

Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

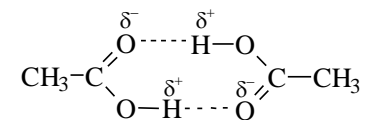
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 3
**Кислород- и азотсодержащие
органические соединения**

Школа им. А.Н.Колмогорова
Издательство Московского университета
2001



Двойная связь между атомами углерода и кислорода полярна, электроны сдвинуты к более электроотрицательному кислороду, а на атоме углерода, соответственно, имеется положительный заряд. Атом кислорода гидроксильной группы, соединенный с обедненным электронами атомом углерода, в большей степени, чем у спиртов, оттягивает на себя электроны связи с водородом. Следовательно, положительный заряд на атоме водорода в карбоновых кислотах больше, чем в спиртах. Для карбоновых кислот в жидком и твердом состоянии характерно образование димеров:



Особенно сильно водородные связи влияют на температуры плавления и кипения первых членов ряда — муравьиной и уксусной кислот. Безводную уксусную кислоту, легко затвердевающую при незначительном охлаждении (т. пл. $+16^{\circ}\text{C}$), называют ледяной уксусной кислотой.

Образованием водородных связей между молекулами карбоновых кислот и воды объясняют и их хорошую растворимость. Первые члены ряда смешиваются с водой во всех соотношениях. Водные растворы уксусной кислоты широко применяются в пищевой промышленности. Разбавленный (6 – 10%-ный) раствор под названием столовый уксус используют для приготовления майонеза, различных маринадов, а иногда и просто как приправу к пище. В продаже встречается другой раствор уксусной кислоты — уксусная эссенция. Концентрация уксусной кислоты в эссенции равна 80 % — намного больше, чем в столовом уксусе. Уксусную эссенцию нельзя без разбавления применять для приготовления пищевых продуктов — можно получить серьезные ожоги.

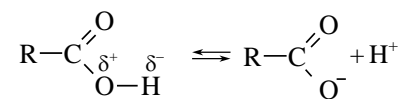
С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость кислот в воде уменьшается. Твердое вещество стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ в воде нерастворимо.

Жидкие карбоновые кислоты имеют характерные запахи, позволяющие легко распознать многие из этих веществ. Так, специфическим острым запахом обладает муравьиная кислота, запах уксусной кислоты легко узнает всякий, кто хоть раз нюхал уксус. Ни с чем невозможно спутать запах бутановой кислоты — так пахнет прогоркшее сливочное масло. Эту кислоту, впервые выделенную из испорченного масла, так и назвали масляной кислотой. Твердые карбоновые кислоты не пахнут.

Уже из названия этого класса соединений можно предположить, что карбоновые кислоты должны проявлять некоторые общие свойства кислот. Растворимые в воде карбоновые кислоты обладают кислым вкусом. Фрукты и ягоды кислые именно потому, что в них содержатся органические кислоты — лимонная, яблочная, щавелевая и т. д. Когда скисает молоко, образуется молочная кислота, которая определяет вкус молочнокислых продуктов — простокваши, кефира, сметаны. (Это не означает, что все карбоновые кислоты можно пробовать на вкус — среди них есть очень ядовитые соединения. Да и кислоты, которые используют в пищевых целях, в больших концентрациях очень опасны. Уксусная эссенция при попадании в организм может вызвать серьезные ожоги пищевода).

Напомним, что неорганические кислоты в воде диссоциируют на ионы, потому что их молекулы полярны, и атом водорода имеет положительный заряд. Кислоты могут быть сильными, средними или слабыми электролитами, в зависимости от того, какая доля молекул распадается на ионы в растворе.

В молекулах карбоновых кислот положительно заряжен атом водорода карбоксильной группы. При растворении в воде органические кислоты диссоциируют следующим образом:



В растворе появляются анионы кислотного остатка и гидратированные катионы водорода. Благодаря им водные растворы карбоновых кислот проявляют характерные для всех кислот химические свойства (в частности, меняют окраску индикаторов).

Как правило, карбоновые кислоты — слабые электролиты. Это значит, что при диссоциации распадаются на ионы не все молекулы вещества, а лишь их небольшая часть. Реакция диссоциации слабых электролитов обратима, в растворе устанавливается химическое равновесие между диссоциированными и недиссоциированными молекулами кислоты. При определенной температуре можно записать выражение для константы равновесия:

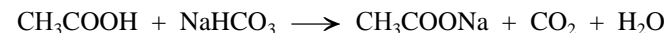
$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]},$$

где $[\text{RCOOH}]$; $[\text{RCOO}^-]$; $[\text{H}^+]$ — молярные концентрации (моль/л) недиссоциированной кислоты, кислотного остатка и иона водорода в растворе.

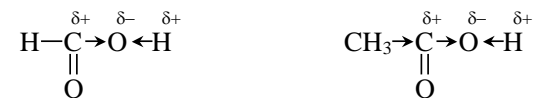
Константу равновесия реакции диссоциации кислот называют **константой диссоциации**. Чем больше значение константы диссоциации, тем больше доля молекул, диссоциированных в растворе. Для каждой кислоты константа диссоциации величина постоянная (конечно, при постоянных

температуре и давлении) и является характеристикой вещества. Так, у уксусной кислоты $K_{\text{дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Это значит, что распадается на ионы примерно одна из 10000 растворенных в воде молекул уксусной кислоты. Уксусная кислота — слабый электролит и, соответственно, слабая кислота.

Чем больше значение константы диссоциации, тем больше доля молекул, диссоциированных в растворе. Сравнивая значения констант диссоциации для разных соединений, можно определить, какое из них является более сильной кислотой. Например, для угольной кислоты H_2CO_3 $K_{\text{дисс.}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. Значит, угольная кислота слабее уксусной, и уксусная кислота будет вытеснять угольную из ее солей. Этим пользуются, например, при приготовлении песочного теста. Пищевую соду “гасят” уксусом, при этом угольная кислота разлагается на углекислый газ, разрыхляющий тесто, и воду:

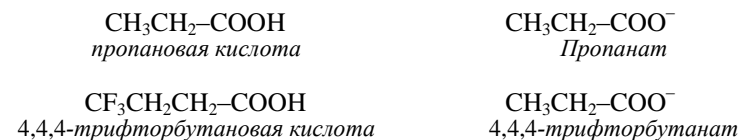


У разных карбоновых кислот значения констант диссоциации довольно сильно различаются. Муравьиная кислота HCOOH сильнее уксусной ($K_{\text{дисс.}} = 10^{-4}$), и ее относят к средним электролитам. Проанализировав строение молекул, можно предсказать, какая из двух кислот сильнее. Чем больше величина положительного заряда на атоме водорода в молекуле кислоты, тем более сильным электролитом она будет при растворении в воде. Сравним строение муравьиной и уксусной кислот.



Атом углерода карбоксила уксусной кислоты стягивает электронную плотность с метильной группы. Электронная плотность на атоме углерода муравьиной кислоты, соответственно, меньше, чем уксусной, и атом водорода в муравьиной кислоте сильнее стягивает электронную плотность с атома водорода. Таким образом, заряд на атоме водорода муравьиной кислоты больше, чем уксусной. Муравьиная кислота более сильный электролит.

