12 г  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

1032.  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ .

1033. 4,7 г  $C_6H_5OH$ , 3,0 г  $CH_3COOH$ .
1034.  $C_8H_{10}$ .
1036.  $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ .
1037. А —  $C_6H_5OK$ , В —  $CO_2$ , С —  $C_6H_5OH$ .
1038. А —  $C_6H_5OK$ , В —  $C_6H_5OH$ , С — 2,4,6-трибромфенол.
1040.  $CH_3CH=CHCH_3$ .
1041. 53,9%  $C_6H_5OH$ , 46,1%  $ClCH_2CH_2OH$ .
1042. 88,52%  $C_2H_5OH$ , 8,39%  $NaOH$ , 3,09%  $C_2H_5ONa$ .
1043. 24,4 мл.
1044. 22,4%  $C_6H_5NH_2$ , 15,1%  $C_6H_5OH$ , 62,5%  $C_6H_6$ .
1045. 27,7%  $C_2H_5OH$ , 72,3%  $C_3H_7OH$ .
1046. 6,0 г  $CH_3COOH$ .
1047. 1,24 л  $H_2$ .
1048. 5,9 л  $H_2$ .
1049.  $C_4H_9OH$ .
1050. 0,229 моль  $Na$ .
1051.  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ .
1052. 18,4%  $C_2H_4$ , 73,6%  $C_2H_5-O-C_2H_5$ .
1053. а) 0,1 моль (3,2 г)  $CH_3OH$ , 0,2 моль (12,0 г)  $CH_3CH_2CH_2OH$ ; б) 0,2 моль (6,4 г)  $CH_3OH$ , 0,1 моль (8,8 г) любого из трех вторичных спиртов  $C_5H_{11OH}$ .
1054. 0,917 л паров этанола.
1055. Больше 70%.

## Глава 25

1056.  $CH_3CHO$ .
1063. Метилэтилкетон.
1066. 22 г  $CH_3CHO$ .
1067. 7 изомеров.
1068. 4 изомера.
1075. Бензойный альдегид.
1076. А —  $C_2H_4$ , В —  $CH_3CHO$ , С —  $C_2H_5OH$ , D —  $CH_3COOH$ .
1077. А —  $CH_3CHO$ , В —  $CH_3COOH$ , С —  $CH_3COOCH_3$ .
1080. Диэтилкетон.
1081.  $CH_2=CH-CH=O$ .
1084. 11,36 кг  $CaC_2$ .
1091. 51,2%  $CH_3OH$ .
1092. 60%.
1093. Бензойный альдегид.
1094. 5,1 г  $C_5H_{11}CH_2OH$ , 10 г  $C_5H_{11}CHO$ , 17,4 г  $C_5H_{11}COOH$ .
1095. Формальдегид.

## Глава 26

1096.  $C_3H_7COOH$ .
1097.  $HCOOH$ .
1098.  $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ .
1099. 3 нециклических изомера.
1100. 2-метилбутановая кислота.
1101. 4 изомера.
1115. 160,2 мл  $CH_3COOH$ .
1116. 5,6 м<sup>3</sup> бутана.
1118. 4 изомера.
1119.  $C_nH_{2n}O_3$ .
1122.  $CH_2=CH-COOH$ .
1124.  $CH_2=CH-COOH$ .

1125.  $O=CH-CH_2-CH=O$ .  
 1126.  $CH_3-CHCl-COOH$ .  
 1127.  $CH_3CH=CHCH_2COOH$ .  
 1128. А —  $C_4H_{10}$ , В —  $CH_3COOH$ ,  
 С —  $(CH_3COO)_2Mg$ .  
 1129. А —  $C_{17}H_{35}COONa$ ,  
 В —  $C_{17}H_{35}COOH$ ,  
 С —  $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$ .  
 1131.  $HOOC-CH=CH-COOH$ .  
 1133. 5,68 г стеариновой кислоты.  
 1134. Не будет.  
 1135. 19,7 мл раствора КОН.  
 1136. 0,46%  $HCOOH$ .  
 1137.  $C_2H_5COOH$ ; 11,2 л  $CO_2$ .  
 1138. 55 г  $C_3H_7COONa$ ;  $C_3H_8$ .  
 1139.  $C_{17}H_{33}COOH$ .  
 1140.  $C_2H_5COOH$ ,  
 $CH_3CH_2CH_2OH$ .  
 1149. 12%  $CH_3COOH$ , 8,05%  
 $HCOOH$ .  
 1150. 83,3%  $C_2H_5OH$ , 16,7%  
 $HCOOH$ .  
 1151. 18,8%  $C_6H_5OH$ , 4,50%  
 $CH_3COOH$ .  
 1152.  $CH_3COOH$ .  
 1153.  $ClCH_2COONa$ .  
 1154. 45,1%  $CH_3COOH$ , 37,6%  
 $CH_3CHO$ , 17,3%  $C_2H_5OH$ .  
 1155.  $2,74 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  
 1156. 19,8%  $C_2H_5COOH$ , 80,2%  
 $C_3H_7OH$ .  
 1157. 10,6 г этилбензола;  
 бензойная кислота.  
 1158. 53,5%  $C_2H_5OH$ , 46,5%  
 $CH_3COOH$ ; выход 80%.  
 1159. 56,2 кг раствора  $Ca(OH)_2$ .  
 1160. 0,02 моль малоновой ки-  
 слоты, 0,01 моль янтарной  
 кислоты.  
 1161. 0,03 моль бутеновой кисло-  
 ты, 0,06 моль пентеновой  
 кислоты.  
 1162.  $1,81 \cdot 10^{22}$ .

