Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 3

Кислород- и азотсодержащие органические соединения

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

УДК 547
ББК 24.2
М 50

Рецензент
канд. хим. наук *Вацадзе С.З.*

Корректор-редактор
Кожевникова А.В.

Художественный и технический редактор
Коровин И.Н.

Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

М 50 Органическая химия. Часть 3. Кислород- и азотсодержащие органические соединения. — М.: Школа им. А. Н. Колмогорова, Издательство Московского университета, 2001. — 56 с.

ISBN 5–211–04037–6 (ч.3)
ISBN 5–211–04038–4

Данное пособие — третья книга из серии методических разработок по химии для 10 классов физико-математического профиля Школы имени А. Н. Колмогорова.

Содержит учебный материал, предназначенный для изучения в 3 четверти 10 класса. Чтобы облегчить учащимся переход от традиционной в школе поурочной системы обучения к лекционно-семинарской, принятой в нашей школе, материал разбит на главы, соответствующие темам лекций. В конце каждой лекции даны вопросы и задания к семинарам.

Пособие может быть полезно учащимся старших классов, абитуриентам и учителям средних школ.

УДК 547
ББК 24.2

ISBN 5–211–04037–6 (ч.3)
ISBN 5–211–04038–4

© Е.А.Менделеева, Н.И. Морозова, 2001 г.
© И.Н.Коровин — оформление, 2001 г.

Спирты

Названия спиртов. Средневековые алхимики в поисках философского камня исследовали множество минеральных и растительных субстанций. Они не обошли своим вниманием и виноградное вино. При нагревании из вина улетали пары с характерным “винным” запахом. Охлаждая винные пары, алхимики получали бесцветную прозрачную жидкость, которую назвали “дух вина”, а по-латыни — “спиритус вини”. Отсюда пошло русское название — винный спирт.

Винный спирт часто называют алкоголем. Это название тоже пришло от алхимиков, но не от европейских, а от восточных. Алкоголь — арабское слово, обозначающее винный спирт. Термин *alkohol* — спирт — используют в английском языке.

Спирты — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на функциональную группу –ОН. Эту группу называют гидроксил, поэтому можно встретить общее название спиртов — гидроксильные соединения. Формула винного спирта $CH_3–CH_2OH$, его рассматривают как производное этана и называют этиловый спирт, а первый член ряда спиртов CH_3OH — метиловый спирт.

Такие названия очень распространены, но неудобны для обозначения спиртов с разветвленным углеродным скелетом или несколькими гидроксильными группами в молекуле. Поэтому, согласно правилам номенклатуры ИЮПАК, название спирта образуют, добавляя к названию соответствующего углеводорода суффикс -*ол*, обозначающий гидроксильную группу:

Название спирта = название углеводорода + -*ол*

$CH_3–OH$ — метан*ол*

$CH_3–CH_2–OH$ — этан*ол*

Если в состав спирта входит три атома углерода, то гидроксильная группа может занимать два разных положения — у первого или у второго углеродного атома. В подобных случаях после суффикса –*ол* необходимо указывать номер атома углерода, при котором расположена группа –ОН:

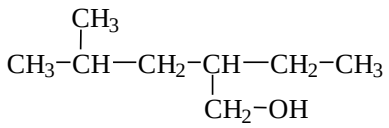
$CH_3–CH_2–CH_2–OH$ — пропанол-1

$CH_3–\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}–OH$ — пропанол-2

Спирты, содержащие только одну гидроксильную группу, принято называть одноатомными, а несколько — многоатомными. Количество гидроксильных групп в молекуле отражают частицы ди-, три-, тетра- и т. д., поставленные в названии перед суффиксом *-ол*. К примеру, название глицерина $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$ по номенклатуре ИЮПАК — пропантриол-1,2,3.

При составлении названия по номенклатуре ИЮПАК главную цепь выбирают так, чтобы она обязательно включала углерод, при котором расположена функциональная группа (в случае спиртов — гидроксил). Главная цепь нумеруется таким образом, чтобы эта группа получила наименьший номер.

Пример: Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещество



Самая длинная цепь в молекуле состоит из 6 атомов углерода, однако, она не включает в себя гидроксил. Поэтому главная цепь будет состоять из 5 атомов углерода. Нумерацию ведем так, чтобы гидроксил получил наименьший номер. Название соединения — 4-метил-2-этилпентанол-1.

Физические свойства спиртов. Низшие спирты обладают характерным запахом. Всем, наверное, знаком запах этилового спирта. Но мало кто знает, что “запах кошек” обязан своим происхождением изопропиловому спирту (пропанолу-2).

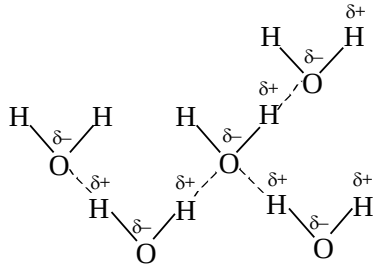
По физическим свойствам спирты сильно отличаются от углеводородов. Хотя температуры плавления и кипения спиртов, так же, как и углеводородов, увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле, их значения у спиртов намного больше, чем у алканов с близкими значениями молярной массы. Например, самый легкий представитель класса спиртов — метанол (M = 32 г/моль) — кипит при + 65°C, а этан (M = 30 г/моль) — при – 89°C. Различие больше, чем на 150°! Эта зависимость сохраняется и для следующих членов ряда, хотя с увеличением числа атомов углерода в молекулах разница в значениях температур кипения постепенно уменьшается.

Как вы помните, углеводороды крайне плохо растворимы в воде. Метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде постепенно уменьшается.

Причина столь необычных свойств спиртов кроется в особенностях строения их молекул. Молекулу спирта можно представить, как молекулу воды, у которой атом водорода заменен на углеводородный радикал. Действительно, у воды и у спиртов в строении много общего. В молекуле спирта так же, как и в молекуле воды, есть неподеленные электронные пары на атоме кислорода, у обеих молекул похожа геометрия — связи атома кисло-

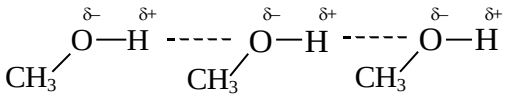
рода расположены уголком. Обе молекулы полярны. Атом кислорода более электроотрицателен, чем атомы водорода и углерода, поэтому и в спирте, и в воде атом кислорода заряжен и имеет частичный отрицательный, а атомы водорода и углерода — частичный положительный заряды:

Поэтому неудивительно, что по многим своим свойствам спирты напоминают воду. Температура кипения воды тоже аномально высока. Казалось бы, сероводород, который значительно тяжелее воды, должен кипеть при более высокой температуре, чем вода, а все как раз наоборот. H_2S при комнатной температуре газ, а H_2O — жидкость. Дело в том, что связь O–H настолько полярна, что положительно заряженный атом водорода молекулы может притягиваться к отрицательно заряженному атому кислорода соседней молекулы. Между этими молекулами образуется водородная связь:

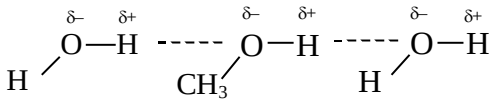


Водородная связь слаба (прочность примерно в 10 раз меньше прочности ковалентной связи). Однако при испарении жидкости необходимо потратить дополнительную энергию на разрыв большого количества водородных связей между молекулами. Поэтому вода кипит при более высокой температуре, чем если бы водородных связей не было.

Образование водородных связей происходит и у спиртов — в этом причина того, что их температура кипения аномально высока.



Если смешать спирт с водой, между молекулами этих веществ также возникают водородные связи:



Поэтому метиловый и этиловый спирты так хорошо растворимы в воде. Однако, в состав спиртов входит не только ОН-группа, но и углеводородный радикал, поэтому они хорошо растворимы не только в воде, но и во многих органических растворителях, например, в бензоле. Этим подтверждается принцип, известный еще алхимикам — “подобное растворяется в подобном”. Хотя алхимики ничего не знали про строение спиртов...

Получение спиртов. Немногим позже того, как европейские алхимики нашли способ выделять спирт из виноградного вина, научились получать спирт и на Руси. Но, поскольку вино привозили из других стран и оно было очень дорого, пришлось искать другие источники спирта. Оказалось, что его можно выделять из специально обработанной — сброженной — пшеницы. А известный герой Ильфа и Петрова Остап Бендер говорил, что спирт можно добыть из чего угодно, хоть из табуретки. Какие же процессы лежат в основе получения этилового спирта из виноградного сока, пшеницы и другого растительного сырья?