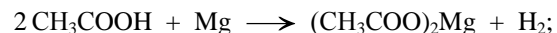
Как уже отмечалось, карбоновые кислоты проявляют общие свойства кислот. Они реагируют с активными металлами, основаниями, основными оксидами, образуя соли. Анионы этих солей называют, добавляя суффикс *-ат* к основе, образованной от названия соответствующего углеводорода:



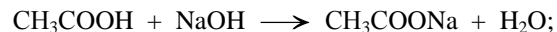
Однако соли некоторых кислот имеют исторические названия, обычно образованные от латинских названий этих кислот. Так соли муравьиной ки-

слоты называют формиатами (лат. *formia* — муравей), а уксусной — ацетатами.

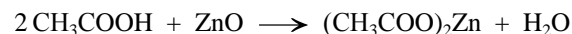
На примере уксусной кислоты покажем общие свойства кислот. Уксусная кислота реагирует с активными металлами:



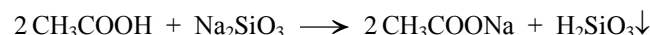
с основаниями:



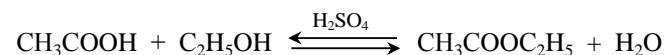
с основными оксидами:



Как уже упоминалось, уксусная кислота реагирует с солями более слабых кислот:



Карбоновые кислоты так же, как и кислоты неорганические, взаимодействуют со спиртами, образуя *сложные эфиры карбоновых кислот*.



Реакция протекает в присутствии катализатора — серной кислоты. Этот процесс обратим, и в системе через некоторое время устанавливается равновесие, присутствуют как исходные вещества, так и конечные продукты. Как же “заставить” реакцию идти до конца, чтобы получить с хорошим выходом сложный эфир? Надо воздействовать на систему так, чтобы равновесие сместилось в сторону образования продуктов реакции. Пользуются тем, что температура кипения сложного эфира меньше температур кипения кислоты и спирта. Реакцию проводят при нагревании в приборе для перегонки. Образующийся сложный эфир испаряется из колбы с реакционной смесью и вновь конденсируется в холодильнике. Поэтому в системе концентрация сложного эфира все время меньше необходимой для достижения равновесия, и реакция идет до тех пор, пока не кончатся исходные продукты. Таким образом, равновесие в системе можно сместить, удаляя один из продуктов реакции.

Во всех рассмотренных реакциях принимает участие карбоксильная группа —COOH. Однако, характеризуя химические свойства какой-либо кислоты, нельзя забывать, что в состав молекулы входят и другие атомы и группировки. Некоторые реакции, характерные для отдельных представителей карбоновых кислот, будут рассмотрены в следующем разделе.

Домашнее задание к семинару

1. Какие из соединений, формулы которых приведены ниже, относятся к карбоновым кислотам?

- | | |
|---|--------------------------------------|
| а) $\text{CH}_3\text{—COOH}$ | д) $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$ |
| б) $\text{CH}_2\text{OH—CH=O}$ | е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ |
| в) $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—COOH}$ | ж) $\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$ |
| г) $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ | |

Выберите соединения, которые являются 1) одноосновными, 2) двухосновными, 3) непредельными карбоновыми кислотами, 4) аминокислотой, 5) оксикислотой.

2. Как вы думаете, как изменяются температуры плавления и кипения щавелевой кислоты HOOC—COOH по сравнению с муравьиной? Какая из этих кислот более сильный электролит?

3. Какая из кислот: бутановая или гептановая лучше растворима в воде? Почему?

4. Для приготовления 10 л маринада для огурцов необходимо взять 5 л 6 %-ного столового уксуса (плотность уксуса можно принять равной 1 кг/л). Какова массовая доля уксусной кислоты в маринаде? Сколько граммов 80 %-ной уксусной эссенции необходимо взять, чтобы приготовить 10 л маринада?

5. Напишите уравнение реакции диссоциации для а) уксусной, б) 2-хлорэтановой, в) 2,2,2-трихлорэтановой кислот. Какая из кислот — уксусная ($K_{\text{дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), 2-хлорэтановая ($K_{\text{дисс.}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$) или 2,2,2-трихлорэтановая ($K_{\text{дисс.}} = 2 \cdot 10^{-1}$) — наиболее сильный электролит? А какая — наиболее слабый? Объясните это с точки зрения строения молекул кислот.

6. С какими веществами из следующего перечня реагирует пропановая кислота: CuO , KOH , H_2SiO_3 , CO_2 , Zn , Ag , CaCO_3 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (в присутствии H_2SO_4)? Приведите уравнения реакций.

7. Как с помощью одного реактива — свежееосажденного гидроксида меди (II) — отличить водные растворы этилового спирта, этанала и уксусной кислоты? Опишите, что должно наблюдаться в каждом случае и приведите уравнения реакций.

8. Объясните, почему температура кипения сложного эфира, содержащего 4 атома углерода в молекуле, меньше температур кипения этилового спирта и уксусной кислоты.

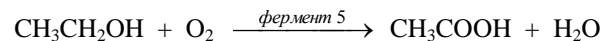
9. Для приготовления пирога хозяйке нужно погасить 5 г пищевой соды. Сколько граммов столового уксуса (с массовой долей уксусной кислоты 6 %) для этого необходимо?

10. К 42 г одноосновной карбоновой кислоты прибавили 36,3 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл), а затем — избыток раствора гидрокарбоната калия, при этом выделилось 11,2 л газа (н.у.). Какая взята кислота?

Некоторые представители карбоновых кислот

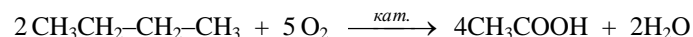
Органические кислоты играют огромную роль в нашей жизни. Они находят разнообразное применение в химической промышленности, при производстве пищи и лекарств. Многие кислоты необходимы в биохимических процессах, происходящих в организме. Методы получения и применение разных кислот сильно отличаются друг от друга. Кроме того, для некоторых органических кислот, в связи с особенностями их строения, характерны не только общие свойства кислот, но и специфические химические свойства. Рассмотрим получение, применение и свойства некоторых наиболее распространенных представителей карбоновых кислот.

Уксусную кислоту CH_3COOH с древнейших времен получали окислением водных растворов винного спирта — этанола. Под действием кислорода воздуха в присутствии природных катализаторов-ферментов происходит окисление вина, забродивших фруктовых соков, варенья:

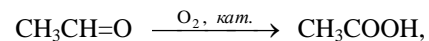


Водный раствор уксусной кислоты, полученный из вина, назвали винным уксусом. В магазинах иногда продают яблочный уксус, приготовленный из яблочного сока.

В промышленности уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:

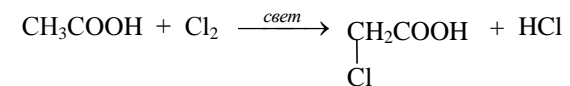


Другой, более старый, и не такой используемый в наше время метод основан на окислении этанала:



который получают из ацетилену по реакции Кучерова (см. Лекцию 12).