## Глава 27

1166. 2 кислоты, 4 сложных эфира.  
 1171.  $HCOOCH_3$ .  
 1174. А —  $CH_3COOC_2H_5$ ,  
 В —  $CH_3COOH$ ,  
 С —  $CH_2ClCOOH$ .  
 1175. А —  $CH_3COONa$ ,  
 В —  $CH_3COOH$ ,  
 С —  $CH_3COOC_2H_5$ .  
 1176. А — олеиновая кислота, В  
 — глицерин, С — триоле-  
 ат глицерина.  
 1177. А — любой предельный  
 жир, В — глицерин, С —  
 глицерат натрия.  
 1178. А — любой предельный  
 жир, В — калиевая соль  
 кислоты, входящей в со-  
 став жира, С — кислота.  
 1179.  $C_2H_5COOCH_3$ .  
 1180. В 3 раза.  
 1182.  $CH_3COOC_3H_7$ .  
 1187. Сложный эфир бензойной  
 кислоты и пропандиола-1,2.  
 1188. Сложный эфир молочной  
 кислоты и уксусной кисло-  
 ты.  
 1189. 31 мл.  
 1190. 0,4 моль  $HCOOCH_3$ .  
 1191. 15,3 г.  
 1192.  $C_2H_5COOC_2H_5$ .  
 1193. 53 мл.  
 1194.  $C_2H_5COOCH(CH_3)_2$ .  
 1195. 880 г/моль. Один остаток  
 олеиновой кислоты и два  
 остатка линолевой кислоты.

1196. Пальмитиновая кислота;  
0,05 моль глицерина и  
0,15 моль  $C_{17}H_{35}COONa$ .
1197. Два остатка пальмитиновой  
кислоты, один остаток мас-  
ляной кислоты.
1198. По одному остатку стеари-  
новой, пальмитиновой и  
масляной кислот.
1199. Три остатка линолевой ки-  
слоты.
1200. Два остатка линолевой  
кислоты, один остаток  
 $C_{15}H_{29}COOH$ .
1201.  $HOCH_2CH_2OCOSCH_3$ .
1202. 0,7 моль  $HCOOSCH_3$ .
1203. 15%  $HCOOSCH_3$ , 85%  
 $CH_3COOSCH_3$ .
1204.  $C_6H_5COOSCH=CHC_2H_5$   
и его изомер, в котором  
одна группа  $CH_3$  связана  
с бензольным кольцом.

## Глава 28

1209.  $C_7H_{12}O_6$ .
1212. 270 кг глюкозы.
1213. 256,5 г сахарозы.
1223. Из крахмала.
1224. А — сахароза, В — глюкоза,  
С — глюконовая кислота.
1225. А — крахмал, В — глюкоза,  
С — молочная кислота.
1226. А — целлюлоза, В — три-  
нитрат целлюлозы, С —  
триацетат целлюлозы.
1228. Сорбит.
1229.  $Cu(OH)_2$ .
1231. Глюкоза.
1232. 32,8%  $CH_3CHO$ , 67,2%  
 $C_6H_{12}O_6$ .
1233. А —  $\beta$ -фруктоза,  
Б —  $\alpha$ -фруктоза.
1234. Дезоксирибоза.

## Глава 29

1236. 4 изомера.
1237. 3 изомера.
1238. 4 изомера.
1245. 6,75 г  $(CH_3)_2NH$ .
1246. 11,2 л  $N_2$ .
1252. А —  $C_6H_5NO_2$ , В —  
 $C_6H_5NH_2$ , С —  $C_6H_5NH_3Cl$ .
1253. А —  $C_6H_5NH_3Cl$ ,  
В —  $C_6H_5NH_2$ ,  
С —  $C_6H_5Br_3NH_2$ .
1254. А —  $CH_3NH_3Cl$ ,  
В —  $CH_3NH_2$ , С —  $CO_2$ .
1257. 50,8 г  $C_6H_5NH_2$ .
1258. 20,9%  $C_2H_5NH_2$ .
1259. 4,5 г  $C_2H_5NH_2$ .
1260. 44,7%  $CH_3NH_2$ .
1261. 65,2%  $C_2H_5NH_2$ , 34,8%  $CH_4$ .
1262. Диметиламин.
1266. 2-гидрокси-4-этил-6-  
аминобензойная кислота.
1267. 37,20%  $C_6H_5NH_2$ , 5,64%  
 $C_6H_5OH$ , 57,16%  $C_6H_6$ .
1268. 50%  $C_6H_6$ , 30%  $C_6H_5NH_2$ ,  
20%  $C_6H_5OH$ .
1269. 42,2%.
1270. 76,2%.
1271. 30,8%  $C_6H_5NH_2$ , 31,7%  
 $C_6H_5OH$ , 37,5%  $C_6H_5CH_3$ .

1272. 4,59%  $C_6H_5OH$ , 6,50%  
 $C_6H_5NH_2$ , 88,91%  
 $(C_2H_5)_2O$ .
1273. 41,4%  $C_6H_5NH_3Cl$ , 58,6%  
 $C_6H_5COOH$ .
1274.  $[C_3H_7NH_3]HSO_4$ .
1275. 77,5%  $C_6H_5NH_2$ , 15,7%  
 $C_6H_5OH$ , 6,8%  $C_6H_6$ .

1276. 65,5%  $C_6H_5NH_2$ , 34,5%  
 $C_6H_5OH$ .
1277. 215 г.
1278. 8,53 г  $C_3H_7NH_3Cl$ .
1279.  $C_6H_5CH_3$ .
1280. 0,112 л; 91,2%  $CH_3NH_2$ ,  
8,8%  $H_2$ .
1281. 57,1%  $CO_2$ , 42,9%  $CH_3NH_2$ .
1282. 4-этилнитробензол.

## Глава 30

1290. Хлоруксусная кислота.
1291. Хлорпропионовая кислота.
1292. Хлоруксусная кислота.
1293. Глицилглицин.
1294. Аланилаланин.
1295. Дипептид глутаминовой кислоты.
1296. 27 трипептидов.
1297. А — любая аминокислота.
1298. Аланин-цистеин, цистеин-аланин.
1299. Цистеин-цистеин-метионин.
1300. 70,3 г.
1301. 0,32%  $H_2NCH_2COOH$ ,  
4,04%  $H_2NCH_2COOK$ .
1302. А — фенилаланин.
1303. Глутаминовая кислота.
1304. 13,35 г аланина, 2,95 г  
 $C_3H_7NH_2$ .
1305. Глицилглицин.
1306. Аланилаланин.
1307. Глицилглицилглицин.
1308. 15,5%  $CH_3NH_2$ , 45%  
 $H_2NCH_2COOH$ , 39,5%  
 $CH_3COOC_2H_5$ .
1309. Трипептид образован двумя остатками аланина и одним остатком фенилаланина.
1310. Дипептид глицина и глутаминовой кислоты.
1311. 6,2 г дипептида, образованного остатками тирозина и глутаминовой кислоты.
1312. Дипептид цистеина и лизина. Масса трубки увеличилась на 0,342 г.
1313. 5,96 г трипептида, образованного двумя остатками лизина и остатком глицина.
1314. 8,7 г дипептида, образованного остатками аланина и  $\alpha$ -аминомасляной кислоты.