Винный спирт образуется при спиртовом брожении виноградного сахара — глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Этот процесс протекает только в присутствии природных катализаторов-ферментов, которые вырабатывают некоторые микроорганизмы, например, дрожжи. Если вы видели забродивший сироп или недостаточно проваренное варенье, то, возможно, обратили внимание на выделение пузырьков газа. Это — углекислый газ, а при спиртовом брожении глюкозы, в конечном счете, протекает такая реакция:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\textit{фермент 1}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Глюкоза содержится в виноградном и многих других фруктовых соках. В пшенице и картофеле глюкозы нет, но зато есть крахмал. Крахмал — это природный полимер, состоящий из глюкозных остатков $(C_6H_{10}O_5)_n$. При воздействии некоторых ферментов крахмал реагирует с водой — гидролизуется, образуя глюкозу. Именно это происходит у нас в организме с крахмалом, содержащимся в пище:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\textit{фермент 2}} nC_6H_{12}O_6$$

Мы обычно помогаем организму переварить крахмалсодержащие продукты. Если их нагреть — сварить, пожарить или испечь, крахмал частично гидролизуется. Гидролиз крахмала также может происходить при воздействии кислот и щелочей.

Для медицины и пищевой промышленности этиловый спирт получают, гидролизуя крахмал пшеницы или картофеля и затем сбраживая образовав-

шуюся глюкозу. Однако огромные количества этанола используют для технических целей, и было бы слишком расточительно расходовать на это пищевые продукты. Поэтому широко применяют способы получения этанола из более дешевого сырья — опилок и этилена.

Древесина содержит природный полимер — целлюлозу. Целлюлоза изомерна крахмалу, она тоже состоит из остатков глюкозы. Молекулы крахмала и целлюлозы различаются молярной массой (целлюлоза намного тяжелее), а также пространственным расположением связей между элементарными звеньями. При гидролизе целлюлоза также образует глюкозу, которую можно сбраживать. Так что Бендер был прав, хотя мебель, конечно, никто не портит. Этанол в промышленности получают из отходов обработки древесины. Целлюлоза гидролизуется не так легко, как крахмал, поэтому процесс проводят при высоких температурах в присутствии сильных кислот (серной или фосфорной).

При сбраживании глюкозы концентрация этанола в растворе невелика. Кроме того, помимо этилового спирта образуются и другие органические продукты. Поэтому этанол обязательно очищают и концентрируют с помощью перегонки. Если перегонку проводят плохо, в неподходящем приборе, то дистиллят, кроме этанола и воды, может содержать примеси других веществ, прежде всего спиртов, содержащих от трех до пяти атомов углерода в молекуле. Эти спирты называют сивушными маслами, они неприятно пахнут и плохо растворимы в воде, поэтому перегнанная жидкость бывает мутной.

При гидролизе и последующем сбраживании целлюлозы может образоваться метанол. Свое старое название — древесный спирт — метанол получил, поскольку впервые был выделен при переработке древесины. Метиловый спирт — очень сильный яд, попадание внутрь организма всего 30 мл этого вещества может привести к смертельному исходу. Поэтому О. Бендер сильно рисковал, если бы действительно попытался получить спирт из табуретки, не зная всех тонкостей технологического промышленного процесса.

В промышленности метиловый спирт получают из синтез-газа — смеси оксида углерода (II) и водорода. В присутствии катализатора (обычно используют оксиды меди, цинка, хрома) протекает обратимая реакция:

$$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH + Q$$

Синтез-газ, как мы уже говорили, получают конверсией метана, т. е. взаимодействием метана с водой при высоких температурах. Таким образом, промышленный источник метанола — природный газ.

Большие количества этанола и других спиртов в промышленности получают из алкенов. Для реакции алкенов с водой необходим катализатор — кислота. В современной промышленности для этой цели используют ортофосфорную кислоту:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$$

Алкены в настоящее время получают преимущественно из нефти или природного газа, то есть синтетический этанол и другие спирты производят из этих природных ископаемых.

Домашнее задание к семинару

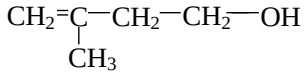
1. Напишите структурные формулы всех изомеров состава $C_4H_{10}O$. Дайте номенклатурные названия тем из них, которые относятся к классу спиртов.

2. Напишите структурные формулы следующих спиртов: а) пентанол-1, б) 2-метилпропанол-2, в) 2,2-диметилбутанол-1, г) бутен-2-ол-1, д) этандиол-1,2, е) циклопентанол, ж) пентантриол-1,3,5.

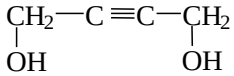
3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещества:

$(CH_3)_2CH–OH$

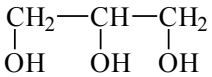
а)



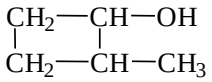
б)



в)



г)



д)

4. Почему у сероводорода температура кипения ниже, чем у воды?

5. Почему растворимость одноатомных спиртов в воде уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле?

6. Как будет изменяться растворимость спиртов в воде в следующем ряду: бутанол-1, бутандиол-1,2, бутантриол-1,2,3, бутантетраол-1,2,3,4?

7. Напишите уравнения реакций получения а) этанола из этилена,
б) пропанола-2 из пропена, в) 2-метилпропанола-2 из 2-метилпропена.

8. Шампанское производят, сбраживая виноградный сок в герметично закрытых бутылках. Почему для этой цели используют толстостенные бутылки? Ответ подтвердите уравнением реакции.

Химические свойства спиртов

Прежде всего, следует подчеркнуть, что строение различных спиртов может сильно различаться. Соответственно, различны и свойства этих соединений. Общее же у веществ класса спиртов то, что все они содержат функциональную группу гидроксил (–OH). Поэтому в общих для всех гидроксильных соединений реакциях участвует эта группа. И в таких реакциях сказывается то, что строение спиртов подобно строению воды (см. Лекцию 17, стр. 5). Некоторые химические свойства спиртов похожи на химические свойства воды.

Например, спирты, так же как и вода, реагируют со щелочными металлами. При этом выделяется водород:

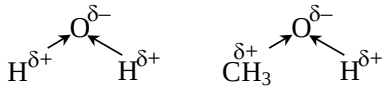
$$\underset{\textit{вода}}{2\,H{-}O{-}H} + 2\,Na \longrightarrow \underset{\textit{гидроксид натрия}}{2\,NaOH} + H_2$$

$$\underset{\textit{этанол}}{2\,CH_3{-}CH_2{-}O{-}H} + 2\,Na \longrightarrow \underset{\textit{этилат натрия}}{2\,CH_3{-}CH_2{-}ONa} + H_2$$

Спирт и вода в реакциях с натрием отдают ион водорода — являются донорами протона. Поэтому их можно назвать кислотами — *в данной реакции* они проявляют кислотные свойства. Вещество, которое образуется в результате реакции, состоит из катиона металла и аниона кислотного остатка, это — соль. (Обратите внимание, что в этих терминах гидроксид натрия — соль воды, а кислотный остаток — группа –OH.) Общее название солей спиртов — **алкоголяты,** а соль, полученная при взаимодействии этанола с натрием, называется **этилат** натрия. Формулы солей органических кислот принято записывать “наоборот” — сначала углеводородный анион, а затем — катион металла.

Вода проявляет очень слабые кислотные свойства, оторвать ион водорода от молекулы воды может только очень сильный реагент, такой, например, как натрий или калий. Если сравнить кислотные свойства этилового спирта и воды, то окажется, что спирт отдает ион водорода еще тяжелее, чем вода. Вода реагирует с натрием очень бурно, с сильным разогреванием, кусочек натрия “бегает” по поверхности воды и иногда даже загорается. Этиловый спирт взаимодействует с натрием значительно спокойнее и медленнее. Объяснить подобное изменение активности можно, проанализировав строение воды и этанола.

Связь между атомами кислорода и водорода в молекулах спирта и воды полярна — на атоме водорода находится частичный положительный заряд. Чем больше величина положительного заряда на атоме водорода, тем легче вещество будет отдавать протон, и, следовательно, сильнее проявлять кислотные свойства. Сравним положительный заряд на атоме водорода в молекулах воды и спирта. В молекуле воды атом кислорода стягивает электронную плотность с двух атомов водорода, а в молекуле спирта, кроме атома водорода — с углеводородной этильной группы. Группа C_2H_5 содержит больше электронов, чем атом водорода, и электронной плотности на атом кислорода она тоже подает больше. Соответственно, атом кислорода в спирте “отбирает” меньше электронов у атома водорода, чем атом кислорода в воде. Поэтому положительный заряд на атоме водорода в спирте меньше, чем в воде, и спирт менее активно проявляет кислотные свойства.



