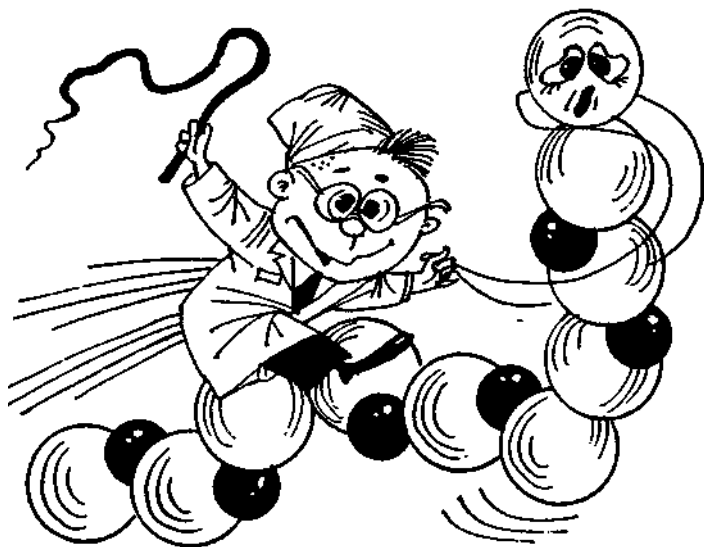


**С.В. Романцова  
А.И. Панасенко  
Н.В. Шель**

# **ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



Тамбов 2006

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Г.Р. ДЕРЖАВИНА

**С.В. Романцова, А.И. Панасенко, Н.В. Шель**

# **ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Допущено Редакционно-издательским  
советом ТГУ им. Г.Р. Державина в качестве  
учебно-методического пособия для студентов,  
обучающихся по специальностям  
020201 – «Биология» и 020801 – «Экология»



**Тамбов 2006**

УДК 547.(075.8)

ББК 24.2 я73

Р69

Научный редактор:

доктор химических наук, профессор ***В.И. Вигдорвич.***

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор ***А.В. Введенский;***

кандидат химических наук, доцент ***И.В. Якунина.***

**Романцова С.В.**

Р69      **Задачи и упражнения по органической химии: Учеб.-метод. пособие для студентов биолог. и эколог. спец. ун-тов / С.В. Романцова, А.И. Панасенко, Н.В. Шель; Федеральное агентство по образованию, Тамб. гос. ун-т им. Г.Р. Державина. Тамбов : Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2006. 115 с.**

Настоящее учебно-методическое пособие написано в соответствии с программами курса «Органическая химия» для студентов специальностей «Биология» и «Экология». Пособие охватывает все основные разделы курса органической химии. По каждому разделу приводятся задачи и упражнения по изомерии, номенклатуре, методам синтеза, физическим и химическим свойствам органических соединений. Логически связанные задания по всему курсу органической химии охватывают большой диапазон самостоятельной работы студентов. Рекомендации к решению задач кратко затрагивают необходимый теоретический материал.

**УДК 547.(075.8)**

**ББК 24.2 я73**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Предисловие . . . . .  | 5  |
| Введение . . . . .   | 6  |
| 1. Решение типовых расчетных задач . . . . .   | 8  |
| 1.1. Задачи на вывод химических формул . . . . .   | 8  |
| 1.2. Вычисления по химическим формулам . . . . .   | 10 |
| 1.3. Вычисления с использованием понятия «число Авогадро» . . . . .  | 11 |
| 1.4. Вычисления с использованием понятия «массовая доля растворенного вещества» . . . . .                  | 12 |
| 1.5. Вычисления по термохимическим уравнениям . . . . .  | 13 |
| 1.6. Вычисления по химическим уравнениям, если одно из исходных веществ дано в избытке . . . . .           | 14 |
| 1.7. Задачи на определение выхода продукта реакции от теоретически возможного . . . . .                    | 14 |
| 1.8. Вычисления по химическим уравнениям с использованием правила об объемных соотношениях газов . . . . . | 15 |
| 1.9. Вычисления по химическим уравнениям, если одно из исходных веществ содержит примеси . . . . .         | 16 |
| 1.10. Задачи на определение количественного состава смеси . . . . .  | 17 |
| 2. Предельные углеводороды (алканы) . . . . .  | 19 |
| 2.1. Задачи с решениями . . . . .  | 20 |
| 2.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .   | 24 |
| 3. Непредельные углеводороды. Алкены . . . . .   | 27 |
| 3.1. Задачи с решениями . . . . .  | 28 |
| 3.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .   | 30 |
| 4. Непредельные углеводороды. Алкины . . . . .   | 34 |
| 4.1. Задачи с решениями . . . . .  | 34 |
| 4.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .   | 36 |
| 5. Непредельные углеводороды. Алкадиены . . . . .  | 40 |
| 5.1. Задачи с решениями . . . . .  | 40 |
| 5.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .   | 42 |

|   |     |
|---|-----|
| 6. Галогенопроизводные углеводов . . . . .                                      | 44  |
| 6.1. Задачи с решениями . . . . .   | 45  |
| 6.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                              | 46  |
| 7. Спирты . . . . .   | 49  |
| 7.1. Задачи с решениями . . . . .   | 50  |
| 7.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                              | 54  |
| 8. Альдегиды. Кетоны . . . . .  | 57  |
| 8.1. Задачи с решениями . . . . .   | 58  |
| 8.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                              | 62  |
| 9. Карбоновые кислоты и их производные . . . . .                                | 65  |
| 9.1. Задачи с решениями . . . . .   | 66  |
| 9.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                              | 71  |
| 10. Углеводы . . . . .  | 78  |
| 10.1. Задачи с решениями . . . . .  | 79  |
| 10.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                             | 83  |
| 11. Амины . . . . .   | 87  |
| 11.1. Задачи с решениями . . . . .  | 87  |
| 11.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                             | 89  |
| 12. Аминокислоты, пептиды и белки . . . . .                                     | 91  |
| 12.1. Задачи с решениями . . . . .  | 92  |
| 12.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                             | 94  |
| 13. Ароматические соединения. Бензол и его производные . . . . .                | 98  |
| 13.1. Задачи с решениями . . . . .  | 99  |
| 13.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                             | 105 |
| 14. Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты . . . . .                 | 109 |
| 14.1. Задачи с решениями . . . . .  | 110 |
| 14.2. Задачи для самостоятельного решения . . . . .                             | 112 |
| Варианты самостоятельных работ для студентов специальности «Биология» . . . . . | 114 |
| Варианты самостоятельных работ для студентов специальности «Экология» . . . . . | 115 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальностей «Биология» и «Экология».

В пособии предлагаются задачи и упражнения, многообразные во многих смыслах. Во-первых, задания охватывают все основные разделы курса органической химии. Во-вторых, диапазон сложности задач очень широк: от простейших до довольно сложных, требующих творческого подхода. В-третьих, во всех разделах сохраняется разумный баланс упражнений по изомерии и номенклатуре, заданий по синтезу органических соединений и расчетных задач.

В пособии 14 разделов. Задачи и упражнения в большинстве глав (2-14) построены в строгой последовательности: упражнения по номенклатуре и изомерии; задания, рассматривающие взаимопревращения, физические и химические свойства веществ; расчетные задачи. Такая последовательность совпадает с лекционным изложением материала и должна помочь студентам более тесно увязать теоретические знания с решением практических задач, закрепить пройденный материал, активизировать самостоятельную работу. Некоторые задания взяты из повседневной жизни и призваны вызвать интерес к приобретению знаний по органической химии.

В начале каждой главы даны решения большого набора задач, которые наглядно демонстрируют наиболее общие приемы решений. Решению общих типов расчетных задач посвящен целиком первый раздел. Это особенно важно для освоения курса органической химии студентами специальностей, для которых количество лекционных часов невелико.

Особое внимание уделено разделам, относящимся к биоорганической химии (углеводы, аминокислоты, пептиды и белки).

Данное пособие позволит студентам в сжатые сроки освоить основы современной органической химии.

*Научный редактор*

## ВВЕДЕНИЕ

В курсе органической химии рассматриваются те же типы задач, что и в курсе неорганической химии. Основное отличие состоит в том, что для вычислений необходимо правильно написать формулы органических соединений и уравнение реакции между ними. При этом необходимо помнить, что углерод во всех органических соединениях должен быть четырехвалентен, а при записи уравнений реакций между органическими веществами знак равенства (=) не ставится (чтобы избежать путаницы с таким же обозначением двойной связи). Вместо знака равенства употребляется стрелка ( $\rightarrow$ ).

В первом разделе методических указаний приводятся примеры решения типовых расчетных задач.

Особенности химии органических соединений – номенклатура, изомерия, типы превращений, пути синтеза рассматриваются далее конкретно и очень подробно для каждого класса органических соединений (разделы 2-14).

Изучение каждой темы рекомендуется начинать с обязательного анализа всех решенных типовых задач и только после этого приступать к задачам для самостоятельного решения.

Приступая к решению задач по органической химии, необходимо повторить основные положения теории химического строения органических соединений. Твердо запомните, что строение молекул определяет их свойства, а изучение химических свойств дает возможность установить строение.

Чрезвычайно важным является понятие изомерии. Необходимо различать структурную изомерию, обусловленную разным порядком соединения атомов в молекуле, и пространственную изомерию, обусловленную разным расположением атомов в пространстве.

Важно хорошо понимать современные электронные представления в теории строения органических соединений, понятия о гибридизации орбиталей атома углерода ( $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизация), индуктивном и мезомерном эффектах. Надо уметь

применять эти представления для объяснения свойств соединений и механизмов химических реакций.

**Условные обозначения:**

**A<sub>r</sub>** – относительная атомная масса элемента;

+ (-) **I** – эффект – индукционный эффект;

+ (-) **M** – эффект – мезомерный эффект  
(эффект сопряжения);

**M** – молярная масса вещества, г/моль;

**M<sub>r</sub>** – относительная молекулярная масса вещества;

**m** – масса вещества (г);

**N** – число атомов в некотором количестве вещества;

**N<sub>A</sub>** – число Авогадро;

**Q** – тепловой эффект реакции;

**V** – объем вещества (л или см<sup>3</sup>);

**V<sub>m</sub>** – мольный объем газа (22,4 л);

**η** – выход продукта реакции от теоретически возможного;

**v** – число моль вещества (количество вещества);

**ρ** – плотность вещества или раствора (кг/м<sup>3</sup> или г/см<sup>3</sup>);

**ω** – массовая или объемная доля вещества или элемента.



# 1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ

---

---

## 1.1. Задачи на вывод химических формул

**Задача 1.** Определите молекулярную формулу вещества, если известно, что массовая доля углерода в нем равна 39,97%, водорода – 6,73%, кислорода – 53,3%. Плотность паров этого вещества по углекислому газу равна 4,091.

**Решение:** Брутто-формула вещества будет иметь вид:  $C_xH_yO_z$ .

1) На основе закона постоянства состава вещества запишем:

$$12x : 1y : 16z = 39,97 : 6,73 : 53,3;$$

где 12, 1, 16 – относительные атомные массы С, Н и О.

$$\text{Отсюда } x : y : z = 39,97/12 : 6,73/1 : 53,3/16 = 3,33 : 6,73 : 3,33$$

Коэффициент должен быть целым числом, поэтому все полученные числа делим на наименьшее из них (в данном случае 3,33) и получаем:  $x : y : z = 1 : 2,02 : 1$

Если после запятой получаются сотые, можно округлить число (в данном случае 2,02 округляем до 2).

Следовательно, простейшая формула вещества:  $CH_2O$ .

Относительная молекулярная масса  $M_r(CH_2O) = 30$ .

2) Относительную молекулярную массу истинного вещества рассчитываем, исходя из плотности паров вещества по углекислому газу. Эта величина численно равна отношению масс равных объемов газов или отношению молекулярных масс газов.

$$D_{CO_2}^{6-60} = M_r(\text{истин})/M_r(CO_2), \text{ тогда } M_r(\text{истин}) = M_r(CO_2) * D_{CO_2}^{6-60}$$

$$M_r(\text{истин}) = 44 * 4,091 = 180.$$

$$\text{Определим отношение } M_r(\text{истин})/M_r(CH_2O) = 180 / 30 = 6.$$

Значит, индексы в истинной формуле будут в 6 раз больше, чем в простейшей формуле, т. е.  $x = 6, y = 12, z = 6$ .

Формула вещества  $C_6H_{12}O_6$ .

**Ответ:**  $C_6H_{12}O_6$ .

**Задача 2.** При сгорании 10,5 г органического вещества получили 16,8 л углекислого газа (н.у.) и 13,5 г воды. Определите молекулярную формулу вещества, если его плотность при н.у. равна 1,875 г/л.

**Решение:** Брутто-формула данного вещества может иметь вид:  $C_xH_yO_z$  или  $C_xH_y$ , где  $x, y, z$  – индексы.

1) Образование углекислого газа при горении указывает на наличие в исходном веществе атомов углерода. Составим схему:

$m$             16,8 л

$C$      $\rightarrow$      $CO_2$

12 г        22,4 л

$m(C) = (12 * 16,8) / 22,4 = 9$  (г).

Или: число моль  $CO_2$  :  $v = 16,8 / 22,4 = 0,75$  (моль).

В 1 моль  $CO_2$  содержится 1 моль атомов С, тогда в 0,75 моль  $CO_2$  содержится 0,75 моль атомов С, следовательно:  $m(C) = 12 * 0,75 = 9$  (г).

2) Образование воды при горении указывает на наличие в исходном веществе атомов водорода. Составим схему:

$m$             13,5 г

$2H$      $\rightarrow$      $H_2O$

2г            18 г

$m(H) = (2 * 13,5) / 18 = 1,5$  (г).

Или: число моль  $H_2O$  :  $v = 13,5 / 18 = 0,75$  (моль).

В 1 моль  $H_2O$  содержится 2 моль атомов Н, тогда в 0,75 моль  $H_2O$  содержится 1,5 моль атомов Н, следовательно:  $m(H) = 1 * 1,5 = 1,5$  (г).

3) Суммарная масса углерода и водорода:

$\Sigma m(C+H) = 9 + 1,5 = 10,5$  (г). Следовательно, сгоревшее вещество содержит только углерод и водород, кислород отсутствует, формула вещества  $C_xH_y$ .

4) Выводим простейшую формулу углеводорода (см. задачу 1).

$12x : 1y = 9 : 1,5$ ;  $x : y = 9/12 : 1,5/1 = 0,75 : 1,5 = 1 : 2$ .

Простейшая формула  $CH_2$ .  $M_r(CH_2) = 14$ .

5)  $M(C_xH_y) = V * \rho = 22,4 * 1,875 = 42$  (г/моль).  $M_r(C_xH_y) = 42$ .

6)  $M_r(C_xH_y) / M_r(CH_2) = 42 / 14 = 3$

Значит, индексы в истинной формуле будут в 3 раза больше, чем в простейшей формуле, т.е.  $x = 3$ ,  $y = 6$ . Формула вещества  $C_3H_6$ .

**Ответ:**  $C_3H_6$ .

**Задача 3.** Определите химическую формулу вещества, в состав которого входят 5 массовых частей кальция и 3 массовые части углерода.

**Решение:** Брутто-формула вещества будет иметь вид:  $\text{CaC}_2$ .  
На основе закона постоянства состава вещества запишем:

$$40x : 12y = 5 : 3,$$

где 40 и 12 – относительные атомные массы кальция и углерода.

$$\text{Отсюда } x : y = 5/40 : 3/12 = 0,125 : 0,25.$$

Коэффициент должен быть целым числом, поэтому все полученные числа делим на наименьшее из них (в данном случае 0,125) и получаем:  $x : y = 1 : 2$

Следовательно, формула вещества:  $\text{CaC}_2$ .

**Ответ:**  $\text{CaC}_2$ .

## 1.2. Вычисления по химическим формулам

**Задача 4.** Вычислите отношение масс и массовые доли элементов в метане  $\text{CH}_4$ .

**Решение:** 1) Определим относительную молекулярную массу метана:  $M_r(\text{CH}_4) = A_r(\text{C}) + 4A_r(\text{H}) = 12 + 4 * 1 = 16$ .

2) Отношение масс элементов:  $m(\text{C}) : m(\text{H}) = 12 : 4 = 3 : 1$ .

3) Массовые доли элементов в молекуле:

Массовая доля углерода:  $\omega(\text{C}) = 12 / 16 = 0,75$ ;

Массовая доля водорода:  $\omega(\text{H}) = 4 / 16 = 0,25$ .

**Ответ:**  $m(\text{C}) : m(\text{H}) = 3 : 1$ .

**Задача 5.** Вычислите массовые доли (в %) элементов в глюкозе  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

**Решение:**

$\omega(\text{э}) = (k * A_r * 100\%) / M_r$ , где  $k$  – число атомов эл-та в молекуле.

1) Определим относительную молекулярную массу глюкозы:

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6A_r(\text{C}) + 12A_r(\text{H}) + 6A_r(\text{O}) = 6 * 12 + 1 * 12 + 6 * 16 = 180$$

2) Массовые доли элементов в молекуле:

$$\omega(\text{C}) = (6 * 12) / 180 = 0,400, \text{ или } 40,0\%;$$

$$\omega(\text{H}) = (12 * 1) / 180 = 0,067, \text{ или } 6,7\%;$$

$$\omega(\text{O}) = (6 * 16) / 180 = 0,533, \text{ или } 53,3\%.$$

**Ответ:**  $\omega(\text{C}) = 40,0\%$ ;  $\omega(\text{H}) = 6,7\%$ ;  $\omega(\text{O}) = 53,3\%$ .

**Задача 6.** Вычислите, какая масса углерода содержится в 90 г этана  $C_2H_6$ .

**Решение:** 1) Определим молекулярную массу этана:

$$Mr(C_2H_6) = 2Ar(C) + 6Ar(H) = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 30;$$

$$M(C_2H_6) = 30 \text{ (г/моль)}.$$

2) В 30 г этана содержится 24 г углерода, тогда в 90 г этана содержится  $x$  г углерода. Составим пропорцию:

$$30 / 24 = 90 / x; \quad x = 24 \cdot 90 / 30 = 72; \quad m(C) = 72(\text{г}).$$

**Ответ:**  $m(C) = 72$  г.

### 1.3. Вычисления с использованием понятия «число Авогадро»

**Задача 7.** Вычислите, сколько молекул содержится в 36 г воды. В каком объеме метана  $CH_4$  (н.у.) столько же молекул?

**Решение:** 1) Определим число молекул.

$$N = N_a \cdot v; \text{ при этом } v = m / M, \text{ тогда } N = (N_a \cdot m) / M;$$

$$N(H_2O) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (36 / 18) = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ (молекул)}.$$

2) Число молекул воды равно числу молекул метана:

$$N(H_2O) = N(CH_4) = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ (молекул)}.$$

$$V = 22,4 \cdot v; \text{ учитывая, что } v = N / N_a, \text{ тогда } V = 22,4 \cdot (N / N_a);$$

$$V(CH_4) = 22,4 \cdot (12,04 \cdot 10^{23}) / (6,02 \cdot 10^{23}) = 44,8 \text{ (л)}.$$

**Ответ:**  $N(H_2O) = 12,04 \cdot 10^{23}$  молекул,  $V(CH_4) = 44,8$  л.

**Задача 8.** На одну чашку весов лаборант положил порцию глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ , содержащую  $3,01 \cdot 10^{23}$  молекул. Какое количество вещества рибозы  $C_5H_{10}O_5$  лаборант должен положить на другую чашку весов, чтобы весы были в состоянии равновесия?

**Решение:** Весы будут в состоянии равновесия, если массы данных веществ одинаковы:  $m(C_6H_{12}O_6) = m(C_5H_{10}O_5)$ .

$$1) m = M \cdot v; \text{ однако } v = m / M, \text{ тогда } m = M \cdot (N / N_a);$$

$$m(C_6H_{12}O_6) = 180 \cdot 3,01 \cdot 10^{23} / (6,02 \cdot 10^{23}) = 90 \text{ (г)}.$$

$$2) m(C_6H_{12}O_6) = m(C_5H_{10}O_5) = 90 \text{ (г)}.$$

$$v(C_5H_{10}O_5) = 90 / 150 = 0,6 \text{ (моль)}.$$

**Ответ:**  $v(C_5H_{10}O_5) = 0,6$  моль.

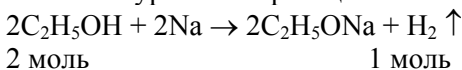
#### 1.4. Вычисления с использованием понятия «массовая доля растворенного вещества»

**Задача 9.** Вычислите, какой объем водорода (н.у.) выделится при взаимодействии 59,8 л 96-процентного этилового спирта (плотность  $800 \text{ кг/м}^3$ ) с металлическим натрием.

**Решение:**

Объем водорода вычислим по формуле:  $V = V_m \cdot \nu$ .

Составим уравнение реакции:



Из уравнения реакция следует:  $\nu(\text{H}_2) = 0,5 \cdot \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ .

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Определить массу спирта можно, исходя из формулы:

$$\omega_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{m_{p-pa}} 100\% = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V_{p-pa} \cdot \rho_{p-pa}} 100\%$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{V_{p-pa} \cdot \rho_{p-pa} \cdot \omega_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 100\%} = \frac{0,0598 \cdot 800 \cdot 96}{0,046 \cdot 100} = 998,42$$

$$\nu(\text{H}_2) = 0,5 \cdot 998,4 = 499,2 \text{ (моль).}$$

$$V(\text{H}_2) = 0,0224 \cdot 499,2 = 11,182 \text{ (м}^3\text{).}$$

**Ответ:**  $V(\text{H}_2) = 11,182 \text{ м}^3$ .

**Задача 10.** Вычислите, какой объем воды потребуется для разбавления 200 мл 96%-го этилового спирта (плотность  $0,8 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить 10%-ный раствор.

**Решение:** Объем воды определим по формуле:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}).$$

Поскольку  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ г/см}^3$ , можно считать  $V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(p-pa_2) - m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}).$$

1) Вычислим массу чистого спирта в 200 мл исходного раствора.

$$m(p-pa) = V(p-pa) \cdot \rho(p-pa)$$

$$\omega_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{m_{p-pa}} 100\% \Rightarrow m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{\omega_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot V_{p-pa} \cdot \rho_{p-pa}}{100\%}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (96 \cdot 200 \cdot 0,8) / 100 = 153,6 \text{ (г).}$$

2) Вычислим, какую массу 10%-го раствора можно получить из 153,6 г спирта.

$$m(p-pa_2) = m(C_2H_5OH) * 100 / \omega(C_2H_5OH)$$

$$m(p-pa_2) = 153,6 * 100 / 10 = 1536 \text{ (г)}.$$

3) Вычислим массу и объем воды, необходимые для разбавления раствора спирта.

$$m(H_2O) = 1536 - 153,6 = 1382,4 \text{ г}; V(H_2O) = 1382,4 \text{ (мл)}.$$

**Ответ:**  $V(H_2O) = 1382,4 \text{ мл}$ .

## 1.5. Вычисления по термохимическим уравнениям

**Задача 11.** Какое количество теплоты выделяется при сжигании  $112 \text{ м}^3$  (н.у.) метана, если термохимическое уравнение (ТХУ) реакции горения метана:  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 \uparrow + 2 H_2O + 890 \text{ кДж}$ .

**Решение:**  $CH_4 + 2O_2 = CO_2 \uparrow + 2 H_2O + 890 \text{ кДж}$ .

1) Определим число моль сжигаемого метана:

$$v = V / V_m; v(CH_4) = 112 / (22,4 * 10^{-3}) = 5000 \text{ (моль)}.$$

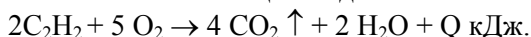
2) Из ТХУ следует, что при сжигании 1 моль метана выделяется 890 кДж теплоты. Пусть  $Q'$  – это количество теплоты, выделяющееся при сжигании 5000 моль метана. Тогда:

$$Q' = 890 * 5000 = 4,45 * 10^6 \text{ (кДж)}.$$

**Ответ:**  $Q' = 4,45 * 10^6 \text{ кДж}$ .

**Задача 12.** Вычислите тепловой эффект реакции горения ацетиленов и составьте термохимическое (ТХУ) уравнение этой реакции, если известно, что при сжигании 1,12 л (н.у.) ацетиленов выделяется 67,5 кДж теплоты.

**Решение:** Обозначим тепловой эффект реакции  $Q$  кДж и составим ТХУ в общем виде:



$$1) v = V / V_m; v(C_2H_2) = 1,12 / 22,4 = 0,05 \text{ (моль)}.$$

2) Из ТХУ следует, что при сжигании 2 моль ацетиленов выделяется  $Q$  кДж теплоты. Тогда составим пропорцию и решим ее:

$$2 \text{ моль} \quad - \quad Q \text{ кДж}$$

$$0,005 \text{ моль} \quad - \quad 67,5 \text{ кДж}$$

$$Q = 2 * 67,5 / 0,005 = 2700 \text{ (кДж)} - \text{тепловой эффект реакции}.$$

$$\text{ТХУ имеет вид: } 2C_2H_2 + 5 O_2 = 4CO_2 \uparrow + 2 H_2O + 2700 \text{ (кДж)}.$$

**Ответ:**  $Q = 2700 \text{ кДж}$

### 1.6. Вычисления по химическим уравнениям, если одно из исходных веществ дано в избытке

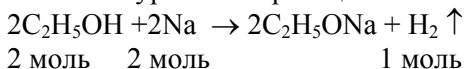
При решении задач такого типа сначала надо определить, какое из исходных веществ прореагировало полностью, а какое дано в избытке. Расчет продукта реакции можно вести только по тому веществу, которое полностью израсходовалось в ходе реакции.