## Глава 31

1318. 9 изомеров.
1319. 7 изомеров.
1320. 6 изомеров.
1321. 4 изомера.
1327. 5,8% пиррола, 94,2% бензола.
1333. А — пиридин, В — пирролидин, С — гидрохлорид пирролидина.
1334. Уменьшится на 2 г.
1336. Пиридин.

1337. 3 этилпиррола и 6 диметилпирролов.

1338. А — никотинамид, В — пиридин, Z — никотиновая (3-пиридинкарбоновая) кислота.

1339. Тимидин.

1340. 60 млн. пар оснований, молекулярная масса 40 млрд.

1341. 30% тимина, 24% цитозина, 46% — суммарное содержание аденина и гуанина.

1342. Аланин-цистеин-глутаминовая кислота.

## Глава 32

1343. 2940.

1349. А —  $C_2H_6$ , В —  $C_2H_4$ , С — полиэтилен.

1350. А —  $C_2H_2$ , В —  $C_2H_3Cl$ , С — поливинилхлорид.

1351. Поливинилхлорид. 70%.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная масса  
атома 32(I)  
молекулы 32(I)  
Абсолютная шкала  
температур 112(I)  
Агрегатное состояние 110(I)  
Аденин 327(II)  
Аденозин 329(II)  
Адипиновая кислота 130,  
349(II)  
Азеотропы 346(I)  
Азот 355(I)  
    круговорот в природе 357(I)  
    оксиды 362(I)  
    связывание 355(I)  
Азотистая кислота 367(I)  
Азотная кислота 364(I)  
Акриловая кислота 236, 244(II)  
Акцептор электронов 83(I)  
Аланин 304(II)  
Алифатические  
    соединения 88(II)  
    углеводороды 88(II)  
Ациклические  
    соединения 88(II)  
Алкадиены 146(II)  
Алканы 120(II)  
Алкены 140(II)  
Алкилирование 108(II)  
    аренов 179(II)  
Алкины 160(II)  
Алкоголяты 30, 198(II)  
Аллен 147(II)  
Аллотропия 30(I)  
Аллотропные формы 30(I)  
Алмаз 125, 159(I), 7(II)  
Альдегиды 218(II)  
Альдозы 274(II)  
Альфа-частицы 60(I)  
Алюминаты 48(II)  
Алюминий 41(II)  
    соединения 48(II)  
Алюмотермия 43(II)  
Аметист 15(II)  
Амиды  
    кислот 240(II)  
    металлов 30(II)  
Амилоза 280(II)  
Амилопектин 280(II)  
Аминокислоты 303(II)  
    внутренние соли 306(II)  
Амины 289(II)  
    вторичные 289(II)  
    первичные 289(II)  
    третичные 289(II)  
Аммиак 157, 360(I)  
Аммония гидроксид 360(I)  
Аммония соли 360(I)  
Аммофос 368(I)  
Аморфное состояние 111(I)  
Амфотерные  
    гидроксиды 283(I)  
    оксиды 280(I)  
Амфотерность  
    аминокислот 305(II)  
    воды 280(I)  
Ангидриды 120, 280(I), 240(II)  
Анизотропия 129(I)  
Анилин 293(II)  
Анионы 96, 183(I)  
Анод 252(I)  
    инертный 253(I)  
    растворимый 253(I)  
Антрацен 176(II)

- Апатиты 357(I)  
 Аргинин 304(II)  
 Аргон 78(II)  
 Арены 174(II)  
 Ароматизация 178(II)  
 Ароматические углеводороды 174(II)  
 Асбест 127(I), 8(II)  
 Асимметрический атом углерода 97(II)  
 Аспарагин 304(II)  
 Аспарагиновая кислота 304(II)  
 Атом 16, 28(I)  
 Атомная единица массы 32(I)  
 Атомная орбиталь 50(I)  
 Атомно-молекулярная теория 16(I)  
 Атомный ион 28(I)  
 Ацетали 222(II)  
 Ацетальдегид 218(II)  
 Ацетилен 92(I), 160(II)  
 Ацетилениды 18, 164(II)  
 Ацетон 218(II)  
 Аэрозоль 202(I)
- Баланс  
     электронно-ионный 238(I)  
     электронный 244(I)
- Барий 27(II)  
 Белки 309(II)  
     глобулярные 313(II)  
     фибриллярные 313(II)
- Бензиловый спирт 238(II)  
 Бензин 107(II)  
 Бензойная кислота 238, 245(II)  
 Бензол 174(II)  
 Бериллий 27(II)  
 Берлинская лазурь 292(I), 61(II)  
 Бертолетова соль 323(I)  
 Биуретовая проба 314(II)  
 Благородные газы 78(II)
- Бокситы 42(II)  
 Бор 41(II)  
 Борная кислота 43(II)  
 Брожение  
     спиртовое 277(II)  
     молочнокислое 277(II)  
     маслянокислое 277(II)
- Бром 310(I)  
 Бромиды 319(I)  
 Бромоводород 320(I)  
 Бура 42, 44(II)  
 Бутадиен-1,3 146(II)  
 Бутадиен-стирольный каучук 351(II)  
 Бутан 96, 122(II)  
 Бутены 141(II)  
 Бутины 160(II)
- Вазопрессин 308(II)  
 Валентность 79, 85 (I)  
 Валентные электроны 77(I)  
 Валентный угол 89(I)  
 Валин 304(II)  
 Ван-дер-ваальсова связь 102(I)  
 Вещество 30(I)  
     простое 30(I)  
     сложное 30(I)
- Винацетилен 164(II)  
 Винилхлорид 163(II)  
 Внешняя сфера 100(I)  
 Внутренняя сфера 100(I)  
 Вода 304(I)  
     дистиллированная 304(I)  
     тяжелая 299(I)
- Водород 296(I)  
     атомарный 301(I)  
 Водородная связь 100(I)  
 Водородный показатель 191(I)  
 Водородный электрод 248(I)  
 Водяной газ 301(I), 106(II)  
 Вольевая функция 48(I)