В молекуле уксусной кислоты, помимо карбоксильной, есть метильная группа CH_3 , остаток насыщенного углеводорода — метана. Поэтому уксусная кислота будет вступать в некоторые характерные для алканов реакции, например, взаимодействовать с хлором при освещении:



Хлорэтановую кислоту получают в промышленных масштабах. Из нее синтезируют различные органические вещества, в частности лекарственный препарат аминокислоту глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

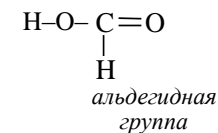
Уксусная кислота необходима также для синтеза сложных эфиров — ароматизаторов для пищевой промышленности и парфюмерии, лекарств (например, всем известного аспирина), растворителей, а также для получения солей — ацетатов. Ацетаты натрия и калия — белые кристаллические соли, хорошо растворимые в воде. Их применяют при производстве красителей и лекарств.

Уксусная кислота и ацетаты присутствуют в человеческом организме. Они постоянно образуются в ходе обмена веществ.

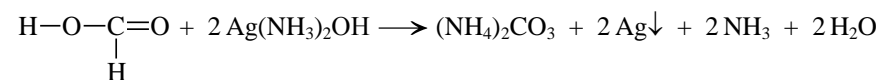
Муравьиная кислота HCOOH содержится в муравьях и крапиве. В промышленных масштабах соль муравьиной кислоты — формиат натрия — получают взаимодействием гидроксида натрия и оксида углерода (II) при нагревании и повышенном давлении. Из формиата более сильными кислотами вытесняют муравьиную кислоту:



Муравьиная кислота проявляет необычные для карбоновых кислот химические свойства. Это вещество можно рассматривать не только как кислоту, но и как альдегид:



Поэтому для муравьиной кислоты характерны типичные для альдегидов свойства. Она очень легко окисляется, в частности, вступает в реакцию серебряного зеркала:

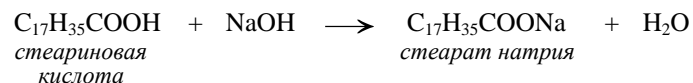


Это может служить качественной реакцией для обнаружения муравьиной кислоты и ее солей.

Муравьиная кислота обладает антибактериальными свойствами, поэтому ее применяют как консервант в пищевой промышленности. Также ее используют при производстве красок.

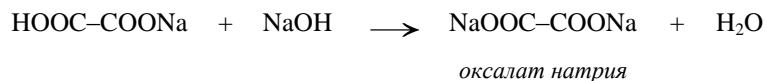
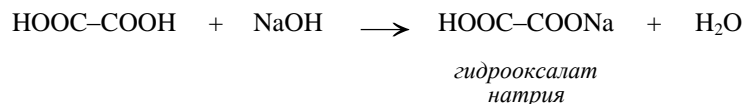
Жирные кислоты — это одноосновные карбоновые кислоты с длинной углеводородной цепью (от 14 до 24 атомов углерода). В живых организмах в обмене веществ обычно участвуют кислоты с четным числом атомов углерода. Жирные кислоты бывают предельными, например, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, или содержат двойные связи — олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ и линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ кислоты. Они образуются в организме из жиров. Окисление жирных кислот — один из основных источников энергии живого организма (человек из жиров обычно получает до 30 % энергии).

Жирные кислоты нерастворимы в воде, не обладают кислым вкусом и, конечно, не меняют значения pH растворов. Однако они реагируют с основаниями, образуя соли:



Соли жирных кислот известны еще со времен Древнего Рима. Смесью этих солей мы пользуемся каждый день — это всем известное мыло. Соли натрия — твердые вещества, из них готовят обычное мыло, а соли калия — жидкие, поэтому на их основе делают различные шампуни и пены для ванн.

Щавелевая кислота $HOOC-COOH$ — первый представитель ряда двухосновных карбоновых кислот. Это — твердое, белое и хорошо растворимое в воде вещество, электролит средней силы, сильнее муравьиной кислоты. Щавелевая кислота образует два ряда солей — оксалатов: кислые и средние.



Щавелевая кислота в природе содержится в щавеле и некоторых других растениях, а нерастворимый в воде оксалат кальция накапливается в организме в виде камней в печени, доставляя людям множество неприятностей.

Щавелевую кислоту используют при производстве красителей, а также как средство для удаления ржавчины.

Оксикислоты — соединения, которые одновременно содержат и карбоксильную $COOH$, и гидроксильную OH группы. Многие оксикислоты играют важную роль в биохимических процессах, они — полезные компоненты нашей пищи. Ведущие парфюмерные фирмы рекламируют кремы и шампуни, содержащие фруктовые кислоты (природные оксикислоты), одна-

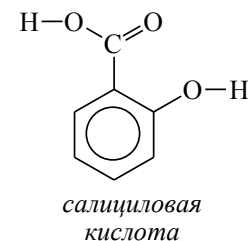
ко рецепты кремов и масок из лимона, яблока, сметаны известны еще испокон веков. Мы кратко рассмотрим несколько наиболее важных для человека оксикислот.

Молочной кислоте $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ мы обязаны существованием вкусных молочнокислых продуктов. Она образуется в процессе молочнокислого брожения, причем не только при скисании молока, но и при созревании сыров и квашении капусты. Это соединение может существовать в форме двух зеркальных изомеров.



В молочнокислых продуктах содержатся в равных соотношениях оба изомера. А мышцы в условиях недостатка кислорода получают энергию для работы, окисляя углевод гликоген с образованием только одного зеркального изомера молочной кислоты (его еще называют мясомолочной кислотой, поскольку впервые он был выделен из мяса). После интенсивной физической работы с непривычки мышцы болят, потому что в них накопилось избыточное количество кислоты.

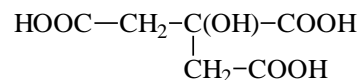
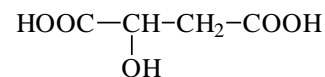
Салициловую кислоту



впервые выделили из корней ивы и использовали как жаропонижающее, обезболивающее и антисептическое средство. Но как лекарство, это вещество малопрочно — вызывает тошноту и раздражает слизистую оболочку желудка. В наше время салициловую кислоту прописывают лишь для наружного применения — она входит в состав кремов и мазей от прыщей. Огромные количества салициловой кислоты расходуют для получения одного из самых популярных лекарств — ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

Винная



лимонная**и яблочная**

кислоты найдены во многих растениях. Наиболее богаты лимонной кислотой плоды цитрусовых (6 – 8 %).

Эти вещества широко используют как вкусовые добавки и регуляторы кислотности в пищевой промышленности при производстве фруктовых вод, вин и кондитерских изделий. Смеси лимонной или винной кислот и питьевой соды — это основа разнообразных сухих лимонадов. Если добавить воды к порошку такого лимонада, выделяется углекислый газ. Применяют эти кислоты и в медицине, они входят в состав различных лекарственных средств. Лимонная и яблочная кислоты играют важную биохимическую роль в процессе обмена веществ в организме.