**Задача 13.** Вычислите объем (н.у.) водорода, выделившегося при взаимодействии 46 г этанола с 46 г металлического натрия.

**Решение:**

Объем водорода определим по формуле:  $V = V_m \cdot \nu$ .

Составим уравнение реакции:



2 моль    2 моль                                    1 моль

1) Вычислим количество вещества спирта и натрия в исходных навесках по формуле:  $\nu = m / M$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 / 46 = 1 \text{ (моль)}; \quad \nu(\text{Na}) = 46 / 23 = 2 \text{ (моль)}.$$

Из уравнения реакции следует, что спирт и натрий реагируют в молярном отношении 1:1, т.е.  $\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{Na})$ .

Следовательно, натрий в избытке. Расчет ведем по спирту.

2) Из уравнения реакции следует:

$$\nu(\text{H}_2) = 0,5 \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}); \quad \nu(\text{H}_2) = 0,5 \text{ (моль)};$$

$$V(\text{H}_2) = 22,4 \cdot 0,5 = 11,2 \text{ (л)}.$$

**Ответ:**  $V(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л}$ .

### 1.7. Задачи на определение выхода продукта реакции от теоретически возможного

**Задача 14.** В результате прямой гидратации  $112 \text{ м}^3$  (н.у.) этилена получили 172,5 кг этилового спирта. Вычислите выход спирта (в %) от теоретического.

**Решение:** Выход продукта реакции от теоретически возможного определяется по формуле:  $\eta = (m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}}) \cdot 100\%$   
Теоретическое количество продукта рассчитывается по уравнению реакции:  $m_{\text{теор.}} = \nu_{\text{теор.}} \cdot M$ . Следовательно,

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}} * 100 \%}{n_{\text{теор.}} * M}$$

Составим уравнение реакции:  $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$ .

Из уравнения реакции следует, что  $v_{\text{теор.}}(C_2H_5OH) = v(C_2H_4)$ .

1) Определим число моль этилена по формуле:  $v = V / V_m$

$v(C_2H_4) = 112 / 0,0224 = 5000$  (моль).  $v_{\text{теор.}}(C_2H_5OH) = 5000$ (моль).

2) Определим выход спирта:

$\eta = (172,5 * 100\%) / (5000 * 0,046) = 75\%$ .

**Ответ:**  $\eta = 75\%$ .

**Задача 15.** Вычислите, какой объем (н.у.) этилена можно получить при каталитическом дегидрировании 1,5 т этана, если выход продукта реакции составляет 90% от теоретического.

**Решение:**

Выход продукта реакции от теоретически возможного определим по формуле:  $\eta = (V_{\text{практ.}} / V_{\text{теор.}}) * 100\%$ .

Теоретический объем продукта рассчитывается по уравнению реакции:  $V_{\text{теор.}} = v_{\text{теор.}} * V_m$ .

Значит,  $V_{\text{практ.}} = (V_{\text{теор.}} * \eta) / 100\% = (v_{\text{теор.}} * V_m * \eta) / 100\%$ .

Составим уравнение реакции:  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \uparrow$

Из уравнения реакции следует, что  $v_{\text{теор.}}(C_2H_4) = v(C_2H_6)$

1)  $v = m / M$ ;  $v(C_2H_6) = 1500 / 0,03 = 50000$  (моль).

$v_{\text{теор.}}(C_2H_4) = 50000$  (моль).

2)  $V_{\text{практ.}}(C_2H_4) = (50000 * 0,0224 * 90) / 100 = 1008$  (м<sup>3</sup>).

**Ответ:**  $V_{\text{практ.}}(C_2H_4) = 1008$  м<sup>3</sup>.

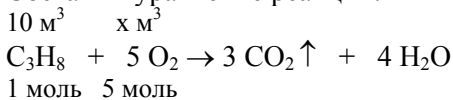
## 1.8. Вычисления по химическим уравнениям с использованием правила об объемных соотношениях газов

**Задача 16.** Вычислите, какой объем кислорода (н.у.) потребуется для полного сгорания 10 м<sup>3</sup> пропана (н.у.).

**Решение:** Согласно правилу об объемных отношениях газов, объемы реагирующих и получающихся газов (при одинаковых условиях) пропорциональны количествам вещества этих веществ:  $V_1 / V_2 = \nu_1 / \nu_2$



Составим уравнение реакции:



Согласно сформулированному выше правилу, мы можем записать:  $x = (5 * 10) / 1 = 50$ ;  $V(\text{O}_2) = 50 \text{ (м}^3\text{)}$ .

**Ответ:**  $V(\text{O}_2) = 50 \text{ м}^3$ .

### 1.9. Вычисления по химическим уравнениям, если одно из исходных веществ содержит примеси

**Задача 17.** Вычислите, какой объем (н.у.) ацетилена можно получить из 4 кг технического карбида кальция, содержащего 20% примесей.

**Решение:** Объем ацетилена определим по формуле:  $V = V_m * \nu$ .

Число моль  $\nu(\text{C}_2\text{H}_2)$  вычислим по уравнению реакции, предварительно рассчитав количество чистого вещества  $\text{CaC}_2$ .

$$\nu(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) = m(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) / M(\text{CaC}_2).$$

Если в техническом карбиде кальция содержится 20% примесей, то массовая доля чистого вещества составляет 80%.

$$\omega(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) = [m(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) / m(\text{смеси})] * 100\%$$

$$\text{Тогда } \nu(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) = [m(\text{смеси}) * \omega(\text{CaC}_2 \text{ чист.})] / (M * 100\%)$$

$$\nu(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) = (4 * 80) / (0,064 * 100\%) = 50 \text{ (моль)}.$$

Составим уравнение реакции:



Из уравнения видно, что  $\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \nu(\text{CaC}_2 \text{ чист.}) = 50 \text{ (моль)}$ .

$$V(\text{C}_2\text{H}_2) = 22,4 * 50 = 1120 \text{ (л)} = 1,12 \text{ (м}^3\text{)}.$$

**Ответ:**  $V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1,12 \text{ м}^3$ .

**Задача 18.** Рассчитайте, какой объем (н.у.) воздуха необходим для полного сгорания 1000 м<sup>3</sup> природного газа, содержащего 98% по объему метана и 2% негорючих примесей.

**Решение:** Объемную долю газа в смеси определим по формуле:

$$\omega_{\text{в-ва}} = (V_{\text{в-ва}} / V_{\text{смеси}}) * 100\%, \text{ тогда } V_{\text{в-ва}} = (\omega_{\text{в-ва}} * V_{\text{смеси}}) / 100\%.$$

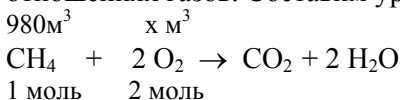
1) Вычислим объем метана в  $1000 \text{ м}^3$  природного газа:

$$V(\text{CH}_4) = (98 * 1000) / 100 = 980 (\text{м}^3).$$

2) Зная, что объемная доля кислорода в воздухе равна примерно 20%, мы можем записать:

$$V(\text{возд}) = (V(\text{O}_2) * 100\%) / 20\% = 5 V(\text{O}_2).$$

3) Далее для решения задачи применим правило об объемных отношениях газов. Составим уравнение реакции:



Составляя пропорцию, получим:  $x = 2 * 980 / 1 = 1960$

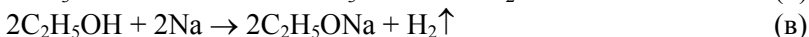
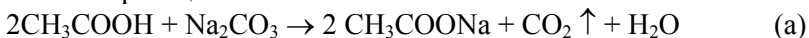
$$V(\text{O}_2) = 1960 (\text{м}^3).$$

$$\text{Ответ: } V(\text{O}_2) = 1960 \text{ м}^3.$$

## 1.10. Задачи на определение количественного состава смеси

**Задача 19.** При взаимодействии смеси этилового спирта и уксусной кислоты с металлическим натрием образовалось 2,24 л (н.у.) водорода. При действии на ту же массу исходной смеси раствором соды выделилось 0,224 л (н.у.) углекислого газа. Вычислите массу исходной смеси.

**Решение:** Масса смеси равна сумме масс компонентов смеси. Масса каждого компонента равна  $m = M * v$ . Из двух компонентов смеси с раствором соды реагирует только уксусная кислота. С натрием реагируют оба компонента. Составим уравнения этих реакций.



$$1) v = V / V_m$$

$$v(\text{H}_2) = 2,24/22,4 = 0,1 \text{ моль}; \quad v(\text{CO}_2) = 0,224/22,4 = 0,01 (\text{моль}).$$

2) Из уравнения реакции (а) следует, что

$$v(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 v(\text{CO}_2) = 0,02 (\text{моль}).$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 * 0,02 = 1,2 (\text{г}).$$

3) Из уравнения реакции (б) следует, что  $\nu_1(\text{H}_2) = 0,5$   $\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01$  (моль). Это количество вещества водорода, который образовался за счет участия в реакции уксусной кислоты. Остальное количество вещества водорода ( $\nu_2$ ) выделилось за счет участия в реакции спирта.

$$\nu_2(\text{H}_2) = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ (моль).}$$

4) Из уравнения реакции (в) следует, что

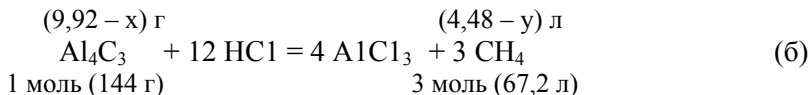
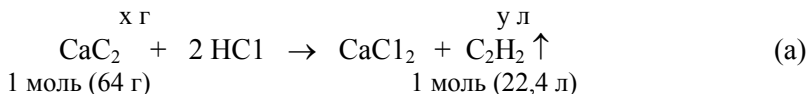
$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\nu_2(\text{H}_2) = 0,18 \text{ (моль); } m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \cdot 0,18 = 8,28 \text{ (г).}$$

$$5) m(\text{смеси}) = 8,28 + 1,2 = 9,48 \text{ (г).}$$

**Ответ:**  $m(\text{смеси}) = 9,48 \text{ г.}$

**Задача 20.** При обработке соляной кислотой 9,92 г смеси карбидов кальция и алюминия образовалось 4,48 л смеси метана и ацетилена (н.у.) Определите количественный состав исходной смеси карбидов.

**Решение:** Составим уравнения происходящих реакций:



Пусть  $m(\text{CaC}_2) = \text{x г}$ ,  $V(\text{C}_2\text{H}_2) = \text{у л}$ , тогда

$$m(\text{Al}_4\text{C}_3) = (9,92 - \text{x}) \text{ г}, V(\text{CH}_4) = (4,48 - \text{y}) \text{ л.}$$

Из уравнения (а) следует, что  $64 / 22,4 = \text{x} / \text{y}$ .

$$\text{Из уравнения (б) следует, что } \frac{144}{67,2} = \frac{9,92 - \text{x}}{4,48 - \text{y}}$$

Мы получили систему уравнений:

$$22,4 \text{ x} = 64 \text{ y}$$

$$144 (4,48 - \text{y}) = 67,2 (9,92 - \text{x}), \text{ откуда } \text{x} = 1,28$$

$$m(\text{CaC}_2) = 1,28 \text{ (г); } m(\text{Al}_4\text{C}_3) = (9,92 - 1,28) = 8,64 \text{ (г).}$$

**Ответ:**  $m(\text{CaC}_2) = 1,28 \text{ г; } m(\text{Al}_4\text{C}_3) = 8,64 \text{ г.}$

## 2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

---

---

Рассмотрите правила номенклатуры предельных углеводородов. Имейте в виду, что начиная с четвертого члена гомологического ряда предельных углеводородов (с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ ), имеет место структурная изомерия. Углеводород с  $n = 4$  (бутан) имеет 2 изомера, углеводород с  $n = 5$  (пентан) – 3 изомера. Далее число изомеров быстро возрастает.

Первые четыре члена гомологического ряда алканов имеют тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан. Приставка  $n$ - означает «нормальный», т.е. с неразветвленной цепью углеродных атомов.

За основу названия предельных углеводородов с разветвленными цепями берется название углеводорода, соответствующее числу углеродных атомов главной цепи. Главной цепью углеродных атомов считают самую длинную и самую сложную (с максимальным числом разветвлений и кратных связей). Нумерацию начинают с того края цепи, к которому ближе примыкает любой из радикалов. Если разные радикалы находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, то нумерацию начинают от того края цепи, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов.

Называя соединение, сначала перечисляют заместители в порядке увеличения числа атомов С в радикале (или в алфавитном порядке), перед названием радикала ставят цифру, соответствующую номеру атома С главной цепи, при котором находится данный радикал. После этого называют углеводород, соответствующий главной цепи углеродных атомов. Если углеводород содержит несколько одинаковых радикалов, то число их обозначают греческим числительным (ди, три, тетра и т.д.), а их положение указывают цифрами, которые разделяют запятыми и располагают в порядке возрастания, указывая перед названием данных радикалов, отделяя их от него дефисом.

Рассмотрите общие методы синтеза предельных углеводов, которые могут быть получены из соединений с тем же, а также меньшим и большим числом углеродных атомов.

Обратите внимание на особенности химического поведения предельных углеводов, в которых все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Запомните, что основным типом реакций предельных углеводов является радикальное замещение. Повторите раздел о крекинге углеводов – термическом и каталитическом.

## 2.1. Задачи с решениями

**Задача 21.** Сколько химических связей в молекуле гептана?

**Решение:** Можно нарисовать структурную формулу гептана  $C_7H_{16}$  и посчитать все черточки, обозначающие связи, в этой формуле. Однако существует более красивый способ подсчета.

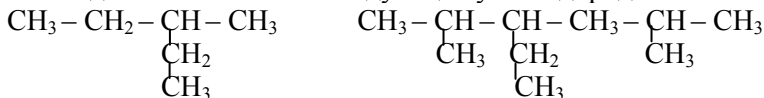
Рассмотрим молекулу углеводорода общей формулы  $C_xH_y$ . Каждый атом углерода имеет 4 валентных электрона, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами. Каждый атом водорода имеет один валентный электрон. Общее число валентных электронов в молекуле  $C_xH_y$ :  $4x + y$ .

Теперь заметим, что каждая связь образована ровно двумя валентными электронами. Поэтому общее число химических связей в молекуле равно  $(4x + y)/2$ . Для молекулы гептана  $x = 7$ ,  $y = 16$ . Число связей равно  $(4 * 7 + 16)/2 = 22$ .

Легко догадаться, что 16 связей из 22 – это связи C–H, остальные шесть – связи C–C.

**Ответ:** 22 связи.

**Задача 22.** Назовите следующие углеводороды:

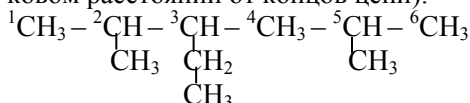


**Решение:** 1) В первом углеводороде главная углеродная цепь состоит из пяти атомов (в структурной формуле она изображена под прямым углом:  ${}^1\text{C} - {}^2\text{C} - {}^3\text{C}$



Нумерацию атомов в данном случае можно начинать с любого конца цепи, т.к. метильная группа  $-\text{CH}_3$  связана с центральным атомом углерода, который является третьим по счету. Название углеводорода – 3-метилпентан.

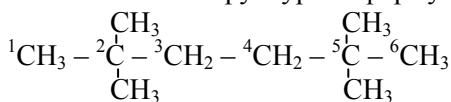
Во втором углеводороде главная углеродная цепь состоит из шести атомов, а нумерация атомов начинается с того края цепи, ближе к которому находится этильная группа  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (метильные группы не могут определить начало нумерации, т.к. они находятся на одинаковом расстоянии от концов цепи):



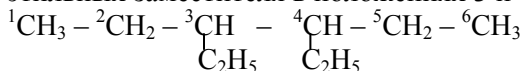
Название углеводорода–2,5-диметил-3-этилгексан.

**Задача 23.** Напишите структурную формулу 2,2,5,5 – тетраметилгексана и формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы; а также формулу гомолога, в молекуле которого присутствует 6 первичных атомов С и нет ни одного вторичного и третичного.

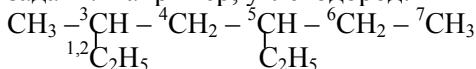
**Решение:** Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



1) 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:

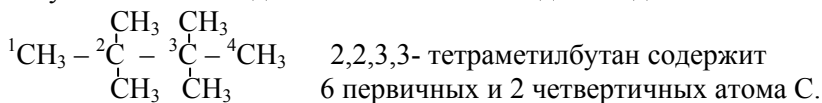


Обратите внимание на то, что этильные группы нельзя помещать вблизи конца цепи (у второго и пятого атомов углерода), т.к. в этом случае они войдут в состав основной цепи, а заместителями будут метальные радикалы, что противоречит условию задачи. Например, углеводород:



называется 3-метил-5-этилгептан и не удовлетворяет условию, т.к. левый этильный радикал входит в состав основной цепи.

2) Гомолог – это соединение того же класса (алкан), отличающийся от 2,2,5,5-тетраметилгексана числом групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле. Условию задачи отвечает только одно соединение:

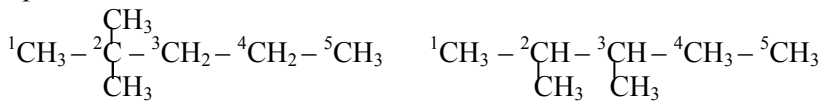


**Задача 24.** Напишите формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

**Решение:**

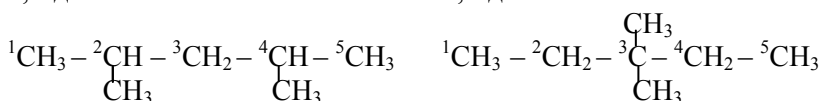
Молярная масса алканов:  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})=2*50=100$  (г/моль), откуда можно найти  $n$ :  $12n + 2n + 2 = 100$ ;  $\Rightarrow 14n = 98 \Rightarrow n = 7$ .

Из 7 атомов углерода 5 составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп  $-\text{CH}_3$  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

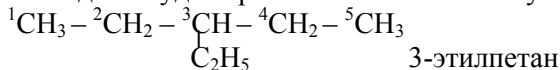
2,3-диметилпентан



2,4-диметилпентан

3,3-диметилпентан

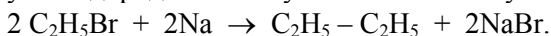
Одна группа  $-\text{C}_2\text{H}_5$  может находиться только в положении 3, в противных случаях она войдет в состав главной цепи, и длина последней будет превышать пять атомов углерода:



**Ответ:** 5 изомеров состава  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .

**Задача 25.** Напишите уравнения реакций, при помощи которых из метана можно получить бутан.

**Решение:** Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т.е. от конца цепочки превращений к началу. Бутан – симметричный углеводород и поэтому может быть получен по реакции Вюрца:

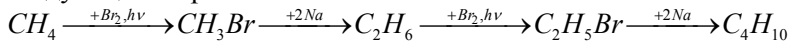


Бромэтан образуется при взаимодействии этана с бромом при освещении или нагревании:  $C_2H_6 + Br_2 \rightarrow C_2H_5Br + HBr$ .

Этан – симметричный углеводород и может быть получен по реакции Вюрца:  $2 CH_3Br + 2Na \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2NaBr$ .

Бромметан образуется при взаимодействии этана с бромом при освещении или нагревании:  $CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$ .

Таким образом, схема превращения метана в бутан выглядит следующим образом:



**Задача 26.** Не прибегая к справочным данным, расположите следующие углеводороды в порядке увеличения температур кипения: декан, гексан, 2,3-диметилбутан, гептан.

**Решение:**

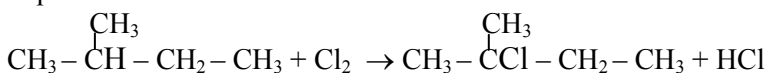
Запишем брутто – формулы перечисленных соединений:  $C_{10}H_{22}$  (декан),  $C_6H_{14}$  (гексан),  $C_6H_{14}$  (2,3-диметилбутан),  $C_5H_{12}$  (пентан).

Известно, что температуры кипения увеличиваются в гомологическом ряду с увеличением молярной массы соединения. Значит среди перечисленных алканов самая высокая температура кипения у декана, а самая низкая – у пентана. Из двух веществ с одинаковой молярной массой температура кипения выше у менее разветвленного изомера (гексан). Верная последовательность соединений в порядке увеличения температуры кипения: пентан < 2,3-диметилбутан < гексан < декан.

**Задача 27.** Напишите наиболее вероятные продукты хлорирования и сульфохлорирования 2-метилбутана.

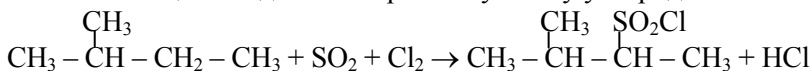
**Решение:**

Реакции замещения в ряду алканов в большинстве случаев идут избирательно, наиболее легко у третичного углеродного атома. Это связано, во-первых, с меньшей энергией связи водород – третичный атом углерода. Во-вторых, радикалы со свободным электроном у третичного углерода более стабильны благодаря сверхсопряжению и потому легче образуются. Таким образом:





Водороды у третичного углерода на сульфохлоридную группу не замещаются, вероятно, вследствие пространственных затруднений. Замещение идет по вторичному атому углерода.



**Ответ:** 2-метил-2-хлорбутан и 3-метил-2-бутансульfoxлорид.

## 2.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько химических связей содержится в молекуле декана  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ?

2. Сколько электронов содержится в молекуле этана? Сколько из них участвует в образовании химических связей?

3. Приведите формулу изомера пентана, дающего при хлорировании только одно монохлорпроизводное.

4. Напишите структурную формулу 3,4-диэтилгексана и структурную формулу одного из его изомеров, молекула которого симметрична.

5. Напишите формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Приведите формулу его изомера, в молекуле которого имеются только четыре первичных атома углерода.

6. Напишите структурную формулу 3,3-диэтилгексана. Напишите формулу изомера этого соединения, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только метильные радикалы. Приведите формулу гомолога, имеющего на один атом углерода больше и не содержащего вторичных атомов углерода.

7. Напишите формулу 2,4-диметил-3-этилгексана. Приведите формулу гомолога, имеющего на один атом углерода больше и содержащего только первичные и четвертичные атомы C.

8. Напишите формулу 3,4,5-триметилгептана. Приведите формулу гомолога, имеющего на один атом углерода меньше и содержащего три вторичных атома углерода.

9. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , 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.

10. Среди перечисленных ниже веществ выберите пары изомеров: 3-этилпентан; декан; 2,2-диметилпропан; 4-изопропилгептан; 2-метилбутан; 2,2,3-триметилбутан.

11. С помощью каких химических превращений можно получить метан из следующих соединений: а) винилхлорида (хлорэтена); б) этанола; в) бутана? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

12. Напишите последовательность уравнений химических реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан.

13. Предложите схему получения 2,3-диметилбутана из 1-бромпропана.

14. При гидролизе карбида алюминия образовался метан объемом 2,24 л (н.у.). Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.

15. Рассчитайте, какой объем метана (н.у.) можно получить при сплавлении 10 г безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия.

16. 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.

17. 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.

18. Какие углеводороды могут образоваться при изомеризации н-гексана? Приведите схемы процессов.

19. Какие углеводороды могут образоваться при крекинге: а) октана; б) нонана?

20. Составьте уравнение реакции синтеза н-пентана из наиболее подходящего галогеналкана.

21. Напишите уравнение реакции крекинга декана.
22. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):
- 1)  $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3 + \text{HBr}$ ;
  - 2)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - 3)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ ;
23. Напишите полные уравнения реакций.
24. При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода (н.у.). Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта.
25. Напишите формулы наиболее вероятных продуктов хлорирования, сульфирования, и нитрования 2,4-диметилпентана.
26. Составьте уравнение реакции горения алкана, содержащего в молекуле: а) 15 атомов углерода; б) 34 атома водорода.
27. Определите молекулярную формулу органического соединения, содержащего 80% углерода и 20% водорода, если плотность его по воздуху равна 1,034.
28. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 85,7% углерода (плотность по водороду равна 21).
29. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего по массе 82,8% углерода и 17,2% водорода; плотность вещества при н.у. равна 2,59 г/л.
30. При сжигании углеводорода массой 8,4 г образовалось 26,4 г углекислого газа. Плотность вещества при н.у. равна 1,875 г/л. Найдите его молекулярную формулу.
31. Определите молекулярную формулу углеводорода, в котором массовая доля углерода составляет 85,7%; плотность вещества по водороду равна 28.

### 3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. АЛКЕНЫ

---

---

Для этиленовых углеводородов (алкенов) характерно наличие двойной связи  $C = C$ . Поэтому наряду с изомерией скелета в ряду алкенов возможна еще изомерия, связанная с положением двойной связи в углеродной цепи, а также пространственная, так называемая геометрическая, или цис- транс- изомерия, обусловленная различным положением заместителей относительно двойной связи.

Названия алкенов по систематической номенклатуре образуются из названий аналогично построенных парафинов заменой суффиксов -ан на -ен, причем цифрой показывают положение двойной связи (атом, с которого начинается двойная связь). За главную цепь принимают самую длинную цепь с двойной связью. Нумерация углеродных атомов начинается с того конца цепи, к которому связь ближе.