- Волокна 348(II)  
искусственные 348(II)  
природные 348(II)  
синтетические 348(II)
- Восстанавливающие сахара  
279(II)
- Восстановление 232(I), 103(II)
- Восстановитель 232(I)
- Вторичная структура белков  
310(II)
- Вторичные амины 289(II)
- Вторичный атом углерода 90(II)
- Вулканизация 350(II)
- Высокомолекулярные соединения 343(II)
- Выход реакции 155(I)
- Газ 115(I)  
идеальный 115(I)  
реальный 115(I)
- Газовые законы 33, 115(I)
- Галактоза 274(II)
- Галлий 119(I), 41(II)
- Галогенирование 125, 162,  
180(II)
- Галогены 310(I)
- Гальванический элемент 246(I)
- Гашеная известь 31(II)
- Гексахлоран 181(II)
- Гелий 78(II)
- Гель 202(I)
- Геохронология 66(I)
- Германий 19(II)
- Гетероциклические соединения  
90(II)
- Гибридизация атомных орбиталей  
90(I)
- Гидратация  
алкенов 144(II)  
алкинов 163, 220(II)
- Гидриды металлов 300(I)
- Гидрирование 103(II)  
алкенов 124, 145(II)  
аренов 181(II)
- Гидрокарбонаты 12(II)
- Гидролиз 198(I)  
жиров 262(II)  
нуклеиновых кислот 328(II)  
пептидов и белков 308,  
313(II)  
сложных эфиров 258(II)  
солей 198(I)
- Гидросульфаты 344(I)
- Гидросульфиды 340(I)
- Гидросульфиты 342(I)
- Гидрофосфаты 367(I)
- Гипохлориты 323(I)
- Гипофосфиты 368(I)
- Гипс 335(I)
- Гистидин 304(II)
- Глауберова соль 177, 290(I)
- Гликозидная связь 284(II)
- Гликозидный гидроксил 276,  
284(II)
- Глиноземы 42(II)
- Глицерин 200(II)
- Глицин 304(II)
- Глутамин 304(II)
- Глутаминовая кислота 304(II)
- Глутатион 309(II)
- Глюкоза 274, 275(II)
- Глюконовая кислота 277(II)
- Гомологи 91(II)
- Гомологический ряд 91(II)
- Гормоны 309(II)
- Гранецентрированная кубическая  
упаковка 121(I)
- Графит 126, 159(I), 7(II)
- Группа периодической системы  
68(I)
- Гуанин 327(II)
- Гуанозин 329(II)

- Давление паров 113(I)  
 Двойной суперфосфат 368(I)  
 Двойственная природа электро-  
 на 47(I)  
 Дегидратация спиртов 142,  
 199(II)  
 Дегидрирование 103, 142(II)  
 Дегидроциклизация 178(II)  
 Дезоксирибоза 328(II)  
 Дезоксирибонуклеиновые ки-  
 слоты (ДНК) 329, 334(II)  
 Дейтерий 298(I)  
 Декрбокислирование 243(II)  
 Денатурация 313(II)  
 Диаграмма состояния 113(I)  
 Диазония соли 295(II)  
 Диастереомеры 97(II)  
 Дигидрофосфаты 367(I)  
 Диены 146(II)  
 Диметиламин 290, 291(II)  
 Динамит 201(II)  
 Диоксан 201(II)  
 Дипептиды 307(II)  
 Дипольный момент 81(I)  
     молекулы 82(I)  
     связи 82(I)  
 Дисахариды 278(II)  
 Диспропорционирование 315(I)  
 Дихроматы 59(II)  
 Диэтиловый эфир 199(II)  
 Доломит 290(I)  
 Донор 83(I)  
 Донорно-акцепторный меха-  
 низм 83(I)  
 Дюраль 48(II)  
 Енолы 163(II)  
 Естественные радиоизотопы  
     60(I)  
 Железный колчедан (пирит)  
     341(I)  
 Железо 60(II)  
     гидроксиды 60(II)  
     оксиды 60(II)  
 Желтая кровяная соль 290(I),  
     61(II)  
 Жидкие кристаллы 128(I)  
 Жидкость 117(I)  
 Жиры 260(II)  
 Заряд ядра 48(I)  
 Закон  
     Авогадро 35(I)  
     Генри 179(I)  
     Гесса 144(I)  
     Дальтона 172(I)  
     действующих масс 147,  
     154(I)  
     кратных отношений 19(I)  
     объединенный газовый 34(I)  
     объемных отношений 19(I)  
     периодический 23(I)  
     постоянства состава 18(I)  
     разведения Оствальда 192(I)  
     смещения Содди-Фаянса  
     63(I)  
     сохранения массы и энергии  
     21(I)  
     Эйнштейна 23(I)  
     электролиза Фарадея 254(I)  
 Заместители  
     электроноакцепторные 99,  
     184(II)  
     электронодонорные 99,  
     183(II)  
 Золото 365(I)  
 Золь 202(I)  
 Идеальный газ 115(I)  
 Известковая вода 31(II)

