



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Кафедра химии, технологии упаковочных производств

Т.М. Куликова
Х.Я. Гиревая
Л.В. Чупрова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Магнитогорск
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
2011

УДК 547(075)

Рецензенты

Заведующая кафедрой химии и методики преподавания химии,
доктор химических наук, профессор,
ГОУ ВПО «Челябинский государственный
педагогический университет»

С.Г. Левина

Кандидат химических наук, доцент
ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный университет»

В.А. Дозоров

Куликова Т.М., Гиревая Х.Я., Чупрова Л.В.

Органическая химия. Часть 2 [Электронный ресурс]: Учебное пособие / Тамара Матвеевна Куликова, Ханифа Яншаевна Гиревая, Лариса Васильевна Чупрова; ФГБОУ ВПО «МГТУ». – 2 изд., подгот. по печ. изд. 2010 г. – Электрон. текстовые дан. (0,82 Мб). – Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2011. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования: IBM PC, любой, более 1 GHz; 512 Мб RAM; 10 Мб HDD; MS Windows XP и выше; Adobe Reader 7.0 и выше; CD/DVD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с контейнера.

Пособие предназначено для студентов заочной формы обучения специальностей 260501 - «Технология продуктов общественного питания», 280101 – «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», 270106 – «Производство неметаллических строительных изделий и конструкций», изучающих дисциплину «Органическая химия».

УДК 547(075)

© Куликова Т.М., Гиревая Х.К.,
Чупрова Л.В., 2011.

© ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2011.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более сложной задачей становится изучение огромного материала органической химии: изменяются теоретические представления о природе химической связи в органических соединениях и о механизмах реакций, появляются новые соединения, реакции, технологические процессы.

Поэтому в данном пособии изложен теоретический материал в объеме, соответствующем требованиям ГОСа заочной формы обучения. Рассмотрены теоретические вопросы по темам: гетерофункциональные карбоновые кислоты, азотсодержащие и гетероциклические соединения.

В разделе «Расчетные задачи» приведены примеры решения типовых задач. Данные примеры позволят студенту не только правильно оформить решение задачи, но и рассмотреть некоторые особенности, возникающие при их решении. В пособии представлен достаточно широкий спектр примеров, охватывающих все изучаемые темы.

Контрольные задания приведены после каждой темы и включают задачи по строению, получению и основным свойствам того или иного класса органических соединений. В соответствии с вариантом, определяемым преподавателем, студент решает по одной задаче в каждой теме. Задачи должны быть выполнены в соответствии с условием. Ответ представлен в четкой и лаконичной форме. Если требуется представить уравнения реакций, то при их написании должны быть указаны соответствующие условия их протекания и названы исходные и конечные продукты реакций.

В пособие также включены вопросы для рубежного контроля. Отвечая на них, студент может в полной мере подготовиться к зачету или экзамену.

ПРОГРАММА 2 ЧАСТИ КУРСА «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

При изучении данного курса студент должен знать:

1. Гетерофункциональные карбоновые кислоты.

1.1. Галогенкарбоновые кислоты: методы получения, физические и химические свойства (кислотность, реакции в карбоксильной группе, реакции нуклеофильного замещения галогена, декарбоксилирование). Хлоруксусная, трифторуксусная кислоты, их применение.

1.2. Гидроксикислоты: получение, пространственная изомерия и оптическая активность, кислотность, реакции карбоксильной группы, гидроксильной группы, дегидратация гидроксикислот. Важнейшие представители: гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты. Аспекты практического использования.

1.3. Аминокислоты: получение аминокислот гидролизом белков, из галогензамещенных кислот, из циангидридов, из альдегидов и малонового эфира. Физические и химические свойства аминокислот. Амфотерный характер. Понятие о биполярном ионе. Реакции, отличающие α -, β -, γ -аминокислоты. Лактамы.

1.4. Альдегидо- и кетокислоты: основные типы, их химические особенности. α -, β -, γ -кетокислоты. Глиоксиловая, пировиноградная и ацетоуксусная кислоты. Ацетоуксусный эфир, его получение, кето-енольная таутомерия, ее закономерности. Аналитические и синтетические возможности реакций ацетоуксусного эфира.

2. Нитросоединения, амины и азосоединения

2.1. Нитросоединения. Классификация, изомерия, номенклатура. Строение нитрогруппы. Методы получения: нитрование алканов и бензольного кольца. Физические и химические свойства: восстановление в нейтральной, щелочной и кислой средах, взаимодействие со щелочами, альдегидами, реакции замещения водородов бензольного кольца. Применение нитросоединений.

2.2. Амины алифатические и ароматические. Классификация, изомерия и номенклатура. Получение первичных, вторичных и третичных аминов алкилированием аммиака, из амидов кислот перегруппировкой Гофмана, реакцией восстановления нитросоединений. Физические свойства. Полярность связей и электронодонорные свойства аминов, пространственное строение

молекул и гибридизация атома азота. Химические свойства: основность, взаимодействие аминов с электрофилами, реакции с галогенами, ионизация связи N-H. Особенности свойств ароматических аминов.

2.3. Ароматические диазосоединения. Методы получения, строение, химические свойства: образование и строение диазотатов, реакции с выделением азота (введение в ароматическое ядро вместо диазогруппы гидроксила, алкоксила, водорода, галогена, арила, металла). Реакция азосочетания как важный тип электрофильного замещения. Синтез азокрасителей. Химические причины изменения цвета полученных соединений при изменении pH среды. Кислотные индикаторы. Красители.

3. Гетероциклические соединения

3.1. Общая характеристика. Классификация по числу звеньев в цикле, по числу и индивидуальности гетероатомов. Номенклатура. Ароматичность гетероциклов.

3.2. Пятичленные ароматические гетероциклы. Фуран, тиофен, пиррол. Строение и взаимные превращения этих гетероциклов. Кислотные свойства пиррола. Электрофильное замещение в пирроле, фуране, тиофене: галогенирование, ацилирование, сульфирование, нитрование. Реакционная способность и ориентация. Гидрирование и окисление. Распространение в природе, важнейшие представители. Конденсированные системы: индол, карбазол. Реакции электрофильного замещения. Важнейшие природные соединения. Гетероауксин, триптофан. Индиго и индигоидные красители.

3.3. Шестичленные гетероциклические соединения. Пиридин. Электронное строение. Химические особенности. Основные свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Восстановление. Пиперидин. Природные соединения с пиридиновым ядром. Хинолин и изохинолин. Реакция Скраупа. Особенности химических свойств.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

В методическое пособие включены шесть тем:

1. гетерофункциональные соединения;
2. азотсодержащие соединения;
3. диазо- и азосоединения;
4. гетероциклические соединения;
5. расчетные задачи на вывод формул органических соединений.

Студенты, при изучении курса «Органическая химия» выполняют контрольную работу, состоящую из 5 задач. Номера тем и задач выбирают в соответствии с фамилией, именем и отчеством студента.

Пример: **Петров Евгений Анатольевич**

Для определения номеров тем и задач, потребуется по две первых буквы фамилии, имени и отчества (в нашем случае **П Е Е В А Н**) В том порядке, в каком они расположены в фамилии, имени, отчестве выбираются номера тем, т.е.:

Выбранные буквы:	П	Е	Е	В	А
Номера тем:	1	2	3	4	5

Для выбора задачи по каждой теме надо букву, стоящую над номером темы, найти в таблице 1. Номер строки, в которой находится данная буква, соответствует номеру задачи.

Выбранные буквы:	П	Е	Е	В	А
Номера тем:	1	2	3	4	5
Номера задач:	15	6	6	3	1

ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Контрольная работа должна быть выполнена в тетради с оформленным титульным листом.

1. Перед контрольной работой должны быть написаны буквы фамилии, имени, отчества, номера тем и задач (см. пример).

2. Перед выполнением каждой задачи должны быть полностью написаны ее условия.

3. Решение задачи должно быть представлено в четкой и лаконичной форме «вопрос-ответ».

4. Если рассматривается теоретический материал, необходимо сопроводить его соответствующими примерами (формулы соединений, химические реакции и т.д.) в зависимости от поставленной задачи.

5. Если необходимо назвать соединения, то названия располагаются под соответствующими формулами. Тип номенклатуры либо произвольный, либо по условию задачи (систематическая (ИЮПАК) или рациональная).

6. В конце контрольной работы указывается список использованной литературы по стандарту: Ф.И.О. автора, название издания, издательство, год издания, количество страниц. Если в контрольной работе используется теоретический материал или специфические реакции, необходимо дать ссылку на источник информации.

7. Если данные условия при выполнении контрольной

работы не выполнены, преподаватель оставляет за собой право вернуть контрольную работу на переоформление.

Порядок оформления титульного листа

Контрольная работа №2

По курсу «Органическая химия»

Студента группы

Ф. И. О. (полностью).....

№ зачетной книжки

Домашний адрес (полностью)

Таблица 1.

Номер вопроса	Буква	Номер вопроса	Бу ква
	А	16	Р
2	Б	17	С
3	В	18	Т
4	Г	19	У
5	Д	20	Ф
6	Е	21	Х
7	Ж	22	Ц
8	З	23	Ч
9	И	24	Ш
10	К	25	Щ
11	Л	26	Ь
12	М	27	Ы
13	Н	28	Э
14	О	29	Ю
15	П	30	Я

Тема 1. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

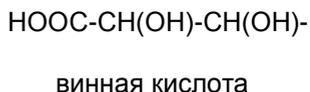
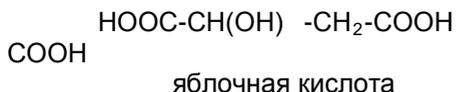
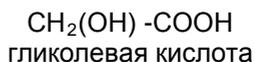
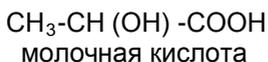
1.1. Гидроксикислоты

Гидроксикислотами называют органические карбоновые кислоты, содержащие кроме карбоксильных одну или несколько гидроксильных групп.