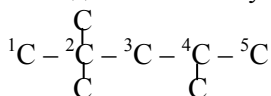
Главным структурным элементом, определяющим реакционную способность алкенов, является двойная связь, представляющая собой сочетание  $\sigma$ -связи, образованной  $sp^2$ -гибридными орбиталями, и  $\pi$ -связи, образованной негибридными  $2p$ -орбиталями. Поскольку  $\sigma$ -связь более прочна, чем  $\pi$ -связь, последняя легко разрывается путем присоединения по месту двойной связи двух атомов или атомных групп. Для этиленовых углеводородов характерны реакции электрофильного присоединения. В случае несимметричных алкенов направление реакций присоединения определяется правилом Марковникова: присоединение несимметричного реагента к несимметричному алкену по ионному механизму протекает в направлении образования более устойчивого катиона.

Для этиленовых углеводородов характерны также реакции полимеризации. Полимеры могут иметь линейное, разветвленное и пространственное (трехмерное) строение.

### 3.1. Задачи с решениями

**Задача 28.** Напишите структурные формулы всех алкенов состава  $C_8H_{16}$ , образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

**Решение:** При дегидрировании алканов углеродный скелет не изменяется (исключение – реакция дегидроциклизации, при которой алканы превращаются в ароматические углеводороды), поэтому алкены должны иметь углеродный скелет 2,2,4-триметилпентана:



Двойную связь нельзя образовать с участием четвертичного атома углерода, т.к. в этом случае мы получим пятивалентный углерод. Двойную связь можно образовать только между парами атомов 3 и 4 или 4 и 5:



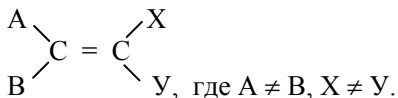
2,4,4-триметил-2-пентен

2,4,4-триметил-1-пентен

Обратите внимание, что нумерация атомов углерода изменилась по сравнению с алканом, т.к. атомы углерода надо нумеровать с того конца, ближе к которому находится двойная связь. С точки зрения нумерации двойная связь имеет приоритет перед разветвлением цепи.

**Задача 29.** Какой простейший хлоралкен может существовать в виде двух геометрических изомеров?

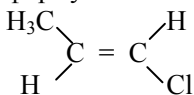
**Решение:** Для существования геометрических изомеров достаточно, чтобы каждый атом углерода при двойной связи  $C = C$  был связан с двумя разными между собой группами, т.е. соединение с двойной связью должно иметь структуру типа:



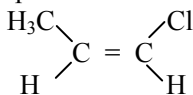
Мы должны выбрать четыре заместителя при двойной связи, удовлетворяющих этому условию и имеющих минимально возможную

молекулярную массу. Один из заместителей Cl, в качестве трех других можно выбрать два атома водорода H, связанных с разными атомами C, и одну метильную группу CH<sub>3</sub>.

Искомое вещество – 1-хлорпропен: CH<sub>3</sub> – CH = CHCl. Структурные формулы геометрических изомеров:



транс-1-хлорпропен

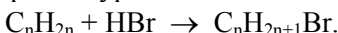


цис-1-хлорпропен

**Ответ:** 1-хлорпропен.

**Задача 30.** 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:



Из уравнения реакции следует, что алкен и бромоводород реагируют в молярном отношении 1:1 и  $v(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = v(\text{HBr})$ .

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = v(\text{HBr}) = V / V_m = 2,24 / 22,4 = 0,1 \text{ (моль)}$$

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = m / v = 7,0 / 0,1 = 70 \text{ (г/моль)}$$

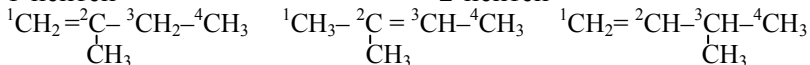
$$12n + 2n = 70 \Rightarrow 14n = 70 \Rightarrow n = 5$$

Существует 5 структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.



1-пентен

2-пентен

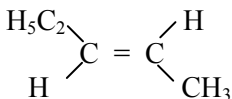


2-метил-1-бутен

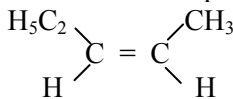
2-метил-2-бутен

3-метил-1-бутен

Из этих веществ только пентен-2 имеет цис- и транс-изомеры:



транс-2-пентен

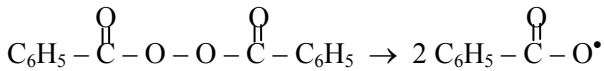


цис-2-пентен

**Ответ:** Цис-2-пентен.

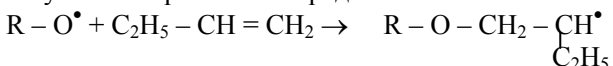
**Задача 31.** Напишите схему цепной полимеризации 1-бутена.

**Решение:** Как и любая цепная реакция, полимеризация включает следующие стадии: инициирование цепи, рост цепи, обрыв цепи. На стадии инициирования происходит распад молекулы инициатора (чаще всего это органические перекиси, например, перекись бензоила) на два радикала:

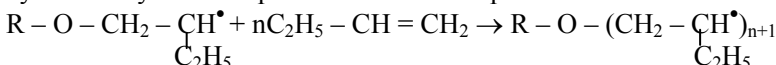


Или в общем виде:  $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{R} \rightarrow 2 \text{R} - \text{O}^\bullet$

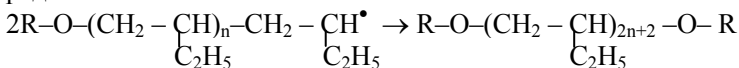
Далее образовавшийся радикал взаимодействует с  $\pi$ -электронами 1-бутена с образованием радикала большей массы:



Образовавшийся радикал взаимодействует со следующими молекулами 1-бутена с образованием полимера:

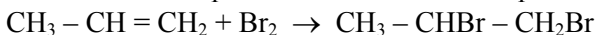


Обрыв цепи может произойти вследствие димеризации большого радикала:

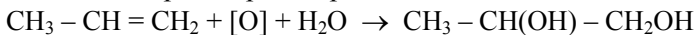


**Задача 32.** С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

**Решение:** Пропен можно поглотить бромной водой:



или водным раствором перманганата калия:



Пропан с этими веществами не реагирует и улетучивается.

### 3.2. Задачи для самостоятельного решения

31. Установите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 85,71% углерода по массе, если плотность его паров по воздуху равна 2,41.

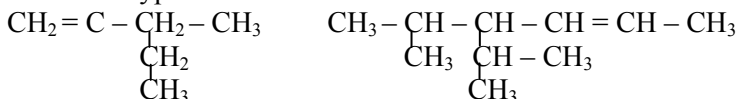
32. Из перечисленных ниже соединений выберите для диметилпентана: а) гомологи; б) изомеры. Бутан, 4-метилнонан,

2-гептен, триметилбутен, этилен, 3-этилпентен, ацетилен, диметилбутин, 1,3-бутадиен. Напишите их формулы.

33. Напишите структурную формулу 2,3,4,5-тетраметил-3-гексена. Приведите формулу изомера этого соединения с менее разветвленным углеродным скелетом.

34. Напишите структурную формулу 2,5-диметил-1-гексена. Приведите формулу его изомера с более разветвленным углеродным скелетом.

35. Назовите следующие углеводороды по систематической номенклатуре:



36. Напишите структурные формулы всех алкенов состава  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , образующихся при каталитическом дегидрировании 2,3-диметилпентана, назовите их по систематической номенклатуре.

37. Напишите структурную формулу алкена состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его по систематической номенклатуре.

38. Какой простейший непредельный углеводород имеет цис- и транс- изомеры? Приведите примеры этих изомеров.

39. Среди перечисленных ниже веществ выберите пары изомеров: 3-этил-1-пентен; 2-октен; 1,4-гексадиен; 3,3,4-триметил-1-пентен; 2-метил-2-гексен.

40. Приведите формулу 2,3-диметил-1-бутена и формулу его гомолога с минимально возможным числом углеродных атомов и тремя метильными радикалами в основной цепи.

41. Приведите уравнения трех химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите необходимые условия протекания реакций.

42. Получите 2-пентен из спирта, галогенпроизводного, алкана.

43. Напишите уравнение реакции дегидратации спирта, приводящей к образованию 1-бутена. Укажите условия.

44. Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метил-2-бутен и 4-метил-1-пентен?

45. Предложите способ получения 2-бутена из 1-бутена.



46. Какие алкены можно получить отщеплением хлороводорода от всех изомерных соединений состава  $C_4H_9Cl$ ?

47. Какие углеводороды можно получить при дегидрогалогенировании: а) 2-метил-2-хлорбутана, б) 2-метил-3-хлорбутана, в) 2,3-диметил-2-бромбутана. Какие реактивы следует использовать? Назовите полученные соединения.

48. Приведите возможные структуры бромалканов, которые при нагревании со спиртовым раствором гидроксида калия образуют вещество состава  $C_5H_{10}$ , обесцвечивающее бромную воду и существующее в виде двух геометрических изомеров.

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

- 1) 2-бутанол;
- 2) 2-бутанол +  $KCl$ ;
- 3) 2-метилпропен +  $KCl$  +  $H_2O$ ;
- 4) 1-бутен +  $CH_3OH$  +  $NaBr$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

50. При дегидратации 12,5 мл абсолютного этилового спирта (плотность  $0,8 \text{ г/см}^3$ ) получено 3 л этилена. Рассчитайте выход этилена (% от теоретического).

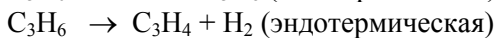
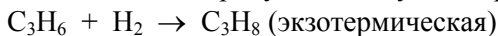
51. Сколько химических связей содержится в молекуле 4-этилгептена?

52. Сколько электронов содержится в молекуле 2-бутена? Сколько из них участвует в образовании химических связей?

53. Определите строение углеводорода с открытой цепью углеродных атомов, если известно, что при полном сжигании 0,1 моль его образуется 5,4 мл воды, и выделяется 8,96 л (н.у.) оксида углерода (IV). При взаимодействии этого углеводорода с эквимолярным количеством хлора образуется преимущественно дихлоралкен симметричного строения, у которого атомы хлора находятся на концах цепи.

54. Напишите уравнение реакции гидратации 3,4-диметил-1-пентена. При каких условиях протекает эта реакция?

55. Как необходимо изменять температуру и давление для повышения выхода продуктов следующих реакций:

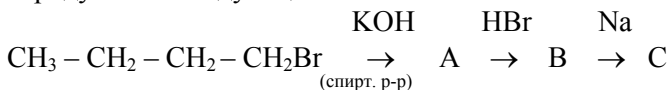


Ответ поясните.

56. Напишите уравнения реакции присоединения бромоводорода к 1-бутену в присутствии перекиси и без нее.

57. Поясните правило Марковникова на примере реакции присоединения хлороводорода HCl к триметилэтилену и 3,3,3-трифторпропену.

58. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



59. Какие получатся соединения, если изомерные углеводороды 2-метил-2-бутен и 2-пентен подвергнуть озонолузу с последующим гидролизом?

60. Напишите схему цепной полимеризации пропилена и 3-метил-1-бутена.

## 4. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. АЛКИНЫ

---

---

Для ацетиленовых углеводородов (алкинов) характерно наличие тройной связи, состоящей из одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. Атомы углерода, соединенные тройной связью, находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации.

Изомерия в ряду ацетиленовых углеводородов начинается с гомолога  $C_4H_6$ . Однако изомеры  $C_4H_6$  могут различаться только положением тройной связи, но не строением углеродного скелета. Изомерия скелета начинается только с углеводорода  $C_5H_8$ .

По систематической номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, при этом суффикс -ан заменяют суффиксом -ин. Главную цепь выбирают так, чтобы она включала тройную связь. Нумерация начинается с того конца, ближе к которому находится тройная связь.

Для ацетиленовых углеводородов характерны реакции электрофильного присоединения ( $Br_2$ ,  $H_2$ ,  $HNaI$ ,  $H_2O$ ), но по сравнению с алкенами алкины в этих реакциях несколько менее активны. Многие реакции электрофильного присоединения к алкинам идут лишь в присутствии катализатора.

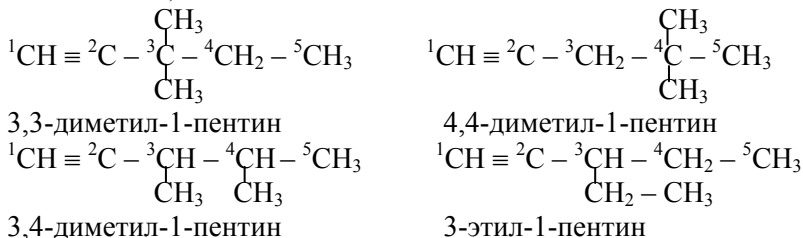
Для алкинов характерна повышенная полярность связи  $C-N$  и, следовательно, наличие очень слабых кислотных свойств.

### 4.1. Задачи с решениями

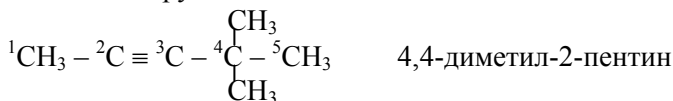
**Задача 33.** Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава  $C_7H_{12}$ , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

**Решение:** Тройная связь в главной цепи может находиться в положениях 1 и 2:  ${}^1C \equiv {}^2C - {}^3C - {}^4C - {}^5C$  и  ${}^1C - {}^2C \equiv {}^3C - {}^4C - {}^5C$ . 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):



Во втором случае возможен единственный изомер, когда две метильные группы находятся в положении 4:

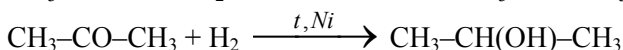
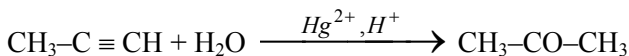
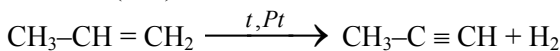
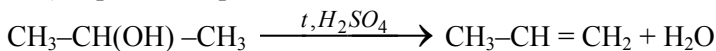


**Ответ:** 5 изомеров.

**Задача 34.** Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{пропин} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{A}$ . Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка – одну реакцию.

**Решение:**

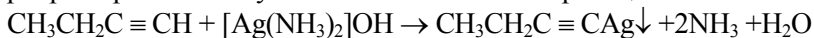
Пропин можно получить дегидрированием пропена (вещество В). Пропен образуется при дегидратации 2-пропанола (вещество А). 2-Пропанол можно получить гидрированием ацетона (вещество С), который, в свою очередь, образуется при гидратации пропина. Таким образом, данная цепочка включает две реакции с участием воды (отщепление и присоединение) и две реакции с участием водорода (отщепление и присоединение). Уравнения реакций:



**Задача 35.** Как химическим путем выделить 2-бутин из его смеси с 1-бутином?

**Решение:**

Смесь следует пропустить через аммиачный раствор оксида серебра. При этом 1-бутин поглотится за счет реакции:



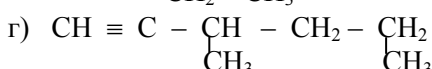
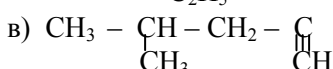
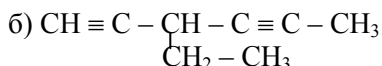
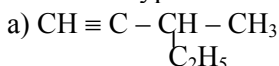
2-Бутин не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  и улетучится в чистом виде.

## 4.2. Задачи для самостоятельного решения

61. Из перечисленных соединений выберите для 4,4-диметил-1-пентина: а) изомеры, б) гомологи. 2,2-диметил-5-этилнонан, ацетилен, 1,3-гептадиен, 3-этил-1,4-пентадиен, этан, 2,2-диметилбутин, этилен, гексан.

62. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-метил-1-пентина; б) 4-этил-2-гексина; в) 3,3-диметил-1-бутина.

63. Назовите следующие углеводороды по систематической номенклатуре:



64. Напишите структурные формулы алкинов состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , имеющих один третичный атом углерода, назовите их по систематической номенклатуре.

65. Среди перечисленных ниже веществ выберите пары изомеров: 3-метил-1-пентин; 2-пентин; 2-метил-1,3-бутадиен; 1,4-гексадиин; 3,3-диметил-1-бутин.

66. Среди перечисленных ниже веществ выберите а) изомеры, б) гомологи 3-метил-1-бутина: 2-пентен; 2-пентин; 2-метил-4-гептин; 1,3-гексадиен; 3-метил-1-бутен.

67. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при каталитическом гидрировании 2-метилпентан. Назовите эти углеводороды.

68. Приведите формулу углеводорода, в молекуле которого два атома углерода находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации три атома – в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

69. Приведите формулу углеводорода, в молекуле которого имеются: а) 6  $\sigma$ -связей и 2 $\pi$ -связи; б) 9  $\sigma$ -связей и 2 $\pi$ -связи.

70. Приведите формулу простейшего алкина, имеющего, кроме основной цепи, пропильный радикал.

71. Предложите способ получения: а) ацетилена из этилена; б) 2-бутина из 2-бутена; в) 2-бутина из 1-бутина. Напишите уравнения реакций.

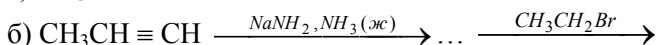
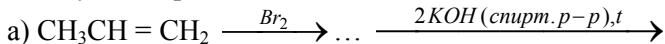
72. Какие соединения получаются при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,1- и 2,2-дибромбутан?

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

1) 1-бутин +  $CuBr$ ; 2) 2-бутин +  $KBr + H_2O$ ; 3) пропин +  $NaI$ ?

Напишите полные уравнения реакций.

74. Назовите алкины, которые являются конечными продуктами следующих реакций:



75. Получите из 1-бром-4-метилпентана 4-метил-2-пентин.

76. Напишите уравнение реакции между 1,1-дибром-3-метилбутаном и избытком спиртового раствора щелочи. Назовите продукт реакции.

77. Какой ацетиленовый углеводород может быть получен из 3,4-диметил-1-пентена? Назовите алкан, образующийся при полном гидрировании этого ацетиленового углеводорода.

78. Расположите следующие углеводороды в порядке возрастания их температуры кипения: 1-пентин, 2-пентин, 3-метил-1-бутин.

79. Расположите в ряд по возрастанию кислотных свойств соединения: вода, аммиак, ацетилен, этилен.

80. Приведите формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом. Приведите три реакции, описывающие свойства этого соединения.

81. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из карбида кальция с использованием любых неорганических реактивов можно получить а) 1,2-дихлорэтан, б) 1,1-дихлорэтан.

82. Исходя из карбида кальция и неорганических реактивов, получите симметричный тетрабромэтан. Сколько стадий потребуется для этого? Напишите уравнения протекающих реакций.

83. Напишите уравнения реакций гидратации а) ацетилена; б) 1-бутина; в) 2-бутина; г) 1-фторпропина.

84. Предложите способ определения положения тройной связи в пентине.

85. Как определить, какой из двух углеводородов является 2-бутином, а какой – 1-бутином? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

86. Как разделить смесь этина, пропена и пропана?

87. Обсудите возможность протекания реакции между:

а) пропином и хлороводородом;

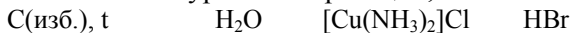
б) этином и перманганатом калия;

в) 1-бутином и аммиачным раствором оксида серебра. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

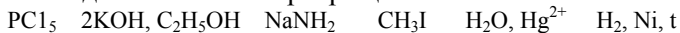
88. Напишите уравнения реакций окисления пропина

а) перманганатом калия; б) дымящей азотной кислотой.

89. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:



90. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Ацетон  $\rightarrow$  А  $\rightarrow$  Б  $\rightarrow$  В  $\rightarrow$  Г  $\rightarrow$  Д  $\rightarrow$  Е  
Назовите вещества А – Е и напишите их структурные формулы.

91. Ацетилен массой 15,6 г присоединил хлороводород массой 43,8 г. Установите структуру продукта реакции.

92. Какая масса технического 80%-ного карбида кальция потребуется для получения из него двухстадийным синтезом 12,5 г винилхлорида, если выход на каждой стадии синтеза составляет 80% от теоретического?

93. Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетилена (н.у.)?

94. 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.

95. Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных ацетиленовых углеводородов, плотность паров которых по кислороду равна 1,69. Напишите структурные формулы возможных изомеров.



## 5. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. АЛКАДИЕНЫ

---

---

Общая формула гомологического ряда диеновых углеводородов будет:  $C_nH_{2n-2}$ . В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены делятся на три группы.

I группа. Диены с соседним положением двойных связей, называемым алленовым или кумулированным. Эти соединения мало устойчивы, легко перегруппировываются в алкины.

II группа. Диены, у которых двойные связи разделены более чем одной простой связью (диены с изолированными связями). Их реакции ничем не отличаются от реакций алкенов, но в реакции могут вступить одна или две связи.

III группа. Диены, в которых двойные связи разделены одной простой связью (сопряженные диены). Обычно, когда речь идет просто о диенах, подразумеваются именно 1,3-диены. В сопряженных системах  $\pi$ -электроны двойных связей образуют общее для всей молекулы  $\pi$ -электронное облако. Особенность строения диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные вещества не только по одной из двойных связей, но и к крайним атомам сопряженной системы – в 1,4-положение с перемещением двойной связи.

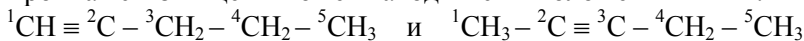
Наличие двух или более двойных связей обозначают окончаниями -диен, -триен и т.д., обе двойные связи должны входить в главную цепь. Цепи нумеруют так, чтобы положения двойных связей обозначались наименьшими номерами.

### 5.1. Задачи с решениями

**Задача 36.** Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава  $C_5H_8$  с неразветвленной главной цепью.

**Решение:** Формула углеводорода соответствует общей формуле гомологического ряда  $C_nH_{2n-2}$ , относящейся как к алкинам, так и к диенам (межклассовая изомерия).

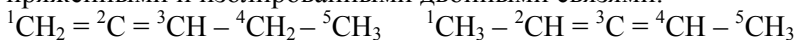
Тройная связь в цепи может находиться в положениях 1 и 2:



1-пентин

2-пентин

Две двойные связи могут находиться в четырех различных положениях, образуя два диена с кумулированными двойными связями в положениях 1,2- и 2,3-, а также по одному диену с сопряженными и изолированными двойными связями.



1,2-пентадиен

2,3-пентадиен



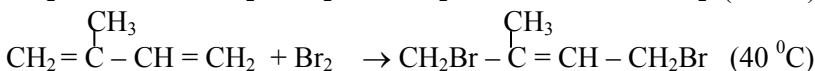
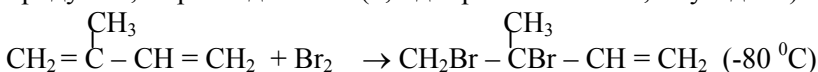
1,3-пентадиен

1,4-пентадиен

**Ответ:** 6 изомеров.

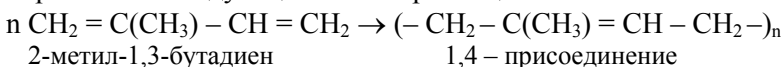
**Задача 37.** Какое вещество преимущественно образуется при присоединении брома к 2-метил-1,3-бутадиену при температуре минус 80 °С? Изменится ли соотношение продуктов, если вести реакцию при температуре 40 °С?

**Решение:** Реакция может протекать как по ионному, так и по радикальному механизму. В любом случае при низкой температуре (-80 °С) в основном получается продукт 1,2-присоединения (1,2-дибром-2-метил-1,3-бутадиен). Однако если реакцию проводить при 40 °С, то образуется главным образом продукт 1,4-присоединения (1,4-дибром-2-метил-1,3-бутадиен).



**Задача 38.** Какие продукты могут образоваться при полимеризации 2-метил-1,3-бутадиена?

**Решение:** Диеновые углеводороды с сопряженными связями способны полимеризоваться в каучукообразные продукты по механизму 1,4- и 1,2-присоединения. Следовательно, возможно образование следующих полимерных цепей:



2-метил-1,3-бутадиен

1,4-присоединение

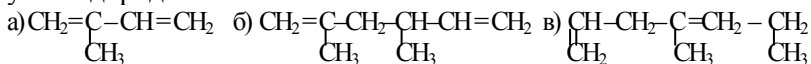


## 5.2. Задачи для самостоятельного решения

96. Из перечисленных соединений выберите гомологи и изомеры 1,3-гексадиена: ацетилен, 2-гексин, 3,3-диметил-1-бутин, 1,3-бутадиен, 2,4-октадиен, октан, 3-гептен. Напишите их формулы.

97. Какие виды ковалентных связей имеются в молекуле 2-метил-1,3-пентадиена?

98. Назовите по систематической номенклатуре следующие углеводороды:



99. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-этил-1,4-гексадиен; б) 2,4-гептадиен; в) 2,3-диметил-1,3-бутадиен; г) 2-метил-1,4-гексадиен; д) 2,5-диметил-1,5-гексадиен.

100. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Углеводороды назовите.

101. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов. Углеводороды назовите.

102. Приведите формулу любого разветвленного диена, для которого существуют изомеры с сопряженными и изолированными двойными связями. Изомеры назовите.

103. Получите дивинил и изопрен дегидрогенизацией соответствующих смесей предельных и этиленовых углеводородов.

104. Дивинил получите из ацетилена с промежуточным образованием винилацетилена.

105. По способу Лебедева получите дивинил. Напишите для дивинила реакции гидрирования, бромирования и гидробромирования.

106. Выберите возможные способы получения 1,3-бутадиена:  
а) дегидрирование бутана; б) окисление 1-бутена; в) дегидратация 1-бутанола; г) гидрирование винилацетилена; д) дегидрогалогенирование 2-хлорбутана. Приведите уравнения реакций.