- Известняк 32(II)  
 Известь  
   гашеная 31(II)  
   негашеная 31(II)  
   хлорная 324(I), 295(II)  
 Изолейцин 304(II)  
 Изомасляная кислота 234(II)  
 Изомеризация 126(II)  
 Изомерия 95(II)  
   геометрическая 96(II)  
   межклассовая 96(II)  
   оптическая 97, 305(II)  
   положения 96(II)  
   пространственная 96(II)  
   структурная 95(II)  
   углеродного скелета 96(II)  
   цис-транс 96, 128, 141(II)  
 Изопрен 146(II)  
 Изотопы 48, 60(I)  
 Имидазол 326(II)  
 Индий 41(II)  
 Индикаторы 288(I)  
 Индуктивный эффект 99,  
   183(II)  
 Инертные газы — см. Благо-  
   родные газы  
 Инертный электрод 253(I)  
 Инсулин 312(II)  
 Иод 310(I)  
 Иодиды 316(I)  
 Иодоводород 320(I)  
 Ион  
   атомный 28(I)  
   молекулярный 29(I)  
 Ионное произведение воды  
   191(I)  
 Искусственные ядерные пре-  
   вращения 63(I)  
 Калий 27(II)  
   супероксид 29(II)  
 Кальций 27(II)  
   карбид 10, 32(II)  
 Каменный уголь 110(II)  
 Карбанион 161(II)  
 Карбиды 10(II)  
 Карбин 8(II)  
 Карбокатион 102(II)  
 Карбоксильная группа 232(II)  
 Карбонаты 12(II)  
 Карбонилы 11(II)  
 Карбонильная группа 218(II)  
 Карбонильные соединения  
   218(II)  
 Карбоновые кислоты 232(II)  
   амиды 240(II)  
   ангидриды 240(II)  
   хлорангидриды 240(II)  
 Карборунд 9(II)  
 Катализ 150(I)  
   гетерогенный 151(I)  
   гомогенный 150(I)  
 Катализатор 150(I)  
 Катион 96, 183(I)  
 Катод 252(I)  
 Каучук 349(II)  
   бутадиеновый 148, 351(II)  
   бутадиен-стирольный 351(II)  
   дивиниловый 351(II)  
   изопреновый 148, 350(II)  
   натуральный 349(II)  
   синтетический 351(II)  
 Квантовая механика 48(I)  
 Квантовое число  
   главное 49(I)  
   магнитное 51(I)  
   орбитальное (побочное)  
   50(I)  
   спиновое магнитное 51(I)  
 Кварц 14(II)  
 Квасцы 290(I), 49(II)  
 Кетозы 274(II)

- Кетоны 218(II)  
 Кинетическое уравнение 146(I)  
 Кислород 334(I)  
 Кислоты 197, 283(I)  
     бескислородные 284(I)  
     двухосновные 284(I)  
     кислородсодержащие 284(I)  
     Льюиса 117, 284(I)  
     одноосновные 284(I)  
     трехосновные 284(I)  
 Количество вещества 32(I)  
 Коллоидная система 200(I)  
 Комплексные соединения 99(I)  
 Комплементарность 331(II)  
 Конго красный 289(I)  
 Конденсация 103(I)  
 Конденсированные ароматические углеводороды 177(II)  
 Константа  
     диссоциации 186(I)  
     равновесия 154(I)  
     скорости 148(I)  
 Конформации 121, 131(II)  
 Координационное число 100(I)  
 Красная кровяная соль 290(I),  
     61(II)  
 Крахмал 280(II)  
 Крезолы 202(II)  
 Крекинг 107, 126(II)  
 Кремнезем 8, 14(II)  
 Кремниевые кислоты 16(II)  
 Кремний 7(II)  
     оксид 8, 14(II)  
 Криолит 45(II)  
 Криптон 78(II)  
 Кристаллизация 113(I)  
 Кристаллическая решетка 120(I)  
     атомная 125(I)  
     молекулярная 124(I)  
     ионная 123(I)  
     металлическая 121(I)  
 Кристаллогидраты 173(I)  
 Кристобалит 14(II)  
 Ксенон 78(II)  
     гексафтороплатинат 81(II)  
     оксиды 82(II)  
     фториды 81(II)  
 Кубическая плотная упаковка 121(I)  
 Кумол 203(II)  
 Лавсан 349(II)  
 Лакмус 288(I)  
 Лактоза 279(II)  
 Латушь 64(II)  
 Легирующие добавки 64(II)  
 Лед 113(I)  
     сухой 114(I)  
 Лейцин 304(II)  
 Лиганд 100(I)  
 Лизин 304(II)  
 Линолевая кислота 236, 245,  
     261(II)  
 Линоленовая кислота 236, 245,  
     261(II)  
 Литий 27(II)  
 Магний 27(II)  
     силицид 10(II)  
 Магнийорганические соединения 30(II)  
 Малоновая кислота 232, 244(II)  
 Мальтоза 279(II)  
 Манганат калия 60(II)  
 Марганец 59(II)  
     оксиды 59(II)  
 Масла 261(II)  
 Масляная кислота 234(II)  
 Массовая доля 181(I)  
 Массовое число ядра 48(I)  
 Медный купорос 290(I)  
 Медь 61(II)  
     соединения 62(II)

- Межмолекулярные взаимодействия 99(I)  
 Мезомерный эффект 99, 183(II)  
 Мел 32(II)  
 Мельхиор 64(II)  
 Метан 90(I), 120(II)  
 Метанол 196(I)  
 Мета-ориентанты 184(II)  
 Метафосфорная кислота 364(I)  
 Метиламин 290, 291(II)  
 Метилловый оранжевый 288(I), 295(II)  
 Метионин 304(II)  
 Механизм сложной реакции 147(I)  
 Многоатомные спирты 200(II)  
 Модель атома  
     Бора 46, 76(I)  
     квантовая 47(II)  
     Резерфорда 45(I)  
 Молекула 18, 29(I)  
 Молекулярность реакции 146(I)  
 Молочная кислота 277(II)  
 Моль 32(I)  
 Мольная доля 181(I)  
 Молярная концентрация 181(I)  
 Молярная масса 33(I)  
     средняя 116(I)  
 Молярный объем газа 34(I)  
 Мономер 344(II)  
 Моносахариды 274(II)  
 Моющие средства 264(II)  
 Мрамор 32(II)  
 Муравьиная кислота 237, 242(II)  
 Мыла 263(II)
- Невосстанавливающие сахара 279(II)  
 Негашеная известь 31(II)  
 Нейтрон 47(I)  
 Неон 78(II)  
 Нефелины 45(II)  
 Нефть 106(II)  
 Никотинамид 323(II)  
 Никотиновая кислота 323(II)  
 Нингидрин 307(II)  
 Нитраты 366(I)  
     разложение 366(I)  
 Нитриды металлов 358(I)  
 Нитрилы 240(II)  
 Нитриты 366(II)  
 Нитробензол 180(II)  
 Нитроглицерин 201(II)  
 Нитрозосоединения 292(II)  
 Нитропиридин 322(II)  
 Нитропиррол 326(II)  
 Нитрующая смесь 180(II)  
 Номенклатура органических соединений 91(II)  
 Нормальные условия 34(I)  
 Нуклеиновые кислоты 328(II)  
 Нуклеозиды 329(II)  
 Нуклеотиды 328(II)  
 Нуклеофил 102, 161(II)  
 Нуклеофильные реакции 221(II)  
     замещение 161(II)  
     присоединение 221(II)  
 Нуклид 48(I)  
 Нуклоны 47, 58(I)
- Озон 336(I)  
 Озониды 336(I)  
 Окисление 231(I), 103(II)  
 Окислитель 232(I)  
 Оксалаты 244(II)  
 Оксиды 276(I)  
     амфотерные 280(I)