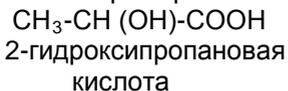
В зависимости от строения углеводородного радикала гидроксикислоты подразделяют на алифатические и фенолокислоты.

По взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ -, δ -гидроксикислоты и т. д. Буквы греческого алфавита указывают положение гидроксильной группы относительно карбоксильной, причем отсчет ведется от ближайшего к карбоксильной группе атома углерода.

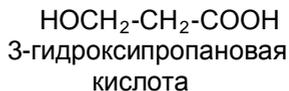
Систематические названия гидроксикислот строятся по общим принципам номенклатуры ИЮПАК. Однако для ряда широко распространенных представителей предпочтительными являются тривиальные названия. Например:



Для гидроксикислот характерна **структурная** изомерия положения функциональных групп и строения углеводородного радикала. Например:



и



Также для оксикислот характерна **оптическая** изомерия, обусловленная наличием в молекуле одного или нескольких асимметрических атомов углерода (см. пособие часть 1).

Способы получения гидроксикислот

1. Щелочной гидролиз галогенокислот

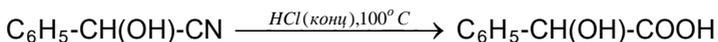
α -, γ -, δ -галогенокислоты при нагревании с водными растворами щелочей образуют соответствующие гидроксикислоты.



β -Гидроксикислоты не могут быть получены этим путем, поскольку соответствующие исходные галогенокислоты в щелочной среде будут легко отщеплять галогеноводород и образовывать α , β -ненасыщенные кислоты.

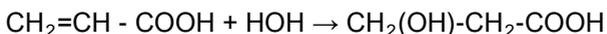
2. Оксинитрильный синтез

В зависимости от строения образующейся кислоты берется альдегид или кетон, содержащий на один атом углерода меньше, чем получаемая гидроксикислота.



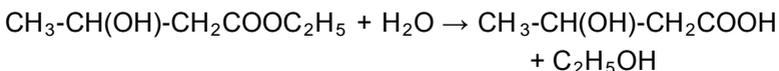
3. Гидратация непредельных карбоновых кислот

Этим способом получают преимущественно β гидроксикислоты, т.к. в результате реакции вода присоединяется не по правилу Марковникова.



4. Реакция Реформатского

Применяется также для получения β -гидроксикислот. В зависимости от строения получаемой кислоты выбирается альдегид или кетон, содержащий на два атома углерода меньше, чем получаемая кислота.



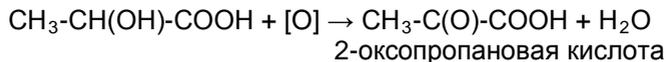
По аналогии протекает реакция и с кетонами.

Химические свойства

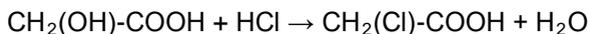
Все гидроксикислоты являются более сильными кислотами по сравнению с обычными карбоновыми кислотами, здесь проявляется электроноакцепторный индуктивный эффект (-I) гидроксильной группы.

Гидроксикислоты вступают в реакции, характерные как для спиртов так и для кислот:

1. Окисление оксикислот протекает с выделением воды и образованием оксокислоты.



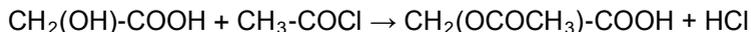
2. При действии галогеноводородов происходит замещение группы OH на галоген с выделением воды.



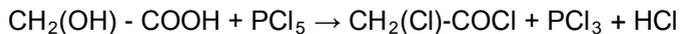
3. При взаимодействии галогеналкилов или алкилсульфатов с гидроксикислотами образуются простые эфиры.



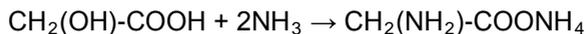
4. При действии ацетилхлорида или уксусного ангидрида образуется сложный эфир.



5 В зависимости от количества молей реагента реакция может протекать при участии одной или двух функциональных групп. Например, реакция с пятихлористым фосфором:



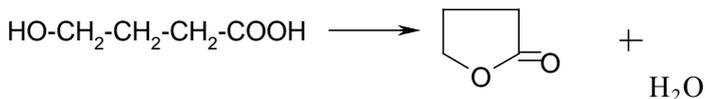
или реакция с аммиаком:



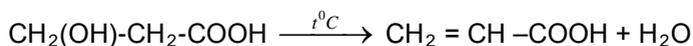
6. В зависимости от взаимного положения гидрокси- и карбоксильной групп гидроксикислоты образуют различные продукты при нагревании. Данная реакция позволяет

различать α, β, γ -гидроксикислоты.

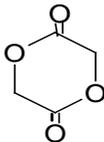
При нагревании γ -гидроксикислоты выделяется вода и образуется γ -лактон.



При нагревании β -гидроксикислоты также происходит отщепление воды, но образуется **непредельная кислота**. Двойная связь всегда образуется со стороны более близкой к карбоксильной группе.



При нагревании α -гидроксикислоты в реакции участвует две молекулы. Процесс протекает с отщеплением молекул воды и образованием **лактида**. Например, лактида гликолевой кислоты:



1.2. Оксокислоты

Оксокислоты – органические соединения, содержащие в молекуле наряду с карбоксильной группой оксогруппу, т.е. это альдегидо- и кетокислоты.

В названиях альдегидо- и кетокислот наличие карбонильной группы обозначают префиксом оксо-. Для некоторых оксокислот используются тривиальные названия. Например:

OHC-COOH – глиоксалева кислота

$\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{COOH}$ – ацетоуксусная кислота

Для оксокислот характерна изомерия, связанная со строением углеводородного радикала и положением оксогруппы.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)-COOH}$ и $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C(O)-COOH}$
2-оксопентановая кислота 3-метил-2-оксобутановая кислота

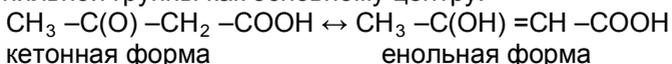
$\text{CH}_3\text{-C(O)-COOH}$ и $\text{CH}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-COOH}$
2-оксопропановая кислота 3-оксопропановая кислота

В ряду β -оксокислот и их сложных эфиров наиболее ярко

проявляется один из видов динамической изомерии – кето-енольная таутомерия.

Таутомерия – способность химических соединений существовать в виде двух или нескольких, находящихся в равновесии, структурных изомеров.

В большинстве случаев таутомерные превращения сопровождаются переносом протона от одного атома к другому, поэтому такие виды таутомерии объединяются общим понятием *прототропной* таутомерии. Одной из разновидностей прототропной таутомерии является *кето-енольная* таутомерия, сущность которой состоит в переносе протона от α -СН – кислотного центра карбонильного соединения к атому кислорода карбонильной группы как основному центру.



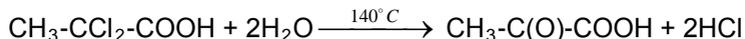
кетонная форма

енольная форма

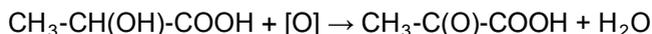
Енольная форма термодинамически менее выгодна, чем кетонная.

Способы получения оксокислот

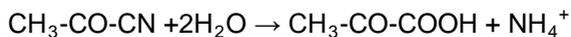
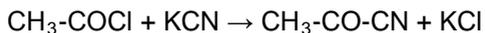
1 Гидролиз геминальных дигалогенозамещенных карбоновых кислот. Синтез протекает в две стадии: гидролиз, с последующим отщеплением воды и образованием оксокислоты.



2. Окисление гидроксикислот.



3. Реакция омыления гидроксинитрилов.



Химические свойства оксокислот

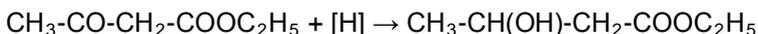
Оксокислоты проявляют многие свойства, характерные как для карбоновых кислот, так и для альдегидов и кетонов. Оксокислоты образуют производные по карбоксильной группе – соли, сложные эфиры, амиды, галоидангидриды и т. д., по оксогруппе – оксимы, гидразоны, гидроксинитрилы. Способы получения этих производных рассматривались в части 1 пособия.

Химические свойства оксокислот существенно зависят от

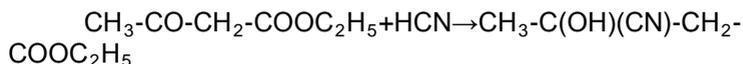
легко превращаются в равновесную смесь с содержанием енольной формы менее 10%.

В химических превращениях ацетоуксусный эфир в зависимости от реагента ведет себя как кетон или енол. Например, реакции кетонной формы:

1. восстановление водородом в момент выделения

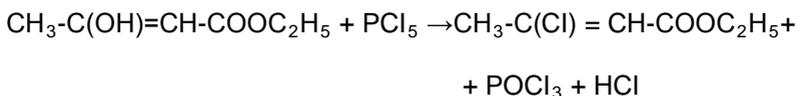


2. действие циановодорода

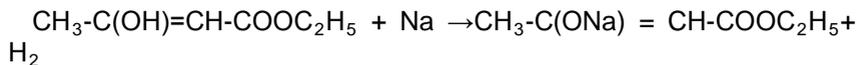


реакции енольной формы:

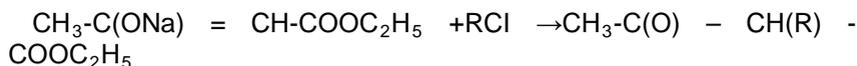
1. взаимодействие с хлоридом фосфора (Y)



2. взаимодействие со щелочными металлами

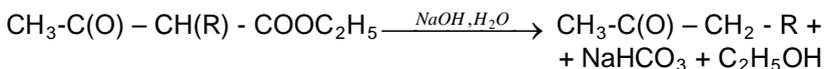


Соли ацетоуксусного эфира легко алкилируются и ацилируются главным образом у углеродного атома.

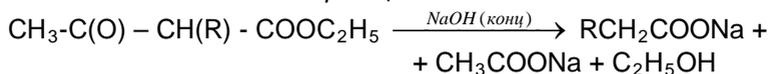


Алкилпродукты ацетоуксусного эфира, а также эфиров других β - оксокислот являются исходными веществами для получения кетонов и карбоновых кислот.