Домашнее задание к семинару

1. Как из природного газа получить ацетат натрия (напишите уравнения всех реакций)?
2. Как с помощью аммиачного раствора оксида серебра и индикаторной бумаги различить водные растворы муравьиной кислоты, уксусной кислоты и этаноля?
3. Сколько двойных связей содержат молекулы олеиновой и линолевой кислот? Нарисуйте по одной из возможных структурных формул этих кислот (учтите, что все жирные кислоты — неразветвленные, а непредельные существуют в форме цис-изомеров).
4. Сколько атомов водорода могут отщеплять в реакции с гидроксидом калия а) молочная, б) винная, в) лимонная кислоты? Напишите формулы калиевых солей этих кислот.
5. Напишите уравнение реакции между винной кислотой и гидрокарбонатом натрия (питьевой содой), протекающей при растворении сухого лимонада в воде.
6. При нагревании формиата натрия отщепляется водород и образуется соль, которая с раствором соли Ca^{2+} дает осадок оксалата кальция. Нарисуйте структурные формулы этих солей, напишите уравнение реакции.

7. При прокаливании оксалата кальция образуется оксид кальция и два газа, один из которых горючий, а другой — негорючий. Напишите уравнение реакции.

8. Выведите структурную формулу кислоты, если она содержит 40,68 % С, 5,08 % Н, 54,24 % О по массе; она дает с натрием только две соли — кислую и среднюю, в кислой содержится 16,4% натрия, а в средней — 28,4%; при хлорировании на свету она дает только одно монохлорпроизводное.

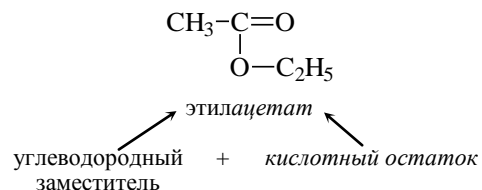
9. (*Задача вступительных экзаменов в МГУ.*) Соединение А, широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, малорастворимо в воде. При обработке водного раствора вещества А соляной кислотой выпадает осадок В, а при обработке такого же раствора А раствором соли кальция образуется осадок С. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите их формулы, а также уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

10. (*Задача вступительных экзаменов в МГУ.*) Раствор смеси муравьиной и уксусной кислот вступил во взаимодействие с 0,92 г магния. Продукты сгорания такого же количества смеси пропустили через трубку с безводным сульфатом меди. Масса трубки увеличилась на 1,98 г. Вычислить молярные соотношения кислот в исходном растворе.

Сложные эфиры

Эфир — это название у большинства людей ассоциируется с чем-то летучим и душистым. Многие сложные эфиры знакомы нам именно по своему запаху. Они содержатся во многих цветах и фруктах и определяют их запахи. Исторические названия многих сложных эфиров отражают, из какого растения они были впервые выделены. Известны грушевый, банановый, ананасовый эфиры и т. д.

Сложные эфиры относят к производным карбоновых кислот, у которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал. И называют сложные эфиры по номенклатуре ИЮПАК, добавляя к названию кислотного остатка приставку, обозначающую углеводородный заместитель:



До сих пор можно встретить и старые названия сложных эфиров, где их также рассматривают как производные кислот. Новые и старые названия некоторых эфиров приведены ниже:

$\text{H-COO-C}_2\text{H}_5$ <i>Этилформиат</i> <i>этиловый эфир</i> <i>муравьиной кислоты</i>	$\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3\text{-CH}_3$ <i>Метилацетат</i> <i>метиловый эфир</i> <i>уксусной кислоты</i>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ <i>Этилбутаноат</i> <i>этиловый эфир</i> <i>бутановой кислоты</i>
---	---	--

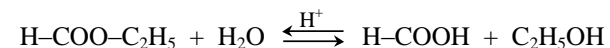
Температуры кипения сложных эфиров меньше, чем температуры кипения кислот и спиртов с близкой молярной массой. Это и неудивительно — ведь сложные эфиры, в отличие от кислот и спиртов, неспособны образовывать водородные связи между молекулами.

Сложные эфиры нерастворимы в воде, но хорошо смешиваются со многими органическими веществами. Поэтому жидкие сложные эфиры широко применяют как растворители для лаков, красок, склеивания киноплёнок и т. п. Этилацетат и бутилацетат — основные действующие компоненты жидкостей для смывания декоративного лака с ногтей. Лучше пользоваться такими жидкостями, чем более дешевым ацетоном, хотя он не хуже растворяет лак. Дело в том, что ацетон хорошо смешивается с водой, он сушит кожу и

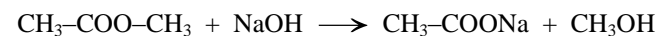
приводит к расслаиванию ногтевой пластины. Сложные эфиры ногти не портят.

В промышленности сложные эфиры получают взаимодействием карбоновых кислот и спиртов в присутствии серной кислоты. Эта реакция подробно описана в Лекции 21.

Напомним, что реакция образования сложных эфиров обратима. Следовательно, если нагревать смесь сложного эфира и воды с небольшим количеством серной кислоты, то через некоторое время установится равновесие.

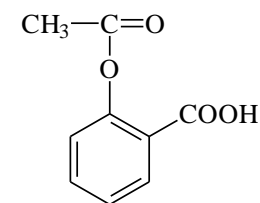


Иногда бывает необходимо получить из сложного эфира кислоту и спирт, провести гидролиз сложного эфира. Для этого нужно полностью сместить равновесие вправо. Это делают, убирая один из продуктов реакции — кислоту. Катализатором реакции гидролиза сложного эфира может быть не только серная кислота, но и щелочь. В присутствии щелочи образуется не карбоновая кислота, а ее соль, и равновесие, таким образом, сдвигается вправо:



Сложные эфиры широко используют как ароматизаторы в парфюмерии, например, при производстве туалетного мыла с фруктовыми и цветочными запахами. Применяют их и в пищевой промышленности. Сложные эфиры добавляют в газированную воду, чтобы она приобрела фруктовый запах. В грушевом напитке содержатся сложные эфиры уксусной, в ананасовом — бутановой, а в яблочном — пентановой кислот.

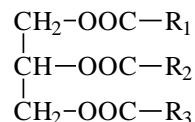
Среди сложных эфиров есть и лекарственные вещества. Одно из наиболее популярных лекарств — ацетилсалициловая кислота (аспирин) — это сложный эфир уксусной и салициловой кислоты:



Ацетилсалициловая кислота — одно из первых лекарственных веществ, синтезированных человеком. Это соединение не найдено в природе. Аспирин — это фирменное название, которое более 100 лет назад дано лекарству в фирме “Байер”, где впервые были изучены лечебные свойства этого соединения. И с тех пор аспирин — одно из самых распространенных ле-

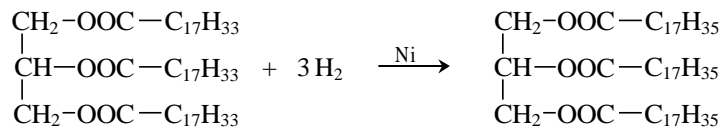
карств. Это — очень популярное жаропонижающее и болеутоляющее средство. Однако частое употребление аспирина небезопасно. Ацетилсалициловая кислота — твердое малорастворимое в воде вещество, проявляющее кислотные свойства. Крупинка аспирина, прилипая к стенкам желудка, может привести к раздражению слизистых оболочек, а у людей, страдающих желудочными заболеваниями, привести к обострению гастрита или язвы. Чтобы этого избежать, таблетку перед употреблением лучше растолочь в порошок. А в последнее время появились менее вредные для желудка растворимые в воде таблетки аспирина. Они растворяются с выделением углекислого газа.