- кислотные 279(I)  
 несолеобразующие 276(I),  
 10(II)  
 основные 278(I)  
 солеобразующие 276(I)
- Окситоцин 309(II)  
 Октановое число 108(II)  
 Олеиновая кислота 236, 261(II)  
 Олеум 344(I)  
 Олигосахариды 274(II)  
 Слово 19(II)  
 Омыление жиров 262(II)  
 Оптические изомеры 305(II)  
 Ортоборная кислота — см. Бор-  
 ная кислота  
 Орто-пара-ориентанты 184(II)  
 Ортофосфорная кислота 188,  
 367(I)  
 Основания 197, 281(I)  
 амфотерные 281(I)  
 Бренстеда 284(I)  
 Льюиса 284(I)  
 нерастворимые 281(I)  
 растворимые 281(I)  
 Основное состояние атома 58(I)  
 Относительная атомная масса  
 32(I)  
 Относительная молекулярная  
 масса 32(I)  
 Относительная плотность 36(I)
- Пальмитиновая кислота 244(II)  
 Пассивирование  
 алюминия 44(II)  
 железа 60(II)  
 хрома 58(II)  
 Пептидная связь 307(II)  
 Пептиды 307(II)  
 Первичная структура белков  
 309(II)  
 Первичные амины 289(II)
- Первичный атом углерода 90(II)  
 Переходные металлы 55(II)  
 Период 68(I)  
 большой 28(I)  
 малый 28(I)  
 Период полураспада 62(I)  
 Периодическая таблица 26,  
 68(I)  
 Периодические свойства эле-  
 ментов 26, 69, 101(I)  
 Периодический закон 23, 67(II)  
 Перманганат калия 60(II)  
 Пероксид водорода 306(II)  
 Перхлораты 323(I)  
 Пикриновая кислота 204(II)  
 Пиперидин 323(II)  
 Пиразол 326(III)  
 Пиранозный цикл 276(II)  
 Пиридин 321(II)  
 Пиримидин 323(II)  
 Пиримидиновые основания  
 324(II)  
 Пирит (железный колчедан)  
 341(I)  
 Пиролиз 103(II)  
 Пирофосфорная кислота 364(I)  
 Пиррол 324(II)  
 Пирролидин 326(II)  
 Плавиковая кислота 288, 321(I)  
 Плавление 113(I)  
 Плазма 110, 128(I)  
 Пластмассы 345(II)  
 термопластичные 345(II)  
 термореактивные 345(II)  
 Поливинилхлорид 347(II)  
 Поликонденсация 345(II)  
 Полимер 145, 344(II)  
 Полимеризация 145, 148, 164,  
 344(II)  
 Полиморфизм 127(I)  
 Полинуклеотидная цепь 329(II)

- Полинуклеотиды 328(II)  
 Полипропилен 347(II)  
 Полисахариды 280(II)  
 Полистирол 347(II)  
 Полисульфиды 341(I)  
 Полиэтилен 345(II)  
 Полиэфир 349(II)  
 Полуацетали 222(II)  
 Полууреакции 238(I)  
 Полярность связи 81(I)  
 Порядок реакции 148(I)  
 Порядок связи 109(I)  
 Постоянная  
     Авогадро 33(I)  
     универсальная газовая 34(I)  
     Фарадея 254(I)  
 Поташ 13(II)  
 Потенциал ионизации 70(I)  
 Правила ориентации при электрофильном замещении 183(II)  
 Правило  
     Вант-Гоффа 148(I)  
     Гунда 54(I)  
     Зайцева 143(II)  
     Марковникова 144(II)  
     октета 77(I)  
     Хюккеля 176(II)  
 Преципитат 367(I)  
 Принцип  
     Ле Шателье 155, 158(I)  
     наименьшей энергии 55, 58(I)  
     неопределенности 47, 49(I)  
     Паули 52(I)  
 Природный газ 106(II)  
 Произведение растворимости 195(I)  
 Промилле 312(I)  
 Пролин 303(II)  
 Пропан 120(II)  
 Пропанол 196(II)  
 Пропен 140(II)  
 Пропин 160(II)  
 Пропионовая кислота 232(II)  
 Простое вещество 30(I)  
 Простой суперфосфат 367(I)  
 Против 298(I)  
 Протон 47(I)  
 Процесс  
     Габера 157(I)  
     Сольве 13(II)  
 Пурин 327(II)  
 Пуриновые основания 327(II)  
 Радикал 94(II)  
 Радиоактивность 45, 60(I)  
 Радиоактивные ряды 61(I)  
 Радон 78(II)  
 Растворимость 174, 182(I)  
 Растворы 168(I)  
     истинные 171(I)  
     насыщенные 169, 195(I)  
     пересыщенные 170(I)  
 Реактив  
     Гриньяра 30, 222(II)  
     Швейцера 281(II)  
 Реакция  
     бимолекулярная 146(I)  
     биуретовая 314(II)  
     Вагнера 145(II)  
     Вюрца 124(II)  
     замещения 223(I), 102(II)  
     Зинина 291(II)  
     ионная 192(I), 102(II)  
     Каннишцаро 238(II)  
     Коновалова 126(II)  
     ксантопротеиновая 307, 314(II)  
     Кучерова 163(II)  
     Лебедева 147(II)  
     мономолекулярная 146(I)