Гидролиз замещенного ацетоуксусного эфира разбавленной щелочью заканчивается декарбоксилированием и образованием кетона. Эта реакция называется *кетонным расщеплением*.



При взаимодействии с концентрированной щелочью происходит гидролитическое расщепление связей С-О и С-С и образуется соль карбоновой кислоты. Эта реакция ацетоуксусного эфира называется *кислотным расщеплением*:

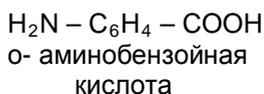
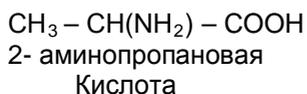


При планировании синтеза какой-либо карбоновой кислоты или метилкетона исходят из того, что от молекулы ацетоуксусного эфира в результате кетонного расщепления в структуре соответствующего кетона остается фрагмент ацетона, а в результате кислотного расщепления в молекуле образовавшейся карбоновой кислоты – остаток уксусной кислоты.

1.3. Аминокислоты

Аминокислоты – гетерофункциональные соединения, молекулы которых содержат одновременно аминогруппу и карбоксильную группу.

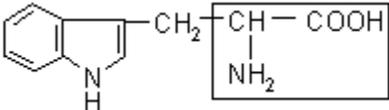
В зависимости от местоположения функциональных групп в углеродном скелете молекулы различают аминокислоты алифатического и ароматического рядов. В свою очередь, с учетом взаимного расположения групп NH₂ и COOH в углеродной цепи представители алифатического ряда подразделяются на α-, β-, γ- аминокислоты и т.д. Буквы греческого алфавита не употребляются в заместительной номенклатуре ИЮПАК.



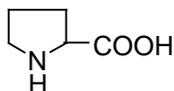
Среди аминокислот алифатического ряда наиболее распространенными и биологически значимыми являются α-аминокислоты, имеющие общую формулу R-CH(NH₂)-COOH и отличающиеся друг от друга только строением радикала R. Они представляют собой структурные элементы многих природных соединений, главным образом белков. В настоящее время известно свыше 100 природных α-аминокислот, из которых только около 25 обнаружены в белках, а 20 аминокислот входят практически во все белковые молекулы.

В номенклатуре α-аминокислот прочно укрепились тривиальные названия, принятые номенклатурой ИЮПАК. Систематические названия α-аминокислот практически не применяются, хотя они, безусловно, допустимы.

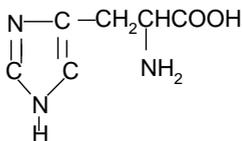
α - Аминокислоты

Тривиальное название	Формула
Глицин	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аланин	$\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Изолейцин COOH	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--}$
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Серин	$\text{HO--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Тирозин	$n\text{--HO--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Треонин	$\text{CH}_3\text{--CH}(\text{OH})\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аспаргиновая кислота	$\text{HOOC--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Глутаминовая кислота	$\text{HOOC--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аспаргин	$\text{H}_2\text{NCO--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Глутамин	$\text{H}_2\text{NCO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Лизин	$\text{H}_2\text{N--}(\text{CH}_2)_4\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аргинин COOH	$\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{--NH--}(\text{CH}_2)_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--}$
Цистеин	$\text{HS--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Метионин	$\text{CH}_3\text{--S--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Триптофан	

Пролин



Гистидин

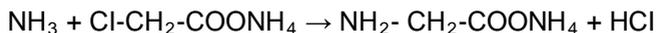


Все алифатические аминокислоты, за исключением глицина и ω -кислот (буква ω означает положение заместителя на конце углеродной цепи), содержат асимметрический атом углерода и поэтому могут существовать в виде стереоизомеров. Подавляющее большинство природных α -аминокислот и все аминокислоты, входящие в состав продуктов животного происхождения, относятся к L-стереохимическому ряду.

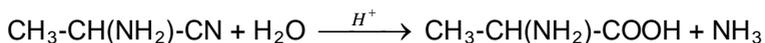
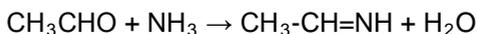
Способы получения аминокислот

1. Получение α -аминокислот

1.1. Действием аммиака на соли хлорзамещенных кислот



1.2. Действием аммиака и цианистого водорода на альдегиды (реакция Штрекера). Цианистый водород присоединяется к первоначально образующемуся альдимину, образовавшийся нитрил α -аминокислоты омыляют и получают α -аминокислоту.



1.3. Гидролизом белков, при этом образуется смесь α -аминокислот. Из этой смеси можно выделить различными

способами индивидуальные α - аминокислоты. Все полученные из белков α - аминокислоты являются оптически активными.

2. Получение β - аминокислот

2.1. Присоединением аммиака к непредельным кислотам. Аммиак к алкенам без катализатора не присоединяется. Присоединение к непредельным кислотам связано с наличием сопряженной системы с участием карбонила карбоксильной группы. Присоединение протекает против правила Марковникова.



2.2. Взаимодействием альдегидов с малоновой кислотой (реакция Родионова).



3. Получение других аминокислот

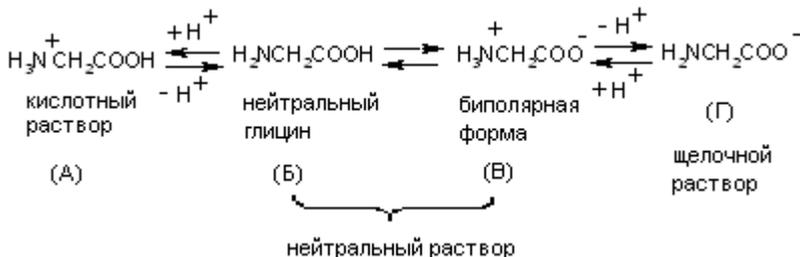
Аминокислоты с более удаленными друг от друга функциональными группами получают действием аммиака на галогенозамещенные кислоты, восстановлением неполных нитрилов двухосновных кислот и с помощью бекмановской перегруппировки.

Химические свойства аминокислот

1. Кислотно – основные свойства

Аминокислоты являются амфотерными соединениями.

В водных растворах аминокислоты существуют в четырех формах:



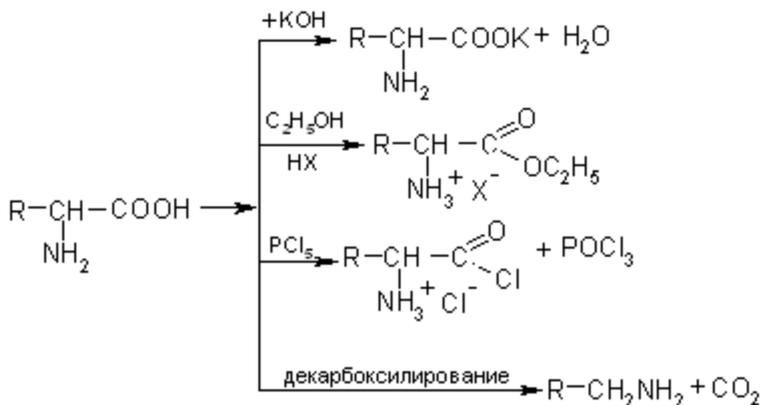
Если к раствору аминокислоты подвести электроды, то в кислой среде аминокислота мигрирует к катоду, в щелочной – к

аноду. При определенном значении pH тока не будет (аминокислота полностью находится в биполярной форме). Это значение pH называется изоэлектрической точкой.

Подобно другим соединениям со смешанными функциями аминокислоты проявляют свойства и кислот и аминов. Однако в ряде превращений сильно сказывается взаимное влияние двух функциональных групп.

2. Реакции карбоксильной группы.

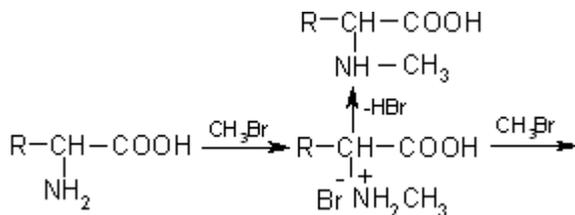
Аминокислоты легко образуют соли, сложные эфиры, ангидриды, галоидангидриды, амиды:

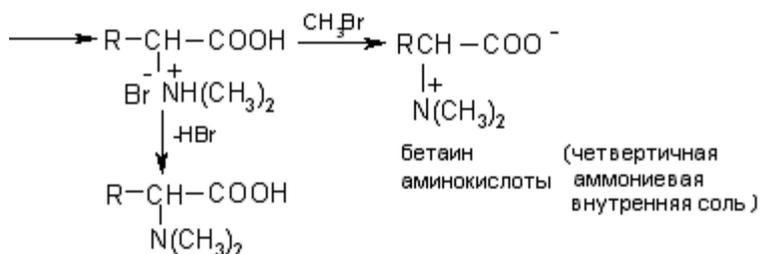


3. Реакции аминогруппы.

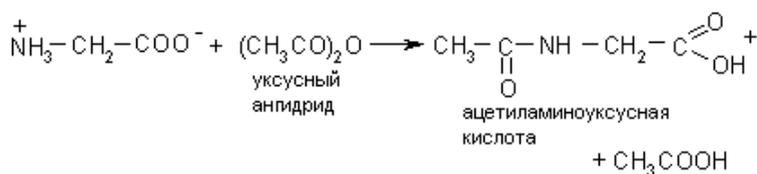
Важнейшими являются реакции алкилирования, ацилирования, diazотирования, и образование солей.