В организме человека и животных важнейшую роль играют сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Это жиры — строительный материал и запас энергии организма. В теле человека массой 70 кг в среднем содержится около 11 кг жира. Общая формула жиров:



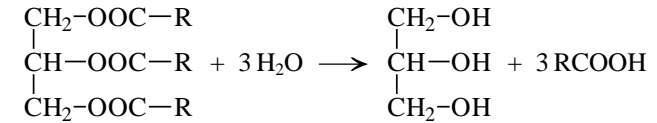
где R_1 , R_2 , R_3 — различные углеводородные заместители. В любых животных жирах — свином, китовом, сливочном масле — заместителями являются остатки насыщенных углеводородов C_nH_{2n+1} , где значение n обычно колеблется между 14 и 18. Правда в сливочном масле n одного из трех заместителей совсем невелико и равно трем. Когда масло портится, жир разлагается и образуется масляная (бутановая) кислота C_3H_7COOH . Ей-то и пахнет прогоркшее масло.

Растительные жиры — подсолнечное, оливковое, кукурузное масла — в отличие от твердых животных жиров обычно при комнатной температуре — жидкости. Отличаются они и по строению. В состав растительных жиров входят ненасыщенные углеводородные заместители. Молекула растительного жира содержит одну или несколько двойных связей. Растительный жир легче усваивается и полезнее для организма, поэтому диетологи советуют есть больше растительных масел. Однако, многие люди привыкли к твердым маслам и поэтому с удовольствием покупают похожий на сливочное масло, но более дешевый продукт, приготовленный из масла растительного — маргарин. Маргарин получают, гидрируя растительные масла, т. е. присоединяя водород по двойным связям молекулы жира:



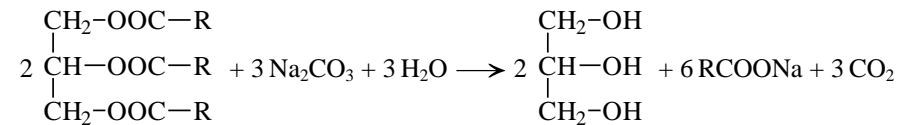
В качестве сырья для гидрирования используют дешевые масла, непригодные для употребления в пищу, а получают ценный пищевой продукт. При глубоком гидрировании (в жире реагируют все двойные связи, как показано в уравнении реакции) образуется саломас — твердая масса, которую используют для производства мыла.

Жиры (а еще белки и углеводы) — основные питательные вещества нашей пищи. В организме под действием ферментов они гидролизуются — разлагаются на глицерин и жирные кислоты.



При окислении жирных кислот выделяется необходимая организму энергия. Если человек ест больше, чем необходимо для восполнения его энергетических трат, то избыточная пища расходуется на синтез жиров, характерных для человеческого организма. Жиры накапливаются, и при регулярном переедании человек толстеет. Избавиться от излишков жира не так просто, организм хранит свои запасы топлива “на всякий случай”, поэтому людям, страдающим ожирением, необходимо есть бедную энергией, низкокалорийную пищу и одновременно увеличивать расход энергии — переходить на более подвижный образ жизни.

В промышленности в большом количестве проводят щелочной гидролиз жиров, при этом образуется глицерин и смесь солей жирных кислот — мыло. Обычно жиры гидролизуют не щелочью, а водным раствором соды Na_2CO_3 или поташа K_2CO_3 . Так дешевле, к тому же мыло с остатками щелочи плохо бы действовало на кожу.



Хозяйственное мыло состоит из солей жирных кислот и небольшого количества соды. Раствор хозяйственного мыла в воде окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет. Он имеет щелочную среду из-за гидролиза как карбоната натрия, так и мыла (все это соли сильного основания и слабой кислоты). Чтобы приготовить туалетное мыло, хозяйственное очищают от соды. Мыло становится не таким щелочным, меньше раздражает кожу и глаза. Иногда в мыло и шампуни дополнительно добавляют вещества, регулирующие кислотность (например, лимонную кислоту) так, чтобы pH раствора был оптимальным для кожи и глаз — 5,5. Еще в туалетное мыло до-

бавляют глицерин, который смягчающе действует на кожу, а также красители и отдушки, придающие мылу приятный запах и внешний вид.

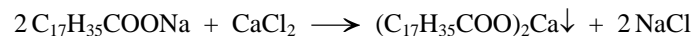
Все знают, что растворы мыла обладают необычными физическими свойствами. Они не совсем прозрачны (рассеивают свет), легко образуют пену и, самое главное, растворяют частички грязи. Попробуем разобраться, почему это происходит.

Дело тут в строении солей жирных кислот. С одной стороны, они, как все соли натрия и калия, должны быть хорошо растворимы в воде. Однако в их молекулах содержится также длинный углеводородный “хвост”, а углеводороды в воде не растворяются. Таким образом, анион соли жирной кислоты состоит из двух частей: любящей воду — гидрофильной (от греч. фило — любить) и части, которая боится воды — гидрофобной (от греч. фобос — страх).

Как же ведут себя соли жирных кислот в воде? В первую очередь, они распределяются слоем толщиной в одну молекулу по поверхности воды — гидрофильные части обращены к воде, а гидрофобные углеводородные “хвосты” вытесняются на поверхность. Даже небольшие их количества сильно снижают поверхностное натяжение воды, поэтому вещества, в составе молекул которых есть гидрофильная и гидрофобная группы, называют *поверхностно-активными веществами* или ПАВ. Растворы ПАВ очень легко образуют пену. Они захватывают пузырьки воздуха, тем самым увеличивая площадь поверхности между водой и воздухом. Из растворов ПАВ можно выдуть большие мыльные пузыри.

Когда занята вся поверхность, анионы мыла в растворе образуют мицеллы — клубочки, в центре которых расположены гидрофобные хвосты, а снаружи — гидрофильные группы. Этот раствор отмывает частицы такой грязи, которая растворима в углеводородах — например, жира. Углеводородные “хвосты” мыла прилипают к грязевой частице и, в конце концов, переводят ее с отмываемой поверхности в раствор. Частица оказывается в центре мицеллы и не может опять осесть на поверхность. Чтобы процесс шел быстрее, необходимо обеспечить постоянный контакт анионов мыла и грязной поверхности. Из опыта стирки и мытья вы, конечно, знаете, как этого добиться — потереть руки одна об другую, постоянно перемешивать белье в стиральной машине и т. п.

Иногда мыло теряет свои моющие свойства. В подкисленной воде оно не мылится, а выпадает в осадок белыми хлопьями. Плохо моет мыло и в так называемой *жесткой воде* — воде, содержащей много солей магния и кальция. Дело в том, что кальциевые и магниевые соли жирных кислот нерастворимы в воде и выпадают в осадок:



Расход моющего средства при этом сильно увеличивается.

Домашнее задание к семинару

1. Напишите структурные формулы следующих сложных эфиров:
а) пропилацетат, б) метилформиат, в) этилбутаноат, г) метилстеарат, д) диэтилоксалат.

2. Как вы думаете, что добавляют к ацетилсалициловой кислоте, чтобы приготовить растворимые в воде таблетки “Аспирина УПСА”? Если бросить такую таблетку в воду, выделяется углекислый газ и остается прозрачный раствор, хотя ацетилсалициловая кислота очень плохо растворима в воде. Напишите уравнение возможной реакции.