Итак, этанол — более слабая кислота, чем вода. Будет ли C_2H_5OH реагировать со щелочами, например, с гидроксидом натрия? Из курса неорганической химии вам должно быть известно, что более сильная кислота вытесняет более слабую из ее соли, но не наоборот. В данном случае более слабая кислота (спирт) не способна вытеснить из соли (гидроксида натрия) — более сильную кислоту (воду). Следовательно, реакция между спиртом и гидроксидом натрия не идет:

$$CH_3–CH_2–O–H + NaOH \not\rightarrow$$

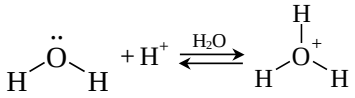
А вот обратная реакция осуществима — алкоголяты щелочных металлов взаимодействуют с водой с образованием спиртов и гидроксидов:

$$CH_3–CH_2–ONa + H_2O \longrightarrow CH_3–CH_2–OH + NaOH$$

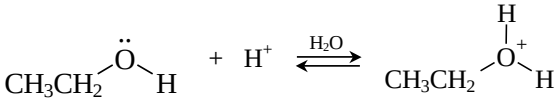
Реакцию этанола со щелочными металлами химики используют в лабораторной практике, когда надо уничтожить остатки этих металлов. Выбрасывать их нельзя, а заливать водой опасно, реакция проходит слишком бурно. Поэтому остатки щелочных металлов — натрия или калия — “гасят” спиртом, а потом, когда металл полностью растворится, получившийся алкоголят разлагают, добавив воду.

Много общего и во взаимодействии спиртов и воды с кислотами. Вспомним, что происходит с водой, если к ней добавили кислоту. В результате диссоциации кислоты образуется протон, который присоединяется к неподеленной электронной паре атома кислорода воды. Образуется ион гидроксония:

$$HCl \xrightleftharpoons{H_2O} H^+ + Cl^-$$

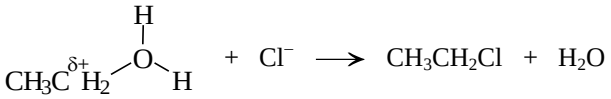


На атоме кислорода спиртов, так же как и у воды, есть неподеленная пара электронов, и в растворах кислот спирты образуют ионы алкоксония:



Обратите внимание, что в данном случае и вода, и спирт — акцепторы протона, присоединяют H^+. Следовательно, *в реакциях с кислотами* они проявляют свойства оснований. Спирты так же, как и вода, соединения **амфотерные** и, в зависимости от реагента, способны проявлять как кислотные, так и основные свойства.

И у воды, и у спиртов реакция обратима. Но, в отличие от воды, где в обратной реакции получаются только исходные вещества — кислота и вода, в спиртах взаимодействие может произойти по-другому. Отрицательно заряженный анион кислоты “вытесняет” молекулу воды из иона алкоксония, заняв ее место:



В результате реакции происходит *замещение* гидроксильной группы спирта на анион кислоты. Обратите внимание, что реакции замещения в спиртах проходят только в кислой среде — кислота необходима, чтобы образовался ион алкоксония.

Аналогично проходит реакция этилового спирта с серной кислотой:

$$CH_3CH_2–OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2–O–SO_2–OH + H_2O$$

Продукты взаимодействия спиртов и кислот относят к классу **сложных эфиров**. В данном случае сложный эфир состоит из остатков этанола и серной кислоты. Раньше это вещество так бы и назвали — этиловый эфир серной кислоты. По современной номенклатуре принято употреблять более короткое название — этилсульфат. При нагревании он разлагается, выделяя серную кислоту:

$$CH_3CH_2–O–SO_2–OH \xrightarrow{t^0} CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

Эту реакцию используют для получения этилена в лаборатории. Этиловый спирт нагревают с серной кислотой, при этом получается этилен и вода. Можно написать суммарное уравнение реакции, в которой серная кислота выполняет роль катализатора:

$$CH_3–CH_2–OH \xrightarrow{H_2SO_4, t^0} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Но если взять избыток спирта, то реакция при нагревании будет протекать по-другому: этилсульфат также разлагается, образуя серную кислоту, однако в избытке спирта водород легче взять из другой его молекулы. Поэтому в результате получится не этилен, а вещество, в котором два углеводородных заместителя соединены через атом кислорода:

$$CH_3CH_2–O–SO_2–OH + H–O–CH_2–CH_3 \xrightarrow{t^0}$$

$$\xrightarrow{t^0} CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3 + H_2SO_4$$

Это соединение называют диэтиловым эфиром, а название класса веществ с общей формулой $R_1–O–R_2$ — простые эфиры.

Суммарная реакция образования диэтилового эфира:

$$2\,CH_3–CH_2–OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3 + H_2O$$

Раньше диэтиловый эфир называли серным эфиром, поскольку для его образования необходима серная кислота. Запах этого вещества хорошо знаком тому, кто хоть раз посещал кабинет стоматолога, еще одно его название — медицинский эфир. Его широко применяют для дезинфекции и наркоза.

Простые эфиры изомерны спиртам, однако, свойства эфиров и спиртов очень сильно различаются. Так, эфиры, в отличие от спиртов, не могут образовывать водородные связи. Поэтому они нерастворимы в воде, и температуры кипения эфиров намного ниже температур кипения соответствующих спиртов. Температура кипения диэтилового эфира всего 34,5°С. Это — чрезвычайно легколетучая и легковоспламеняющаяся жидкость, работать с диэтиловым эфиром необходимо с крайней осторожностью. Кстати, название “эфиры” тоже связано с летучестью этих веществ, оно произошло от греческого слова, означающего “дух”.

По химическим свойствам спирты и простые эфиры тоже сильно отличаются друг от друга. В целом простые эфиры менее активны, например, они не реагируют с металлическим натрием. С кислотами простые эфиры дают комплексы алкоксония, подобно спиртам, поэтому кислоты хорошо растворимы в эфирах, однако реакция замещения у эфиров с большинством кислот не идет. Из-за химической инертности простые эфиры очень широко

используют в качестве растворителей, несмотря на то что работать с ними довольно опасно.

Домашнее задание к семинару

1. Осуществима ли реакция между:
а) пропанолом-1 и натрием,
б) метилатом калия и водой,
в) 2-метилпропанолом-2 и гидроксидом калия,
г) пентанолом-1 и калием,
д) пропандиолом-1,3 и натрием?
Напишите уравнения протекающих реакций.

2. Какой спирт необходимо взять, чтобы получить пропен? Напишите уравнение реакции.

3. Реакция этилена с водой обратима. В лаборатории этилен получают из этанола. В каких условиях надо проводить эту реакцию, чтобы с хорошим выходом получить этилен? Почему этилен не получают из этанола в промышленности?

4. Какие простые эфиры образуются, если нагреть с серной кислотой смесь пропанола-1 и пропанола-2?

5. Вещество состава C_3H_8O не реагирует с натрием. Оно может быть получено в качестве одного из продуктов при нагревании смеси двух спиртов с серной кислотой. Определите структуру этого вещества, дайте название и напишите уравнение реакции.

6. Какова молекулярная формула одноатомного спирта, из 7,4 г которого при действии натрия получается 1,12 л водорода (н. у.)? Какова его структурная формула, если при взаимодействии с хлором на свету образуется только одно монохлорпроизводное?

7. Смесь этилового и пропилового спиртов массой 16,6 г обработали избытком натрия. При этом выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите массовую долю спиртов в смеси.

8. Когда в XIX веке установили, что в состав серного эфира входит группа C_2H_5, ей дали название этил — от слова эфир. Как дословно перевести на русский язык название этиловый спирт?

9. Винни-Пух массой 1 кг захотел меда из дупла. Он взял 0,5 л напитка В, содержащего 40 объемных процентов компонента С, и после каталитической дегидратации С с выходом 50 % получил вещество К. Из вещества К он приготовил нерастяжимую оболочку толщиной 0,05 мм. После этого Винни заполнил оболочку продуктом А, выделяющимся при взаимодействии дверной ручки с концентрированной щелочью.

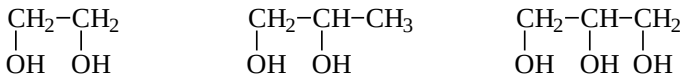
1) Опишите превращения $C \rightarrow K \rightarrow$ оболочка.
2) Удалось ли Винни-Пуху стать тучкой? (плотность К = 1)

Многоатомные спирты и фенолы

Мы рассмотрели общие свойства веществ, содержащих гидроксильную группу. Однако свойства соединения определяются не только тем, какую оно содержит функциональную группу. Важно строение молекулы в целом: ее углеродный скелет, наличие других функциональных групп и двойных связей, их расположение относительно друг друга и т. д. Так, например, аллиловый спирт $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$ будет проявлять свойства как спирта, так и алкена, а кроме того, еще и специфические свойства, связанные с тем, что, расположенные по соседству двойная связь и группа –OH, влияют друг на друга. В этой лекции речь пойдет о некоторых гидроксильных соединениях, проявляющих настолько специфичные свойства, что их обычно выделяют в отдельные классы органических веществ.

Это, например, **многоатомные спирты** — соединения, у которых две или несколько гидроксильных групп расположены у соседних атомов углерода. Простейший представитель этих веществ — этандиол-1,2 (этиленгликоль) — сильно ядовитая жидкость, которую используют как антифриз в системе охлаждения двигателя автомобиля.

С увеличением числа атомов углерода и гидроксильных групп уменьшается ядовитость многоатомных спиртов. Ближайший аналог этиленгликоля — пропиленгликоль (пропандиол-1,2) — безвреден, и его используют в парфюмерии. Наиболее широко из многоатомных спиртов распространен глицерин (пропантриол-1,2,3). Глицерин и пропиленгликоль — вязкие жидкости, они, в отличие от этиленгликоля, не пахнут. Эти вещества хорошо действуют на кожу, смягчая и увлажняя ее, поэтому они обязательно содержатся в туалетном мыле, шампунях, кремах и губных помадах.