3.1. Алкилирование:

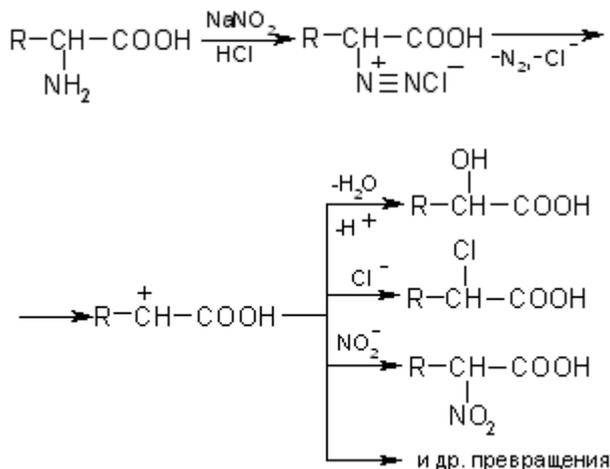




3.2. Ацилирование:



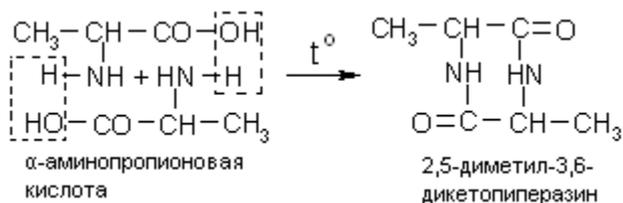
3.3. Диазотирование:



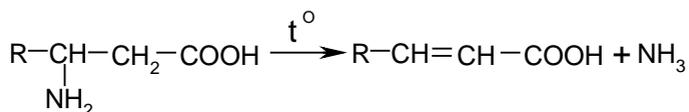
4. Реакции с одновременным участием карбоксильной и аминогруппы

4.1. Отношение аминокислот к нагреванию.

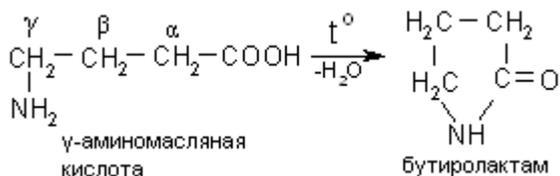
α -аминокислоты образуют циклические амиды – дикетопиперазины:



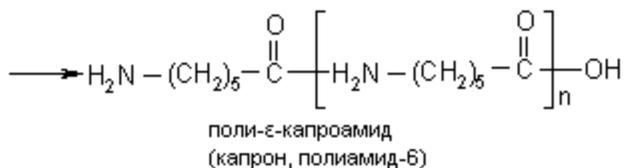
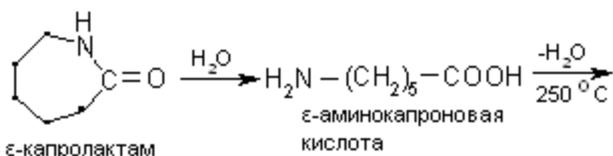
β -аминокислоты при нагревании легко отщепляют аммиак с образованием непредельной кислоты:



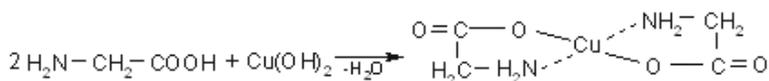
γ , δ -аминокислоты образуют циклические амиды – лактамы:



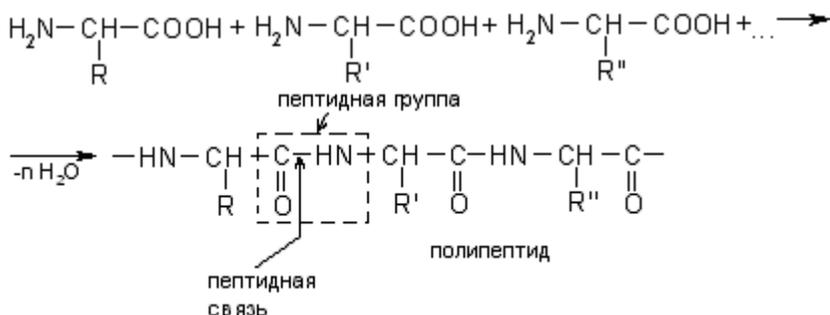
ε -аминокислоты образуют при нагревании линейные полиамиды:



4.2. Образование комплексных солей меди:



4.3. Образование пептидов, полипептидов:



Контрольные задания

1. Какую гидроксикислоту можно получить оксинитрильным синтезом из пропаналя? Обладает ли она оптической активностью? Приведите реакции, протекающие с участием карбоксильной группы данной кислоты.

2. Дайте определение оптической активности вещества. Что является причиной этого явления? На примере яблочной кислоты изобразите проекционные формулы всех пространственных изомеров. Каково их количество?

3. Приведите примеры оптически активных соединений, содержащих: а) один асимметрический атом углерода; б) два асимметрических атома углерода. Сколько оптических изомеров и рацематов возможно в каждом из случаев. Что такое асимметрический атом углерода?

4. $\text{HOOC}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$. Сколько оптических изомеров имеет это соединение? Сколько изомеров будет иметь дикарбоновая кислота, образующаяся при окислении указанного соединения? Изобразите изомеры с помощью проекционных формул Фишера.

5. Напишите реакцию окисления β -гидроксивалериановой кислоты. Будет ли продукт этой реакции взаимодействовать с фенилгидразином, этанолом? Приведите реакции.

6. Получите салициловую кислоту и напишите для неё реакции: а) бромирования; б) нитрования; в) алкилирования.

7. Для ацетоуксусной кислоты напишите уравнения не менее шести реакций, протекающих по карбонильной и карбоксильной группам.

8. Как с помощью ацетоуксусного эфира получить пентанон-2?

9. Получите метилацетоуксусный эфир из ацетоуксусного эфира. Напишите для него енольную форму. Что получится при кетонном расщеплении метилацетоуксусного эфира? Дайте определение кето-енольной таутомерии.

10. Какая особенность строения молекулы органического соединения вызывает появление оптической изомерии? Какой атом углерода называется асимметрическим? Напишите проекционные формулы всех пространственных изомеров для: а) гидроксиянтарной кислоты; б) винной кислоты.

11. Предложите по два способа получения α -, β - гидроксимасляных кислот. Как относятся указанные соединения к нагреванию?

12. Напишите структурные формулы всех изомерных гидроксо кислот состава C_4H_8O и назовите их. Для одной из кислот приведите реакции, протекающие по карбонильной группе.

13. Напишите структурные формулы гидроксикислот состава $C_4H_{10}O$ и назовите их. Какие из кислот будут обладать оптической активностью? Приведите проекционные формулы оптических изомеров. Что такое рацемическая смесь?

14. Что такое кето-енольная таутомерия, каковы ее признаки? Какие из указанных соединений способны к таутомерным превращениям: а) 3-оксобутановая кислота; б) 2-оксопентандиовая кислота; в) 2-оксобутандиовая кислота; г) 3,3-диметил-2-оксобутандиовая кислота. Получите соединение "в" любым способом.

15. Напишите уравнения реакции гликолевой кислоты с: а) уксусным ангидридом; б) пятихлористым фосфором; в) едким натром; г) хлористым водородом. Назовите продукты реакций.

16. Получите миндальную кислоту ($C_6H_5-CH(OH)-COOH$) и приведите для нее характерные реакции.

17. Приведите по две реакции получения α - и β - аланина. В чем заключается амфотерность аминокислот?

18. Какие соединения образуются при нагревании α -, β -, и γ - аминокaproновых кислот? Получите α и β изомеры из оксосоединений.

19. Из уксусной кислоты получите глицин. На примере этой аминокислоты объясните амфотерный характер аминокислот. Приведите соответствующие уравнения реакций.

20. При полном гидролизе трипептида обнаружены следующие аминокислоты: α -аланин, валин, глутаминовая кислота. Какова возможная структура трипептида. Что такое «пептидная связь»?

21. Каковы основные способы получения аминокислот? Приведите примеры. Область применения аминокислот?

22. Получите α -аминомасляную кислоту любым способом. С помощью каких реакции можно показать наличие в молекуле amino- и карбоксильной групп? Что такое биполярный ион?

23. Получите следующие аминокислоты: а) валин; б) лизин; в) фенилаланин. Напишите реакции алкилирования и этерификации для одной из аминокислот.

24. Получите α -аланин двумя способами. Приведите реакции алкилирования и ацилирования этого соединения.

25. Что такое пептиды? Напишите схему образования трипептида валилфенилаланилглицина? Что получится, если трипептид обработать раствором соляной кислоты?

26. Получите β -аминокислоту, используя в качестве исходного вещества 2-метилбутаналь. Напишите для нее реакции с едким натром, соляной кислотой, пятихлористым фосфором.

27. В чем заключается амфотерность аминокислот? Напишите формулы аминокислот в виде биполярных ионов для: а) валина, б) лейцина. Напишите уравнения реакций ацилирования и алкилирования этих аминокислот.

28. Какие аминокислоты образуются при восстановлении следующих соединений: а) α -нитровалериановой кислоты; б) оксима пировиноградной кислоты; в) гидразона формилуксусной кислоты; г) кислого нитрила метилмалоновой кислоты.

29. Получите из этанола α и β -аланин. Какие кислоты образуются при действии азотистой кислоты на эти соединения?

30. Из соответствующих карбонильных соединений получите следующие аминокислоты: а) 2-амино-2-метилпропановую кислоту; б) 3-амино-2-метилбутановую кислоту; в) 4-аминобутановую кислоту. Сравните отношение этих кислот к нагреванию.

Тема 2. АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

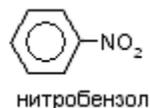
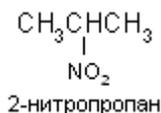
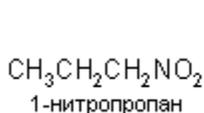
Соединения с простой связью C-N принадлежат к азоторганическим соединениям. К ним относятся:

- нитросоединения $R-NO_2$
- нитрозосоединения $R-NO$
- гидросиламины $R-NHOH$
- амины $R-NH_2, R_2NH, R_3N$
- соли аммония $[R_4N^+]X^-$
- гидразины R_2N-NR_2
- диазосоединения $R-N_2X$
- азосоединения $R-N=N-R$

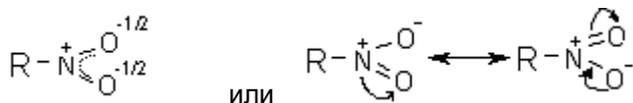
Соединения со связями $C=N$ и $C\equiv N$ рассматриваются соответственно как производные альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

2.1. Нитросоединения.