107. Присоедините HCl (1 моль) к следующим диенам:

а) 1,3-пентадиен; б) 2,3-диметил-1,3-бутадиен; в) 1,4-пентадиен.

108. Какое вещество преимущественно образуется при присоединении брома к 1,3-бутадиену при температуре  $-80^{\circ}\text{C}$ ?

109. Какое вещество преимущественно образуется при присоединении брома к 2,4-гексадиену при температуре  $40^{\circ}\text{C}$ ?

110. Напишите уравнения реакций 1,4-полимеризации для:  
а) 2-метил-1,3-бутадиена; б) 1,3-пентадиена.

111. Напишите уравнения реакций 1,2-полимеризации для:  
а) 2-метил-1,3-пентадиена; б) 1,3-гексадиена.

112. Какой объем водорода может вступить в реакцию с 2,8 л 1,3-бутадиена (н.у.)?

113. 1,3-Бутадиен массой 5,4 г прореагировал в присутствии катализатора с 4,48 л водорода (н.у.). Установите формулу продукта гидрирования.

114. Тепловой эффект реакции горения 1,3-бутадиена составляет 2310 кДж. Какое количество теплоты выделится при сжигании 0,2 моль 1,3-бутадиена?

115. При окислении диена  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  образуются щавелевая кислота  $\text{HOOC} - \text{COOH}$  и ацетон  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Какова структура этого углеводорода?

## 6. ГАЛОГЕНОПРОЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

---

---

Галогенопроизводными называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов. В зависимости от числа атомов водорода, замещенных галогеном, различают моно-, ди-, тригалогенопроизводные и т.д. Существуют галогенопроизводные предельных и непредельных углеводородов. Если атом галогена связан с первичным атомом углерода, алкилгалогенид называют первичным, если атом галогена связан со вторичным атомом углерода – то вторичным, а если с третичным атомом углерода – третичным.

Изомерия галогенопроизводных зависит от строения углеводного скелета и положения атома галогена в цепи. Названия галогенопроизводных по систематической номенклатуре строятся из названий соответствующих им предельных углеводородов путем добавления названия галогена и цифры, указывающей его положение в цепи.

Атом любого галогена обладает большей электроотрицательностью, чем атом углерода, поэтому  $\sigma$ -связь углерод – галоген сильно поляризована, отрицательный полюс диполя находится на атоме галогена. Поэтому для этих галогенопроизводных характерной реакцией является нуклеофильное замещение атома галогена. В таких реакциях йодпроизводные максимально активны, а фторпроизводные практически не реакционноспособны.

Первичные галогенопроизводные реагируют с нуклеофилом, в основном, по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ), скорость реакции зависит от концентрации и галогенопроизводного, и нуклеофила. Третичные алкилгалогениды реагируют по механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N1$ ), в этом случае скорость реакции зависит только от концентрации в реакционной смеси третично-

го галогенопроизводного. Вторичные галогенопроизводные могут реагировать по обоим механизмам в зависимости от полярности растворителя.

### 6.1. Задачи с решениями

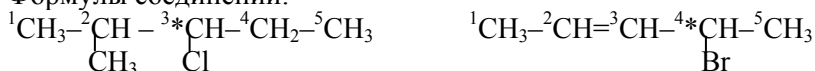
**Задача 39.** Изобразите структурные формулы 2-метил-3-хлорпентана и 4-бром-2-пентена. Являются ли эти соединения оптически активными?

**Решение:** Галогенопроизводные углеводородов называют, прибавляя в качестве приставки название галогена к названию родоначального углеводорода. Нумеруют цепь так, чтобы заместитель, перечисляемый по алфавиту первым, получил наименьший номер. Если главная цепь не насыщена, то предпочтение в нумерации отдается центрам ненасыщенности.

В первом соединении основная цепь – пентановая (5 атомов С), у второго атома углерода заместитель – метильная группа, у третьего – атом хлора.

Во втором соединении основная цепь – пентеновая (у атомов С, двойная связь между 2 и 3 атомами углерода), у четвертого атома С заместитель – атом брома.

Формулы соединений:



Оптически активными являются соединения, в составе молекул которых имеется асимметрический атом углерода (связанный с четырьмя разными заместителями). Соответствующие атомы в формулах помечены звездочками. Обратите внимание, что второй атом С в 2-метил-3-хлорпентане оптически активным не является (у него 2 одинаковых заместителя –CH<sub>3</sub>). Таким образом, оба вещества являются оптически активными.

**Ответ:** оба вещества являются оптически активными.

**Задача 40.** Расположите галогеналкилы в порядке изменения реакционной способности в реакциях, протекающих по S<sub>N</sub>1 механизму: 1-бромпентан, 2-бромпентан, 2-бром-2-метилбутан.

**Решение:** По  $S_N1$  механизму реагируют, в первую очередь, третичные галогенопроизводные (в нашем случае 2-бром-2-метилбутан). Вторичные галогенпроизводные (2-бромпентан) реагируют по этому механизму в полярных растворителях. Первичные алкилгалогениды по данному механизму практически не реагируют, за исключением аллил- и бензилгалогенидов.

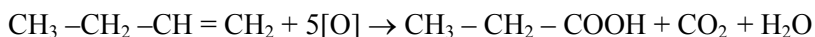
Таким образом, реакционная способность увеличивается в ряду:

1-бромпентан < 2-бромпентан < 2-бром-2-метилбутан

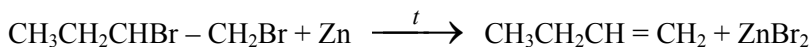
**Ответ:** 1-бромпентан < 2-бромпентан < 2-бром-2-метилбутан.

**Задача 41.** Предложите метод синтеза пропионовой кислоты из 1,2-дибромбутана.

**Решение:** Исходное соединение содержит 4 атома углерода, а конечное – 3 атома, поэтому одна из стадий синтеза должна включать реакцию с уменьшением углеродной цепи. Одна из возможных реакций – жесткое окисление алкенов с разрывом двойной связи под действием горячего кислого раствора перманганата калия:



Необходимый для этой реакции 1-бутен образуется при дегалогенировании (отщеплении брома) 1,2-дибромбутана под действием цинка:

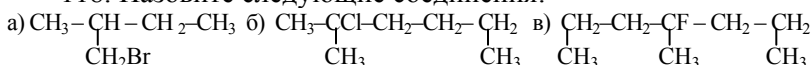


## 6.2. Задачи для самостоятельного решения

116. Расположите в ряды по возрастанию температуры кипения и плотности следующие галогеналкилы: а) хлористый бутил, бромистый бутил, йодистый бутил, фтористый бутил; б) бромистый бутил, бромистый пропил, бромистый вторбутил, бромистый трет-бутил. Укажите оптически активные соединения (если они есть).

117. Какое соединение имеет более высокую температуру кипения 1-бром-1-бутен или 1-бром-2-бутен?

118. Назовите следующие соединения:



119. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-метил-2-хлорпентан; б) 2,2-диметил-3-хлоргексан; в) 5-метил- 2,4-дихлоргептан; г) хлористый этил; д) бромистый изопропил; е) 3-хлор-1-бутен; ж) 4-бром-4-метил-2-гексен.

120. Напишите структурные формулы изомерных галогенопроизводных состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  и назовите их. Укажите оптически активные соединения (если они есть).

121. Напишите структурные формулы изомерных хлорпроизводных состава  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ . Укажите первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные и назовите их. Есть ли среди изомеров оптически активные соединения? Укажите оптически активный атом углерода.

122. Напишите структурные формулы галогенопроизводных состава  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ , содержащих бром у третичного атома углерода, и назовите их по международной номенклатуре. Укажите оптически активные соединения (если они есть).

123. Сколько трихлорпроизводных можно образовать от углеводородов: а) пропана; б) пропена; в) диметилацетилена? Напишите их структурные формулы и назовите.

124. С помощью каких реагентов можно из бутилового спирта получить хлористый бутил? Укажите наиболее удобный метод получения.

125. Объясните, почему при взаимодействии этилового спирта с хлороводородом получается хлористый этил, а при взаимодействии с йодоводородом – этан.

126. Предложите схемы получения следующих галогенопроизводных: а) йодистого пентила; б) 2-бромбутана; в) 3-метил-1-хлорбутана; г) 3,3-диметил-2-хлорбутана; д) 1,2-дибромпентана.

127. Получите бромистый изопропил из следующих соединений: пропана, пропена, пропина, пропилового спирта, изопропилового спирта.



128. Используя в качестве основного исходного продукта 1-бутен, предложите схемы синтезов: 1-бромбутана, 2-бромбутана, 3-бром-1-бутена, 1,2-дибромбутана, 2,2-дибром-бутана.

129. Напишите схемы получения:

- а) 2,2-дихлорбутана из 2,3-дихлорбутана;
- б) бромистого втор-бутила из бромистого бутила;
- в) хлористого изопропила из пропилового спирта;
- г) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

130. Для хлористого изобутила напишите уравнение реакции со спиртовым раствором щелочи. Рассмотрите ее механизм.

131. Расположите галогеналкилы в порядке изменения реакционной способности в реакциях, протекающих по  $S_N2$  механизму: 1-бромпентан, 2-бромпентан, 2-бром-2-метилбутан.

132. Из соответствующего этиленового углеводорода получите 2-йод-2-метилпентан и напишите его реакцию с металлическим магнием в среде абсолютного эфира.

133. Напишите уравнение реакции гидролиза для следующих галогенопроизводных: а) 1-хлорбутана; б) 1,1-дихлорбутана; в) 3-метил-2,2-дихлорпентана; г) 4-метил-1,2-дихлорпентана; д) 1,1,1-трихлорбутана.

134. Для 3-метил-1,3-дихлорбутана напишите уравнения реакций со спиртовым и водным растворами щелочи. Укажите их механизм.

135. Напишите схемы следующих превращений:

- а)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$
- б)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CBr}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CHBr-CH}_3$
- в)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$
- г)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$

Укажите вицинальные и геминальные галогенопроизводные.

## 7. СПИРТЫ

---

---

Функциональной группой, характерной для спиртов, является гидроксильная группа – OH. Атомность спиртов определяется числом гидроксильных групп. В зависимости от того, при каком углеродном атоме – первичном, вторичном или третичном – находится OH-группа, различают спирты первичные ( $RCH_2OH$ ), вторичные ( $R_2CHOH$ ) и третичные ( $R_3COH$ ).

Изомерия предельных одноатомных спиртов определяется строением углеродной цепи и положением гидроксильной группы в цепи. Изомерия двух- и трехатомных спиртов, кроме того, определяется взаимным расположением гидроксильных групп.

По систематической номенклатуре названия спиртов образуют, добавляя суффикс -ол к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерация главной цепи начинается с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Положение гидроксильной группы указывается цифрой, обозначающей номер атома углерода, при котором она находится.

Различают два основных типа реакций спиртов с участием функциональной группы –OH:

1) реакции с разрывом связи O–H: а) взаимодействие спиртов с щелочными 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 OH, уменьшается в ряду спиртов: первичные > 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, в т.ч. при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов. Скорость реакций, при которых разрывается связь C–O, уменьшается в ряду спирты: третичные > вторичные > первичные.

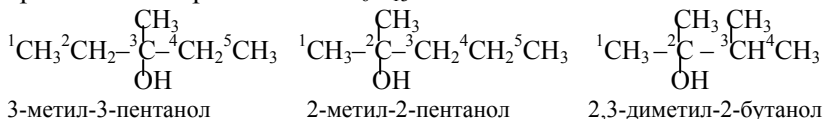
## 7.1. Задачи с решениями

**Задача 42.** Напишите структурные формулы всех предельных третичных спиртов состава  $C_6H_{13}OH$ . Назовите эти соединения.

**Решение:**

Общая формула третичных спиртов: 
$$R - \underset{\substack{R'' \\ |}}{\overset{R'}{|}} - OH$$

где R, R', R'' – предельные углеводородные радикалы. Один атом углерода из шести соединен с гидроксильной группой, а пять атомов входят в состав трех радикалов. Разбить пять атомов на три радикала можно двумя способами: 1) один радикал  $-CH_3$  и два радикала  $-C_2H_5$ ; 2) два радикала  $-CH_3$  и один радикал  $-C_3H_7$ . Последнему способу соответствует два изомера, т.к. существует два радикала состава  $-C_3H_7$ :  $-CH_2CH_2CH_3$  (пропил) и  $-CH(CH_3)_2$  (изопропил). Таким образом, всего существует три третичных спирта состава  $C_6H_{13}OH$ :



**Ответ:** 3 изомера.

**Задача 43.** Какое соединение будет иметь более высокую температуру кипения: пропанол, метилэтиловый эфир или пропановая кислота? Ответ обоснуйте.

**Решение:** Температура кипения зависит от наличия водородных связей между молекулами. Чем больше таких связей, тем больше энергии требуется для их разрушения при переводе вещества из жидкого состояния в газообразное.

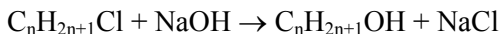
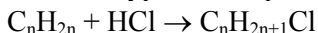
Между молекулами простых эфиров водородные связи не образуются, между молекулами одноатомных спиртов образуется по одной водородной связи, между молекулами одноосновных карбоновых кислот – по две водородные связи. Поэтому самую высокую температуру кипения будет иметь пропановая кислота, а самую низкую – метилэтиловый эфир.

**Ответ:** Температура кипения увеличивается в ряду:  
метилэтиловый эфир < пропанол < пропановая кислота.

**Задача 44.** 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.

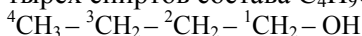
**Решение:**

Запишем уравнения реакций:

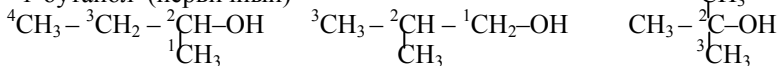


Число моль хлороводорода определим как отношение его объема к мольному объему газа:  $\nu(HCl) = V/V_m = 6,72/22,4 = 0,3$  моль. Согласно уравнениям реакций,  $\nu(C_nH_{2n+1}OH) = \nu(C_nH_{2n+1}Cl) = \nu(HCl) = 3$  моль. Молярная масса спирта равна:  $M(C_nH_{2n+1}OH) = m / \nu = 22,2/0,3 = 74$  г/моль. Тогда можем записать соотношение:  $12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 74$ , откуда  $n = 4$ .

Следовательно, молекулярная формула спирта –  $C_4H_9OH$ . Из четырех спиртов состава  $C_4H_9OH$ :



1-бутанол (первичный)

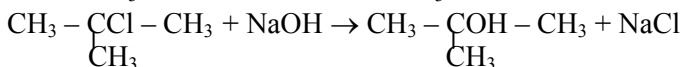
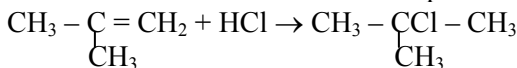


2-бутанол  
(вторичный)

2-метил-1-пропанол  
(первичный)

2-метил-2-пропанол  
(третичный)

только третичный спирт (2-метил-2-пропанол, 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:

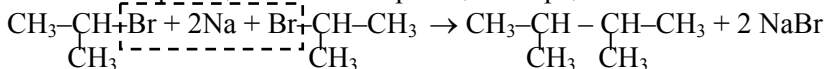


**Ответ:** 2-метилпропен; трет-бутиловый спирт.

**Задача 45.** Предложите метод синтеза 2,3-диметилбутана из изопропилового спирта. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**Решение:**

Молекула 2,3-диметилбутана содержит 6 атомов углерода, а молекула изопропилового спирта – три, следовательно одна из стадий синтеза включает реакцию с удвоением углеродного скелета. Такой реакцией является реакция Вюрца:



необходимый для этой реакции 2-бромпропан можно получить реакцией изопропилового спирта с избытком бромоводородной кислоты:

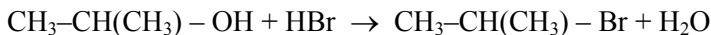
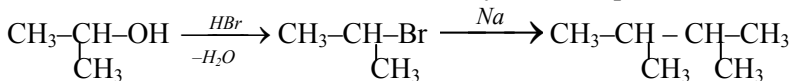
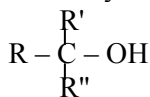


Схема данного синтеза выглядит следующим образом:



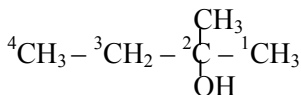
**Задача 46.** Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

**Решение:** Характер реакций с Na, с  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и с HCl свидетельствует о том, что неизвестное вещество – третичный спирт. При реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид. Один моль алкилхлорида RCl содержит один моль 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 углеводородного радикала равна:  $M(\text{R}) = 106,5 - 35,5 = 71$  г/моль. Единственный радикал с такой молярной массой –  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Третичные предельные спирты имеют общую формулу:



где R, R', R'' – предельные углеводородные радикалы. Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома на три радикала можно только одним способом: два радикала

ла  $-\text{CH}_3$  и один радикал  $-\text{C}_2\text{H}_5$ . Таким образом, искомым спиртом является 2-метил-2-бутанол  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ :



**Ответ:** 2-метил-2-бутанол.

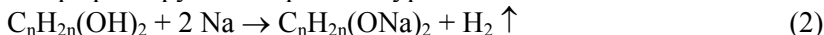
**Задача 47.** При обработке 10,5 г этиленового углеводорода водным раствором перманганата калия получили 15,2 г двухатомного спирта. При реакции этого спирта с избытком натрия выделилось 4,48 л газа (н.у.). Определите строение спирта и рассчитайте его выход в первой реакции.

**Решение:**

Запишем общее уравнение окисления любых этиленовых углеводородов водным раствором перманганата калия:

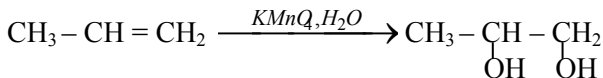


Спирт реагирует с натрием по уравнению:



Молярную массу спирта можно определить по количеству выделившегося водорода:  $\nu(\text{H}_2) = V/V_m = 4,48/22,4 = 0,2$  моль; по уравнению реакции (2) видно, что  $\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2) = \nu(\text{H}_2) = 0,2$  моль. Тогда можно определить молярную массу спирта:  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2) = m / \nu = 15,2/0,2 = 76$  г/моль. Тогда можем записать соотношение:  $12n + 2n + 2(16 + 1) = 76$ , откуда  $n = 3$ .

Искомым углеводородом является пропен, двухатомный спирт – 1,2-пропандиол:



Количество исходного пропена составляет:  $\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = m/M = 10,5/42 = 0,25$  моль. Судя по уравнению (1) теоретически могло образоваться также 0,25 моль 1,2-пропандиола. А практический выход, по нашим расчетам, оказался 0,2 моль. Тогда выход 1,2-пропандиола:

$$\eta = (\nu_{\text{пр.}}/\nu_{\text{теор.}}) * 100\% = (0,2/0,25) * 100\% = 80\%$$

**Ответ:** 1,2-пропандиол; выход 80%.

## 7.2. Задачи для самостоятельного решения

136. Напишите формулу 3-этил-1-пентанола. Приведите для этого соединения формулы двух ближайших гомологов.

137. Выберите формулу, которая может соответствовать третичному спирту:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Приведите структурную формулу и название этого изомера.

138. Сколько изомерных спиртов соответствует составу  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ? Приведите структурные формулы и названия этих соединений. Отметьте вторичные спирты.

139. Приведите структурные формулы следующих соединений: а) 2-пентанол; б) 2-метил-2-бутанол; в) 4-метил-2-пентанол; г) 2,2,4-триметил-3-гексанол.

140. Приведите структурные формулы всех спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.

141. Приведите формулы всех простых эфиров, изомерных 1-бутанолу.

142. Приведите формулы первого и второго члена гомологического ряда насыщенных двухатомных спиртов.

143. Приведите по одному гомологу для метилэтилового эфира и метанола, которые являлись бы изомерами.

144. Напишите структурную формулу простейшего двухатомного спирта, имеющего разветвленную углеродную цепь. Приведите для этого соединения формулы четырех изомеров и двух ближайших гомологов.

145. Напишите формулу простейшего третичного спирта с четырьмя первичными атомами углерода. Приведите формулу изомера этого соединения, не являющегося спиртом.

146. Предложите два способа получения этанола из этана.

147. Какие спирты можно получить из углеводородов состава  $\text{C}_4\text{H}_8$ ?

148. Приведите по одному примеру предельных спиртов, которые могут и не могут быть получены гидратацией алкенов.

149. Как из 1-пропанола получить 2-пропанол?

150. Укажите условия реакции получения из пропена 1,2-пропандиола.

151. Какие спирты образуются при восстановлении водородом в присутствии никелевого катализатора бутаналь и 2-метил-3-пентанона?

152. Напишите уравнения реакций получения 2-пропанола: а) из алкилгалогенидов; б) из кетона; в) из алкена.

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

а) 1-пропанол; б) 1-пропанол + NaCl; в) 1-пропанол + NaOH.

154. Расположите по возрастанию температуры кипения следующие спирты: 1-бутанол, 2-метил-1-пропанол, 1-пентанол, 1-пропанол, 2-пентанол, 2-метил-1-бутанол.

155. Какое соединение будет иметь более высокую температуру кипения: бутанол или диэтиловый эфир? Ответ обоснуйте.

156. Какие из перечисленных действий способствуют сдвигу равновесия реакции  $C_2H_5OH + HBr \leftrightarrow C_2H_5Br + H_2O$  вправо: а) добавление катализатора; б) проведение реакции в присутствии концентрированной серной кислоты; в) уменьшение концентрации бромоводорода; г) увеличение концентрации воды? Ответ поясните в соответствии с принципом Ле-Шателье.

157. В какое соединение превращается 2-бутанол при нагревании с серной кислотой? Приведите уравнения реакций.

158. Напишите уравнения реакций 2-метил-1-пропанола со следующими веществами: а) бромоводородной кислотой; б) натрием; в) концентрированной серной кислотой; г) оксидом меди (II); д) дихроматом калия в присутствии серной кислоты.

159. Сравните кислотные свойства этанола, этиленгликоля и глицерина.

160. Какие пять веществ могут получиться при нагревании смеси этилового и пропилового спирта с концентрированной серной кислотой?

161. 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.



162. Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромоводородной 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.

163. Какую массу 10-процентного раствора уксусного альдегида можно получить при окислении 200 мл 96-процентного этилового спирта (плотность 0,8 г/мл) в избытке кислорода?

164. При сгорании глицерина массой 0,02 кг выделилось 261 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект реакции и составьте термохимическое уравнение реакции горения глицерина.

165. Этилен объемом 56 м<sup>3</sup> (н.у.) прореагировал с достаточным количеством воды; получено 100 кг этилового спирта. Рассчитайте выход этилового спирта от теоретически возможного.

## 8. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ

---

---

Функциональной группой, общей для альдегидов и кетонов, является карбонильная группа  $C=O$ .

Изомерия альдегидов связана только со строением радикалов. Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи.

По систематической номенклатуре названия альдегидов образуют, прибавляя окончание -аль к названию соответствующего углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей карбонильную группу, от которой и начинается нумерация цепи. Кетоны часто называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой или по систематической номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляется суффикс -он, и указывается номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерация начинается от ближайшего к кетонной группе конца цепи.

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь сильно поляризована в силу большой электроотрицательности кислорода. В результате на карбонильном атоме углерода возникает заметный положительный заряд. Поэтому для альдегидов и кетонов характерны реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи  $C=O$ .

Активность карбонильных соединений, т.е. скорость протекания реакций, зависит от величины положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы, и, чем больше этот заряд, тем больше скорость реакции.

Кроме реакции присоединения по карбонильной группе, для альдегидов характерны также реакции с участием атомов водорода, соседних с карбонильной группой. Их реакционная способность связана с электроноакцепторным влиянием карбонильной группы, которое проявляется в повышенной полярности связи  $C-H$ . Это приводит к тому, что альдегиды, в отличие

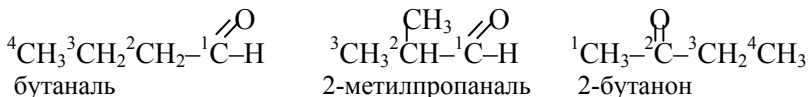
от кетонов, легко окисляются. Их взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») является качественной реакцией на альдегиды.

### 8.1. Задачи с решениями

**Задача 48.** Напишите структурные формулы изомерных органических соединений состава  $C_4H_8O$ , назовите их.

**Решение:** Формула вещества соответствует общей формуле гомологического ряда  $C_nH_{2n}O$ , относящейся как к альдегидам, так и к кетонам (межклассовая изомерия).

Четыре атома углерода могут образовать скелеты двух альдегидов и одного кетона:



**Ответ:** 3 изомера.

**Задача 49.** Какое соединение будет иметь более высокую температуру кипения: бутанол, бутаналь или бутанон?

**Решение:** Так как в молекулах альдегидов и кетонов в отличие от спиртов нет подвижных атомов водорода, их молекулы не ассоциированы и температуры кипения их значительно ниже, чем соответствующих спиртов. В целом температуры кипения кетонов немного выше, чем изомерных им альдегидов. Значит, самую высокую температуру кипения будет иметь бутанол, а самую низкую – бутаналь.