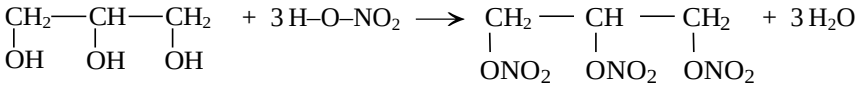
этиленгликоль *пропиленгликоль* *глицерин*

Соединения, у которых рядом расположено несколько гидроксильных групп, обладают интересным физиологическим свойством — они сладкие на вкус. Название глицерин произошло от латинского корня, означающего “сладкий”. Кстати, консистенция и сладость глицерина обеспечивают его применение в пищевой промышленности — его добавляют в ликеры и конфетные начинки в качестве загустителя. Сладкий вкус сахара и глюкозы тоже обусловлен тем, что в их состав входят несколько гидроксильных групп.

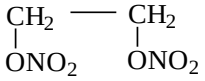
Спирты, содержащие 5 и 6 гидроксильных групп — белые кристаллические вещества: ксилит и сорбит — тоже сладкие. Они не усваиваются орга-

низмом, и поэтому их используют как заменители сахара для диетического питания, когда по какой-либо причине сахар есть нельзя.

Есть у глицерина и еще одно, не такое мирное, применение. При взаимодействии глицерина с азотной кислотой образуются сложный эфир азотной кислоты — тринитроглицерин:



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



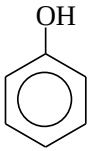
его используют для приготовления динамита.

Наличие нескольких гидроксильных групп влияет, конечно, не только на вкус многоатомных спиртов, но и на химические свойства. Так, качественной реакцией на многоатомные спирты является их взаимодействие с гидроксидом меди (II). Если в избытке щелочи добавить несколько капель глицерина к голубому рыхлому осадку гидроксида меди, то получается прозрачный раствор интенсивного синего цвета. Образуется комплексное соединение — глицерат меди, формулу которого мы приводить не будем. Этиловый и другие одноатомные спирты с гидроксидом меди не реагируют.

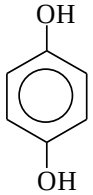
К особому классу соединений относят и **фенолы** — соединения, в которых гидроксильная группа присоединена к бензольному кольцу. Молекулярная формула простейшего представителя этих соединений, который так и называется — фенол — C_6H_5OH. Это — твердое бесцветное вещество с характерным запахом гуашевых красок. В гуашь действительно добавляют фенол из-за его антибактериальных и антиокислительных свойств. При хранении бесцветные кристаллы фенола приобретают розовую окраску, т. к. это вещество легко окисляется, образуя полифенолы.

Фенол немного растворим в холодной воде, его раствор раньше называли карболовой кислотой или карболкой и широко применяли в качестве дезинфицирующего средства. Сейчас карболкой практически не пользуются — фенол ядовит не только для микроорганизмов, но и для людей, а при попадании на кожу оставляет плохо заживающие ожоги.

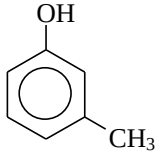
В качестве примеров соединений класса фенолов можно привести также гидрохинон (используют в фотографии) и крезолы (в органическом синтезе):



фенол

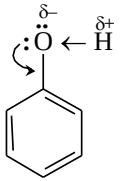


гидрохинон



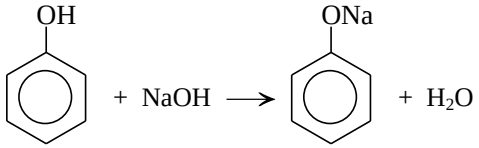
м-крезол

А почему же раствор фенола называли кислотой? Дело в том, что он по химическим свойствам отличается и от спиртов, и от бензола — проявляется взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного кольца. В лекции 15 рассматривалось строение молекулы бензола, где 6 электронов двойных связей объединены в единое электронное облако, и эта структура энергетически очень устойчива. У атома кислорода гидроксильной группы есть неподеленные электронные пары. Орбитали, на которой расположена пара электронов кислорода, оказывается энергетически выгодно вступить во взаимодействие с электронным облаком бензольного кольца. Можно представить, что электронная плотность “размазана” не по шести, а по семи атомам, причем электронная пара кислорода как бы “втянута” в бензольное кольцо:



В результате на атоме кислорода фенола электронная плотность меньше, чем на кислородном атоме этилового спирта. Поэтому кислород фенола интенсивнее притягивает электроны связи O–H, и положительный заряд на атоме водорода фенола больше, чем на атоме водорода спирта. Следовательно, фенол легче, чем спирт, диссоциирует в водных растворах с образованием ионов H^+.

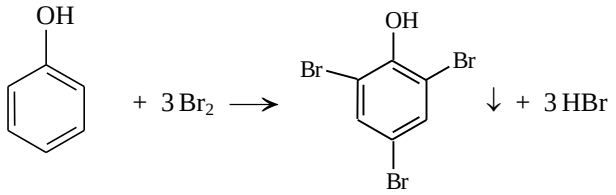
Раствор фенола в воде — кислота слабая, однако намного сильнее, чем спирты и вода. Фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, образуя соли — феноляты:



Из-за такого взаимодействия фенол хорошо растворим в водных растворах щелочей — намного лучше, чем в воде.

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола сказывается на свойствах не только гидроксильной группы, но и бензольного кольца. Атом кислорода гидроксильной группы подает электроны в бензольное кольцо. Следовательно, у фенола, по сравнению с бензолом, электронная плотность в кольце повышена, а значит, фенол должен вступать в реакции замещения легче, чем бензол.

Действительно, в реакциях замещения фенол значительно активнее бензола. Если для бромирования бензола обязательно берется сухой бром и катализатор, то бромирование фенола легко происходит при добавлении бромной воды. При этом выпадает белый осадок, содержащий сразу три атома брома в молекуле. Несколько упрощенно запишем реакцию образования 2,4,6-трибромфенола:



Взаимодействие с бромной водой используют как качественную реакцию на соединения ряда фенолов.

Так же легко фенолы реагируют в водном растворе и с хлором. Это порождает серьезные экологические проблемы. Фенолы очень широко используют при производстве пластмасс, лекарств, красителей, присадок к топливам. Они применяются как дубильные вещества при выделке кож и мехов, в обработке фото- и кинопленок и т. д. Из сточных вод различных производств фенолы попадают в реки и в водозаборы. Самый распространенный способ очистки воды сейчас — хлорирование. Он эффективен для уничтожения микроорганизмов, однако фенолы при этом превращаются в значительно более токсичные хлорфенолы и диоксины. Помочь в очистке питьевой воды от загрязнителей, в том числе хлорфенолов, могут бытовые фильтры.

Домашнее задание к семинару

1. Как отличить глицерин от этилового спирта, не используя никаких реактивов? Приведите минимум 2 способа.

2. Один из методов определения свободной извести в цементе основан на способности извести (гидроксид кальция) давать с фенолом фенолят. Составьте уравнение реакции. К какому типу реакций она относится?

3. Как разделить смесь фенола и бензилового спирта ($C_6H_6CH_2OH$) с помощью раствора гидроксида натрия?

4. В какой цвет окрасится лакмус в водном растворе фенолята натрия? Почему?

5. Смесь этилового спирта с фенолом при взаимодействии с металлическим натрием выделяет 16,8 л газа. Такое же количество этой смеси может прореагировать с 400 г 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Определите массовую долю (%) этанола в смеси.

6. Как отличить друг от друга этанол, гексанол-1 и глицерин?

7. В лаборатории на полке с надписью “Спирты” стояло 5 банок: винный спирт, метиловый спирт, этиленгликоль, гидроксибензол и изопропиловый спирт. Пришел пьяница, упившийся до такой степени, что не мог прочитать надписи на банках. Выпил из первой банки — ослеп. Схватил вторую — нет, не он, что-то сладкое — для детей, наверное... Взял третью — пахнет кошатиной, поставил обратно с отвращением. В четвертой банке оказалось твердое вещество. С опаской отпил из пятой — ура!

Что находилось в каждой банке? Приведите структурную формулу и название по номенклатуре ИЮПАК.

Физиологическое действие спиртов. Альдегиды и кетоны

Винный спирт содержится не только в вине и других алкогольных напитках. Небольшие количества спирта (доли процента) обнаружены в квасе, кисломолочных изделиях, некоторых фруктовых соках. Кроме того, этанол вырабатывается организмами млекопитающих и человека, он — продукт нормального обмена веществ организма. Поэтому винный спирт постоянно присутствует в концентрации от 0,001 до 0,1 г/л даже в крови людей, никогда не употребляющих алкогольных напитков.