3. При гидролизе сложных эфиров под действием водного раствора КОН образовались а) ацетат калия и этанол, б) формиат калия и 2-метилпропанол, в) пропаноат калия и метанол. Дайте названия этим сложным эфирам, напишите уравнения реакций.

4. Напишите формулу жира, при гидролизе 1 моля которого получается 2 моля стеариновой и 1 моль олеиновой кислоты. Какого происхождения этот жир — растительного или животного? Напишите уравнение реакции гидрирования этого жира. Сколько литров водорода (н. у.) необходимо для гидрирования 1 кг этого жира?

5. Почему мыло в подкисленной воде не мылится, а образует белые хлопья? Напишите уравнение реакции.

6. Вам необходимо помыть голову в жесткой воде, содержащей хлорид магния. Напишите уравнение реакции шампуня с солью, считая, что моющее вещество шампуня — пальмитат калия. Какие вы можете предложить способы смягчения воды?

7. Напишите уравнение реакции жира, при щелочном гидролизе которого образуется только соль стеариновой кислоты, с водным раствором карбоната натрия. Сколько хозяйственного мыла можно получить из 10 кг такого жира, если реакция идет с выходом 70 %? Сколько при этом образуется глицерина?

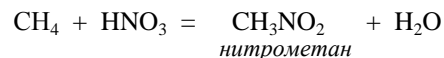
8. (Задача вступительных экзаменов в МГУ.) Сколько миллилитров 25 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,23) нужно затратить для проведения гидролиза 15 г смеси, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты, изопропилового эфира муравьиной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?

Азотсодержащие органические соединения

В состав органических соединений, кроме углерода, водорода и кислорода, часто входит азот. Простейшие представители азотсодержащих органических веществ — это нитросоединения, эфиры азотной кислоты и амины.

Нитросоединения — это углеводороды, в которых атом водорода замещен на нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Их названия образуют, прибавляя к названию углеводорода приставку нитро- (если необходимо, с указанием положения нитрогруппы). Например: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ — 1-нитропропан, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ — 2-нитропропан.

Реакция получения нитропроизводных алканов названа по фамилии своего первооткрывателя реакцией Коновалова. Она протекает по механизму радикального замещения под давлением и при повышенной температуре ($400 - 500^\circ$):

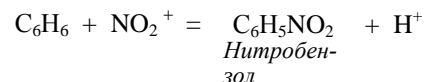


В этой реакции участвует радикал NO_2 , образующийся из азотной кислоты при нагревании.

Чтобы ввести нитрогруппу в состав ароматического соединения, применяют нитрующую смесь — смесь концентрированных азотной и серной кислот:



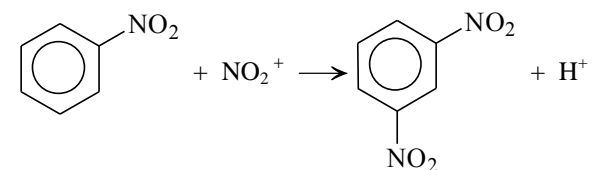
В реакционной смеси образуется частица NO_2^+ . Она замещает водород в бензольном ядре:



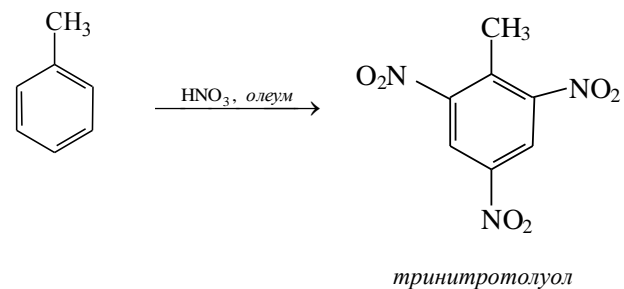
Нитрогруппа, кроме своей массы, привносит в молекулу значительную полярность. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия у нитропроизводных велики, и даже самое легкое из них — нитрометан — является жидкостью, а не газом. Как правило, моонитропроизводные — жидкости желтоватого цвета. Вещества с несколькими нитрогруппами в молекуле

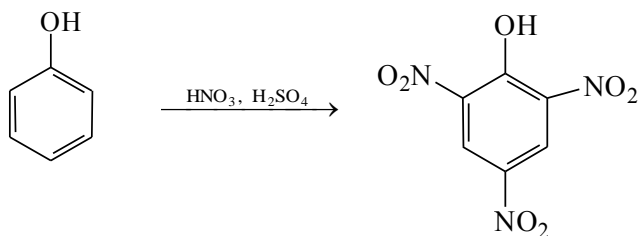
(например, тринитротолуол и тринитрофенол) — твердые, окрашены в желто-оранжевые тона.

Нитрогруппа состоит из сильно электроотрицательных атомов (кислород — второй элемент после фтора по электроотрицательности, азот — третий). В ароматических соединениях нитрогруппа, взаимодействуя с бензольным ядром, вытягивает из него электронную плотность и затрудняет реакции замещения положительно заряженными частицами. Ввести второй заместитель в бензольное кольцо в таких веществах, как нитробензол, очень трудно, для этого требуются жесткие условия и агрессивные реагенты. Если замещение все же происходит, то нитрогруппа направляет второй заместитель в мета-положение:



Когда в молекуле уже есть заместитель, подающий в бензольное кольцо электронную плотность (C_nH_{2n+1} -, OH - и т.п.), замещение проходит в более мягких условиях, и возможно ввести в молекулу даже несколько нитрогрупп. В замещенных аренах и феноле можно заместить три атома водорода — в пара- и орто-положениях по отношению к углеводородному радикалу или OH -группе:



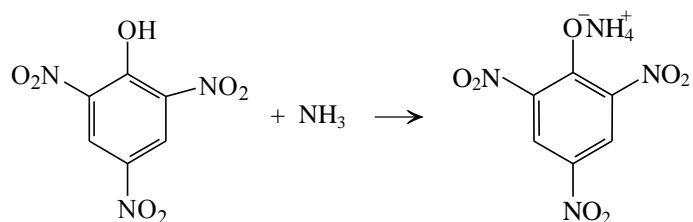


тринитрофенол

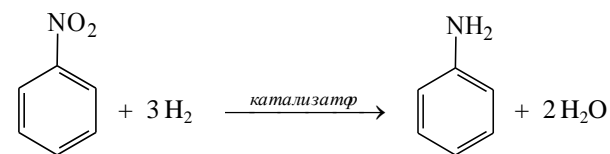
Так получают тринитротолуол и тринитрофенол (см. Лекцию 19).

Присутствие нескольких нитрогрупп в молекуле делает ее нестабильной. Ди- и тринитропроизводные являются взрывчатыми веществами. Возможно, вам известны другие названия тринитротолуола — тротил, тол; тринитрофенола — пикриновая кислота. Тринитротолуол — одно из самых старых (впервые получен в 1863 году) и самых широко используемых взрывчатых веществ. Тринитрофенол — пикриновая кислота — тоже служил военным с конца XIX века, им снаряжали снаряды, бомбы, мины. Сейчас это желтое вещество применяют в мирных целях — как индикатор для определения белков и аминокислот и при синтезе некоторых красителей.