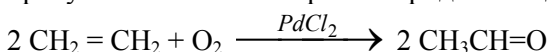
**Ответ:** температура кипения увеличивается в ряду:



**Задача 50.** Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л  $O_2$  (н.у.)

**Решение:**

Реакция окисления этилена кислородом воздуха протекает в присутствии катализатора – хлорида палладия – по уравнению:



Определим число моль кислорода, вступивших в реакцию:  
 $v(\text{O}_2) = V/V_m = 5,6/22,4 = 0,25$  моль. Исходя из уравнения реакции можно записать  $v(\text{CH}_3\text{CHO}) = 2v(\text{O}_2) = 2 * 0,25 = 0,5$  (моль). Зная число моль ацетальдегида, вычислим его массу:  
 $m(\text{CH}_3\text{CHO}) = v * M = 0,5 * 44 = 22$  (г).

**Ответ:** 22 г ацетальдегида.

**Задача 51.** Соединение состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . 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  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, то при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Следовательно, два атома хлора соединены с крайним атомом углерода, и искомое вещество – 1,1-дихлорбутан, его формула:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ . При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
который окисляется гидроксидом меди (II) до бутановой (масляной) кислоты:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

**Ответ:** 1,1-дихлорбутан.

**Задача 52.** Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% углерода, 6,3% водорода и 56,6% хлора (по массе). Пары этого соединения массой 6,35 г занимают объем 1,12 л (н.у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из атомов С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

**Решение:**

Простейшую формулу вещества можно определить аналогично задаче 1: брутто-формула данного вещества:  $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ .

На основе закона постоянства состава вещества запишем:

$12x : 1y : 35,5z = 37,7 : 6,3 : 56,6$ , где 12, 1, 35,5 – относительные атомные массы углерода, водорода и хлора.

Отсюда  $x : y : z = 37,7/12 : 6,3/1 : 56,6/35,5 = 3,14 : 6,3 : 1,59$

Коэффициент должен быть целым числом, поэтому все полученные числа делим на наименьшее из них (в данном случае 1,59) и получаем:  $x : y : z = 1,97 : 3,96 : 1$

Если после запятой до целого числа не хватает нескольких сотых, можно округлить число (в данном случае 1,97 округляем до 2,0 и 3,96 округляем до 4,0).

Следовательно, простейшая формула вещества:  $C_2H_4Cl$ .

Молекулярная масса такого фрагмента:  $M(C_2H_4Cl) = 63,5$  г/моль. В объеме 1,12 л содержится  $1,12/22,4 = 0,05$  моль данного вещества. Истинная молярная масса вещества равна  $M(\text{истин}) = m/v = 6,35/0,05 = 127$  г/моль.

Определим отношение  $M(\text{истин})/M(CH_2O) = 127 / 63,5 = 2$ .

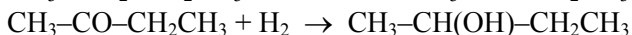
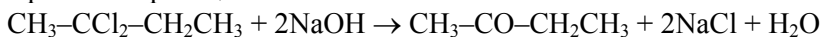
Значит, индексы в истинной формуле будут в 2 раза больше, чем в простейшей формуле, т. е.  $x = 4$ ,  $y = 8$ ,  $z = 2$ . Формула вещества  $C_4H_8Cl_2$ .

Зная истинную молекулярную массу вещества, можно определить формулу вещества и другим способом:

В одном моль вещества содержится  $127 * 0,56 = 71$  г Cl (два моль),  $127 * 0,377 = 48$  г C (четыре моль) и  $127 * 0,063 = 8$  г H (восемь моль). 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 – 2,2-дихлорбутан, имеющий формулу:  $CH_3CCl_2CH_2CH_3$ .

Уравнения реакций:

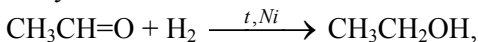


**Ответ:** 2,2-дихлорбутан,  $CH_3CCl_2CH_2CH_3$ .

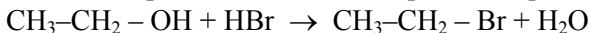
**Задача 53.** Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

**Решение:**

Укусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:



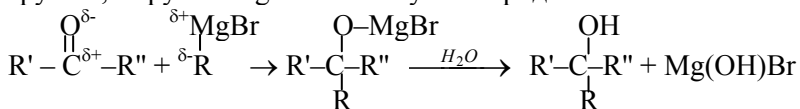
а этанол обработать избытком бромоводородной кислоты:



**Задача 54.** Предложите способ получения 2-метил-пропанола из соответствующего карбонильного соединения при помощи реактива Гриньяра.

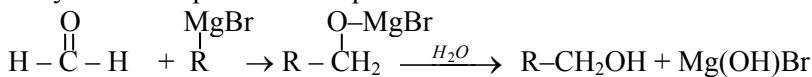
**Решение:**

Рассмотрим реакцию присоединения реактива Гриньяра  $\text{RMgBr}$  к карбонильным соединениям. В карбонильной группе электронная плотность связи  $\text{C}=\text{O}$  смещена в сторону атома кислорода, в результате чего атом кислорода приобретает частичный отрицательный заряд, а атом углерода – частичный положительный заряд. В реактиве Гриньяра отрицательный заряд находится на атоме углерода углеводородного остатка  $\text{R}$ , поэтому этот остаток присоединяется к атому углерода карбонильной группы, а группа  $\text{MgBr}$  – к атому кислорода:

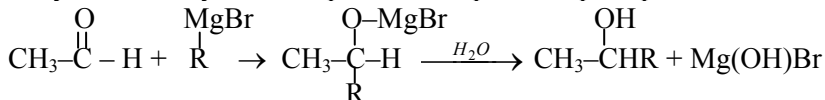


Полученное соединение гидролизуется водой с образованием спирта. Строение спирта зависит от того, какое карбонильное соединение использовано в синтезе:

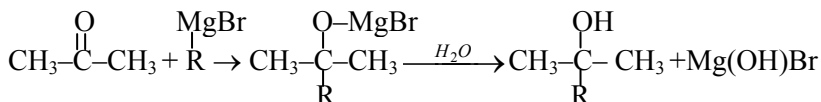
а) при взаимодействии реактива Гриньяра с формальдегидом получают первичные спирты:



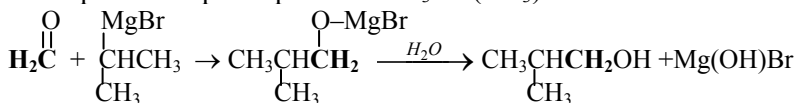
б) при использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены вторичные спирты, например:



в) взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают третичные спирты, например:



Указанный в условии задачи 2-метил-1-пропанол – первичный спирт, поэтому его получают из формальдегида. Для этого надо взять реактив Гриньяра с  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3) -$  :



## 8.2. Задачи для самостоятельного решения

166. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-метилпропаналь; б) 2-этилбутаналь; в) 3,4-диметилпентаналь; г) 4-метил-2-пентанон.

167. Среди перечисленных ниже веществ выберите те, которые являются изомерами 2-пентанона: пентаналь, метилэтилкетон, 2-пентанол, 2-пентен-1-ол, 2,2-диметилпропаналь, 1,3-пентандиол.

168. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все возможные предельные альдегиды состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

169. Напишите структурные формулы всех изомеров состава  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

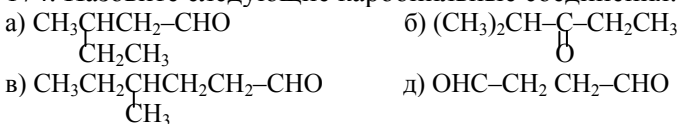
170. Приведите формулу простейшего альдегида, содержащего четвертичный атом углерода, а также формулу изомера этого соединения, не являющегося альдегидом.

171. Напишите структурные формулы всех диальдегидов с пятью атомами углерода в молекуле.

172. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидов и кетонов состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Назовите их по рациональной и международной номенклатурам; где возможно, приведите тривиальные названия.

173. Приведите структурные формулы соединений: а) пентаналь; б) 3-метилбутаналь; в) 2-пентанон; г) 4-метил-2-пентанон; д) 3-бутеналь.

174. Назовите следующие карбонильные соединения:



175. Приведите структурные формулы и назовите соединения, удовлетворяющие следующим условиям: а) альдегид состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , не имеющий атомов водорода при  $\alpha$ -С-атоме; б) метилкетон состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , имеющий нормальное строение; в) альдегид состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , в молекуле которого есть оптически активный атом углерода; г) альдегид состава  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , существующий в виде цис- и транс-изомеров.

176. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления: а) 1-бутанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-1-бутанола; г) 2,4-диметил-1-пентанола; д) 2,4-пентандиола.

177. Получите 4,4-диметилпентаналь из соответствующего дигалогенопроизводного.

178. Получите метилпропаналь и пентаналь пиролизом солей соответствующих органических кислот.

179. Получите 3-пентанон: а) окислением спирта; б) гидролизом дигалогенопроизводного, в) гидратацией ацетиленового углеводорода; г) пиролизом солей органических кислот.

180. 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 ацетальдегида.

181. Какую массу метилэтилкетона можно получить трехстадийным синтезом из 740 г 1-бутанола, если выход продуктов на каждой стадии составляет 50%?

182. Какая масса 1-бромпропана потребуется для получения путем ряда превращений 29 г ацетона, если все реакции протекают со 100%-ным выходом?

183. Для получения 300 г 40-процентного раствора формалина потребовалось окислить 216 мл метанола (плотность 0,79 г/мл). Каков процент использования метанола?

184. Сколько моль, граммов и молекул ацетальдегида образуется при окислении 89,84 мл 96-процентного этанола (плотность 0,8 г/мл) при 90-процентном выходе?



185. Плотность по водороду вещества, имеющего массовый состав: 54,55% углерода, 9,09% водорода, 36,36% кислорода, равна 22. Оно легко восстанавливает оксид серебра, образуя кислоту. Определите молекулярную формулу этого вещества и назовите его. К какому гомологическому ряду оно относится?

186. Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.

187. Ацетальдегид в присутствии следовых количеств кислоты превращается в циклический тример – паральдегид. Составьте схему образования паральдегида.

188. Какой из спиртов мог образоваться при гидрировании альдегида: 2-метил-2-пропанол или 2,2-диметилпропанол? Приведите обоснованный ответ и уравнение реакции.

189. Напишите схему реакции гидрирования ацетона. Назовите полученный продукт.

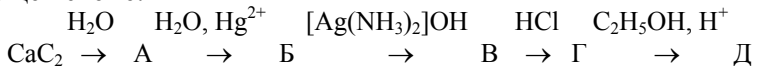
190. С помощью какой реакции можно отличить ацетон от изомерного ему карбонильного соединения?

191. Определите строение соединения состава  $C_4H_8O$ , если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

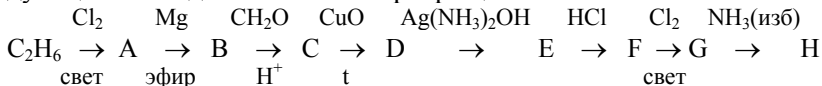
192. Напишите уравнения реакций присоединения: а) гидросульфита натрия к формальдегиду; б) циановодородной кислоты к пропионовому альдегиду.

193. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: бутан, пропен, формальдегид. Опишите, как можно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

194. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



195. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

## 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

---

---

Карбоновые кислоты характеризуются наличием функциональной карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ . По числу этих групп различают одно-, двух-, трех- или многоосновные кислоты.

Изомерия карбоновых кислот определяется только строением радикалов. Кислоты с числом атомов углерода меньше 4 не имеют изомеров.

По систематической номенклатуре названия кислот производят от названий предельных углеводородов с добавлением суффикса -овая и слова кислота. Счет атомов цепи начинается от карбоксильной группы.

Карбоксильная группа  $-\text{COOH}$  формально представляет собой сочетание карбонильной  $-\text{C}=\text{O}$  и гидроксильной  $-\text{OH}$  групп, которые взаимно влияют друг на друга. Высокая электроотрицательность карбонильного кислорода приводит к тому, что электронная плотность на углеродном атоме карбонильной группы уменьшается, что, в свою очередь, вызывает сдвиг электронов от кислородного атома гидроксильной группы к атому углерода. В результате связь между кислородом и водородом в гидроксильной группе ослабляется, и становится возможным отщепление протона, т.е., проявление кислотных свойств. С другой стороны, уменьшение положительного заряда на атоме углерода приводит к уменьшению активности карбонильной группы.

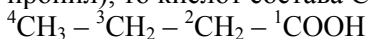
Наиболее характерные свойства карбоновых кислот связаны с превращением их карбоксильной группы  $-\text{COOH}$  в разнообразные функциональные производные, содержащие группу  $-\text{COX}$ , где X – атом галогена (в галогенангидридах) или группы  $-\text{NH}_2$  (в амидах),  $-\text{OR}$  (в сложных эфирах),  $-\text{OCOR}$  (в ангидридах). Характерная особенность всех функциональных производных – способность к гидролизу с образованием карбоновой кислоты.

Муравьиной кислоте, в отличие от ее гомологов, присущи некоторые специфические свойства (в т.ч. склонность к окислению), связанные с наличием в ее молекуле альдегидной группы.

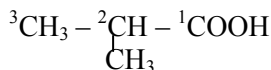
## 9.1. Задачи с решениями

**Задача 55.** Напишите структурные формулы шести органических соединений состава  $C_4H_8O_2$ .

**Решение:** Формула  $C_4H_8O_2$  относится к ряду  $C_nH_{2n}O_2$ , который описывает карбоновые кислоты и сложные эфиры. В состав молекул карбоновых кислот, имеющих формулу  $C_4H_8O_2$ , входит карбоксильная группа  $COOH$  и углеводородный радикал состава  $C_3H_7$ . Поскольку существует два радикала  $C_3H_7$  (пропил и изопропил), то кислот состава  $C_4H_8O_2$  две:



бутановая (масляная) кислота

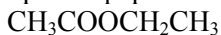


2-метилпропановая  
(изомасляная) к-та

Сложные эфиры состава  $C_4H_8O_2$  имеют вид:  $RCOOR'$ , где R и R' – два углеводородных радикала с суммарной формулой  $C_3H_8$  (R' не может быть атомом водорода, т.к. иначе получилась бы карбоновая кислота, а не сложный эфир). Существует четыре сложных эфира такого вида:



пропилформиат



этилацетат



изопропилформиат



метилпропионат

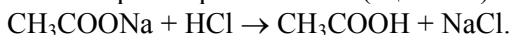
Всего существует более 70 соединений состава  $C_4H_8O_2$ , которые принадлежат к самым разным классам органических соединений, например, циклические двухатомные спирты, альдегидо- и кетонспирты и т.д.

**Ответ:** 2 кислоты и 4 сложных эфира.

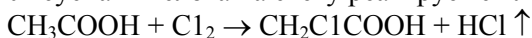
**Задача 56.** Каким образом можно осуществить следующие превращения: ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.

**Решение:**

Уксусная кислота – слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из растворов ее солей (ацетатов):



Уксусная кислота на свету реагирует с хлором:



**Задача 57.** Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

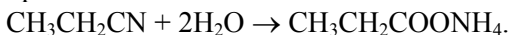
**Решение:**



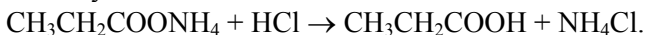
В молекуле пропионовой кислоты содержится три атома углерода, а в молекуле бромэтана – два. Лишний атом углерода можно ввести в состав молекулы, используя реакцию замещения с цианидом калия:



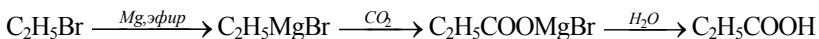
В этой реакции образуется нитрил пропионовой кислоты (этилцианид), который гидролизуется при нагревании с образованием пропионата аммония:



Подкисление раствора пропионата аммония дает пропионовую кислоту.



Другой способ решения этой задачи связан с использованием магнийорганических соединений и может быть проиллюстрирован схемой:



**Задача 58.** Напишите схему превращений, с помощью которых из 3,3,3-трихлорпропена можно получить 3-гидроксипропановую кислоту. Укажите условия проведения реакций.

**Решение:**

Реакция присоединения хлороводорода к 3,3,3-трихлорпропену выражается следующим уравнением:



Гидролиз образующегося тетрахлорпроизводного водным раствором КОН дает (после подкисления) гидроксикислоту:



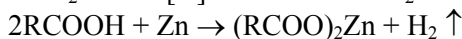
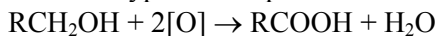
**Задача 59.** Объясните, почему: а) пропановая кислота кипит при более высокой температуре, чем пропиловый спирт (т. кип. 140 и 97 °С соответственно); б) температура плавления малоновой (пропандиовой) кислоты существенно выше, чем у пропановой кислоты (т. пл. 134 и -21,5 °С соответственно).

**Решение:** Малоновая кислота относится к дикарбоновым, имеет 2 карбоксильные группы, а пропановая кислота – только одну. Из-за большего числа водородных связей (четыре), которые может образовать малоновая кислота, ее температура плавления выше, чем у пропановой (см. также задачу 43).

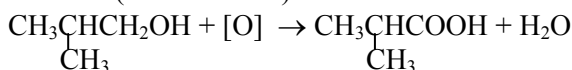
**Задача 60.** При окислении (без разрыва связей C – C) предельного одноатомного спирта получена кислота с выходом 80%. При действии на эту кислоту избытка цинка выделилось 4,48 л водорода (н.у.). Какая кислота и в каком количестве была получена? Сколько граммов и какого спирта потребовалось, если известно, что при дегидратации спирта образуется 2-метилпропен?

**Решение:**

Запишем уравнения реакций:



2-метилпропен может быть получен при дегидратации 2-метил-1-пропанола (первичного спирта) или 2-метил-2-пропанола (третичного спирта). Так как, по условию, спирт окислен до кислоты без разрыва C–C-связи, то был взят первичный спирт – 2-метил-1-пропанол, при окислении которого образовалась 2-метилпропановая (изомасляная) кислота:



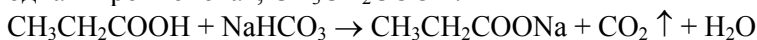
По уравнению растворения цинка в кислоте, для получения 4,48 л водорода ( $v(H_2) = V/V_m$   $4,48/22,4 = 0,2$  моль) необходимо 0,4 моль изомасляной кислоты массой  $m(C_3H_7COOH) = v * M = 0,4 * 88 = 35,2$  г. Чтобы получить такое количество кислоты теоретически достаточно 0,4 моль спирта. С учетом того, что выход по реакции составил 80%, получим необходимое количество спирта:  $v(C_3H_7CH_2OH) = 0,4/0,8 = 0,5$  моль. Определим массу 2-метилпропанола:  $m(C_3H_7CH_2OH) = v * M = 0,5 * 74 = 37$  г.

**Ответ:** 35,2 г 2-метилпропановой (изомасляной) кислоты; 37 г 2-метил-1-пропанола.

**Задача 61.** Имеется 148 г смеси органических соединений одинакового состава  $C_3H_6O_2$ . Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н.у.)  $CO_2$ , 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.

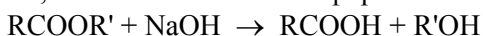
**Решение:**

Известно, что  $CO_2$  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 (при н.у.), значит (в соответствии с уравнением реакции) 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, 74 г из них приходится на кислоту, а еще 74 г – на второе соединение. Поскольку в смеси находится по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит это сложный эфир:



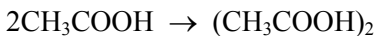
Составу  $C_3H_6O_2$  отвечают два сложных эфира: этилформиат  $HCOOC_2H_5$  и метилацетат  $CH_3COOCH_3$ . Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси – метилацетат.

**Ответ:** 50% пропионовой кислоты  $CH_3CH_2COOH$ ; 50% метилацетата  $CH_3COOCH_3$ .

**Задача 62.** Уксусную кислоту массой 5,40 г поместили в сосуд объемом 4,50 л и нагрели до температуры  $200^\circ C$ . Давление паров при этом составило 43,7 кПа. Определите число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе.

**Решение:**

В парах 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:

$$\nu = PV / (RT) = 43,7 * 4,50 / (8,31 * 473) = 0,05 = x/2 + (0,09 - x),$$

откуда  $x = 0,08$  моль.

Число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе равно:

$$N[(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = \nu * N_A = (0,08/2) * 6,02 * 10^{23} = 2,408 * 10^{22}.$$

**Ответ:**  $2,408 * 10^{22}$  молекул димера  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ .

**Задача 63.** 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, –  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Значение  $n$  можно определить из плотности по водороду:

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2) = D_{\text{H}_2}^{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2} * M(\text{H}_2) = 44 * 2 = 88 \text{ г/моль}.$$

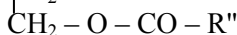
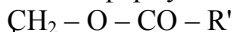
$12n + 2n + 16 * 2 = 88$  г/моль, откуда  $n = 4$ , то есть, эфир содержит 4 атома углерода ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два. Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ .

**Ответ:** этилацетат,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ .

**Задача 64.** Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с йодом в соотношении 1 : 2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом атомов углерода.

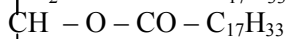
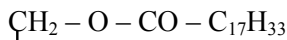
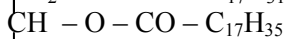
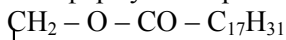
### Решение:

Общая формула жиров:



где R, R', R'' – углеводородные радикалы, содержащие нечетное число атомов углерода (еще один атом из кислотного остатка входит в состав группы –CO-). На долю трех углеводородных радикалов приходится  $57 - 6 = 51$  атом углерода. Можно предположить, что каждый из радикалов содержит по 17 атомов С.

Поскольку одна молекула жира может присоединить 2 молекулы йода, 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 ( $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{31}$ ) и два остатка стеариновой кислоты ( $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ). Если две двойные связи находятся в разных радикалах, то в состав жира входят два остатка олеиновой кислоты ( $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$ ) и остаток стеариновой кислоты ( $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ). Возможные формулы жира:



## 9.2. Задачи для самостоятельного решения

196. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

197. Как изменяются физические свойства карбоновых кислот с увеличением числа атомов углерода в молекуле?

198. Объясните, почему монохлоруксусная кислота является более сильной кислотой, чем уксусная кислота.

199. Напишите формулы всех карбоновых кислот состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .



200. Напишите формулы всех изомерных бромпентановых кислот.

201. Напишите формулы всех изомерных дихлоргексановых кислот.

202. Напишите структурные формулы кислот: а) пропионовой; б) масляной; в)  $\alpha$ -метилмасляной; г) валериановой; д)  $\alpha,\beta$ -диметилвалериановой; е) капроновой; ж)  $\delta$ -метил- $\gamma$ -этилкапроновой. Назовите их по международной номенклатуре.

203. Приведите структурные формулы кислот: а) диметилпропановой; б) 3-метилбутановой; в) 4-метил-2-этилпентановой; г) 2, 2, 3-триметилбутановой; д) 3, 5-диметил-4-этилгексановой.

204. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот состава  $C_6H_{12}O_2$ . Назовите их. Какие кислоты имеют хиральный центр?

205. Какое строение имеют кислоты: а) акриловая; б) кротоновая; в) винилуксусная; г) щавелевая; д) малоновая; е) янтарная; ж) адипиновая? Назовите их по международной номенклатуре. Для какой кислоты возможна цис- и транс- изомерия?

206. Объясните, почему: а) уксусная кислота кипит при более высокой температуре, чем этиловый спирт (т. кип. 118 и 78 °С соответственно); б) низшие кислоты хорошо растворимы в воде; в) температура плавления дикарбоновой щавелевой кислоты существенно выше, чем у монокарбоновой уксусной кислоты (т. пл. 189 и 16,5 °С соответственно).

207. Объясните изменение кислотности в приведенных рядах: а)  $HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$ ;

б)  $CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_3CCOOH$ ;

в)  $CH_3CH_2COOH < BrCH_2CH_2COOH < CH_3CHBrCOOH$ ;

г)  $CH_3COOH < ClCH_2COOH < O_2NCH_2COOH$ .

208. Какая кислота в каждой паре более сильная и почему: а) муравьиная и уксусная; б) уксусная и триметилуксусная; в)  $\alpha$ -хлормасляная и  $\beta$ -хлормасляная; г) пропионовая и акриловая; д) муравьиная и щавелевая.

209. Следующие соединения расположите в ряд по возрастанию их кислотных свойств: а)  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2SO_4$ ; б)  $CH_3COOH$ ,  $BrCH_2COOH$ ,  $F_3CCOOH$ .

210. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получена уксусная кислота. Укажите необходимые условия протекания реакций.

211. При окислении каких первичных спиртов можно получить следующие кислоты: а) изовалериановую, б) 2,3-диметилбутановую? Напишите схемы и уравнения реакций.

212. Напишите уравнение реакции взаимодействия бутилата натрия с водным раствором серной кислоты.

213. Напишите уравнение реакции гидролиза ангидрида пропионовой кислоты. Укажите условия.

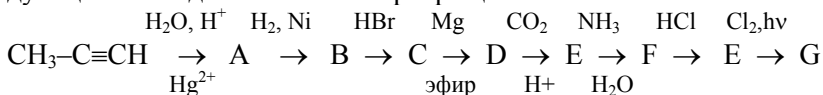
214. Какие соединения получаются при действиях энергичных окислителей (например, хромовой смеси) на изомерные алкены состава  $C_4H_8$ ? Напишите схемы реакций.

215. 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 магнийорганических соединений.

216. На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропановой кислоты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

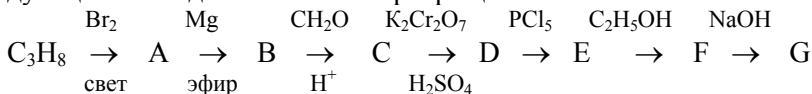
217. Какие из веществ перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают. Вещества: метанол, уксусная кислота, гидроксид натрия, соляная кислота.

218. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



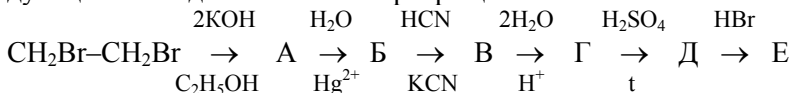
Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

219. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

220. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А – Е и напишите их структурные формулы.

221. Напишите уравнения реакций пропионовой кислоты с указанными реагентами: а) Zn; б) NaOH; в) NaHCO<sub>3</sub>; г) NH<sub>4</sub>OH; д) Ca(OH)<sub>2</sub>; е) CH<sub>3</sub>MgI. Какое свойство пропионовой кислоты проявляется в этих реакциях? Назовите образующиеся соединения. Какие из этих реакций применяются для качественного обнаружения карбоксильной группы в органическом соединении?

222. Вычислите массу пропионовой кислоты, которую можно получить окислением 56,0 л гексана (н.у.) с выходом 45,0%.

223. Одноосновная карбоновая кислота имеет следующий состав: 26,1% С; 4,35% Н; 69,55% О. Исходя из этих данных, найдите молекулярную формулу этой кислоты. Приведите формулу одного гомолога этой кислоты.

224. Какая масса раствора NaOH с концентрацией 14,3 моль/л (плотность 1,43 г/мл) необходима для нейтрализации смеси, содержащей по 1,0 г муравьиной и уксусной кислот?

225. Вычислите, какое количество теплоты выделится при сгорании 92 г муравьиной кислоты, если известно, что при сгорании 1 моль этой кислоты выделяется 255 кДж теплоты.

226. Приведите структурные формулы сложных эфиров, образованных: а) предельной кислотой и предельным одноатомным спиртом; б) непредельной кислотой и предельным одноатомным спиртом; в) предельной кислотой и двухатомным предельным спиртом (полный эфир).

227. Для пропилового эфира пропионовой кислоты напишите уравнение реакции гидролиза и формулы всех изомеров.

228. Для этилового эфира пропионовой кислоты напишите уравнение реакции гидролиза и формулы всех изомеров.

229. Напишите уравнение реакции гидролиза в щелочной среде диметилэтилового эфира малоновой (пропандиовой) кислоты. Приведите формулы трех изомеров этого эфира.

230. Какие два сложных эфира и кислота имеют состав  $C_3H_6O_2$ ? Напишите их структурные формулы и названия.

231. При восстановлении сложного эфира была получена смесь пропанола и изопропанола. Установите формулу сложного эфира, вступившего в реакцию.

232. При гидролизе сложного эфира на 1 моль глицерина образуется 3 моль уксусной кислоты. Напишите структурные формулы изомеров этого соединения, являющихся также сложными эфирами.

233. Напишите уравнения всех реакций и опишите процедуры, которые необходимо выполнить для получения метилового эфира масляной кислоты из метилового эфира пропионовой кислоты и этилового эфира масляной кислоты.

234. Из метилформиата, не используя другие углеродсодержащие вещества, в несколько стадий получите его гомолог. Напишите уравнения реакций.

235. Из этанала и пропаналя получите сложный эфир с семью атомами углерода в молекуле, не используя другие углеродсодержащие вещества. Напишите уравнения реакций.

236. Из этилформиата, не используя другие углеродсодержащие вещества, в три стадии получите метанол. Напишите уравнения реакций.

237. Из муравьиной кислоты получите этилформиат, не используя другие углеродсодержащие вещества. Напишите уравнения реакций.

238. Из этилацетата, не используя другие углеродсодержащие вещества, получите три разных моно- и дихлорпроизводных углеводов. Напишите уравнения реакций.

239. Одно из двух веществ состава  $C_3H_6O_2$  вытесняет углекислый газ из карбоната натрия; другое не реагирует с карбонатом натрия, но при нагревании со щелочью образует спирт и соль. Напишите структурные формулы этих соединений.

240. При получении в лабораторных условиях этилового эфира уксусной кислоты обычно на 9 г спирта берут 10 г кислоты. Рассчитайте, соответствует ли такое соотношение тому, которое следует из уравнения реакции, или одно из веществ берется в избытке?

241. Было выработано 5,88 т глицерина. Рассчитайте, какое примерно количество жира понадобилось для этого, если принять, что жир представляет собой чистый эфир олеиновой кислоты и глицерина и выход по реакции 85% от теоретического.

242. Вычислите, какой объем 20-процентного раствора гидроксида натрия (плотность  $1220 \text{ кг/м}^3$ ) потребуется для полного омыления 8,9 т тристеарата.

243. Вычислите, какой объем 40-процентного раствора гидроксида натрия (плотность  $1430 \text{ кг/м}^3$ ) потребуется для полного омыления 176,8 кг триолеинового глицерида.

244. Сколько тонн глицерина может выработать мыловаренный завод из 100 тонн технического жира, содержащего 80,6% трипальмитинового глицерида?

245. Для полного гидрирования двойной связи в олеиновой кислоте, образовавшейся в результате гидролиза жира, потребовалось  $13,44 \text{ м}^3$  водорода (н.у.). Какая масса жира, содержащего 95% триолеата, подверглась гидролизу?

246. Органическое соединение, плотность паров которого по аргону равна 2,55, при кипячении с раствором едкого кали образует кислородсодержащее вещество, в котором массовая доля углерода равна 64,86%, водорода – 13,51%. При сгорании 306 мг исходного соединения образуется 660 мг углекислого газа и 270 мг воды. Какое строение вы можете предположить у исходного вещества и продукта его реакции с едким кали?

247. Вам пришлось стирать темные вещи с мылом в жесткой воде. После стирки и полоскания на них остался «седой» налет. Как его устранить и что можно было сделать, чтобы это предотвратить?

248. Почему пятна от растительного масла, особенно горячего, через несколько дней уже невозможно вывести с одежды с помощью растворителя и в то же время пятно от растопленного

сала или сливочного масла можно без труда удалить с помощью того же растворителя даже спустя довольно длительный период времени?

249. Вы пролили на скатерть подсолнечное масло и не смогли сразу же заняться удалением пятна. Через неделю Вы вспомнили о скатерти, пятно стало интенсивно желтым. Попытка вывести его с помощью бензина не привела к успеху. Соседка посоветовала Вам вывесить скатерть на солнце на несколько часов, т.к. некоторые пятна после этого исчезают. Почему бензин не удалил пятно со скатерти и хороший ли совет дала Вам соседка?

250. Вам надо удалить пятна различного происхождения: ржавчины, сливочного масла (свежее пятно), растительного масла (свежее пятно), йода, морковного сока, мясного соуса. В Вашем распоряжении следующие средства: отбеливатель (с перекисью водорода), стиральный порошок с биодобавками (энзимами), УФ-лампа, зубной порошок, бензин, лимонная кислота. Подберите средства для выведения каждого пятна.

## 10. УГЛЕВОДЫ

---

---

Углеводы – это природные органические соединения, имеющие общую формулу  $C_m(H_2O)_n$  ( $m, n > 3$ ). Углеводы делят на группы: моносахариды, дисахариды и полисахариды.

Моносахаридами называются такие углеводы, которые не могут гидролизироваться с образованием более простых углеводов. По числу атомов углерода моносахариды делятся на тетрозы ( $C_4H_8O_4$ ), пентозы ( $C_5H_{10}O_5$ ) и гексозы ( $C_6H_{12}O_6$ ). Важнейшие гексозы – глюкоза и фруктоза.

Молекулы дисахаридов гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов. Полисахариды (крахмал, целлюлоза) образованы большим числом молекул моносахаридов.

Молекулы всех моносахаридов, а также многих дисахаридов могут существовать в линейной и циклической формах. Циклические и открытые альдегидные формы в растворе находятся в динамическом равновесии (цикло-цепная таутомерия), достигаемом через определенное время. Внешним проявлением этого процесса является постепенное изменение угла вращения свежеприготовленного раствора углевода по мере стояния раствора, называемое мутаротацией.

Моносахариды – бифункциональные соединения; в состав их молекул входят несколько гидроксильных групп, а также карбонильная группа. Моносахариды проявляют свойства многоатомных спиртов и некоторые свойства карбонильных соединений.

Дисахариды хорошо растворяются в воде, имеют сладкий вкус и ярко выраженное кристаллическое строение. Одни из них (мальтоза, лактоза) восстанавливают ионы металлов (меди, серебра), они называются восстанавливающими. Другие (сахароза, трегалоза) не восстанавливают и поэтому их относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Высокомолекулярные полисахариды содержат от десятков до нескольких десятков тысяч остатков моноз, поэтому они нерастворимы в воде, безвкусны и не имеют ярко выраженного кристаллического строения.

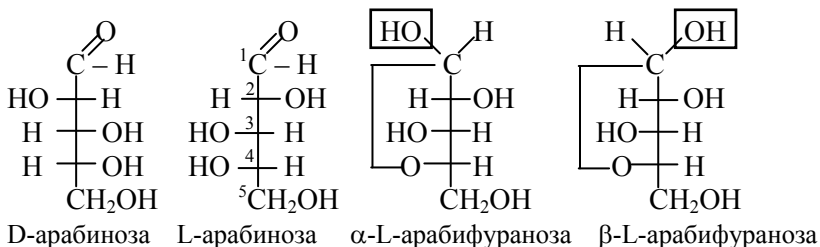
## 10.1. Задачи с решениями

**Задача 65.** Напишите  $\alpha$ -фуранозную и  $\beta$ -пиранозную формы L-арабинозы. Изобразите их аномеры в виде проекций Фишера.

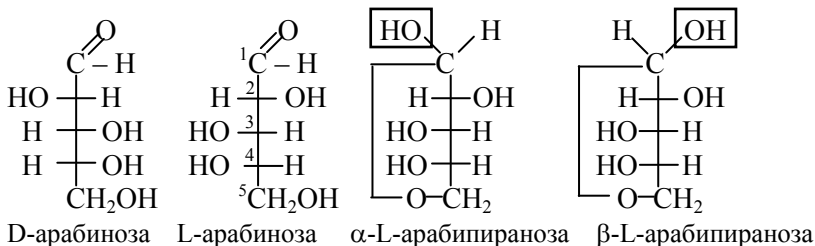
**Решение:** В справочной литературе обычно приводятся формулы углеводов D-ряда, в которых гидроксил у последнего наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического атома углерода стоит справа. Конфигурация L-изомера представляет собой зеркальное отражение D-соединения.

Фуранозная и пиранозная формы углевода – пяти- и шестичленные циклы соответственно (4 или 5 атомов С и один атом О). Образуются циклические формы за счет взаимодействия альдегидной группы с гидроксилом пятого ( $C^5$ ) или, реже, четвертого ( $C^4$ ) углеродного атома. При циклизации водород гидроксильной группы ( $C^5$  или  $C^4$ ) присоединяется к кислороду альдегидной группы за счет разрыва  $\pi$ -связи С–О, образуя *полуацетальный, или гликозидный, гидроксил* (заклучен в рамку). Кислород гидроксильной группы у атома  $C^4$  или  $C^5$  после отщепления от него водорода соединяется с углеродом альдегидной группы у атома  $C^1$ . Возникает кислородный мостик, связывающий атомы  $C^1$ – $C^4$  и замыкающий пятичленный цикл, или  $C^1$ – $C^5$  и замыкающий шестичленный цикл.

В полуацетальной форме первый атом углерода превратился в асимметрический. В результате этого при замыкании цикла из одной открытой альдегидной формы (оксоформы) получают две циклические полуацетальные формы, отличающиеся одна от другой положением полуацетального гидроксила.





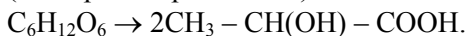


Циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил расположен по одну сторону (в цис-положении) с гидроксильной группой, определяющей конфигурацию (принадлежность к D- или L-ряду) монозы, называется *α-формой*. Циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил находится в транс-положении с гидроксильной группой, определяющей конфигурацию, называется *β-формой*. α и β-формы не являются оптическими антиподами, а представляют собой *диастереомеры*, называемые *аномерами*.

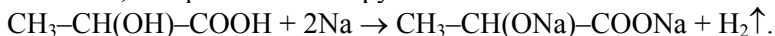
**Задача 66.** Полученное из глюкозы соединение  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  в реакции с натрием образует соединение состава  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3$ , с карбонатом кальция –  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$ , с этанолом в присутствии серной кислоты –  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

**Решение:**

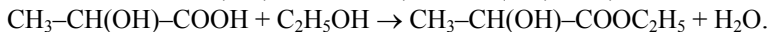
При молочнокислом брожении из глюкозы получается молочная (2-гидроксипропановая) кислота:



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 67.** С помощью каких реакций можно осуществить превращения: сахароза → глюкоза → глюконовая кислота?

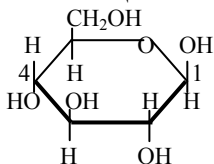
**Решение:**

Сахароза гидролизуеться при нагревании в подкисленном растворе:

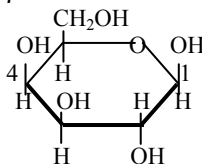


вступать в реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнения необходимых реакций.

**Решение:** Циклическая формула  $\beta$ -D-галактозы:

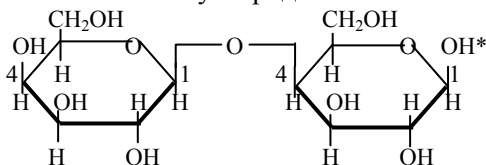


$\beta$ -D-глюкоза

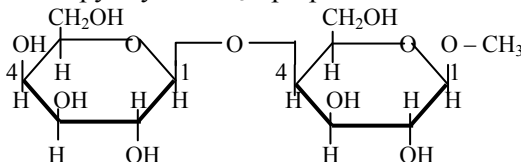


$\beta$ -D-галактоза

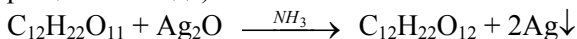
Молекулы этого углевода могут образовывать между собой связи с участием 1-го и 4-го углеродных атомов:



Звездочкой обозначен гликозидный гидроксил, который может замещаться на группу  $-\text{OCH}_3$  при реакции с метанолом:



Благодаря наличию гликозидного гидроксила дисахарид  $\beta$ -D-галактозы может в водном растворе превращаться в линейную форму с альдегидной группой (подобно глюкозе), поэтому он дает реакцию серебряного зеркала (уравнение приведено в упрощенном виде):



Монометилловый эфир дисахарид  $\beta$ -D-галактозы не содержит гликозидного гидроксила, поэтому он не может существовать в линейной форме и не вступает в реакцию серебряного зеркала.

## 10.2. Задачи для самостоятельного решения

251. Приведите пример углевода, состав которого не отвечает формуле  $C_m(H_2O)_n$ .

252. Какой углевод входит в состав РНК? Приведите структурные формулы этого углевода в открытой и циклической формах.

253. Какой углевод входит в состав ДНК? Приведите структурные формулы этого углевода в открытой и циклической формах.

254. Чем отличаются по строению крахмал и гликоген?

255. В чем заключается разница в строении крахмала и целлюлозы?

256. Чем отличаются между собой по отношению к воде сахароза, целлюлоза и крахмал?

257. Напишите фуранозные формы следующих углеводов: а) D-арабинозы; б) L-талозы; в) D-ксилоулозы; г) L-сорбозы.

258. Напишите пиранозные формы следующих углеводов: а) L-идозы; б) D-гулозы; в) D-ликсозы.

259. Приведите формулы углеводов: а) L-глюкозы (открытая форма); б)  $\alpha$ -D-глюкофуранозы; в) L-галактозы (открытая форма); г)  $\beta$ -L-галактопиранозы; д) D-рибозы (открытая форма).

260. Приведите формулы углеводов: а)  $\alpha$ -D-рибофуранозы; б) L-фруктозы (открытая форма); в)  $\beta$ -D-фруктофуранозы; г) L-дезоксирибозы (открытая форма).

261. Приведите формулы углеводов: а)  $\alpha$ -D-дезоксирибофуранозы; б) L-тагатовы (открытая форма); в)  $\beta$ -D-тагатофуранозы; г)  $\alpha$ -D-маннопиранозы; д)  $\beta$ -D-маннофуранозы.

262. Приведите для маннозы: а) открытую L-форму; б)  $\alpha$ -L-пиранозную форму; в)  $\beta$ -D-фуранозную форму; г) любой дисахарид с рибозой.

263. Приведите для сорбозы: а) открытую L-форму; б)  $\beta$ -D-пиранозную форму; в)  $\alpha$ -L-фуранозную форму; г) любой дисахарид с галактазой.

264. Дайте определение эпимеров и аномеров. Отличаются ли физические и химические свойства эпимеров? Изобразите формулу эпимера маннозы и аномера  $\beta$ -D-фруктопиранозы.

265. Приведите формулу лактозы. Напишите формулы двух других дисахаридов, образованных остатками тех же моносахаридов, что и лактоза. Напишите для одного из моносахаридов открытую L-форму.

266. Приведите структурную формулу сахарозы. Остатки каких моносахаридов образуют этот дисахарид? Напишите для одного из них циклическую форму с большим числом атомов в цикле, а для другого – с меньшим числом. Для обоих моносахаридов напишите открытые L-формы.

267. Приведите формулы дисахаридов:

а) D-манноза [пираноза]  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  3) D-сорбоза [фураноза];

б) D-гулоза [пираноза]  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4) D-тагатоza [фураноза];

в) D-фруктоза [фураноза]  $\beta$ -(2  $\rightarrow$  6) D-гулоза [пираноза];

г) D-рибоза [фураноза]  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4) D-аллоза [пираноза];

268. На примере растворения  $\alpha$ -D-галактопиранозы объясните, в чем причина явления мутаротации.

269. Какие реагенты можно использовать для того, чтобы отличить глюкозу от фруктозы?

270. При восстановлении D-глюкозы борогидридом натрия образуется шестиатомный спирт D-глюцит (сорбит). Сколько продуктов образуется при восстановлении D-фруктозы? Почему? Приведите уравнения реакций.

271. Оптически активная альдогексоза окисляется концентрированной азотной кислотой до оптически неактивной дикарбоновой кислоты. Какая это может быть альдогексоза? Приведите уравнения реакций.

272. Фруктоза не содержит альдегидную группу, но дает реакцию «серебряного зеркала». За счет какой перегруппировки, происходящей в щелочной среде, это происходит?

273. Что является конечным продуктом гидролиза крахмала? Как можно подтвердить это экспериментально?

274. Сахарозу подвергните гидролизу. Для полученных соединений напишите по одному уравнению реакций. Каким ди-

сахаридом является сахароза – восстанавливающим или не восстанавливающим?

275. Приведите суммарное уравнение процесса, протекающего в природе при синтезе глюкозы в растениях.

276. Не приводя уравнений реакций, охарактеризуйте способность глюкозы вступать в окислительно-восстановительные реакции.

277. Приведите уравнение реакции брожения глюкозы, не сопровождающегося выделением газообразных продуктов.

278. Приведите два уравнения реакции брожения глюкозы, в ходе которого образуются газообразные вещества.

279. Приведите два уравнения реакции брожения глюкозы, в ходе которого образуются кислоты.

280. Приведите уравнения реакций: а) образования сахарата кальция; б) взаимодействия сахарата кальция с углекислым газом.

281. При спиртовом брожении глюкозы получено 0,23 кг этанола. Какой объем углекислого газа образовался при этом (н.у.)?

282. При молочнокислом брожении 45 кг глюкозы получено 40 кг молочной кислоты. Вычислите выход продукта реакции (в %) от теоретического.

283. Рассчитайте массу сахарозы, которая при гидролизе образует столько глюкозы, что при брожении последней получается молочная кислота массой 0,045 кг.

284. Сколько граммов глюкозы потребуется для получения из нее этилового спирта брожением, если известно, что при нагревании полученного спирта с концентрированной серной кислотой образуется 10 мл диэтилового эфира (плотность  $0,925 \text{ г/см}^3$ ), что составляет 50% от теоретически возможного выхода?

285. В результате ферментативного молочнокислого брожения 30 г глюкозы образовалось вещество А, при взаимодействии которого с карбонатом натрия выделилось 336 л газа (н.у.). Определите строение вещества А и его выход (в % от теорет.).

286. Вычислите массу глюкозы, если известно, что в результате ее спиртового брожения было получено 20,7 мл 96%-го

этилового спирта (плотность 0,8 г/мл) и это составило 90% от теоретического выхода.

287. Глюкозу в технике получают при гидролизе крахмала. Какую массу глюкозы (в кг) можно получить из 81 кг крахмала, если выход глюкозы составляет 75% от теоретического?

288. Какая масса сахарозы подверглась гидролизу, если при взаимодействии продуктов гидролиза с аммиачным раствором оксида серебра получено 21,6 г металлического серебра?

289. При переработке крахмала из каждой тонны его получают 200 кг этилового спирта. Каков выход этанола (в %) от теоретически возможного? Каким объемом этилена можно заменить это количество крахмала?

290. Рассчитайте, какой объем 98-процентной азотной кислоты (плотность 1500 кг/м<sup>3</sup>) потребуется для получения тринитроцеллюлозы массой 1 т при 90-процентном выходе.

## 11. АМИНЫ

---

---

Амины – это производные аммиака, в которых атомы водорода частично или полностью замещены углеводородными радикалами алифатического, алициклического или ароматического ряда.

Амины характеризуются наличием функциональной группы  $\text{NH}_2$  – аминогруппы. В зависимости от того, сколько атомов водорода в аммиаке замещено радикалами, различают амины первичные  $\text{RNH}_2$ , вторичные  $\text{R}_2\text{NH}$  и третичные  $\text{R}_3\text{N}$ . Таким образом, в аминах понятия «первичный», «вторичный», «третичный» связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водородов при атоме азота аммиака.

Изомерия аминов связана с количеством и строением радикалов у атома азота. Алифатические амины обычно называют как замещенные производные аммиака: к наименованию радикала, входящего в состав амина, добавляется суффикс -амин.

В алифатических аминах связи  $\text{C-N}$  и  $\text{N-H}$  достаточно прочные, поэтому амины не проявляют заметных кислотных свойств.

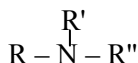
Неподеленная пара электронов на атоме азота в аминах может образовывать новую связь. Поэтому амины, как аммиак, обладают свойствами оснований. Это проявляется, например, в образовании солей при взаимодействии аминов с кислотами и с алкилгалогенидами. Эти соли снова превращаются в амины при действии сильного основания.

### 11.1. Задачи с решениями

**Задача 70.** Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$  и назовите их по рациональной номенклатуре.

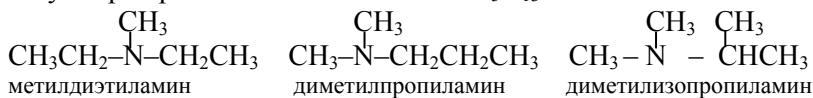
**Решение:**

Общая формула третичных аминов:





где R, R', R'' – предельные углеводородные радикалы. Пять атомов углерода разбить на три радикала можно двумя способами: 1) один радикал CH<sub>3</sub> и два радикала C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 2) два радикала CH<sub>3</sub> и один радикал C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Последнему способу соответствуют два изомера, т.к. существует два радикала состава C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (пропил) и -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (изопропил). Таким образом, всего существует три третичных амина состава C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N:



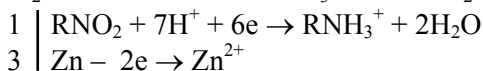
Названия аминов по рациональной номенклатуре строятся путем прибавления названия всех трех радикалов к слову «амин».

**Ответ:** 3 изомера.

**Задача 71.** Напишите общие уравнения реакций восстановления нитросоединений в амины а) в кислой среде; б) в щелочной среде; в) в газовой фазе.

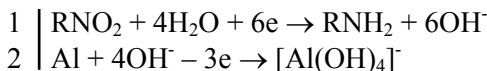
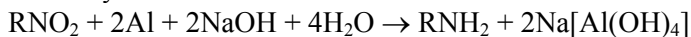
**Решение:**

а) Восстановление нитросоединений в растворе удобно проводить водородом в момент выделения, который является сильным восстановителем. В кислой среде для этого используют цинк или железо:

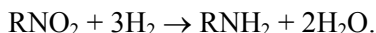


Образующийся амин реагирует с избытком соляной кислоты, образуя соль аммониевого типа RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl.

б) В щелочной среде для получения водорода в момент выделения используют алюминий:



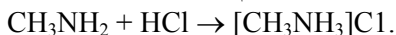
в) В газовой фазе восстановление проводят водородом при 250 ÷ 350 °С на никелевом или медном катализаторе:



**Задача 72.** 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.

$$\nu(\text{CH}_3\text{NH}_2) = m / M = 7,75/31 = 0,25 \text{ (моль)},$$

$$V(\text{CH}_3\text{NH}_2) = \nu * V_m = 0,25 * 22,4 = 5,6 \text{ (л)}.$$

По условию, масса бутана в смеси в три раза меньше, чем масса метиламина (25% и 75%, соответственно):

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 7,75/3 = 2,58 \text{ (г)},$$

$$\nu(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m / M = 2,58 / 58 = 0,0445 \text{ (моль)},$$

$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \nu * V_m = 0,0445 * 22,4 = 1,0 \text{ (л)}.$$

Общий объем смеси равен  $V = 5,6 + 1,0 = 6,6 \text{ (л)}$ .