- нейтрализации 282(I), 32(II)
- необратимая 156, 228(I)
- нуклеофильная 221(II)
- обмена 224(I)
- обратимая 153, 227(I)
- окислительно-восстановительная 231(I)
- протолитическая 226(I)
- радикальная 101(II)
- разложения 222(I)
- сдвига 301(I)
- «серебряного зеркала» 223(II)
- сложная 147(I)
- соединения 221(I)
- тримолекулярная 146(I)
- Фриделя-Крафтса 179(II)
- цепная 314(I), 125(II)
- Чичибабина 323(II)
- экзотермическая 142(I)
- электрофильная 143, 179(II)
- элементарная 148(I)
- элиминирования 102, 142(II)
- эндотермическая 142(I)
- Юрьева 325(II)
- Реальные газы 115(I)
- Регенерация кислорода 337(I)
- Резина 351(II)
- Репликация 332(II)
- Рибоза 274, 328(II)
- Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 329, 334(II)
- Риформинг 108(II)
- Родоначальные структуры 90(II)
- Ртуть 279, 338(I)
  - оксид 279(I)
- Рубидий 27(II)
- Ряд напряжений металлов 249(I)
- Сахароза 278(II)
- Сверхтекучесть 79(II)
- Свинец 19(II)
- Свободный радикал 79(I), 101(II)
- Селен 334(I)
- Сера 338(I)
  - галогениды 338(I)
  - оксиды 342(I)
  - самородная 335(I)
- Серебро 63(II)
  - комплексные соединения 63, 223(II)
  - нитрат 63(II)
  - оксид 63(II)
- Серин 304(II)
- Серная кислота 344(I)
- Сернистая кислота 342(I)
- Сероводород 339(I)
- Силан 18(II)
- Силикаты 16(II)
- Силициды 17(I)
- Синтез-газ 302(I), 106(II)
- Скорость
  - радиоактивного распада 61(I)
  - химической реакции 147(II)
- Сложное вещество 30(II)
- Сложные эфиры 198, 240, 257(II)
- Сода
  - кальцинированная 13(II)
  - кристаллическая 13(II)
  - питьевая 13(I)
- Соли 198, 290(I)
  - двойные 290(I)
  - кислые 198, 291(I)
  - основные 198, 291(I)
  - смешанные 290(I)
  - средние 198(I)
- Соляная кислота 319(I)
- Соотношение де Бройля 47(II)
- Сополимеризация 344(II)

- Сорбит 277(II)  
Состояние вещества 110(I)  
газообразное 115(I)  
жидкое 117(I)  
твердое 120(I)  
Спин 51(I)  
Спирты 196(II)  
алифатические 196(II)  
ароматические 196(II)  
многоатомные 200(II)  
одноатомные 196(II)  
Сплавы 47, 64(II)  
Стали 64(II)  
Стандартное состояние 143(I)  
Стандартный водородный электрод 248(I)  
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал 246(I)  
Стандартный электродный потенциал 248(I)  
Стеариновая кислота 232, 244(II)  
Стекла 111(I), 16(II)  
обычные 16(II)  
жидкие 17(II)  
Степень диссоциации 183(I)  
Степень окисления 97(I)  
Степень полимеризации 343(II)  
Стереоизомеры 95(II)  
Стехиометрические коэффициенты 31(I)  
Стронций 28(II)  
Сублимация 113, 312(I)  
Сульфаты 344(I)  
Сульфиды 340(I)  
Сульфиты 342(I)  
Сульфокислоты 203, 264(II)  
Суперфосфат 367(I)  
Суспензия 200(I)  
Сухой лед 114, 125(I)  
Схема реакции 31, 219(I), 101(II)  
Таллий 41(II)  
Теллур 334(I)  
Температура 111(I)  
перехода 128(I)  
плавления 129(I)  
просветления 129(I)  
Температурная шкала  
абсолютная (Кельвина) 112(I)  
Цельсия 112(I)  
Температурный коэффициент скорости 148(I)  
Теория  
строения органических соединений 86(II)  
электролитической диссоциации 183(I)  
Тепловой эффект химической реакции 145(I)  
Теплота 141(I)  
Теплота образования 143(I)  
Тимин 324(II)  
Тиосульфат натрия 245, 343(I)  
Тирозин 304(II)  
Толуол 177(II)  
Треонин 304(II)  
Третичная структура белков 311(II)  
Третичные амины 289(II)  
Третичный атом углерода 90(II)  
Тридимит 14(II)  
Триметиламин 290, 291(II)  
Триптофан 304(II)  
Тритий 298(I)  
Тройная точка 114, 312(I)  
Турнбуллева синь 292(I), 61(II)  
Тяжелая вода 299(I)

- Угарный газ 10(II)  
 Углеводороды 90(II)  
 Углеводы 274(II)  
 Углерод 234(I), 7(II)  
     оксиды 234(I), 7(II)  
 Углеродный скелет 88(II)  
     алифатический 88(II)  
     гетероциклический 88(II)  
     карбоциклический 88(II)  
     неразветвленный 89(II)  
     разветвленный 89(II)  
 Углекислый газ 12(II)  
 Угольная кислота 12(II)  
 Удобрения  
     азотные 361(I)  
     калийные 32(II)  
     фосфорные 367(I)  
 Уксусная кислота 102(I), 232,  
     243(II)  
 Универсальная газовая постоянная 34(I)  
 Уравнение  
     Аррениуса 149(I)  
     Ван-дер-Ваальса 115(I)  
     Клапейрона-Менделеева 34,  
     115(I)  
     радиоактивного распада  
     62(I)  
     термохимическое 142(I)  
 Урацил 324(II)  
  
 Фазовые диаграммы 113(I)  
 Фенантрен 176(II)  
 Фенил 94(II)  
 Фенилаланин 304(II)  
 Фениламмония соли 294(II)  
 Фенол 201(II)  
 Фенолоформальдегидная смола  
     204, 347(II)  
 Феноляты 204(II)  
 Ферменты 152(I), 314(II)  
  
 Формалин 224(II)  
 Формальдегид 218(II)  
 Фосген 11(II)  
 Фосфаты 367(I)  
 Фосфиды 359(I)  
 Фосфин 361(I)  
 Фосфиты 368(I)  
 Фосфор 356(I)  
     оксиды 364(I)  
     галогениды 361(I)  
 Фосфористая кислота 368(II)  
 Фосфорноватистая кислота  
     368(I)  
 Фосфорные кислоты 367(I)  
 Фосфорные удобрения 367(I)  
 Фруктоза 274, 278(II)  
 Фталевая кислота 232(II)  
 Фтор 310(I)  
     оксид 314(I)  
 Фтороводород 320(I)  
 Фуллерен 30(II)  
 Функциональная группа 90(II)  
 Фуран 325(II)  
 Фуранозный цикл 276(II)  
  