Кстати, почему тринитрофенол называют кислотой? Ведь в его молекуле нет карбоксильной группы. Это — еще один пример взаимного влияния атомов. Три нитрогруппы так сильно вытягивают электронную плотность из бензольного ядра, что оно стремится компенсировать эту потерю за счет оттягивания электронной плотности с OH-группы. В результате H^+ отщепляется от тринитрофенола гораздо легче, чем от фенола. Пикриновая кислота по силе сравнима с диссоциацией серной кислоты по второй ступени — ее константа диссоциации равна $4,2 \cdot 10^{-1}$, на девять порядков больше, чем константа диссоциации фенола: $1 \cdot 10^{-10}$ (если вы помните, фенол проявляет слабые кислотные свойства). Пикриновая кислота, реагируя с активными металлами, щелочами, аммиаком, образует соли — пикраты:

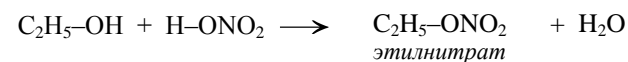


При действии восстановителей, например, водорода на катализаторе, нитрогруппа превращается в аминогруппу $-\text{NH}_2$. Эта реакция была открыта русским ученым Зининым в 1842 г и называется реакцией Зинина:

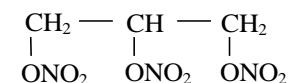


Можно сказать, что с реакции Зинина началась эпоха современного промышленного органического синтеза. Восстановление нитробензола – это первая реакция, которую стали проводить в промышленных масштабах для получения синтетических продуктов — аминбензола (анилина), а из него — анилиновых красителей. Метод не устарел, анилин так получают до сих пор.

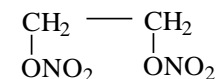
Эфиры азотной кислоты. Как вы уже знаете, сложные эфиры образуются при взаимодействии спиртов с кислотами. Кислота не обязательно должна быть карбоновой: так, в лекции 18 упоминались эфиры серной кислоты. Спирты также реагируют с азотной кислотой с образованием эфиров:



Многоатомные спирты могут образовывать эфиры с участием всех гидроксильных групп: так, при реакции глицерина с азотной кислотой получается тринитроглицерин (см. Лекцию 19):



Это вещество, как и другие эфиры азотной кислоты, взрывчато и наряду с динитроэтиленгликолем



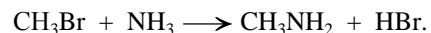
применяется для изготовления динамита. Интересно, что тринитроглицерин также употребляется в качестве лекарственного средства при сердечной недостаточности.

Амины. Амины можно рассматривать как производные аммиака NH_3 . Если заменить один из атомов водорода в аммиаке на органический радикал, получится первичный амин RNH_2 . Замена двух или трех атомов водорода дает вторичные R_2NH и третичные R_3N амины. Конечно, радикалы в составе вторичных и третичных аминов могут быть и разными.

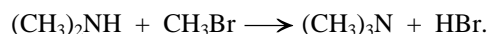
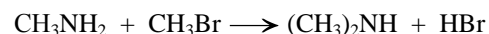
Названия аминов строятся, исходя из корня “амин”. К нему присоединяются приставки, обозначающие радикалы. Например, вещество CH_3NH_2 называется метиламин; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{N}$ — метилдиэтиламин.

Получение аминов. Один из методов получения ароматических аминов мы уже рассмотрели — это восстановление нитросоединений (реакция Зинина).

Можно превратить галогеналкан в амин, действуя на него аммиаком. При этом атом галогена замещается на аминогруппу:



В избытке галогеналкана образуются вторичные и третичные амины:

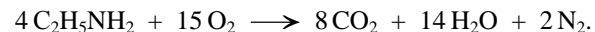


Физические свойства аминов. Большинство аминов — жидкости, лишь первые члены гомологического ряда метиламин и этиламин — газы. Амины имеют резкий запах, с одной стороны, похожий на запах аммиака, а с другой — на запах гниющей рыбы (в процессе гниения рыбы образуется триметиламин, он-то и придает ей неповторимый “аромат”). Амины есть в продуктах разложения белков, поэтому они присутствуют в отходах жизнедеятельности животных и выделяются при разложении их останков. Некоторые амины сильно ядовиты — достаточно сказать, что аминами являются печально известные трупные яды.

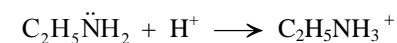
Амины полярны, а потому растворимы в воде (вспомните: подобное растворяется в подобном). Атом азота первичных и вторичных аминов может образовывать с водой водородную связь, что облегчает растворение. Растворимость третичных аминов меньше. Амины с большими углеводородными радикалами растворяются плохо (сравните с зависимостью растворимости спиртов от величины углеводородного радикала).

Химические свойства аминов. Будучи сходны по строению с аммиаком и с алканами, амины проявляют и схожие свойства. Но поскольку аминогруппа влияет на углеводородный радикал, а он, в свою очередь, на аминогруппу, свойства аминов не являются простым повторением свойств аммиака и алканов.

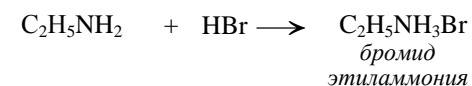
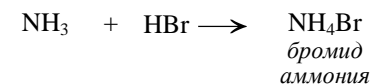
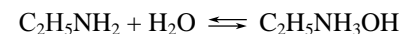
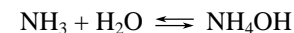
При поджигании амины, как и алканы, горят на воздухе. Азот аминогруппы при этом окисляется до молекулярного азота, а не до оксида азота, так как все оксиды азота малоустойчивы.



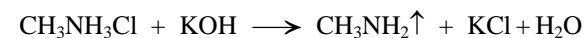
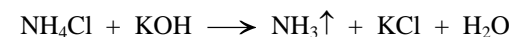
Так же, как и у аммиака, атом азота в аминах имеет неподеленную электронную пару, за счет которой может образовываться донорно-акцепторная связь с ионом водорода:



Таким образом, подобно аммиаку, амины проявляют свойства оснований:

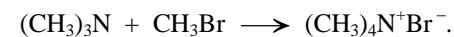


Водные растворы растворимых аминов имеют щелочную реакцию, с кислотами образуют соли алкиламмония. Сильные основания — щелочи — вытесняют из этих солей амины:



Основные свойства аминов несколько выше, чем у аммиака. Образование донорно-акцепторной связи с ионом водорода происходит тем легче, чем выше электронная плотность на атоме азота. Атомы водорода в аммиаке не могут предоставить атому азота значительную электронную плотность: ведь у них всего по одному электрону. Углеводородные же радикалы содержат много электронов и охотно “делятся” ими с атомом азота.

Амины, подобно аммиаку, способны реагировать с галогеналканами, замещая атом галогена (уравнения реакций записаны в разделе “Получение аминов”). Остается добавить, что замещать галоген могут и третичные амины, так что реакция может пойти и дальше:

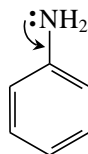


Образуется четвертичная аммониевая соль $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ — бромид тетраметиламмония.

Анилин и другие ароматические амины. Простейший представитель класса ароматических аминов — анилин. Это маслянистая жидкость, немного растворимая в воде.