У человека, выпившего какой-либо спиртной напиток, концентрация спирта в крови быстро повышается. Поскольку этанол хорошо растворяется как в воде, так и в жирах, он легко и быстро путешествует по организму, проникая в ткани, в том числе в печень, сердце, мозг. Даже небольшое количество спиртных напитков способно вызвать физические и психические сдвиги в организме. Например, после употребления “всего лишь” 0,5 л пива изменения заметны около двух часов.

Это особенно опасно, когда человек выполняет работу, при которой необходимо повышенное внимание и способность быстро реагировать на изменение ситуации. Поэтому *ни в коем случае нельзя садиться за руль автомобиля, даже если человек выпил совсем немного*. Это — самое опасное нарушение правил дорожного движения. Алкоголь несовместим с работой за диспетчерским пультом, с различными станками и механизмами, во всех случаях, когда замедленная или неадекватная реакции может привести к опасным последствиям.

Большие количества алкоголя могут вызвать серьезные отравления. Смертельным исходом для взрослого человека может окончиться прием 200 г спирта (0,5 л водки), но только если он раньше не пил. Дело в том, что алкоголь — это наркотическое вещество, то есть вещество, регулярное употребление которого вызывает зависимость. Организм приспосабливается к избыточному количеству спирта и включает его в обмен веществ. Поэтому регулярно пьющие люди могут переносить намного большие количества алкоголя. И в этом заключается главная опасность — постепенно организм “привыкает” к избыточной концентрации спирта в крови. Перестроившийся обмен веществ “требует” все новых и новых количеств алкоголя. Так возникает наркотическая зависимость от этанола — алкоголизм. Алкоголики — больные люди, им необходимо серьезное лечение.

Дети намного тяжелее, по сравнению со взрослыми, переносят действие алкоголя. Рюмка водки или бокал вина могут вызвать у ребенка до 10 лет крайне тяжелые отравления. *Ни в коем случае нельзя давать спиртное маленьким детям.*

Пагубно воздействует алкоголь на еще не родившихся детей. Попадая через организмы родителей в плод, он способен вызывать мутации, уродства и пороки развития. Это известно с давних времен — недаром по русскому обычаю жениху и невесте нельзя пить на свадьбе. *Если люди, которые готовятся стать родителями, хотят, чтобы их ребенок был здоров, они должны полностью отказаться от спиртного.*

Алкоголь провоцирует развитие болезней печени, сердца, воздействует на нервную и половую систему. Это воздействие проявляется сильнее, если организм еще полностью не сформировался. Взросление организма продолжается до 18 – 20 лет, значит *подростки и молодые люди сильнее, чем взрослые, подвержены разрушающему действию спирта.* У подростков намного больше, чем у взрослых людей, вероятность развития алкоголизма. Поэтому во многих странах, существуют возрастные ограничения на продажу спиртных напитков. В России запрещено продавать спиртные напитки лицам моложе 21 года.

Попадая в печень, этанол окисляется, превращаясь в этаналь. Как большинство химических реакций в живом организме, этот процесс идет в присутствии катализатора — фермента:

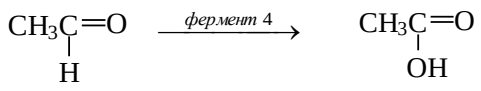
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\textit{фермент}\ 3} CH_3\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O$$

этаналь

Через несколько часов после злоупотребления спиртными напитками в крови у человека накапливается этаналь. Этаналь относится к классу альдегидов — веществ, содержащих функциональную группу

$$-\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O$$

Этаналь значительно ядовитее этилового спирта. Часто случается, что на следующий день после бурного застолья человек чувствует себя очень плохо, у него отравление альдегидом — похмелье. Плохое самочувствие продолжается до тех пор, пока организм не обезвредит этаналь, окислив его в уксусную кислоту. Для этого превращения также необходим специальный фермент:



этаналь *уксусная кислота*

Скорость превращения винного спирта в этаналь и уксусную кислоту зависит от того, насколько активны ферменты, катализирующие эти реакции. У каждого человека активность ферментов индивидуальна. Встречаются люди, у которых повышена активность фермента, ответственного за образование этаналя. Спирт, попадающий в организм, очень быстро окисляется, и накапливается альдегид. У таких людей даже небольшие количества алкоголя вызывают очень тяжелое отравление. Серьезные последствия вызывает употребление спирта, если слишком медленно протекает вторая реакция — окисление этаналя. Поэтому *ни в коем случае нельзя заставлять или уговаривать пить спиртное человека, если он не хочет этого, возможно, у него индивидуальная непереносимость алкоголя.*

Этиловый спирт хорошо растворяет многие органические вещества. Если в крови повышено содержание этанола, то может значительно измениться динамика усвоения веществ организмом. В частности, может усиливаться или ослабляться действие различных лекарств. Иногда сочетания лекарств с алкоголем способны вызвать очень серьезные отравления, вплоть до смертельных. Обычно в аннотации, приложенной к лекарству, есть подобные предупреждения. Но в любом случае, *на время приема лекарств, лучше воздержаться от употребления спиртных напитков*.

Наиболее ядовитым среди соединений класса спиртов является метанол — тяжелое, часто смертельное отравление наступает при приеме нескольких десятков миллилитров этого вещества, несколько миллилитров могут привести к слепоте. По внешнему виду, запаху и вкусу метиловый спирт очень похож на этиловый, он широко используется в химической промышленности. Поэтому, к несчастью, отравления им случаются достаточно часто. Очень ядовит также похожий на этанол по запаху и внешнему виду этиленгликоль (1,2-этандиол) — его используют как антифриз в системе охлаждения автомобилей. Известны случаи фальсификации спиртных напитков, когда вместо этилового спирта недобросовестные производители использовали смеси этанола с метанолом или этиленгликолем. *Ни в коем случае нельзя употреблять суррогаты алкоголя —- технические жидкости и спиртные напитки сомнительного происхождения, это может быть смертельно опасно!*

Злоупотребление алкоголем разрушает человеческий организм. И масштабы этого явления огромны — от болезней, связанных с алкоголизмом и отравлениями различными суррогатами алкоголя, ежегодно в России умирает более 50 тыс. человек. А если еще учесть дорожно-транспортные происшествия, которые случаются по вине выпивших водителей или пешеходов и бытовые преступления, совершенные людьми в нетрезвом состоянии, то получится, что мы находимся в состоянии самой настоящей крупномасштабной войны, в которой несем многочисленные потери.

Техника безопасности

Еще раз выделим случаи, когда пить спиртные напитки *категорически не рекомендуется:*

1) при необходимости выполнять работу, связанную с концентрацией внимания и способностью быстро реагировать на изменение ситуации, — например, водить автомобиль или вести уроки;

2) будущим родителям, если они хотят здорового ребенка, во время зачатия, а матери — все время беременности и кормления. Алкогольные напитки нельзя давать детям и подросткам;

3) при индивидуальной непереносимости спиртных напитков;

4) при приеме любых лекарств;

5) употреблять технические жидкости и спиртные напитки сомнительного происхождения.

Мы уже упоминали о том, что при окислении спирта в организме образуется вещество, содержащее функциональную группу –CH=O — **альдегид**. Довольно легко можно окислить спирты и в пробирке. Если прокаленную на воздухе медную проволоку, темную от оксида меди, горячей опустить в пробирку со спиртом, проволока краснеет, а запах содержимого пробирки меняется. Оксид меди окисляет спирт до альдегида:

$$CH_3CH_2\text{–}OH + CuO \longrightarrow CH_3CH{=}O + Cu + H_2O$$

Кстати, свое название альдегиды получили в XIX веке. Это всего лишь сокращенно *ал*коголь *дегид*рированный. И в самом деле — альдегид можно представить как спирт, лишенный двух атомов водорода.

Если окислить спирт, у которого гидроксильная группа находится не на конце углеродной цепи, например, пропанол-2, то образуется вещество, содержащее группу C=O. Оно относится к классу **кетонов**. Первый член ряда кетонов — ацетон — очень широко используется как растворитель:

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}CH_3 + CuO \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + Cu + H_2O$$

ацетон

Номенклатурные названия альдегидов и кетонов образуются по общим правилам для веществ, содержащих функциональные группы. Наличие альдегидной группы в молекуле обозначается суффиксом *-аль,* а кетонной — *-он*. Так, номенклатурное название вещества $CH_3CH_2CH_2CH{=}O$ — бутаналь,

а ацетона — пропанон. Можно встретить и старые названия альдегидов, они происходят от названий кислот с соответствующим числом атомов углерода. Например, этаналь часто называют уксусным альдегидом.