**Ответ:** 6,6 л.

## 11.2. Задачи для самостоятельного решения

291. Приведите уравнение реакции получения амина на конкретном примере.

292. Приведите уравнение реакции хлорида триметиламмония с раствором КОН.

293. Напишите уравнение реакции в ионной форме, протекающей при взаимодействии в водном растворе между сульфатом железа (III) и метилдиэтиламином.

294. Приведите две возможные структурные формулы простейших третичных аминов, в которых все радикалы имеют одинаковый состав, но разное строение.

295. Приведите структурные формулы всех непервичных аминов состава  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ , имеющих радикал с разветвленным углеродным скелетом.

296. Напишите все изомерные третичные предельные амины, имеющие в своем составе девять углеродных атомов и все одинаковые радикалы.

297. Приведите две структурные формулы вторичных аминов с одинаковыми углеродными радикалами и имеющими в составе 15 атомов водорода, но разное число атомов углерода.

298. Приведите структурные формулы всех изомеров гексиламина, в молекулах которых атом азота связан только с углеродными атомами, а радикалы имеют неразветвленное строение.

299. Напишите формулы всех третичных аминов состава  $C_6H_{15}N$ .

300. Приведите структурные формулы всех изомеров гексиламина, в молекулах которых по крайней мере два радикала имеют одинаковое строение.

301. Из метана получите соединение, в состав которого входят С, Н, Cl, N.

302. В трех запаянных ампулах находятся метиламин, оксид азота (II), аммиак. Предложите способ идентификации веществ.

303. Объясните, почему метиламин является более сильным основанием, чем аммиак.

304. Диметиламин объемом 984 мл ( $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 100 кПа) пропустили через 15,0%-ную соляную кислоту массой 14,6 г. Рассчитайте массовые доли веществ в получившемся растворе.

305. Какой объем триметиламина (нормальное давление,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) следует пропустить через 20,0 г 17,1%-ного раствора сульфата алюминия для полного осаждения ионов алюминия?

306. Массовая доля диметиламина в смеси с метилпропаном равна 50,0%. Во сколько раз уменьшится объем газа при пропускании его через разбавленный раствор серной кислоты?

307. Смесь этана и диметиламина пропустили через раствор серной кислоты, объем газовой смеси при этом уменьшился втрое. Вычислите массовые доли газов в исходной смеси.

308. При пропускании через разбавленный раствор серной кислоты смеси аммиака, метиламина и этана объем газа сократился ровно в 4 раза. В продуктах сгорания объемная доля углекислого газа в 2 раза больше объемной доли азота. Вычислите массовую долю углеводорода в исходной смеси.

309. При пропускании смеси триметиламина и пропана через склянку с разбавленным раствором азотной кислоты масса ее увеличилась на 3,54 г. Массовая доля азота в исходной смеси составляла 10,0%. Вычислите объем (н. у.) непоглотившегося газа.

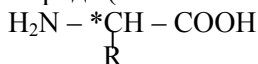
310. К 18 г диамина, при сгорании которого объем образующегося углекислого газа в 2 раза превышает объем азота, добавили 136,9 г 12,0%-ного раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовые доли веществ в растворе.

## 12. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

---

---

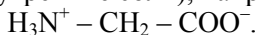
Аминокислоты – это бифункциональные органические соединения, в молекуле которых имеются аминогруппа и карбоксильная группа. По их взаимному расположению различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислоты. Среди них особое место занимают  $\alpha$ -аминокислоты, поскольку в них имеется по меньшей мере один асимметрический атом углерода (помечен звездочкой):



Аминокислоты называют обычно как замещенные производные соответствующих карбоновых кислот, обозначая положение аминогруппы буквами греческого алфавита.

Изомерия аминокислот связана с положением функциональных групп и со строением углеродного скелета.

Функциональные группы в аминокислотах реагируют между собой. Поэтому молекулы аминокислот представляют собой биполярные ионы (внутренние соли), например:



Аминокислоты – амфотерные соединения, они реагируют с кислотами и основаниями. Им свойственны обычные реакции карбоксильной группы и аминогруппы. Однако кислотные и основные свойства выражены очень слабо. В результате межмолекулярного взаимодействия амино- и карбоксильной групп аминокислоты вступают в реакции поликонденсации с образованием пептидов различного строения.

Пептиды – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, но не растворимые в спирте, обладают амфотерными свойствами, т.е. легко растворяются в кислотах и щелочах.

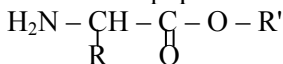
Белки – наиболее сложные по строению и составу органические соединения. Это высокомолекулярные соединения, построенные из аминокислот, соединенных пептидной связью  $-\text{NH}-\text{CO}-$ . В полипептидных цепочках природных белков аминокислотные остатки повторяются в определенной последовательности и многократно.

## 12.1. Задачи с решениями

**Задача 73.** Определите строение сложного эфира  $\alpha$ -аминокислоты, если известно, что он содержит 15,73% (масс.) азота.

**Решение:**

Сложные эфиры  $\alpha$ -аминокислот описываются общей формулой:



где R – водород или углеводородный радикал (остаток аминокислоты), R' – углеводородный радикал (остаток спирта). В одном моль этого вещества содержится один моль азота массой 14 г, что составляет 15,73% от общей (молярной) массы; следовательно молярная масса эфира равна:

$$M(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOR}') = m / \nu = 14 / 0,1573 = 89 \text{ (г/моль)}.$$

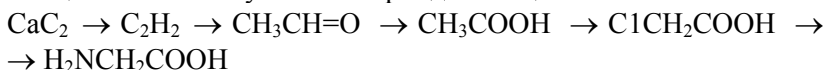
На долю двух радикалов приходится  $M(\text{R}+\text{R}') = 89 - M(\text{H}_2\text{N}+\text{CH}+\text{COO}) = 16 \text{ (г/моль)}$ . Это возможно только в том случае, если R = H, R' = CH<sub>3</sub>. Таким образом, искомым эфир – метилглицинат, т.е. метиловый эфир аминокислоты: H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>.

**Ответ:** Метиловый эфир аминокислоты.

**Задача 74.** Какой объем 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) может прореагировать с глицином, полученным из 32 г карбида кальция?

**Решение:**

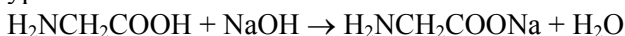
Глицин можно получить из карбида кальция по схеме:



Согласно этой схеме, число моль глицина равно числу моль карбида кальция:

$$\nu(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = \nu(\text{CaC}_2) = m / M = 32 / 64 = 0,5 \text{ (моль)}.$$

Количество щелочи, необходимой для реакции с глицином, по уравнению:



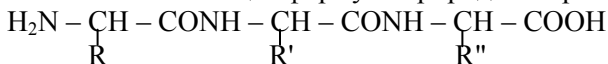
также равно 0,5 моль. Тогда масса щелочи:  $m(\text{NaOH}) = \nu * M = 0,5 * 40 = 20 \text{ (г)}$ . Массу раствора щелочи определим, исходя из формулы, определяющей его концентрацию:

$\omega = (m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ра})) * 100\%$ , следовательно  
 $m(\text{р-ра NaOH}) = (m(\text{NaOH}) / \omega) * 100 = (20/10) * 100 = 200 \text{ (г)}$ ;  
 $V(\text{р-ра NaOH}) = m(\text{р-ра NaOH}) / \rho(\text{р-ра NaOH}) = 200 / 1,1 = 182 \text{ (мл)}$ .

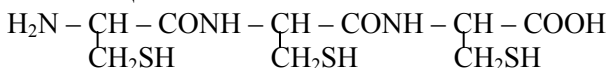
**Ответ:** 182 мл.

**Задача 75.** Напишите структурную формулу одного из природных трипептидов, в молекуле которого на четыре атома кислорода приходится три атома серы.

**Решение:** Общая формула природных трипептидов:



где R, R', R'' – остатки  $\alpha$ -аминокислот. Мы видим, что эти остатки не содержат атомов кислорода, но содержат три атома серы. Среди природных аминокислот нет ни одной, которая содержала более одного атома серы, поэтому каждый остаток в данном пептиде содержит ровно один атом серы. Простейший вариант – пептид, образованный тремя остатками серосодержащей аминокислоты цистеин:



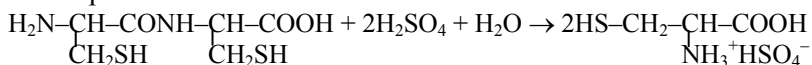
**Ответ:** Трипептид, состоящий из трех остатков цистеина.

**Задача 76.** Определите строение вещества, имеющего состав  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2$ , если известно, что из него можно получить соединение состава  $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ .

**Решение:** Конечное соединение содержит в два раза меньше атомов углерода, чем исходное, поэтому можно предположить, что схема реакций включала гидролиз и что исходное вещество – дипептид. Конечное соединение содержит азот и серу, поэтому вероятно, что это – сернокислая соль аминокислоты. Если из формулы  $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$  вычесть  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то получим  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{SN}$ . Это – молекулярная формула аминокислоты цистеина. Если формулу умножить на 2 и вычесть  $\text{H}_2\text{O}$ , то получим  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2$  – формулу исходного соединения.

Таким образом, исходное соединение  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2$  – дипептид цистеина, конечное соединение  $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$  – сульфат цистеина,  $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+ \text{HSO}_4^-) - \text{COOH}$ .

Сульфат цистеина можно получить из дипептида цистеина в одну стадию путем гидролиза дипептида при нагревании с избытком серной кислоты:



Процесс можно провести в две стадии, если сначала гидролизовать дипептид в щелочной среде, а затем добавить избыток серной кислоты.

**Ответ:**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2$  – дипептид цистеина.

## 12.2. Задачи для самостоятельного решения

311. Приведите формулы двух изомеров, один из которых относится к аминокислотам, а другой – к сложным эфирам.

312. Среди перечисленных ниже веществ найдите такие, которые могут иметь изомеры: муравьиная кислота, акриловая кислота, молочная кислота, аланин. Напишите для каждого из выбранных веществ по одному изомеру.

313. Треонин является  $\alpha$ -аминокислотой, ближайшим гомологом серина с большим числом углеродных атомов (функциональные группы расположены у соседних атомов С). Напишите уравнения реакций этой аминокислоты с избытком гидросульфата натрия в водном растворе.

314. В трех пробирках находятся крахмал, тирозин, аминокислотная кислота. Опишите идентификацию веществ.

315. В трех пробирках находятся глюкоза, пальмитиновая кислота, фенилаланин. Опишите идентификацию веществ.

316. В трех пробирках находятся этилат натрия, фенилаланин, гидроксид натрия. Опишите идентификацию веществ.

317. В трех пробирках находятся сахароза, ацетат натрия, бромид фенилаланина. Опишите идентификацию веществ.

318. В растворе находятся дипептид фенилаланина, рибоза и сахароза. Как с помощью химических реакций доказать наличие в растворе всех веществ?

319. Из пропаналя, не используя другие углеродсодержащие соединения, получите пропиловый эфир аланина. Напишите уравнения реакций.

320. Из 1-бромбутана получите гидросульфат  $\alpha$ -аминомасляной кислоты, не используя другие углеродсодержащие вещества. Напишите уравнения реакций.

321. Из метана получите глицин, не используя другие углеродсодержащие вещества.

322. Из 1-йодпропана получите аланин, не используя другие углеродсодержащие вещества.

323. Из этанала получите этиловый эфир глицина, не используя другие углеродсодержащие вещества.

324. Из бутана получите метиловый эфир аминокусусной кислоты, не используя другие углеродсодержащие вещества.

325. Из метана получите два не соседних гомолога сложных эфиров аминокислот, не используя другие углеродсодержащие вещества.

326. Из этилового эфира аланина получите глицин, не используя другие углеродсодержащие вещества.

327. Из уксусной кислоты получите шесть органических солей, в трех из которых атом азота входит в состав катиона, в двух – атомы азота находятся и в составе катиона, и в составе аниона, а в одной азотсодержащим будет только анион.

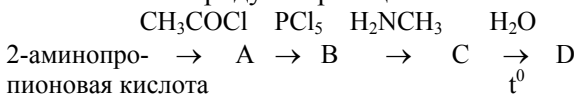
328. Какую среду имеет раствор аминокислоты: а) нейтральную; б) слабокислую; в) слабощелочную?

329. Какую среду имеют растворы  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминобутановой кислоты: а) нейтральную; б) слабокислую; в) слабощелочную?

330. Какую среду покажет раствор  $\alpha$ ,  $\beta$ -диаминобутановой кислоты: а) нейтральную; б) слабокислую; в) слабощелочную?

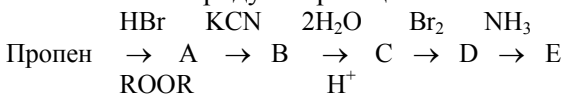
331. С какими из перечисленных ниже реагентов аминокислота образует соль: а) соляная кислота; б) гидроксид натрия; в) этанол; г) раствор серной кислоты.

332. Назовите продукты реакций по схеме:





333. Назовите продукты реакций по схеме:



334. Приведите примеры аминокислот, у которых преобладают:  
а) кислотные и б) основные свойства. Назовите эти соединения.

335. К какому электроду мигрирует  $\alpha$ -аминопропионовая кислота в кислой среде? При каком приблизительно значении рН раствор этой кислоты не проводит электрический ток? Варианты: а) 4,2; б) 10,1; в) 6,1.

336. К какому электроду мигрирует  $\alpha$ -аминомасляная кислота в кислой среде? При каком приблизительно значении рН раствор этой кислоты не проводит электрический ток? Варианты: а) 4,2; б) 10,1; в) 6,1.

337. К 80,0 г раствора аланина добавили 5,04 г гидрокарбоната натрия, при этом выделилось 896 мл (н. у.) газа. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

338. Вычислите массу соли, которая образуется при смешении по 15 г насыщенных растворов гидроксида кальция и фенилаланина (растворимости равны: гидроксида кальция 0,165 г/100 г воды, фенилаланина 3,0 г/100 г воды).

339. К водному раствору, содержащему 2,00 моль тирозина и 0,500 моль фенилаланина, добавили 5,50 моль гидроксида калия. Вычислите массы всех веществ в остатке, полученном после выпаривания раствора.

340. К водному раствору, содержащему 0,100 моль тирозина и 0,200 моль аланина, добавили 0,500 моль NaOH. Какого вещества в остатке, полученном после выпаривания раствора, будет больше по массе, а какого – по количеству вещества? Ответ подтвердите.

341. Как можно вызвать денатурацию белка? Приведите два примера.

342. Напишите формулы дипептидов, образованных: а) тирозином и цистеином; б) серином и фенилаланином; в) глицином и цистеином.

343. Напишите формулы двух природных дипептидов с 18 атомами углерода и четырьмя атомами кислорода в молекуле.

344. Напишите формулы двух природных дипептидов с восемью атомами углерода и шестью атомами кислорода в молекуле.

345. Напишите формулы двух природных дипептидов с семью атомами углерода и тремя атомами кислорода в молекуле.

346. Валин является  $\alpha$ -аминокислотой с метилбутановым углеродным скелетом (аминогруппа находится у вторичного атома углерода). Напишите формулу дипептида, образованного остатками этой аминокислоты.

347. Изолейцин является  $\alpha$ -аминокислотой с 3-метилпентановым углеродным скелетом. Напишите формулу дипептида, образованного остатками этой аминокислоты.

348. В инструкциях к стиральным порошкам и пастам с биологически активными добавками (энзимами) обычно указано, что эти средства не рекомендуется применять для стирки изделий из натурального шелка и шерсти. Однако некоторые хозяйки специально стирают такими средствами одежду из грубой домашней шерсти и считают, что после стирки вещи становятся более мягкими и пушистыми. Действительно ли такое возможно или это только кажется хозяйкам?

349. Почему для укладки волос с помощью бигуди волосы следует предварительно смочить и почему такая прическа совершенно не выдерживает действия влаги? Почему все виды укладки волос выполняют с помощью нагревания?

350. Врачи-косметологи рекомендуют не расчесывать мокрые волосы или расчесывать их очень осторожно расческой с тупыми зубьями. Как это можно объяснить с химических позиций? Почему сухие волосы можно растянуть на 20-30%, смоченные холодной водой – на 100%, а смоченные горячей водой – еще больше?

## 13. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. БЕНЗОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

---

---

К классу ароматических углеводородов относят бензол и его гомологи. Существует только одно ароматическое соединение с молекулярной формулой  $C_6H_6$  – бензол – и только один его ближайший гомолог с формулой  $C_7H_8$  – толуол. Далее для каждого члена ряда может существовать уже несколько изомеров, различающихся положением заместителей в бензольном кольце.

Изомерия ароматических углеводородов связана как с величиной и числом, так и с положением радикалов. Два радикала могут занимать в ядре три различных положения: орто- (1,2-), мета-(1,3-), пара-(1,4-).

Сопряженная система  $\pi$ -связей в бензольном кольце обладает особой устойчивостью, например, к действию окислителей. Обладая подвижной шестеркой  $\pi$ -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами – частицами с дефицитом электронов. Для ароматических углеводородов наиболее характерны реакции электрофильного замещения. Рассмотрите условия протекания этих реакций. Обратите особое внимание на правила ориентации в реакциях электрофильного замещения и влияние заместителей на активность бензольного кольца.

Реакции присоединения к бензолу требуют очень жестких условий, т.к. при этом разрушается стабильная ароматическая  $\pi$ -система.

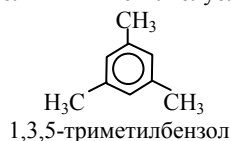
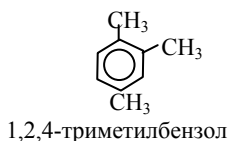
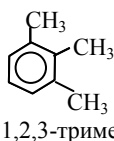
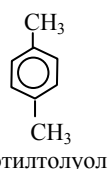
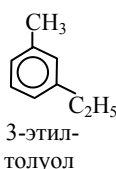
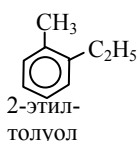
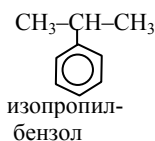
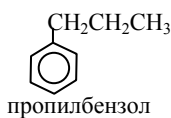
Гомологи бензола отличаются от самого бензола тем, что могут вступать в реакции радикального замещения и окисляться за счет боковых цепей.

### 13.1. Задачи с решениями

**Задача 77.** Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава  $C_9H_{12}$ .

**Решение:**

Из 9 атомов С 6 атомов образуют бензольное кольцо и 3 атома С входят в состав заместителей. Существует три варианта распределения атомов углерода по заместителям в бензольном кольце: 1) один заместитель:  $-C_3H_7$  (два радикала – пропильный и изопропильный, два изомера); 2) два заместителя:  $-CH_3$  и  $-C_2H_5$  (три изомера – орто-, мета-, пара-); 3) три заместителя  $-CH_3$  (три изомера – 1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,5-).

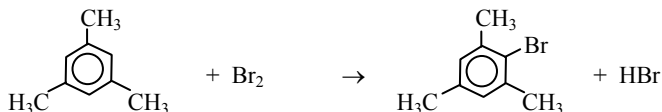
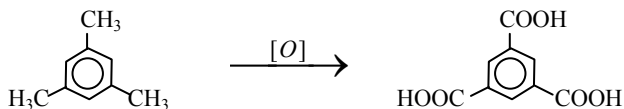


**Ответ:** 8 изомеров.

**Задача 78.** Определите строение ароматического углеводорода состава  $C_9H_{12}$ , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии  $FeBr_3$  – только одно монобромпроизводное.

**Решение:**

Так как углеводород  $C_9H_{12}$  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:



**Ответ:** 1,3,5-триметилбензол.

**Задача 79.** Ароматический углеводород, содержащий 8 атомов углерода в молекуле, при взаимодействии с бромной водой образует дибромпроизводное, плотность паров которого по водороду равна 132. Определите строение углеводорода.

**Решение:**

Запишем уравнение реакции:  $\text{C}_8\text{H}_x + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_x\text{Br}_2$

По условию,  $M(\text{C}_8\text{H}_x\text{Br}_2) = D_{\text{H}_2}^{\text{C}_8\text{H}_x\text{Br}_2} * M(\text{H}_2) = 132 * 2 = 264 \text{ г/моль}$ .

$12 * 8 + 1 * x + 80 * 2 = 264 \text{ г/моль}$ , откуда  $x = 8$  и молекулярная формула углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Так как углеводород реагирует с бромной водой, можно сказать, что двойная связь находится в боковой цепи. Следовательно, исходное соединение – фенилэтилен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$  (он же винилбензол, он же стирол).

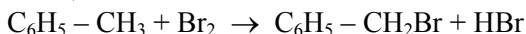
**Ответ:**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$  (стирол).

**Задача 80.** Напишите структурную формулу соединения, которое может вступать как в реакции электрофильного замещения, так и в реакции радикального замещения. Приведите по одному примеру каждой реакции.

**Решение:** Электрофильное замещение свидетельствует о том, что в молекуле есть бензольное кольцо, а радикальное замещение – о том, что боковая цепь содержит остаток предельного углеводорода. Простейший пример такого углеводорода – толуол (метилбензол). В качестве примеров приведем реакции с бромом, которые в зависимости от условий протекают как электрофильное или радикальное замещение. В присутствии  $\text{FeBr}_3$  замещение брома на водород происходит в бензольном кольце (электрофильное замещение) с образованием п-бромтолуола:



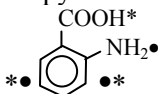
Реакция на свету протекает как радикальное замещение в боковой цепи:



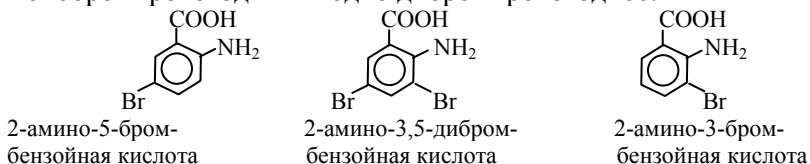
**Ответ:** Толуол.

**Задача 81.** При действии бромной воды на антраниловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и ди-бромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных соединений.

**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 звездочками и кружочками:

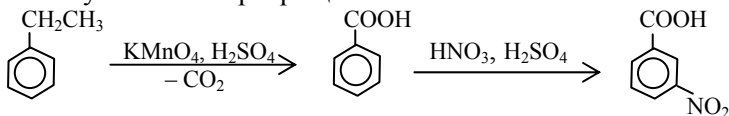


При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в отмеченных положениях. При этом могут образовываться два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное:

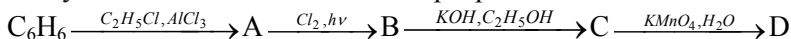


**Задача 82.** Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

**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:

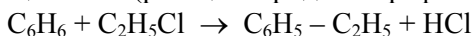


**Задача 83.** Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

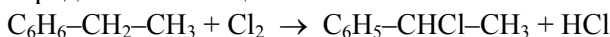


**Решение:**

При действии хлорэтана на бензол образуется этилбензол – вещество А (реакция Фриделя-Крафтса):

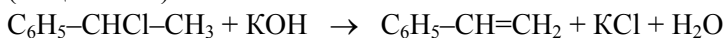


При хлорировании этилбензола на свету происходит замещение водорода на хлор у ближайшего к бензольному кольцу атома углерода в боковой цепи:

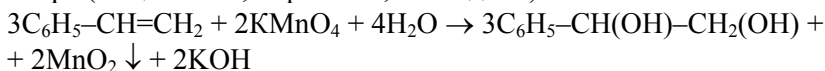


Образуется вещество В – 1-хлор-1-фенилэтан.

При действии на вещество «В» спиртового раствора КОН происходит отщепление хлороводорода с образованием стирола (вещество С):



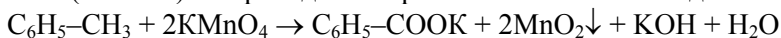
При взаимодействии стирола с водным раствором перманганата калия окисляется двойная связь и образуется двухатомный спирт (вещество D, 1-фенил-1,2-этандиол):



**Задача 84.** Смесь бензола и толуола общей массой 23,0 г обработали горячим нейтральным раствором перманганата калия. Органический слой и осадок отделили от раствора. Масса осадка составила 13,05 г. Чему равна масса органического слоя?

**Решение:**

Толуол окисляется перманганатом калия в бензойную кислоту, которая в щелочном растворе превращается в соответствующую соль (бензоат) и переходит из органического слоя в водный:



Определим число моль осадка (оксида марганца) по формуле:

$$v(MnO_2) = m / M = 13,05 / 87 = 0,15 \text{ моль.}$$

Из уравнения видно, что для образования 2 моль оксида марганца требуется 1 моль толуола. Тогда число моль толуола можно определить:  $v(C_6H_5 - CH_3) = v(MnO_2) / 2 = 0,15 / 2 = 0,075 \text{ моль.}$

Тогда масса толуола:  $m(C_6H_5 - CH_3) = v * M = 0,075 * 92 = 6,9 \text{ г}$

В органическом слое после реакции окисления останется только бензол, масса которого равна:

$$m(C_6H_6) = m(\text{смеси}) - m(C_6H_5-CH_3) = 23,0 - 6,9 = 16,1 \text{ г.}$$

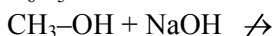
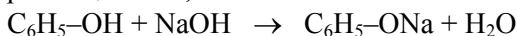
**Ответ:** Масса органического слоя составила 16,1 г.