Нитросоединения – это производные углеводородов, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу ($-NO_2$). В зависимости от природы углеводородного радикала нитросоединения делятся на алифатические и ароматические.

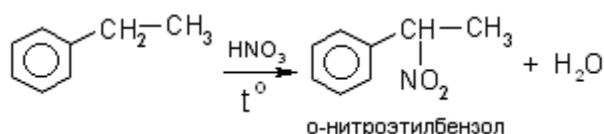
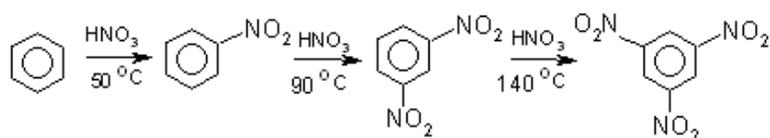
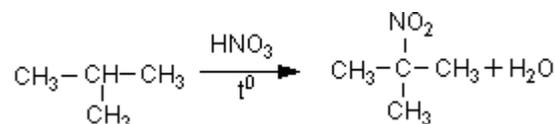


В нитрогруппе одна из связей азот – кислород формально является семиполярной, образованной по донорно-акцепторному механизму. Однако вследствие сопряжения обе связи равноценны. Строение нитрогруппы может быть представлено следующими равноценными мезомерными структурами:

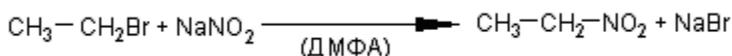


Способы получения нитросоединений:

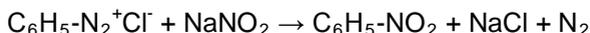
1. Прямое нитрование углеводов:



2. Нуклеофильное замещение галогена в первичных и вторичных алкилгалогенидах при действии нитритов:



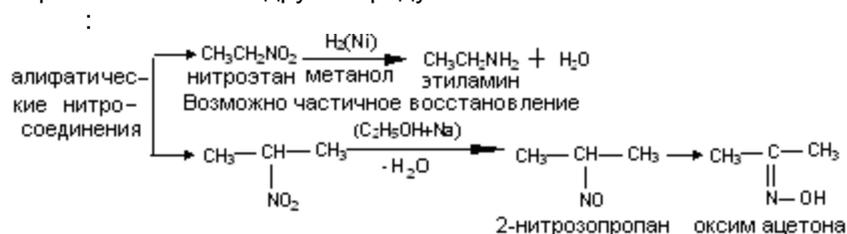
3. Из солей диазония:

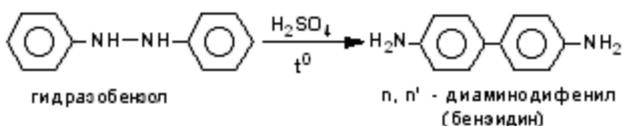


Химические свойства

1. Восстановление

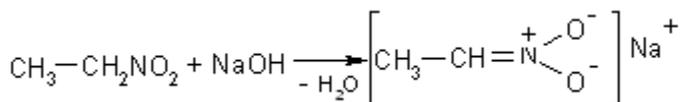
При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины и другие продукты восстановления:





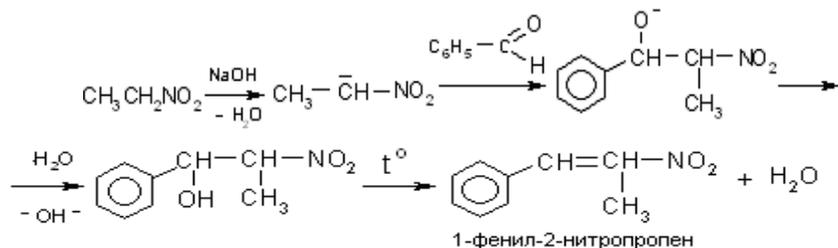
2. Кислотные свойства

Первичные и вторичные алифатические нитросоединения за счет сильного электроноакцепторного действия нитрогруппы обладают заметными СН-кислотными свойствами. В растворах щелочей нитросоединения образуют соли – *нитронаты*. При подкислении растворов нитронатов образуются *аци-формы* нитросоединений, называемые *нитроновыми кислотами*. Нитроновые кислоты являются таутомерами нитросоединений.



3. Конденсация с карбонильными соединениями

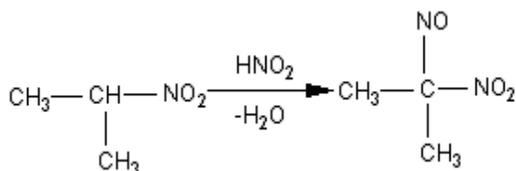
Первичные и вторичные нитросоединения способны присоединяться к альдегидам и кетонам с образованием нитроспиртов:



Конденсация протекает в присутствии основных катализаторов по механизму нуклеофильного присоединения и часто сопровождается отщеплением воды, что приводит к ненасыщенным нитросоединениям

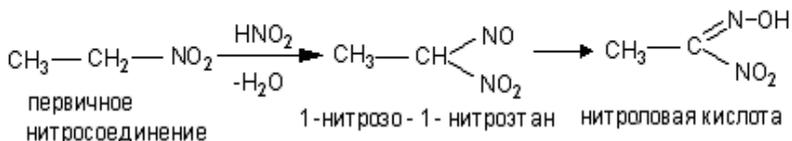
4. Взаимодействие с электрофильными реагентами в присутствии оснований

Нитросоединения легко реагируют с азотистой кислотой с образованием нитрозонитроалканов, и с галогенами:



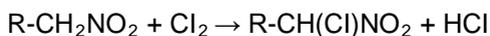
вторичное
нитросоединение

2 - нитрозо - 2 - нитропропан

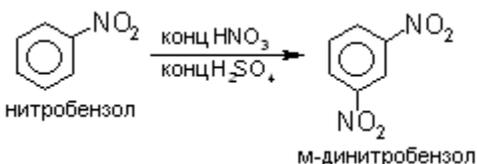


первичное
нитросоединение

1-нитрозо - 1- нитрозан нитроловая кислота



5. Реакции электрофильного замещения ароматических нитросоединений



нитробензол

м-динитробензол

2.2. Амины.

Аминами называются производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода заменены на углеводородные радикалы.

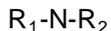
В зависимости от числа углеводородных радикалов различают *первичные*, *вторичные* и *третичные* амины. Существуют также *четвертичные аммониевые соли* и *основания*, представляющие собой производные иона аммония, в котором все четыре атома водорода замещены органическими радикалами. По природе радикала амины подразделяются на *алифатические* и *ароматические*.



первичный
амин



вторичный
амин



третичный амин

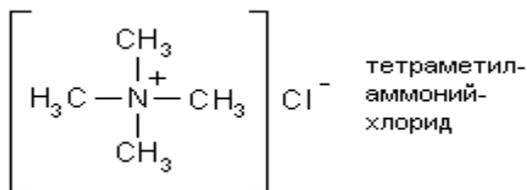
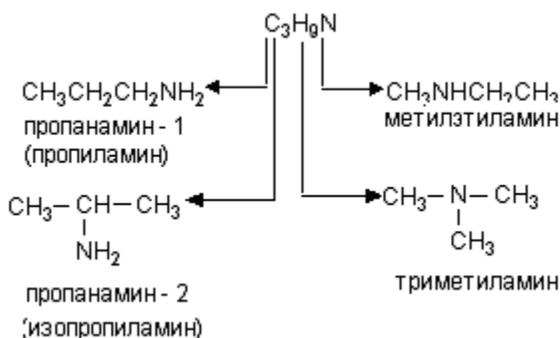


Изомерия. Номенклатура.

Название аминов, особенно вторичных и третичных, образуют по радикально-функциональной номенклатуре, перечисляя в алфавитном порядке радикалы и добавляя слово амин. Название первичных аминов по заместительной номенклатуре составляют из названия родоначального углеводорода и слова амин.

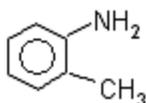
CH_3NH_2 метанамин (метиламин)

изомеры $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \text{ этанамин (этиламин)} \\ \text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3 \text{ диэтиламин} \end{array} \right.$

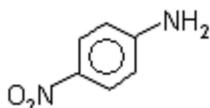


$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
N, N - диметиламин
(третичный амин)

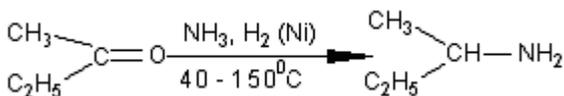
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
Дифениламин
(вторичный амин)



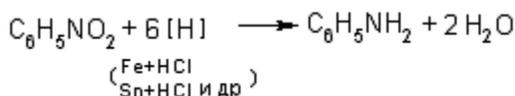
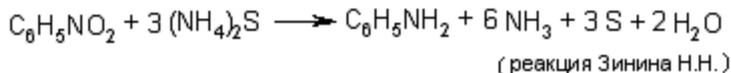
o-толуидин



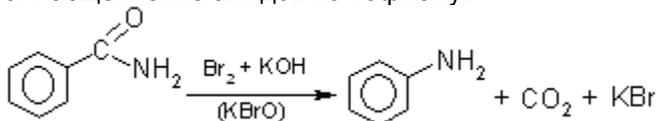
p - нитроанилин



5. Восстановление ароматических нитросоединений (получение первичных ароматических аминов):



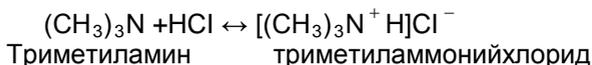
6. Расщепление амидов по Гофману:



Химические свойства

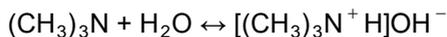
1. Основные свойства

Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства, что обусловлено наличием в их молекулах атома азота с неподеленной парой электронов. При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммонийные соли:



Соли аминов гидролитически устойчивы, хорошо растворимы в воде, легко кристаллизуются из водных растворов и более устойчивы, чем свободные основания.