Анилин состоит из бензольного кольца и присоединенной к нему аминогруппы, т. е. формально анилин — первичный амин. Однако свойства анилина (и прочих ароматических аминов) довольно существенно отличаются от свойств неароматических первичных аминов.

Если вы вспомните про строение и свойства фенола, то, возможно, сообразите, как отражается на свойствах вещества сочетание бензольного кольца и заместителя, имеющего неподеленную электронную пару.

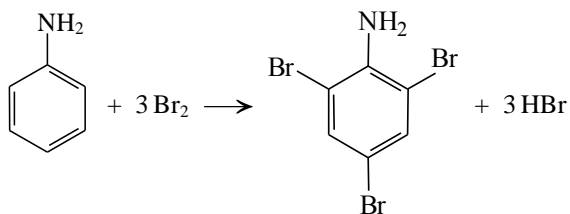


анилин

Неподеленная пара атома азота вовлекается в общую электронную плотность бензольного кольца. Давайте рассмотрим, к чему это приводит.

Основные свойства аминов и аммиака проявляются благодаря неподеленной электронной паре. Однако электронная пара анилина “втянута” в кольцо, и электронная плотность на азоте анилина понижена. Значит, анилин будет более слабым основанием, чем амины и аммиак (сравните с фенолом, который является более сильной кислотой, чем спирты и вода).

Электронная плотность в бензольном кольце у анилина, напротив, повышена. Это приводит к облегчению электрофильного замещения. В отличие от менее активного в подобных реакциях бензола, анилин реагирует с бромной водой, при этом сразу образуется 2,4,6-триброманилин¹ — белый осадок:



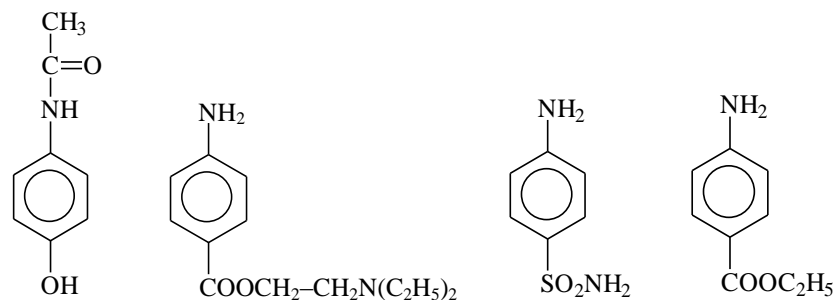
Это — качественная реакция на анилин и другие аминобензолы.

Высокая электронная плотность в кольце облегчает также его окисление. Так, анилин обычно окрашен в коричневый цвет из-за того, что часть

¹ На самом деле состав образующегося продукта несколько сложнее.

его окисляется кислородом воздуха даже в нормальных условиях (напомним, что фенол также легко окисляется, в отличие от бензола). Из продуктов окисления анилина получают анилиновые красители, отличающиеся стойкостью и яркостью.

Многие производные ароматических аминов физиологически активны. Из анилина получают применяющиеся для местного наркоза анестезин и новокаин; противобактериальное средство стрептоцид (пара-аминобензолсульфамид); популярное обезболивающее и жаропонижающее средство парацетамол (пара-ацетоаминофенол) — действующее начало таких препаратов, как эффералган, панadol, калпол, тайленол.



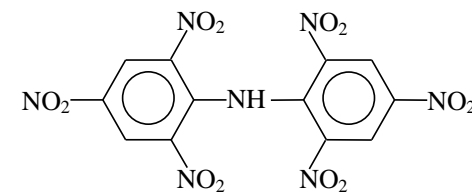
парацетамол

новокаин

стрептоцид

анестезин

Анилин также является сырьем для производства пластмасс, фотореактивов, взрывчатых веществ. (Одно из них, под названием гексанитродифениламин или гексил, изображено на рисунке.)



Обратите внимание, сколько в нем нитрогрупп, — именно им это вещество обязано своими взрывчатыми свойствами.)

Домашнее задание к семинару

1. Выберите из списка: а) кислоты; б) основания; в) вещества, проявляющие и те, и другие свойства; г) вещества, не проявляющие ни тех, ни других свойств.

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| а) C_2H_5OH ; | е) $C_6H_5(COOH)-OH$ (орто); |
| б) C_6H_5OH ; | ж) $C_6H_5(COOH)-NH_2$ (орто); |
| в) $C_6H_5NH_2$; | з) пикриновая кислота; |
| г) $HO-C_6H_5-NH_2$ (пара); | и) $C_6H_5NO_2$; |
| д) CH_3COOH ; | к) $HOOC-C_6H_5-NO_2$. |

2. Нерадивый лаборант, заглянув в шкаф с реактивами, обнаружил, что от трех очень давно стоящих на полке баночек с твердыми веществами отвалились этикетки. На этикетках — подписи: фенол, анилин, пикриновая кислота. Предложите как можно больше способов определения, какое вещество находится в каждой баночке.

3. Тот же лаборант восстанавливал нитробензол по Зинину. Он смешивал нитробензол, железные опилки и соляную кислоту (при этом происходит реакция с атомарным водородом в момент выделения).

А) Напишите уравнение этой реакции.

Б) Рассчитайте, сколько нужно взять стружек и 20%-ной соляной кислоты, чтобы они прореагировали с 12,3 г нитробензола.

В) Лаборант взял рассчитанные количества реагентов, однако у него получилась смесь, содержащая по 50% (по массе) нитробензола и анилина. С каким выходом идет эта реакция?

Г) Как разделить полученную смесь?

4. Химик хотел синтезировать 2,4,6-тринитрофенол. Но вместо фенола он случайно взял метилбензол.

1) Привести уравнения реакций и названия всех веществ по тривиальной и систематической номенклатуре.

2) На основании каких свойств продуктов химик мог заметить, что получил не то?

3) Узнав об ошибке, химик не расстроился. Как вы думаете, какова была область его интересов и для чего ему понадобился 2,4,6-тринитрофенол? Огорчился бы он, если бы спутал фенол не с метилбензолом, а с глицерином? Что он получил бы в этом случае? Напишите уравнение реакции.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 17	
Спирты	3
Лекция 18	
Химические свойства спиртов	9
Лекция 19	
Многоатомные спирты и фенолы	14
Лекция 20	
Физиологическое действие спиртов. Альдегиды и кетоны	19
Лекция 21	
Карбоновые кислоты	27
Лекция 22	
Некоторые представители карбоновых кислот	34
Лекция 23	
Сложные эфиры	40
Лекция 24	
Азотсодержащие органические соединения	46

У ч е б н о е п о с о б и е

МЕНДЕЛЕЕВА Екатерина Александровна
МОРОЗОВА Наталья Игоревна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 3
Кислород- и азотсодержащие
органические соединения

Набор формул
Н. А. Лебедева

Оформление и верстка
И. Н. Коровин

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97.

Подписано в печать 20.04.2001. Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офс. № 1.
Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 3,5.
Уч.-изд. л. 3,4.

Школа им. А. Н. Колмогорова
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11

тел. 449-33-64
e-mail: adm@aesc.msu.ru

Ордена “Знак Почета” Издательство Московского университета
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7