Конечно, альдегиды и кетоны — близкие родственники, у них есть общее название — **карбонильные соединения**. Карбонильные соединения очень реакционноспособны, они легко вступают в реакции с разнообразными веществами, благодаря чему химики широко используют их в органическом синтезе. Мы приведем лишь одну реакцию, характерную как для альдегидов, так и для кетонов — взаимодействие с водородом с образованием спиртов:

$$CH_3CH{=}O + H_2 \xrightarrow{кат.} CH_3CH_2OH$$

Однако эти соединения все же принято относить к разным классам. Дело в том, что альдегиды, в отличие от кетонов, очень легко окисляются, образуя **карбоновые кислоты.** Из-за этого альдегиды сложно хранить длительное время, так как они при комнатной температуре окисляются кислородом воздуха. Альдегиды реагируют даже с очень слабыми окислителями. На этом свойстве основаны качественные реакции на альдегидную группу. Одна из них — реакция “серебряного зеркала”. Если к соли серебра добавить раствор аммиака, то в растворе образуется комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$ (в учебниках можно встретить название — аммиачный раствор оксида серебра). Это вещество реагирует с альдегидами, восстанавливаясь до серебра:

$$2\,[Ag(NH_3)_2]OH + CH_3CH{=}O \longrightarrow 2\,Ag + CH_3COONH_4 + 3\,NH_3 + H_2O$$

Если реакцию проводить медленно, в тщательно вымытой посуде, то на стенках пробирки образуется красивый серебряный налет — отсюда и пошло название. Когда-то так делали зеркала, а восстановителем служил виноградный сахар — глюкоза, вещество, содержащее альдегидную группу.

Не менее красива другая качественная реакция на альдегиды — взаимодействие с гидроксидом меди (II). Голубая суспензия гидроксида меди (II) при нагревании с альдегидом приобретает окраску томатного сока — образуется оксид меди (I):

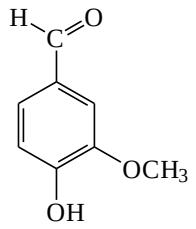
$$CH_3CH{=}O + 2\,Cu(OH)_2 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + Cu_2O + 3\,H_2O$$

Самое легкое карбонильное соединение — метаналь, или формальдегид CH_2O широко используют в промышленности, прежде всего для получения различных полимерных материалов. Раствор формальдегида в воде — формалин — используют для консервации биологических препаратов.

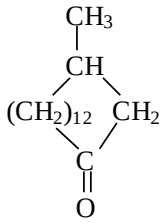
У карбонильной группы в альдегидах два разных соседа: атом водорода и углеводородный радикал. А в формальдегиде рядом с карбонильной группой два атома водорода. Это приводит к тому, что формальдегид окисляется еще легче, чем другие альдегиды. При нагревании формальдегида с гидроксидом меди выделяются пузырьки газа:

$$CH_2{=}O + 4\,Cu(OH)_2 \longrightarrow CO_2\uparrow + 2\,Cu_2O + 4\,H_2O$$

Альдегиды и кетоны широко распространены в природе. Эти вещества вырабатываются растениями и животными. Многие из них обладают своеобразными запахами. Некоторые, например, ванилин, используются как ароматические добавки. Другие очень ценятся парфюмерами. Мускус — природное вещество, которое выделяют из желез самца кабарги, известен еще с древних времен. Это вещество упоминается, как основа египетских благовоний, рецепты которых найдены на папирусах, относящихся к 1500 г. до н. э. Мускус — это циклический кетон, в цикле 15 атомов углерода.



ванилин



мускус

Природный мускус крайне дорог. Чтобы получить 1 кг этого вещества, нужно уничтожить 30 тыс. самцов кабарги — животного, некоторые виды которого занесены в Красную книгу. Поэтому сейчас это вещество получают методами органического синтеза.

Домашнее задание к семинару

1. В организме метанол, аналогично этанолу, окисляется с образованием метаналя, а затем очень токсичной муравьиной кислоты. Напишите схемы этих реакций.

2. 1,2-дихлорэтан широко используют как растворитель, например, в химчистках. Запах этого токсичного вещества иногда путают с запахом этилового спирта, и известны случаи отравлений 1,2-дихлорэтаном. Предложите простой способ, как отличить 1,2-дихлорэтан от этанола.

3. Как вы думаете, у какого из веществ выше температура кипения: а) у метанола или метаналя, б) у этанола или этаналя? Почему?

4. Как в две стадии получить уксусную кислоту из ацетилена? Напишите уравнения реакций.

5. Имеются три пробирки с водными растворами фенола, уксусного альдегида и ацетона. Как отличить эти вещества друг от друга?

6. Определите строение вещества состава C_4H_8O, если известно, что оно реагирует с аммиачным раствором оксида серебра и восстанавливается водородом, образуя 2-метилпропанол-1. Напишите уравнения реакций.

7. При действии концентрированной серной кислоты на глицерин образуется альдегид C_3H_4O. Напишите его структурную формулу.

8. Вещество C_7H_6O является производным бензола, легко восстанавливает оксид серебра и образуется при окислении спирта. Напишите структурные формулы этого вещества и исходного спирта.

9. Глиоксаль $C_2H_2O_2$ при окислении дает щавелевую кислоту $H_2C_2O_4$, а при восстановлении — этиленгликоль. Какова структурная формула глиоксаля?

10. Сколько уксусного альдегида образуется при окислении 100 г 40 %-ного раствора этилового спирта, если выход реакции составляет 75 %?

11. При обработке 7,4 г смеси уксусного и муравьиного альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 64,8 г металлического осадка. Определите, какое количество этилового спирта получится при каталитическом восстановлении 22,2 г этой смеси альдегидов, если выход спирта составляет 62 %.

12. По мотивам “Санта-Барбары”

Компания “Дельта фармасьютикл” решила выпускать жидкость для снятия лака. Проанализировать альтернативные способы синтеза поручили Келли Кэпвелл.

— Почему здесь пахнет кошками? — спросил ее в первый день Джеффри.

— Не привередничай! — отвечала Келли. — Это пахнет исходное вещество. Я пропускаю его над раскаленной окисью меди.

— О! — Джеффри понюхал продукт. — А этот запах мне известен. Но таким богатым леди, как ты, не следует мазать этим свои коготки. Со временем они потеряют блеск и упругость...

На второй день Джеффри, принюхавшись, заметил:

— Когда мама пекла блины, она приливала что-то к соде, и оно пахло точно так же. А в этой колбочке что? О-о!

— Не пей! — взвизгнула Келли. — Если ты выпьешь весь реагент, я не смогу осуществить синтез!

Вечером третьего дня Келли пришла на свидание с накладными ногтями.

— Так, — сказал Джеффри. — Что с тобой опять случилось?

— А, ерунда, — беспечно ответила Келли. — Я пробовала третье средство, и вместо лака растворились ногти...

— Боже, что это было?

— Такая мерзкая жидкость... Когда лаборант поднес мне нашатырный спирт, вокруг нее заклубился белый дым. Фу!

— По-моему, пора заканчивать с этими экспериментами, — решительно сказал Джеффри. — Ты, конечно, не согласна?

— Я вполне согласна. Ведь я уже нашла то, что нужно.

а) Приведите все уравнения реакций, назовите все вещества, которые использовала Келли.

б) Какой способ получения жидкости для снятия лака она выбрала?

Карбоновые кислоты

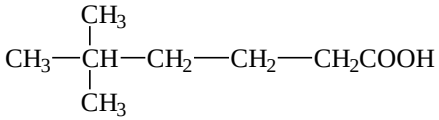
Карбоновые кислоты — иногда их называют просто органическими кислотами — пожалуй, один из самых распространенных в живой природе классов органических веществ. Во всяком случае, именно у этих соединений особенно много тривиальных, исторических названий, данных по названиям растений или животных, из которых эти кислоты были впервые выделены. Есть, например, кислота муравьиная, яблочная, винная, молочная, янтарная, щавелевая, даже стеариновая и многие другие.

А объединяет все карбоновые кислоты наличие в их молекуле карбоксильной функциональной группы –COOH, которая определяет их общие свойства. Видно, что эта группа образована сочетанием карбонильной группы C=O, имеющейся у альдегидов и кетонов, и спиртовой группы OH — гидроксила. И название карбоксил также образовано сочетанием этих двух названий:

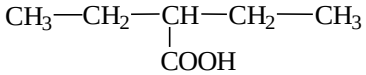
Формула простейшего представителя карбоновых кислот — муравьиной кислоты — HCOOH. Остальные органические кислоты содержат в молекуле углеводородный заместитель, одну или несколько карбоксильных групп, а также могут содержать и другие функциональные группы. Кислоты, в молекулах которых присутствует только одна карбоксильная группа, называют одноосновными, две — двухосновными, три — трехосновными и т. д. По строению углеводородного заместителя карбоновые кислоты бывают предельными, непредельными, ароматическими. Из гетерофункциональных, т. е. содержащих другие функциональные группы кислот, для жизнедеятельности человека и животных наиболее важны вещества, включающие, кроме карбоксильной, еще и NH_2-группу (аминокислоты), или OH-группу (оксикислоты).