Алифатические амины – сильные основания, водные их растворы имеют щелочную среду по лакмусу:



Можно предположить, что третичные амины с тремя алкильными заместителями, обладающими +I-эффектом, будут

более сильными основаниями, чем вторичные и первичные амины. Однако стерические факторы, определяющие доступность основного центра для атаки протоном, оказывают противоположное влияние. Чем больше у атома азота радикалов и чем они разветвленнее, тем сильнее экранирована неподеленная пара электронов атома азота и затруднено ее взаимодействие с протоном. Поэтому самыми сильными основаниями должны быть первичные и вторичные амины со сравнительно короткими и неразветвленными радикалами. Но многие экспериментальные данные не укладываются в изложенные выше сравнительно простые схемы. На практике можно руководствоваться тем, что значения pK_{BH}^+ большинства алифатических аминов укладываются в сравнительно узкий интервал: от 10,6 до 11,2. Такое небольшое различие в основном не обеспечивает существенного преимущества какому-либо из аминов в конкурентной реакции протонирования.

Основность ароматических аминов существенно ниже, чем у аминов алифатического ряда. Это объясняется тем, что неподеленная пара электронов атома азота вступает в p, π -сопряжение с электронами бензольного кольца. Заместители в кольце существенно влияют на основность: электронодонорные заместители ее увеличивают, а электроноакцепторные снижают.

2. Кислотные свойства

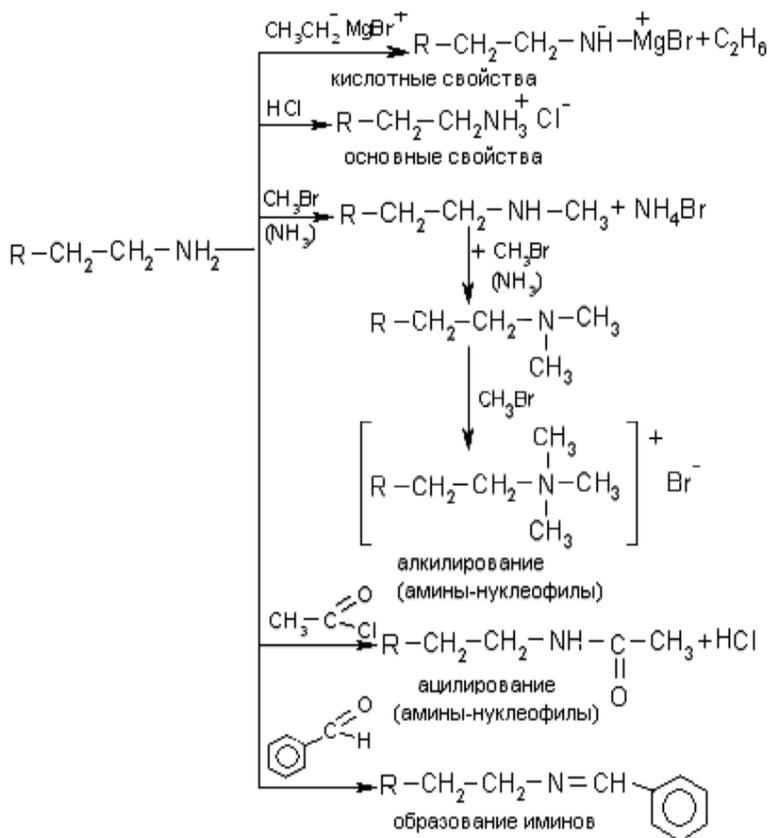
Амины проявляют кислотные свойства только в присутствии очень сильных оснований, таких, как металлоорганические соединения, и превращаются при этом в амиды металлов. Например:



Амиды щелочных металлов являются очень сильными основаниями и используются в органическом синтезе.

3. Нуклеофильные свойства

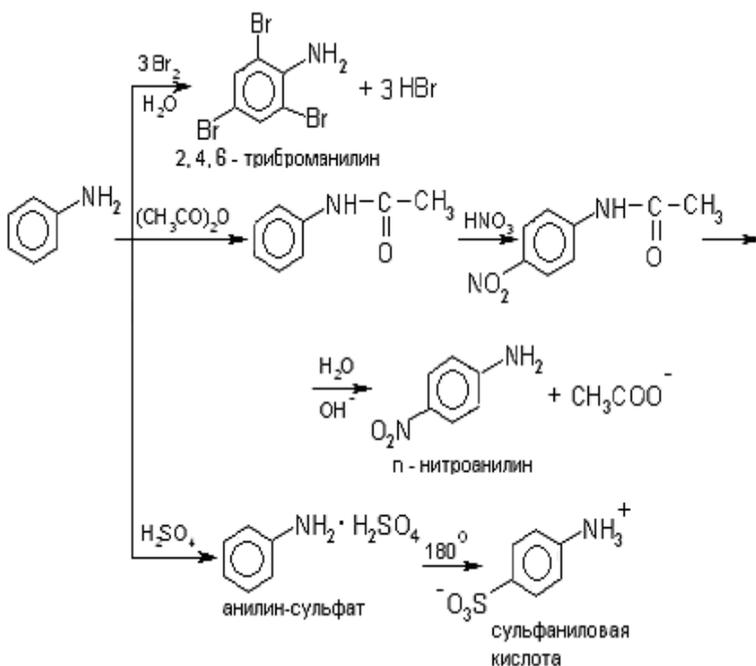
Нуклеофильные свойства аминов, как и основные, обусловлены наличием неподеленной пары электронов атома азота. К реакциям, в которых участвуют нуклеофильные реагенты, относятся алкилирование и ацилирование аминов, взаимодействие с карбонильными соединениям.



4. Электрофильное замещение в ароматических аминах

В ароматических аминах неподеленная пара электронов атома азота аминогруппы вступает в p, π -сопряжение с ароматическим кольцом и, являясь сильным электронодонором, облегчает электрофильную атаку ароматического кольца и направляет вновь вступающие заместители в орто- и пара-положения. При протонировании аминогруппы в кислой среде (амин превращается в ион аммония) меняется ориентирующее действие функциональной группы – из электронодонора и орто- и пара-ориентанта она превращается в электроноакцептор и мета-ориентант.

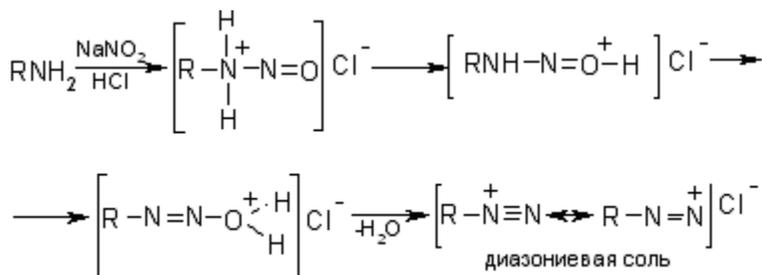
Из-за повышенной склонности аминов к окислению аминогруппу предварительно защищают, подвергая ацилированию.



5. Реакции с азотистой кислотой

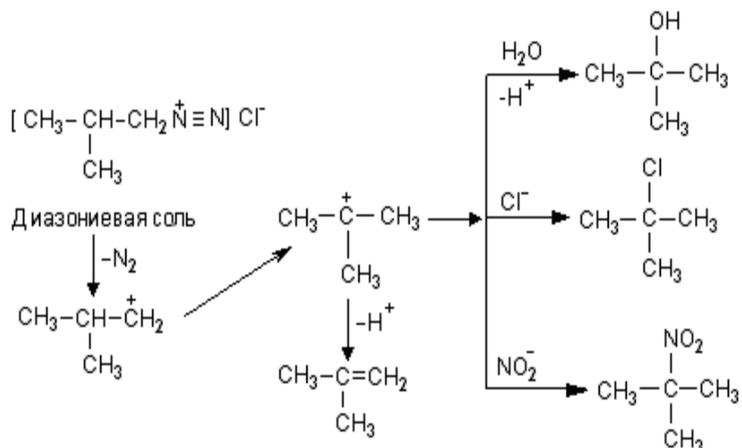
Одной из важнейших реакций аминов является взаимодействие с азотистой кислотой. Направление и характер продуктов реакции зависит от того, является ли амин первичным, вторичным, третичным, алифатическим или ароматическим.

Конечными продуктами реакции первичных аминов с HNO_2 являются диазониевые соли:

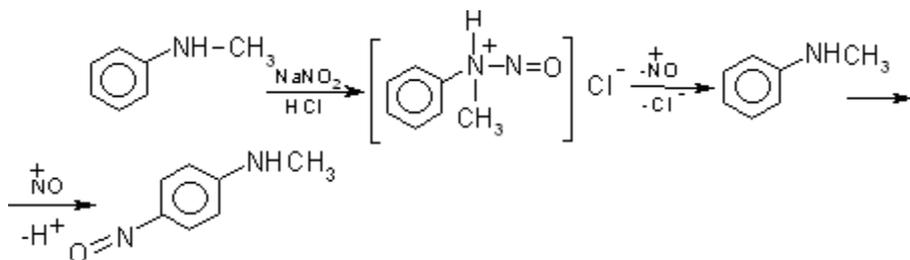
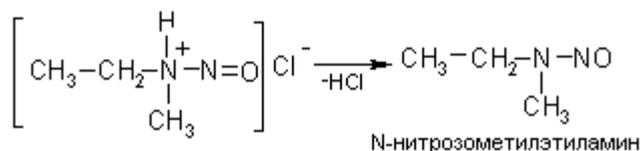


Соли диазония, получаемые из ароматических аминов, относительно устойчивы в кислых растворах при температуре $0-5^\circ\text{C}$ и могут быть использованы для дальнейших превращений.