 Халькогены 334(I)  
 Химическая кинетика 146(I)  
 Химическая реакция 31, 219(II)  
 Химическая связь 77(I)  
     π-связь 92(I)  
     σ-связь 91(I)  
     водородная 100(I)  
     гетеролитический разрыв  
     102(II)  
     гомолитический разрыв  
     101(II)  
     донорно-акцепторная  
     83(I)  
     ионная 94(I)  
     ковалентная 80(I)  
     металлическая 98(I)

- Химическая формула 30(I)  
структурная 104, 105(I),  
87(II)
- Химический элемент 29, 58(I)
- Химическое равновесие 154(I)
- Химическое соединение 30(I)
- Химическое уравнение 31,  
219(I)  
ионное 192(I)  
сокращенное ионное 193(I)
- Химия 13(I)  
неорганическая 15(I)  
органическая 15(I), 86(II)  
физическая 15(I)
- Хинон 205(II)
- Хладон 117(I)
- Хлор 310(I)
- Хлорангидриды 240(II)
- Хлораты 323(I)
- Хлориды 320(I)
- Хлористая кислота 286, 323(I)
- Хлориты 323(I)
- Хлорная вода 315(I)
- Хлорная известь 324(I)
- Хлорная кислота 286, 323(I)
- Хлорноватая кислота 286,  
323(I)
- Хлорноватистая кислота 286,  
323(I)
- Хлороводород 320(I)
- Хром 58(II)  
гидроксиды 58(II)  
оксиды 59(II)
- Хроматы 59(II)
- Царская водка 365(I)
- Цезий 119(I), 27(II)
- Целлобиоза 284(II)
- Целлюлоза 281(II)  
триацетат 282(II)  
тринитрат 282(II)
- Цемент 17(II)
- Центральный атом 100(I)
- Цепные реакции 125(II)
- Циклоалканы 127(II)
- Циклогексан 129(II)
- Циклопропан 127(II)
- Цинк 62(II)  
соединения 63(II)
- Цинковая обманка 335(I)
- Цистеин 304(II)
- Цис-транс-изомерия 96, 128,  
141(II)
- Цитозин 324(II)
- Четвертичная структура белков  
312(II)
- Четвертичный атом углерода  
90(II)
- Чугуны 64(II)
- Шкала электроотрицательности  
Полинга 82(I)
- Щавелевая кислота 232, 244(II)
- Щелочи 281(I)
- Щелочноземельные металлы  
27(II)  
гидроксиды 31(II)  
оксиды 31(II)
- Щелочные металлы 27(II)  
гидроксиды 31(II)  
оксиды 29(I)  
пероксиды 29(I)  
супероксиды 29(I)
- Экимерные молекулы 82(II)
- Электролиз 252(I)
- Электролизер 317(I), 46(II)
- Электролит 183(I)  
сильный 184(I)  
слабый 184(I)

- Электролитическая диссоциация 183(I)  
Электрон 45(I)  
Электронная конфигурация атома 52(I)  
Электронно-ионный баланс 238(I)  
Электронные эффекты 98(II)  
    индуктивный 98, 183(II)  
    мезомерный 99, 183(II)  
Электронный баланс 244(I)  
Электроотрицательность 82(I)  
Электрофил 102(II)  
Электрофильные реакции 143, 179(II)  
    замещение 179(II)  
    присоединение 143, 148, 162(II)  
Электрохимический ряд напряжений металлов 249(I)  
Элементарные частицы 59(I)  
Элиминирование 102, 142(II)  
Эмульсия 202(I)
- Энантиомеры 97, 305(II)  
Энергетический подуровень 49(I)  
Энергетический уровень 87(I)  
Энергия 140(I)  
    активации 149(I)  
    внутренняя 142(I)  
    ионизации — см. Потенциал ионизации  
    химической связи 99, 126(I), 19(II)  
Энтальпия 141(I)  
Этан 120(II)  
Этанол 196(II)  
Этилен 140(I)  
Этиленгликоль 200(II)  
Этерификация 65(I), 241, 258(II)  
Эффект Гиндаля 201(I)
- Ядерные реакции 58, 63(I)  
Ядерный синтез 64(I)  
Ядро атома 45(I)  
Янтарная кислота 232, 244(II)

*Учебное пособие*

**Кузьменко Николай Егорович  
Еремин Вадим Владимирович  
Попков Владимир Андреевич**

# **НАЧАЛА ХИМИИ том II**

ИД № 05518 от 01.08.01

Гигиенический сертификат  
№ 77.99.02.953.Д.000494.01.01. от 31.01.2001 г.

Главный редактор *Д.В. Яновский*  
Выпускающий редактор *И.В. Юлин*  
Компьютерная верстка *И.Ю. Иванова, А.В. Горлов*  
Дизайнер *И.Р. Захаркина*

Издательство «ЭКЗАМЕН»  
107066, Москва, ул. Александра Лукьянова, д. 4, стр. 1  
E-mail: [examen@rol.ru](mailto:examen@rol.ru), тел./факс 263-96-60

Издание осуществлено при участии  
ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век»  
107066, Москва, ул. Доброслободская, 5а  
Internet: [www.onyx.ru](http://www.onyx.ru), e-mail: [mail@onyx.ru](mailto:mail@onyx.ru)

Подписано в печать с диапозитивов 01.04.2002.  
Формат 84x108/32. Гарнитура «Таймс».  
Бумага типографская. Печать высокая. Уч.-изд. л. 16,88.  
Усл. печ. л. 20,17. Тираж 20 000 экз. Заказ № 1533

Общероссийский классификатор продукции  
ОК-005-93, том 2; 953005 – книги, брошюры, литература учебная

ФГУП «Владимирская книжная типография»  
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7  
Качество печати соответствует качеству представленных диапозитивов

**По вопросам реализации обращаться по тел.: 263-96-60**