В данном пособии общие свойства карбоновых кислот наиболее подробно рассмотрены на примере предельных одноосновных карбоновых кислот — веществ с общей формулой $C_nH_{2n}O_2$. Номенклатурные названия этих соединений образуют от названия углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле, добавляя *-овая кислота*. Так, по номенклатуре IUPAC первый представитель ряда муравьиная кислота HCOOH — метановая кислота, уксусная кислота CH_3COOH — этановая кислота и т. д. Главная углеродная цепь должна обязательно включать карбоксильную группу, с кото-

рой всегда начинают нумерацию атомов углерода. Например, правильное название соединения



5,5-диметилгексановая кислота, а вещества



2-этилбутановая кислота (несмотря на то, что самая длинная углеродная цепь содержит пять атомов углерода).

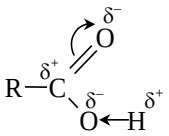
Физические свойства и названия некоторых предельных одноосновных карбоновых кислот приведены в таблице 3.1.

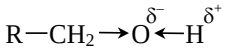
Таблица 3.1

Названия и физические свойства карбоновых кислот

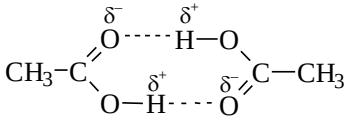
Историческое название	*Номенклатурное название*	*Формула*	*Температура плавления*	*Температура кипения*
Муравьиная кислота	Метановая кислота	$HCOOH$	+ 8,3°C	100,8°C
Уксусная кислота	Этановая кислота	CH_3COOH	+ 16,8°C	118,1°C
Пропионовая кислота	Пропановая кислота	CH_3CH_2COOH	– 20,8°C	141,1°C
Масляная кислота	Бутановая кислота	$CH_3CH_2CH_2COOH$	– 5°C	163,5°C
Изомасляная кислота	2-метилпропановая кислота	$(CH_3)_2CHCOOH$	– 47°C	154,4°C
Валериановая кислота	Пентановая кислота	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	34,5°C	185,4°C

Физические свойства карбоновых кислот, так же, как и спиртов, во многом определяются способностью образовывать водородные связи. Так, температуры кипения и плавления карбоновых кислот намного выше не только чем у соответствующих углеводородов, но и чем у спиртов. Значит, молекулы карбоновых кислот прочнее связаны водородными связями, чем молекулы спиртов. Понять это можно, проанализировав распределение зарядов атомов карбоксильной группы.





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°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.

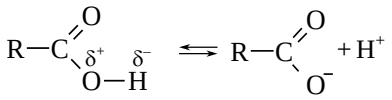
С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость кислот в воде уменьшается. Твердое вещество стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ в воде нерастворимо.

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 недисоциированными молекулами кислоты. При определенной температуре можно записать выражение для константы равновесия:

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

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

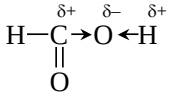
Константу равновесия реакции диссоциации кислот называют **константой диссоциации**. Чем больше значение константы диссоциации, тем больше доля молекул, диссоциированных в растворе. Для каждой кислоты константа диссоциации величина постоянная (конечно, при постоянных

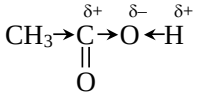
температуре и давлении) и является характеристикой вещества. Так, у уксусной кислоты $K_{дисс.} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Это значит, что распадается на ионы примерно одна из 10000 растворенных в воде молекул уксусной кислоты. Уксусная кислота — слабый электролит и, соответственно, слабая кислота.

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 $K_{дисс.} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$. Значит, угольная кислота слабее уксусной, и уксусная кислота будет вытеснять угольную из ее солей. Этим пользуются, например, при приготовлении песочного теста. Питьевую соду “гасят” уксусом, при этом угольная кислота разлагается на углекислый газ, разрыхляющий тесто, и воду:

$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

У разных карбоновых кислот значения констант диссоциации довольно сильно различаются. Муравьиная кислота HCOOH сильнее уксусной ($K_{дисс.} = 10^{-4}$), 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 кислорода 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:

$CH_3CH_2–COOH$ *пропановая кислота*	$CH_3CH_2–COO^-$ *Пропанат*
$CF_3CH_2CH_2–COOH$ 4,4,4-*трифторбутановая кислота*	$CH_3CH_2–COO^-$ 4,4,4-*трифторбутанат*

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:

$$2\,CH_3COOH + Mg \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2;$$

с основаниями:

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O;$$

с основными оксидами:

$$2\,CH_3COOH + ZnO \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2O$$

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

$$2\,CH_3COOH + Na_2SiO_3 \longrightarrow 2\,CH_3COONa + H_2SiO_3\downarrow$$

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

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

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) CH_3–COOH
б) CH_2OH–CH=O
в) CH_2NH_2–COOH
г) CH_3–CH(OH)–COOH
д) HOOC–CH_2–COOH
е) CH_3CH_2OH
ж) CH_2=CH–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 ($K_{дисс.} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), 2-хлорэтановая ($K_{дисс.} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$) или 2,2,2-трихлорэтановая $K_{дисс.} = 2 \cdot 10^{-1}$) — 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, C_2H_5OH (в присутствии H_2SO_4)? Приведите уравнения реакций.

7. Как с помощью одного реактива — свежеосажденного гидроксида меди (II) — отличить водные растворы этилового спирта, этаналя 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 питьевой 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 проходит окисление вина, забродивших фруктовых соков, варенья:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{фермент 5}} CH_3COOH + H_2O$$

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:

$$2\,CH_3CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow{\text{кат.}} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

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

$$CH_3CH{=}O \xrightarrow{O_2,\ \text{кат.}} CH_3COOH,$$

который получают из ацетилена 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:

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{свет} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}COOH + HCl$$

Хлорэтановую кислоту получают в промышленных масштабах. Из нее синтезируют различные органические вещества, в частности лекарственный препарат аминокислоту глицин $H_2N–CH_2–COOH$.

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:

$$NaOH + CO \xrightarrow{P, t^0} HCOONa \xrightarrow{H^+} HCOOH$$

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

$$H–O–\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$$

альдегидная группа

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

$$H–O–\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + 2\,Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2\,Ag\downarrow + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

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:

$$\underset{\textit{стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}COOH} + NaOH \longrightarrow \underset{\textit{стеарат натрия}}{C_{17}H_{35}COONa} + H_2O$$

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.

$$HOOC–COOH + NaOH \longrightarrow \underset{\textit{гидрооксалат натрия}}{HOOC–COONa} + H_2O$$

$$HOOC–COONa + NaOH \longrightarrow \underset{\textit{оксалат натрия}}{NaOOC–COONa} + H_2O$$

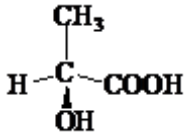
Щавелевая кислота в природе содержится в щавеле и некоторых других растениях, а нерастворимый в воде оксалат кальция накапливается в организме в виде камней в печени, доставляя людям множество неприятностей.

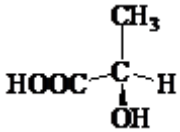
Щавелевую кислоту используют при производстве красителей, а также как средство для удаления ржавчины.

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.

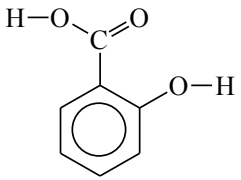
Молочной кислоте CH_3–CHOH–COOH мы обязаны существованием вкусных молочнокислых продуктов. Она образуется в процессе молочнокислого брожения, причем не только при скисании молока, но и при созревании сыров и квашении капусты. Это соединение может существовать в форме двух зеркальных изомеров.





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



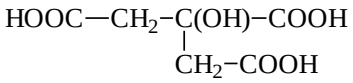
салициловая кислота

впервые выделили из корней ивы и использовали как жаропонижающее, обезболивающее и антисептическое средство. Но как лекарство, это вещество малопригодно — 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).

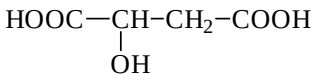
Винная

HOOC–CHOH–CHOH–COOH

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 этаналя?

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 % C, 5,08 % H, 54,24 % O 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.

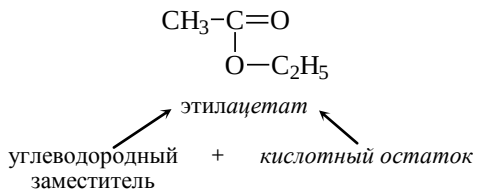
9. (*Задача вступительных экзаменов в МГУ.*) Соединение A, широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, малорастворимо в воде. При обработке водного раствора вещества A соляной кислотой выпадает осадок B, а при обработке такого же раствора A раствором соли кальция образуется осадок C. Что из себя представляют вещества A, B, C? 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:

$H–COO–C_2H_5$	$CH_3–COO–CH_3–CH_3$	$CH_2CH_2–COO–C_2H_5$
Этилформиат	*Метилацетат*	*Этилбутаноат*
этиловый эфир	*метиловый эфир*	*этиловый эфир*
муравьиной кислоты	*уксусной кислоты*	*бутановой кислоты*

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 кинопленок 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.