Диазониевые соли, полученные из алифатических аминов, обычно сразу разлагаются с выделением азота и генерированием карбкатионов, которые, реагируя с присутствующими в растворе нуклеофилами (как правило, с водой) образуют смесь продуктов:

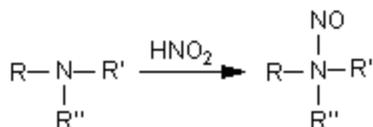


Вторичные амины при взаимодействии с HNO_2 образуют N-нитрозокаатионы, которые превращаются в нитрозоамины;

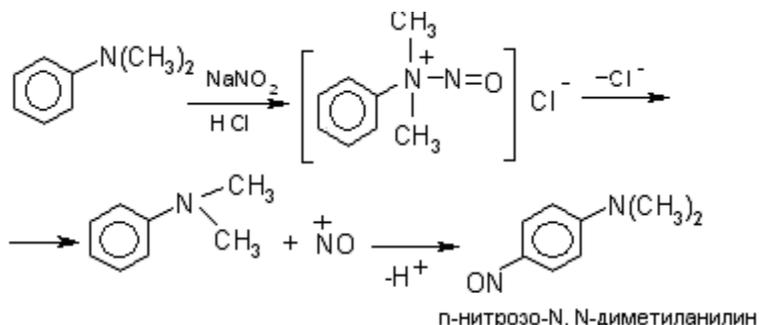


Третичные алифатические амины при взаимодействии с HNO_2 образуют альдегид и нитрозоамин,

:



Ароматические амины образуют п – нитрозопроизводные:

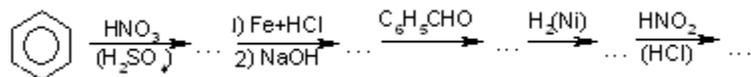


Контрольные задания

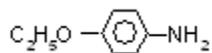
1. Какие продукты образуются при восстановлении п-нитротолуола в кислой, нейтральной и щелочной среде? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

2. Чем обусловлены основные свойства аминов? Как влияют электронные эффекты и пространственные факторы на основность аминов? Расположите в ряд по увеличению значения константы основности соединения: пропиламин, дифениламин, анилин, п-нитроанилин, аммиак.

3. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



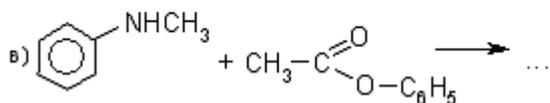
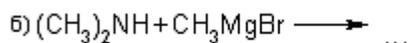
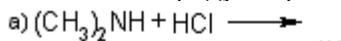
4. Предложите схему синтеза фенетидина из этанола и фенола.



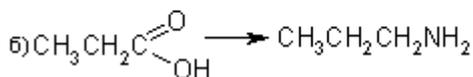
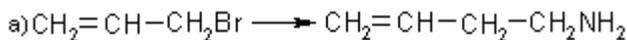
5. Расположите соединения 1,3-динитро-4-хлорбензол, о-хлорнитробензол и 1,3-динитро-5-хлорбензол в ряд по увеличению реакционной способности хлора под действием нуклеофильных реагентов.

6. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие химические свойства пикриновой кислоты.

7. Назовите продукты реакций:

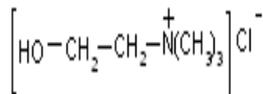


8. Как осуществить синтез следующих аминов:



9. Сравните основные свойства алифатических и ароматических аминов, поясните причину различия этих свойств. Расположите в ряд по увеличению основности следующие соединения: анилин, п-нитроанилин, N,N-диметиланилин, этиламин.

10. Предложите схему синтеза холинхлорида из этилена и триметиламина:



11. К каким классам органических соединений относится сфингозин – структурный фрагмент фосфолипидов, содержащихся в нервных тканях, сердце и печени:

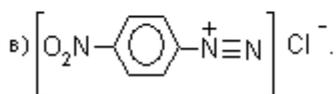
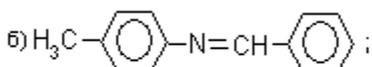
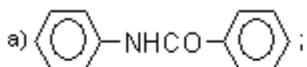


Какие виды пространственной изомерии возможны у сфингозина?

Укажите реакционные центры сфингозина при взаимодействии с HCl. Каков тип каждого из этих взаимодействий?

Напишите уравнение реакции данного вещества с азотистой кислотой.

12. Напишите уравнения реакций получения следующих соединений из соответствующих первичных аминов:

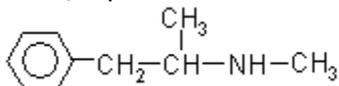


13. Сравните основные свойства алифатических и ароматических аминов, укажите причину различия этих свойств.

Расположите в ряд по увеличению значения константы основности K_b следующие соединения: аммиак, циклогексиламин, триэтиламин, анилин, N-метиламин.

14. Предложите схему синтеза p-нитроацетанилида из нитробензола.

15. К каким классам органических соединений относится медицинский препарат первитин, снимающий усталость и повышающий работоспособность:



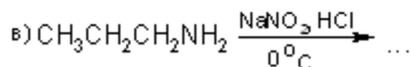
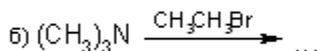
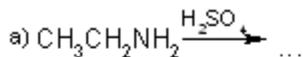
Каковы электронные эффекты атома азота в молекуле первитина? Напишите уравнения реакций данного вещества с:

а) азотистой кислотой;

б) CH_3COCl без катализатора;

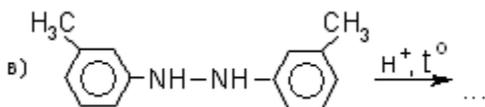
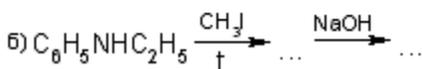
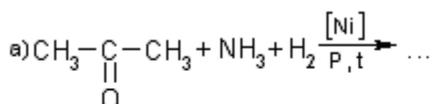
в) CH_3COCl в присутствии AlCl_3 .

16. Напишите уравнения реакций:



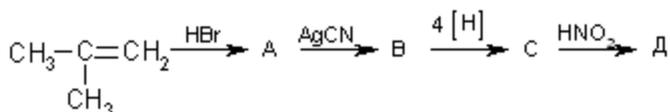
17. Предложите схему синтеза этил-п-аминобензоата (анестезина) из толуола.

18. Назовите амины, которые являются продуктами следующих реакций:

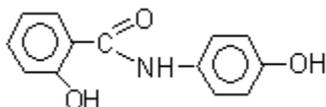


19. Предложите схему синтеза п-амино-N,N,-диэтиланилина (проявителя в цветной фотографии) из анилина

20. Напишите структурные формулы промежуточных и конечного продукта в следующей схеме синтеза:



21. Предложите схему синтеза лекарственного препарата оксафенамида

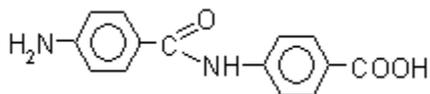


из салициловой кислоты и п-нитрофенола.

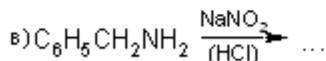
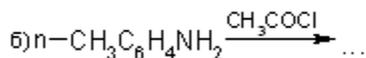
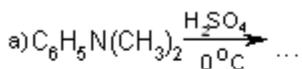
22. Предложите пути синтеза из бензола всех изомерных нитроанилинов, о- и п-броманилинов.

23. Из хлорбензола получите п-хлоранилин. Напишите реакции п-хлоранилина с HCl, NaNO₂ (в среде HCl), CH₃COCl.

24. Предложите схему синтеза из п-толуидина следующего соединения:



25. Назовите продукты, образующиеся в результате реакций:



26. Напишите уравнения реакций:

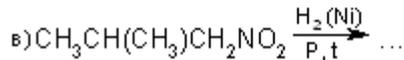
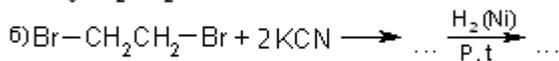
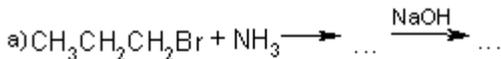
а) N,N-диметиланилина с серной кислотой;

б) анилина с бромной водой;

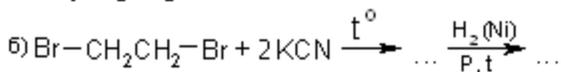
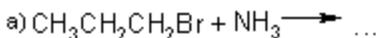
в) превращения изопропиламина в пропанол-2

г) нитрования ацетанилида.

27. Назовите амины, которые являются продуктами следующих реакций:



28. Напишите уравнения реакций:



в) анилина с ацетилхлоридом ;

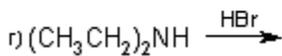
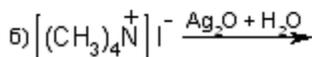
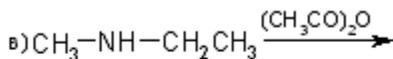
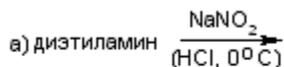
г) п-толуидина с азотистой кислотой.

29. Как осуществить синтез следующих аминов:

а) диметилбутиламина из пропилахлорида;

б) 2,4-динитроанилина из бензола.

30. Напишите уравнения реакций:

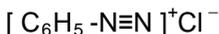


Тема 3. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Диазо- и азосоединения – родственные классы, которые характеризуются наличием *азогруппы*, представляющей собой группировку из двух атомов азота, соединенных двойной или тройной связью. В молекулах диазосоединений азогруппа соединена с одним углеводородным радикалом, в молекулах азосоединений – с двумя.

Диазосоединение

Азосоединение

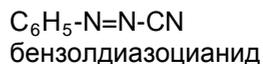
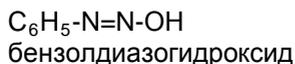


3.1 Ароматические диазосоединения

Более значимыми в практическом отношении являются диазосоединения ароматического ряда. Общая формула ароматических диазосоединений ArN_2X , где X – анион сильной кислоты или ковалентносвязанная группа, например, гидроксильная. Строение диазосоединения существенно зависит от характера частицы X. В тех случаях, когда она представляет собой анион сильной кислоты (HSO_4^- , Cl^- , ClO_4^-),

диазосоединение существует в виде ионно построенной соли *диазония* $[Ar-N\equiv N]^+Cl^-$.