**Задача 85.** Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

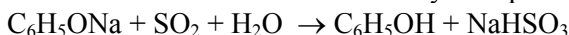
**Решение:**

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 растворов ее солей:



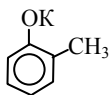
Фенол вытесняется сернистой кислотой из фенолята натрия, следовательно, сернистая кислота сильнее фенола.

**Задача 86.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

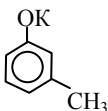
$C_7H_7OK \rightarrow X \rightarrow C_7H_7OBr_2$ . Приведите структурные формулы исходных веществ и продуктов реакций.

**Решение:**

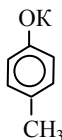
Изомеры состава  $C_7H_7OK$  могут быть производными метилфенолов (крезолов) или бензилового спирта – простейшего ароматического спирта:



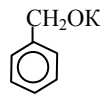
2-метилфенолят калия



3-метилфенолят калия



4-метилфенолят калия

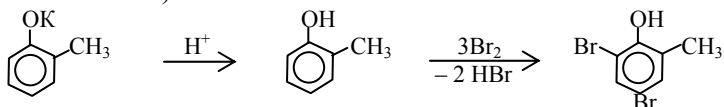


бензилат калия

Вещество состава  $C_7H_6OBr_2$  – дибромпроизводное от  $C_7H_8OH$ . Соединение  $C_7H_8OH$  можно получить по реакции  $C_7H_7OK$  с любой неорганической кислотой (фенол, его гомологи и аромати-



ческие 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 –ОН, и при этом одно из орто- и пара- положений по отношению к группе –ОН занято группой –СН<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):



2-метилфенолят калия

2-метилфенол

3,5-дибромфенол

Аналогичная схема справедлива для 4-метилфенолята калия.

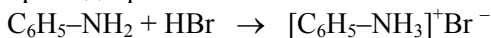
**Ответ:** 2-метилфенолят калия или 4-метилфенолят калия.

**Задача 87.** Каким образом можно осуществить превращения: нитробензол → анилин → бромид фениламмония? Приведите уравнения реакций.

**Решение:** Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например, сульфида аммония:

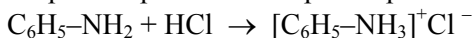


Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония:

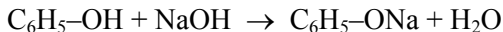


**Задача 88.** Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

**Решение:** При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях:



$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = m/M = 2,59/129,5 = 0,02$  моль, следовательно и  $v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02$  моль,  $m(\text{C}_6\text{H}_6\text{NH}_2) = v * M = 0,02 * 93 = 1,86$  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, значит масса фенола составляет 4,7 г. Масса бензола в смеси составляет:  $m(\text{C}_6\text{H}_6) = m(\text{смеси}) - m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) - m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 10 - 4,7 - 1,86 = 3,44 \text{ г.}$$

**Ответ:** Состав смеси: 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

### 13.2. Задачи для самостоятельного решения

351. Напишите структурную формулу 1,2,3-триметилбензола. Приведите формулы двух его ближайших гомологов.

352. Напишите структурную формулу 1,2-диэтилбензола. Приведите формулу его изомера, имеющего в бензольном ядре только один заместитель разветвленного строения.

353. Напишите структурную формулу 1,4-диэтилбензола. Приведите формулы двух изомеров этого соединения, имеющих в бензольном ядре два разных радикала.

354. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  и назовите их по систематической номенклатуре.

355. Приведите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов состава  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  и назовите их по систематической номенклатуре.

356. Приведите примеры изомерных гомологов бензола, различающихся положением замещающих групп.

357. Сколько может существовать изомерных а) триметилбензолов, б) метилфенолов, в) толуолсульфокислот? Приведите их структурные формулы.

358. Напишите структурные формулы всех соединений, в состав которых входят только бензольное кольцо, одна нитро-группа и два метильных радикала.

359. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) п-бромбензолсульфо кислоты; б) м-сульфобензойной кислоты; в) о-этиланилина.

360. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) п-фенилендиамина; б) о-нитрохлорбензола; в) п-толуидина.

361. Исходя из бензола, получите следующие соединения:

1) п-аминобензолсульфо кислоты; 2) о-, м-, п-нитротолуолы (нитрометилбензолы); 3) о-, м-, п-нитробензойные кислоты; 4) п-дибромбензол.

362. Приведите уравнения нитрования толуола (метилбензола), фенола, бензолсульфо кислоты; м-нитротолуола, п-нитротолуола, о-ксилола (диметилбензола). Поясните при этом ориентирующее влияние заместителей.

363. Напишите схемы мононитрования соединений: а) фенола; б) бензолсульфо кислоты; в) изопропилбензола; г) хлорбензола. Для какого соединения относительная скорость замещения должна быть наибольшей и почему?

364. Образования каких продуктов следует ожидать при моносульфировании соединений: а) толуола; б) нитробензола; в) бензойной кислоты; г) бромбензола? Какое соединение должно сульфироваться легче остальных? Почему?

365. Следующие соединения расположите в ряд по увеличению реакционной способности при бромировании их в бензольное кольцо: а) бензол; б) фенол; в) бензальдегид; г) этилбензол. Дайте объяснения.

366. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях электрофильного замещения: а)  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_5CH_2NO_2$ ,  $C_6H_5CH_2CH_2NO_2$ ; б)  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6H_5CH_2Cl$ ,  $C_6H_5CH_2F$ ,  $C_6H_5CH_2Br$ . Укажите, какое соединение в каждом ряду должно дать максимальное количество м-изомера, а какое – минимальное.

367. Расположите в ряд по убыванию реакционной способности в реакции нуклеофильного замещения следующие соеди-

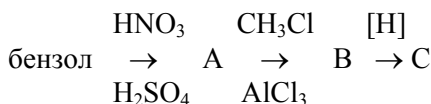
нения: а) о-бромтолуол; б) бромбензол; в) п-бромнитробензол; г) 2,4-динитробензол.

368. Сравните по активности в реакции с аммиаком следующие пары соединений: а) п-йоднитробензол и п-нитрохлорбензол; б) о-хлортолуол и о-нитрохлорбензол; в) п-бромбензол сульфокислота и п-бромпропилбензол.

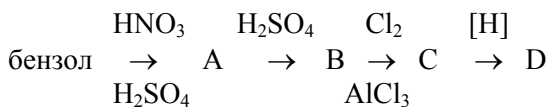
369. Из ацетилена получите трибромфенол без использования других органических веществ. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

370. Из бензола получите тринитрофенол без использования других органических веществ. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

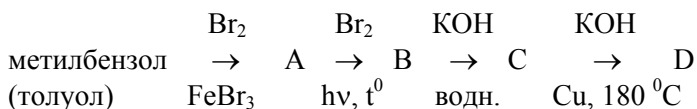
371. Напишите и назовите соединения в схеме:



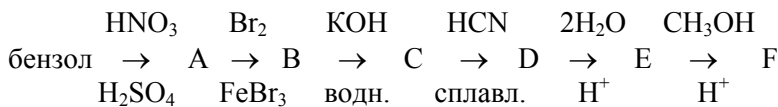
372. Напишите и назовите соединения в схеме:



373. Напишите и назовите соединения в схеме:



374. Напишите и назовите соединения в схеме:



375. Образец фенола массой 20,0 г обработали избытком бромной воды, при этом образовалось 66,2 г нерастворимого соединения. Вычислите массовую долю примесей в образце.

376. Фенол массой 32,9 г обработали избытком раствора азотной кислоты. Масса образовавшейся пикриновой кислоты

составила 70,0 г. Вычислите выход, с которым прошла реакция нитрования.

377. Какая масса бромбензола получится при взаимодействии 156 г бензола со 110 мл брома (плотность  $3,1 \text{ г/см}^3$ ) в присутствии бромида железа (III), если выход составляет 90% от теоретического?

378. Какой объем 10-процентного раствора гидроксида натрия (плотность  $1,1 \text{ г/мл}$ ) потребуется для нейтрализации газа, выделившегося при получении бромбензола из 31,2 г бензола?

379. Для реакции нитрования толуола массой 184 кг была использована 83-процентная азотная кислота (в составе нитрующей смеси) объемом  $0,5 \text{ м}^3$  (плотность раствора  $1470 \text{ кг/м}^3$ ). Рассчитайте массу образовавшегося продукта.

380. Какой продукт и какой массы образуется при взаимодействии бензола массой 15,6 кг и смеси 60-процентной азотной кислоты объемом  $0,1 \text{ м}^3$  (плотность раствора  $1373 \text{ кг/м}^3$ ) и концентрированной серной кислоты?

381. Нафталин представляет собой конденсированную систему, состоящую из двух бензольных колец. Сколько может быть изомерных дихлорнафталинов? Напишите структурные формулы всех изомеров.

382. Исходя из нафталина получите: а) нафтионовую кислоту; б) 5-гидроксинафталинсульфокислоту; в) 4-гидроксинафталинсульфокислоту.

383. 1-нафталинкарбоновую кислоту получите исходя из: а) 1-нафталинсульфокислоты; б) 1-нитронафталина; в) 1-бромнафталина; г) 1-ацетилнафталина.

384. Какие продукты получаются при окислении: а) нафталина; б) нитронафталина; в) 1-нафтиламина? Напишите уравнения реакций.

385. Осуществите превращения:

2-нафтол  $\rightarrow$  2-нафтиламин  $\rightarrow$  2-нитронафталин

## 14. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

---

В гетероциклических соединениях гетероатом (азот, кислород, сера и т.п.) входит в состав цикла. В зависимости от числа атомов в цикле различают пяти- и шестичленные гетероциклы. Важнейшие пятичленные гетероциклы – пиррол, фуран, тиофен; шестичленные – пиридин, пиперидин.

В молекулах пиррола, фурана, тиофена неподеленная пара электронов гетероатома входит в состав ароматической  $\pi$ -электронной системы, поэтому эти соединения также легко вступают в реакции электрофильного замещения. В отличие от ароматических соединений для многих гетероциклов характерны реакции обмена гетероатомов.

Неподеленная пара электронов атома азота в пиридине свободна, поэтому пиридин (в отличие от пиррола) проявляет свойства слабого основания.

Нуклеиновые кислоты – это природные высокомолекулярные соединения, полинуклеотиды, которые играют огромную роль в хранении и передаче наследственной информации. Молекулярная масса нуклеиновых кислот может меняться от 100 тыс. до 100 млн. Мономерной единицей нуклеиновых кислот являются нуклеотиды.

В состав нуклеотидов входят остатки азотистых оснований, таких углеводов, как D-рибоза или D-дезоксирибоза, а также фосфорной кислоты. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называются рибонуклеиновыми кислотами (РНК). Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называются дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК).

Азотистые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот, делят на два вида – пиримидиновые и пуриновые основания. Пиримидиновые основания – это производные пиримидина: урацил, тимин, цитозин. Пуриновые основания – это производные пурина: аденин, гуанин.

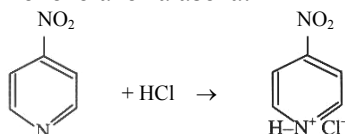
В состав РНК входят аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав ДНК входят эти же основания, за исключением урацила, которого заменяет тимин.

### 14.1. Задачи с решениями

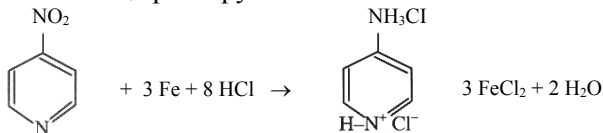
**Задача 89.** Напишите уравнения трех реакций, в которые может вступать 4-нитропиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.

**Решение:**

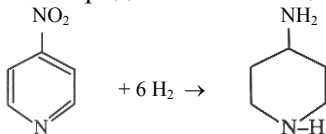
1) 4-нитропиридин проявляет основные свойства за счет пиридинового атома азота:



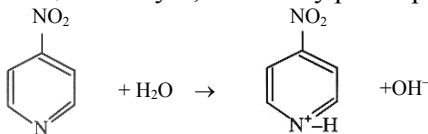
2) Нитрогруппа может быть восстановлена железом в кислой среде, при этом и образующаяся аминогруппа и азот в пиридиновом кольце реагируют с соляной кислотой:



3) При взаимодействии 4-нитропиридина с водородом происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы и гидрирование пиридинового кольца:



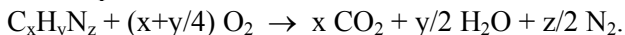
Обнаружить 4-нитропиридин в водно-спиртовом растворе можно с помощью лакмуса, поскольку раствор имеет слабощелочную среду.



**Задача 90.** 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 (н. у.). Установите возможную структуру соединения.

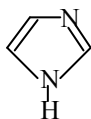
**Решение:**

Общая формула азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце –  $C_xH_yN_z$ . Уравнение сгорания имеет вид:

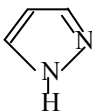


По закону Авогадро, отношение объемов продуктов реакции равно отношению коэффициентов в уравнении реакции, поэтому:  $x : y/2 : z/2 = 1,2 : 0,8 : 0,4 = 3 : 2 : 1$ .

Минимальные значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , удовлетворяющие этому соотношению, равны:  $x = 3$ ,  $y = 4$ ,  $z = 2$ . 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 пиазол:



имидазол



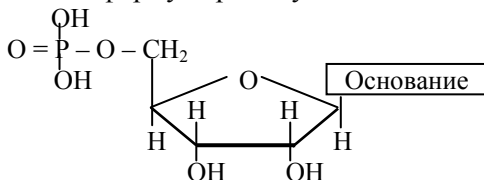
пиазол

**Ответ:**  $C_3H_4N_2$  – имидазол или пиазол.

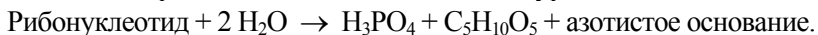
**Задача 91.** При обработке продуктов гидролиза 3,63 г нуклеотида, содержащего 19,28% азота по массе, избытком известковой воды, выпало 1,55 г осадка. Установите структурную формулу рибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

**Решение:**

Общая формула рибонуклеотида:



Полный гидролиз этого вещества идет по уравнению:





Образующаяся фосфорная кислота реагирует с известковой водой:  $3 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

$$v(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = m / M = 1,55 / 310 = 0,005 \text{ (моль)},$$

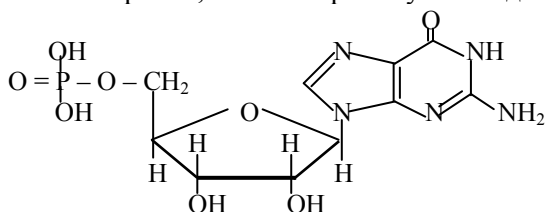
$$v(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2 * v(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 * 0,005 = 0,01 \text{ (моль)},$$

$$v(\text{рибонуклеотида}) = v(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \text{ (моль)},$$

$$M(\text{рибонуклеотида}) = m / v = 3,63 / 0,01 = 363 \text{ (г/моль)}.$$

В одном моль рибонуклеотида содержится азота:

$m(\text{N}) = 363 * 0,1928 = 70 \text{ (г)}$ , или 5 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, искомый рибонуклеотид – гуанозинфосфат:



**Ответ:** Гуанозинфосфат.

## 14.2. Задачи для самостоятельного решения

386. В чем сходство и в чем различие химических свойств: а) аммиака и пиридина, б) пиридина и бензола, в) пиридина и пиррола. Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.

387. Напишите структурные формулы пиррола, пиридина, имидазола, пурина, аденина, гуанина, цитозина, урацила, тимина.

388. Напишите формулы всех соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и радикал состава  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

389. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и два метильных радикала.

390. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и два фенольных радикала.

391. Как получить фуран из фурфурола?

392. Получите из тиюфена 2-тиофенкарбоновую кислоту, используя реакцию иодирования и затем магниорганический синтез.

393. Для фурана, тиюфена, пиррола напишите примеры реакций: а) электрофильного замещения; б) присоединения.

394. Предложите способ получения никотиновой кислоты из пиридина. Напишите реакцию никотиновой кислоты с  $PCl_5$  и реакцию полученного соединения с аммиаком.

395. Приведите структурную формулу рибонуклеотида, в состав которого входит урацил.

396. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

397. Через 150 г водного раствора, в котором массовые доли пиридина и диметиламина составляют по 5,00%, пропустили 4,48 л (н.у.) бромоводорода. Вычислите массы солей, которые можно выделить из полученного раствора.

398. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 7,5 л углекислого газа, 3,75 л паров воды, 0,75 л азота (н.у.). Установите структуру исходного соединения.

399. При обработке продуктов гидролиза 4,830 г дезоксирибонуклеотида, содержащего 8,7% азота по массе, избытком известковой воды, выпало 2,325 г осадка. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

400. Какой объем кислорода (н.у.) требуется для полного сгорания 10 г 2-метилпиридина?

## ВАРИАНТЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ «БИОЛОГИЯ»

| Вариант | Распределение задач и упражнений                |                               |   |                       |                                    |                               |
|---------|---|-------------------------------|---|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------|
|         | № 1   | № 2                           | № 3                                     | № 4                   | № 5                                | № 6                           |
| 1       | 1, 20, 21, 33,<br>41, 53, 100,<br>110           | 125, 135,<br>136, 155,<br>156 | 166, 176, 186,<br>205, 215, 218,<br>240 | 251, 261,<br>271, 281 | 291, 301,<br>311, 321,<br>331, 341 | 351, 361,<br>371, 381,<br>386 |
| 2       | 2, 19, 22, 34,<br>42, 89, 69,72<br>60, 99, 109  | 124, 134,<br>137, 154,<br>157 | 167, 177 187,<br>204 214, 219<br>241    | 252, 262,<br>272, 282 | 292, 302,<br>312, 322,<br>333, 343 | 352, 362,<br>372, 387,<br>396 |
| 3       | 3, 18, 23, 35,<br>43, 59, 68,73,<br>88, 98, 108 | 123, 133,<br>138, 153,<br>158 | 168, 178 188,<br>203 213, 220,<br>242   | 253, 263,<br>273, 283 | 293, 303,<br>313, 323,<br>333, 343 | 353, 363,<br>373, 382,<br>388 |
| 4       | 4, 17, 24, 32,<br>44, 58, 67,74<br>87, 97, 107  | 122, 132<br>139, 125<br>159   | 169, 179 189,<br>202 212, 221<br>243    | 254, 264<br>274, 284  | 294, 304,<br>314, 324,<br>334, 344 | 354, 364,<br>374, 389,<br>397 |
| 5       | 5, 16, 25, 31,<br>45, 57, 66,75<br>86, 96, 106  | 121, 131,<br>140, 151,<br>160 | 170, 180, 190,<br>201, 211, 222,<br>244 | 255, 265,<br>275, 285 | 295, 305,<br>315, 325,<br>335, 345 | 355, 365,<br>375, 383,<br>390 |
| 6       | 6, 15, 26, 36,<br>46, 56, 65,76<br>85, 95, 105  | 120, 130,<br>141, 150,<br>161 | 171, 181 191,<br>200 210, 223<br>245    | 256, 266,<br>276, 286 | 296, 306,<br>316, 326,<br>336, 346 | 356, 366,<br>376, 391,<br>398 |
| 7       | 7, 14, 27, 40,<br>47, 55, 64,77<br>84, 94, 104  | 119, 129<br>142, 149<br>162   | 172, 182 192,<br>199 209, 224<br>246    | 257, 267<br>277, 287  | 297, 307,<br>317, 327,<br>337, 347 | 357, 367,<br>377, 384,<br>392 |
| 8       | 8, 13, 28, 39,<br>48, 83, 63,78<br>54, 93, 103  | 118, 128,<br>143, 148,<br>163 | 173, 183, 193,<br>198 208, 225<br>247   | 258, 268,<br>278, 288 | 298, 308,<br>318, 328,<br>338, 348 | 358, 368,<br>378, 393,<br>399 |
| 9       | 9, 12, 29, 38,<br>49, 53, 92,<br>102            | 117, 127,<br>144, 147,<br>164 | 174, 184 194,<br>197 207, 226,<br>248   | 259, 269,<br>279, 289 | 299, 309,<br>319, 329,<br>339, 349 | 359, 369,<br>379, 385,<br>394 |
| 10      | 10, 11, 30,37<br>50, 51, 61, 80,<br>81, 91, 101 | 116, 126,<br>145, 146,<br>165 | 175, 185 195,<br>196, 206, 227,<br>249  | 260, 270,<br>280, 290 | 300, 310,<br>320, 330,<br>340, 350 | 360, 370,<br>380, 395,<br>400 |

Темы самостоятельных работ: № 1 – углеводороды алифатического ряда; № 2 – галогенопроизводные углеводов и спирты; № 3 – альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, жиры; № 4 – углеводы; № 5 – амины и аминокислоты; № 6 – ароматические и гетероциклические соединения.

## ВАРИАНТЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ «ЭКОЛОГИЯ»

| Вариант | Распределение задач и упражнений  |                       |                                 |                  |                       |                      |
|---------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
|         | № 1                               | № 2                   | № 3                             | № 4              | № 5                   | № 6                  |
| 1       | 1, 30, 33, 42,<br>75, 90, 91, 106 | 130, 131,<br>136, 161 | 166, 181, 210,<br>225, 240      | 251, 266,<br>281 | 291, 306,<br>321, 336 | 351, 366,<br>381     |
| 2       | 2, 29, 34, 43,<br>74, 89, 92, 107 | 129, 132<br>137       | 167, 182, 209,<br>224, 239, 241 | 252, 267,<br>282 | 292, 307,<br>322, 337 | 352, 367,<br>382     |
| 3       | 3, 28, 35, 44,<br>73, 88, 93, 108 | 128, 133<br>138       | 168, 183, 208,<br>223, 238, 242 | 253, 268,<br>283 | 293, 308,<br>323, 338 | 353, 368,<br>383     |
| 4       | 4, 27, 32, 45,<br>72, 87, 94, 109 | 127, 134,<br>139, 162 | 169, 184, 208,<br>222, 237      | 254, 269,<br>284 | 294, 309,<br>324, 339 | 354, 369,<br>384     |
| 5       | 5, 26, 31, 46,<br>71, 86, 95, 110 | 126, 135,<br>140      | 170, 185, 206,<br>221, 236, 243 | 255, 270,<br>285 | 295, 310,<br>325, 340 | 355, 370,<br>385     |
| 6       | 6, 25, 36, 47,<br>70, 85, 96, 111 | 125, 141,<br>160      | 171, 186, 205,<br>220, 235, 244 | 256, 271,<br>286 | 296, 311,<br>326, 341 | 356, 371,<br>386     |
| 7       | 7, 24, 40, 48,<br>69, 84, 97, 112 | 124, 142,<br>159, 163 | 172, 187, 204,<br>219, 234      | 257, 272,<br>287 | 297, 312,<br>327, 342 | 357, 372,<br>387     |
| 8       | 8, 23, 39, 49,<br>68, 83, 98, 113 | 123, 143,<br>158      | 173, 188, 203,<br>218, 233, 245 | 258, 273,<br>288 | 298, 313,<br>328, 343 | 358, 373,<br>388     |
| 9       | 9, 22, 38, 50,<br>67, 82, 99, 114 | 122, 144,<br>157      | 174, 189, 202,<br>217, 232, 246 | 259, 274,<br>289 | 299, 314,<br>329, 344 | 359, 374,<br>389     |
| 10      | 10, 21, 37, 55,<br>66, 81, 100    | 121, 145,<br>156, 164 | 175, 190, 201,<br>216, 231      | 260, 275<br>290  | 300, 315,<br>330, 345 | 360, 375,<br>390     |
| 11      | 11, 20, 41, 56,<br>65, 80, 101    | 120, 146,<br>155      | 176, 191, 200,<br>215, 230, 247 | 261, 276         | 301, 316,<br>331, 346 | 361, 376<br>391, 400 |
| 12      | 12, 19, 51, 57,<br>64, 79, 102    | 119, 147,<br>154, 165 | 177, 192, 199,<br>214, 229      | 262, 277         | 302, 317,<br>332, 347 | 362, 377<br>392, 399 |
| 13      | 13, 18, 52, 58,<br>63, 78, 103    | 118, 148,<br>153      | 178, 193, 198,<br>213, 228, 248 | 263, 278         | 303, 318,<br>333, 348 | 363, 378<br>393, 398 |
| 14      | 14, 17, 53, 59,<br>62, 77, 104    | 117, 149,<br>152      | 179, 194, 197,<br>212, 227, 249 | 264, 279         | 304, 319,<br>334, 349 | 364, 379<br>394, 397 |
| 15      | 15, 16, 54, 60,<br>61, 76, 105    | 116, 150,<br>151      | 180, 195, 196,<br>211, 226, 250 | 265, 280         | 305, 320,<br>335, 350 | 365, 380<br>395, 396 |

Темы самостоятельных работ: № 1 – углеводороды алифатического ряда; № 2 – галогенопроизводные углеводов и спирты; № 3 – альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, жиры; № 4 – углеводы; № 5 – амины и аминокислоты; № 6 – ароматические и гетероциклические соединения.

Учебное издание

**Романцова Светлана Валерьевна  
Панасенко Александр Иванович  
Шель Наталья Владимировна**

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Учебно-методическое пособие*

Редактор *Е.П. Фоменкова*  
Компьютерная верстка *С.Г. Павловой*

Подписано в печать 3.04.2006 г. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 6,7. Уч.-изд. л. 6,8.  
Тираж 150 экз. Заказ 1040.

Издательство  
Тамбовского государственного университета  
им. Г.Р. Державина  
392008, г. Тамбов, ул. Советская, 190г

Отпечатано в ООО «А-ЭлитА»  
392008, г. Тамбов, ул. Советская, 190г