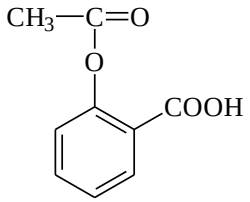
$$H–COO–C_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} H–COOH + C_2H_5OH$$

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:

$$CH_3–COO–CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3–COONa + CH_3OH$$

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:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OOC{-}R_1 \\ | \\ CH{-}OOC{-}R_2 \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}R_3 \end{array}$$

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:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \end{array} + 3H_2 \xrightarrow{Ni} \begin{array}{l} CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{35} \\ | \\ CH{-}OOC{-}C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{35} \end{array}$$

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 пиши. В организме под действием ферментов они гидролизуются — разлагаются на глицерин и жирные кислоты.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{–}OOC\text{—}R \\ | \\ CH\text{—}OOC\text{—}R \\ | \\ CH_2\text{–}OOC\text{—}R \end{array} + 3\,H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{–}OH \\ | \\ CH\text{—}OH \\ | \\ CH_2\text{–}OH \end{array} + 3\,RCOOH$$

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-то 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.

$$2\begin{array}{l} CH_2\text{–}OOC\text{—}R \\ | \\ CH\text{—}OOC\text{—}R \\ | \\ CH_2\text{–}OOC\text{—}R \end{array} + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\begin{array}{l} CH_2\text{–}OH \\ | \\ CH\text{—}OH \\ | \\ CH_2\text{–}OH \end{array} + 6\,RCOONa + 3\,CO_2$$

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. филео — 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:

$$2\,C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow + 2\,NaCl$$

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 KOH 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 $–NO_2$. Их названия образуют, прибавляя к названию углеводорода приставку нитро- (если необходимо, с указанием положения нитрогруппы). Например: $CH_3CH_2CH_2NO_2$ — 1-нитропропан, $CH_3CH(NO_2)CH_3$ — 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°):

$$CH_4 + HNO_3 = \underset{\textit{нитрометан}}{CH_3NO_2} + H_2O$$

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:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 = NO_2^+ + 2\,HSO_4^- + H_3O^+$$

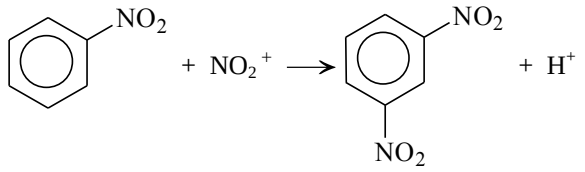
В реакционной смеси образуется частица NO_2^+. Она замещает водород в бензольном ядре:

$$C_6H_6 + NO_2{}^+ = \underset{\textit{Нитробензол}}{C_6H_5NO_2} + H^+$$

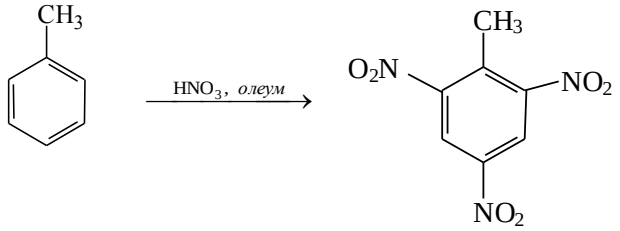
Нитрогруппа, кроме своей массы, привносит в молекулу значительную полярность. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия у нитропроизводных велики, и даже самое легкое из них — нитрометан — является жидкостью, а не газом. Как правило, мононитропроизводные — жидкости желтоватого цвета. Вещества с несколькими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

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

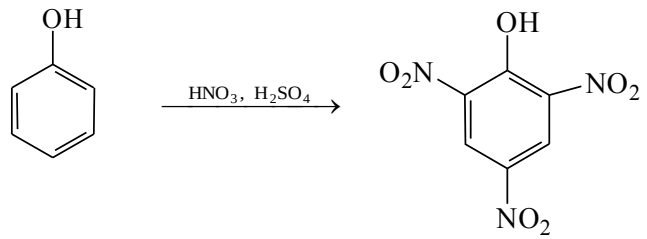
Нитрогруппа состоит из сильно электроотрицательных атомов (кислород — второй элемент после фтора по электроотрицательности, азот — третий). В ароматических соединениях нитрогруппа, взаимодействуя с бензольным ядром, вытягивает из него электронную плотность и затрудняет реакции замещения положительно 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:



тринитротолуол

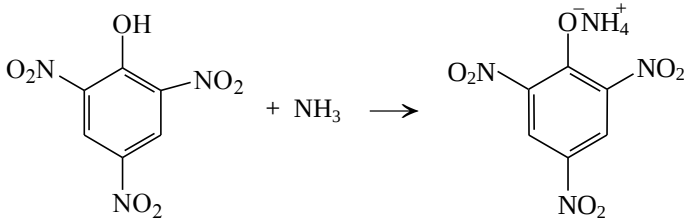


тринитрофенол

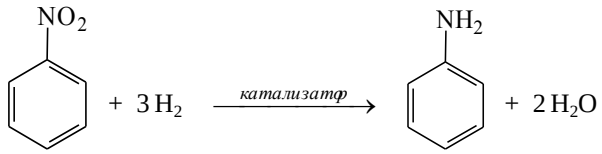
Так получают тринитротолуол и тринитрофенол (см. Лекцию 19).

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 $–NH_2$. 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 — аминобензола (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:

$$C_2H_5\text{–}OH + H\text{–}ONO_2 \longrightarrow \underset{\textit{этилнитрат}}{C_2H_5\text{–}ONO_2} + H_2O$$

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

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\ | & & | & & | \\ ONO_2 & & ONO_2 & & ONO_2 \end{array}$$

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

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ ONO_2 & & ONO_2 \end{array}$$

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; $(C_2H_5)_2CH_3N$ — 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:

$$CH_3Br + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + HBr.$$

В избытке галогеналкана образуются вторичные и третичные амины:

$$CH_3NH_2 + CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_2NH + HBr$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_3N + HBr.$$

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.

$$4\,C_2H_5NH_2 + 15\,O_2 \longrightarrow 8\,CO_2 + 14\,H_2O + 2\,N_2.$$

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:

$$C_2H_5\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow C_2H_5NH_3^+$$

Таким образом, подобно аммиаку, амины проявляют свойства оснований:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3OH$$

$$NH_3 + HBr \longrightarrow \underset{\textit{бромид аммония}}{NH_4Br}$$

$$C_2H_5NH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\textit{бромид этиламмония}}{C_2H_5NH_3Br}$$

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

$$NH_4Cl + KOH \longrightarrow NH_3\uparrow + KCl + H_2O$$

$$CH_3NH_3Cl + KOH \longrightarrow CH_3NH_2\uparrow + KCl + H_2O$$

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:

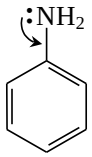
$$(CH_3)_3N + CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_4N^+Br^-.$$

Образуется четвертичная аммониевая соль $(CH_3)_4NBr$ — 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.

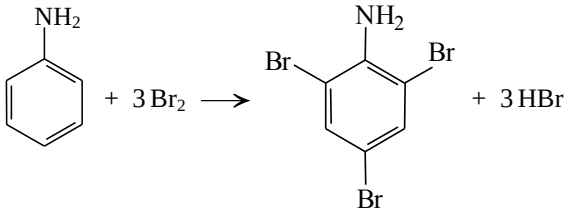


анилин

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-триброманилин[1] — белый осадок:



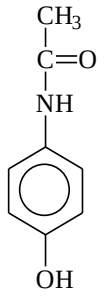
Это — качественная реакция на анилин и другие аминобензолы.

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

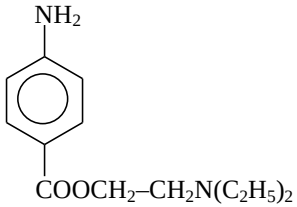
[1] На самом деле состав образующегося продукта несколько сложнее.

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.

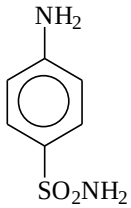
Многие производные ароматических аминов физиологически активны. Из анилина получают применяющиеся для местного наркоза анестезин и новокаин; противобактериальное средство стрептоцид (пара-аминобензолсульфамид); популярное обезболивающее и жаропонижающее средство парацетамол (пара-ацетоаминофенол) — действующее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



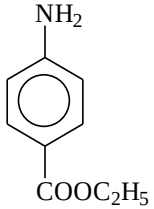
парацетамол



Анестезин

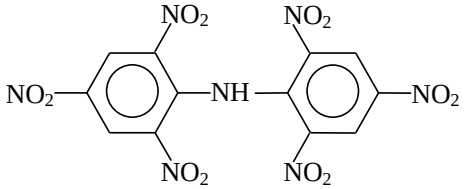


новокаин



стрептоцид

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;
б) C_6H_5OH;
в) $C_6H_5NH_2$;
г) $HO–C_6H_5–NH_2$ (пара);
д) CH_3COOH;
е) $C_6H_5(COOH)–OH$ (орто);
ж) $C_6H_5(COOH)–NH_2$ (орто);
з) пикриновая кислота;
и) $C_6H_5NO_2$;
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 рассчитаные 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

Учебное пособие

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 $60 \times 84\ ^1/_{16}$. 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