В тех случаях, когда в роли X выступают сильные нуклеофилы, такие, как HO^- , CH_3COO^- , $N\equiv C^-$ и др., диазосоединение имеет ковалентное строение:

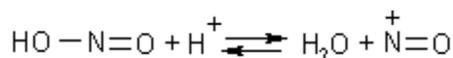


Получение диазосоединений

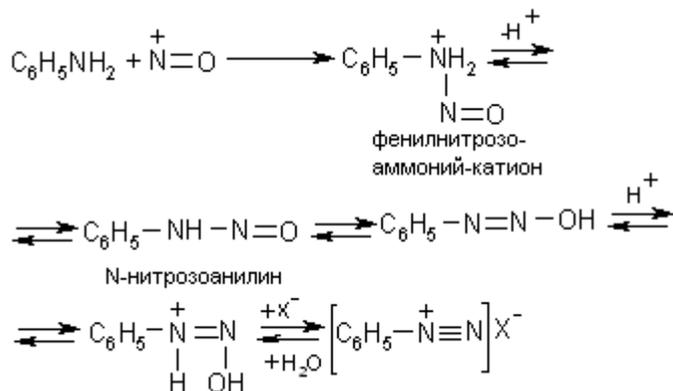
Первичные ароматические амины в результате взаимодействия с азотистой кислотой образуют диазониевые соли, устойчивые в кислой среде при температуре, как правило, не выше +5 °С. Эта реакция носит название *реакции диазотирования*.

Механизм реакции диазотирования, предложенный Ингольдом сводится к следующему:

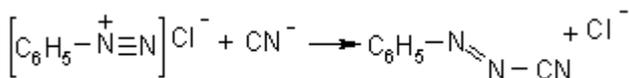
I стадия – образование нитрозил-катиона:



II стадия – образование соли диазония:

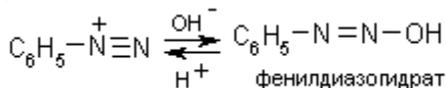


Соли диазония образуются только в присутствии анионов сильных кислот. Если на них действовать анионами слабых кислот (HO^- , CH_3COO^- , $N\equiv C^-$, HS^- и т.д.), то образуются ковалентные диазосоединения.

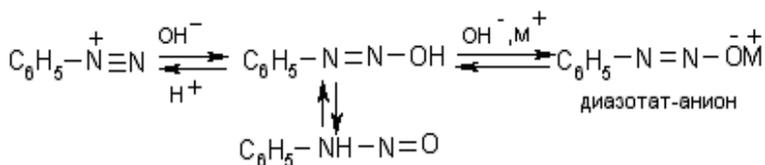


Соединения называются диазогидратами, если в качестве аниона слабой кислоты (H_2O) выступает OH^- .

:



В зависимости от pH среды диазогидраты находятся в следующих формах, проявляя амфотерные свойства:



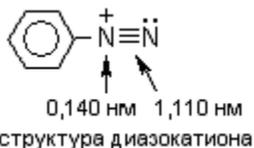
Свойства солей арилдiazония

Соли diaзония широко применяются в органическом синтезе, что обусловлено их высокой реакционной способностью и легкостью протекания реакций с нуклеофилами. Они подвергаются двум типам превращений: с выделением молекулы азота и без выделения азота, т.е. с сохранением группировки $-\text{N}=\text{N}-$.

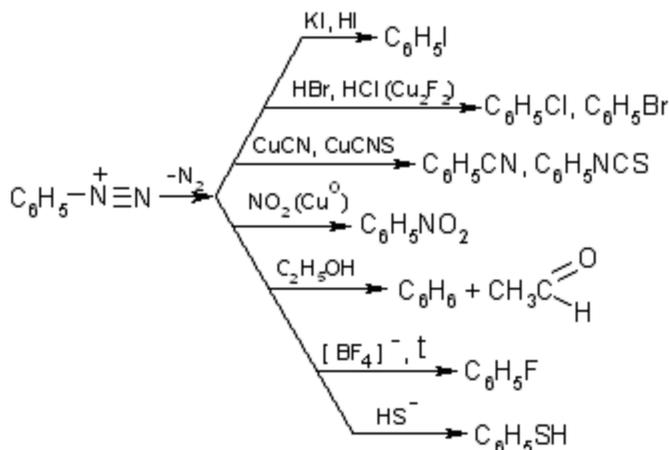
1. Реакции с выделением азота

Реакции, в результате которых diaзогруппа замещается другими группировками, имеют большое синтетическое применение, поскольку позволяют в довольно мягких условиях ввести в ароматическое кольцо те функциональные группы, введение которых другими способами было бы сопряжено со значительными трудностями или просто неосуществимо.

Реакции с выделением азота основаны на невысокой прочности C-N-связи



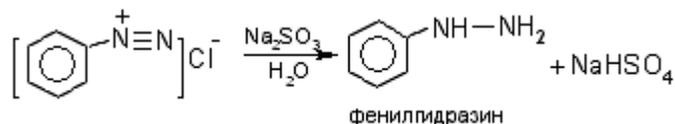
Возникающий на соседнем атоме углерода положительный заряд облегчает нуклеофильную атаку таких частиц, как F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , HS^- , NO_2^- и др.



2. Реакции без выделения азота

К реакциям без выделения азота относятся реакции:

а) восстановления диазосолей до фенилгидразинов



б) образования триазенов

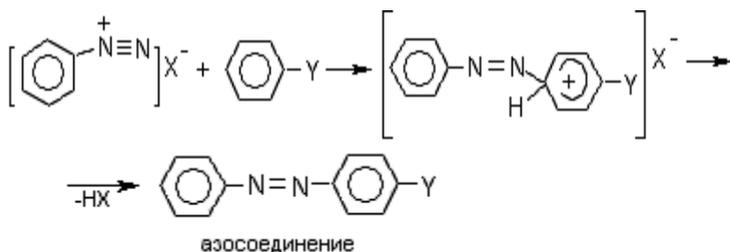
Они являются продуктами нежелательного процесса в реакции диазотирования, проводимой либо при низких концентрациях минеральной кислоты, либо при добавлении избытка амина.



В сильноокислой среде триазены распадаются на исходные амин и соль диазония или перегруппировываются в азосоединение.

в) азосочетания

В результате реакции азосочетания солей диазония с ароматическими аминами и фенолами образуются азосоединения. Реакция протекает по механизму электрофильного замещения, электрофилом является диазокатион. Из-за большого объема диазокатиона реакция азосочетания главным образом проходит в пара-положение, а если оно занято, то диазокатион атакует орто-положение. Соль диазония (электрофильный реагент) в этой реакции называется *диазокомпонентой*, а фенол или амин (ароматический субстрат) – *азокомпонентой*.



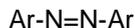
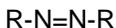
Азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (рН 8-10). При этих значениях рН фенол превращается в феноксид-ион, анионный центр которого является одним из самых сильных электронодоноров и соответственно активаторов бензольного кольца по отношению к электрофильной атаке.

Азосочетание с ароматическими аминами проводят в более широком интервале рН (4 - 10). Амин в реакцию азосочетания вступает только в непротонированной форме. В сильноокислой среде амин полностью протонирован, образовавшаяся аммониевая группа является сильным электроноакцептором и дезактивирует ароматическое кольцо по отношению к реакции азосочетания.

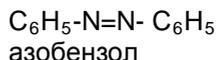
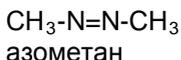
3.2 Азосоединения

Азосоединения содержат группировку N=N (азогруппу), которая соединена с двумя углеводородными остатками.

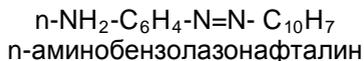
В зависимости от природы углеводородного остатка, который соединен с атомом азота, азосоединения подразделяются на азоалканы и азоарены:



Названия азосоединений с одинаковыми заместителями образуются из названия углеводорода и префикса азо-:



Если у азогруппы различные заместители, то их называют раздельно:

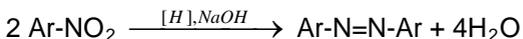


Получение азосоединений

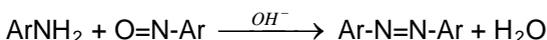
Главными методами получения азосоединений являются азосочетание и восстановление. Известна реакция конденсации ариламинов с нитрозоаренами.

1. *Реакция азосочетания* солей диазония рассмотрена выше.

2. *Восстановление нитроаренов* в щелочной среде с цинковой пылью или амальгамами металлов дает симметричные азоарены



3. *Конденсация ариламинов с нитрозоаренами* в присутствии оснований приводит к азоаренам, в том числе несимметричным



Свойства азосоединений

Многие азоарены интенсивно поглощают в видимой области спектра и могут быть использованы для крашения тканей, бумаги, полимерных материалов и других веществ. Азокрасители содержат в молекуле одну или несколько азогрупп и электронодонорные группы OH, NH₂, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂ и др.

Известно огромное количество азокрасителей, начиная с желтых и кончая синими, зелеными или почти черными. Азокрасители могут быть водорастворимыми (сульфо кислоты и их соли), нерастворимыми в воде, но растворимыми в жирах, малорастворимыми (пигменты) и др.

Азосоединения обладают способностью присоединять протон, который, являясь сильнейшим аукохромом, изменяет их

окраску. Это свойство азосоединений используется в аналитической химии, где они применяются в качестве кислотно-основных индикаторов.



Контрольные задания

1. Напишите уравнения реакций образования красителей, если в качестве диазо- и азосоставляющей использовать сульфаниловую кислоту (p-аминобензосульфокислоту) и N,N-диметиланилин.

2. Напишите реакцию диазотирования p-толуидина нитритом натрия в солянокислой среде. Почему p-толуидин диазотируется быстрее, чем анилин? Почему реакция ведется при 0-5° С? Как по йодкрахмальной бумаге (KI+крахмал) определяют конец диазотирования (приведите уравнение реакции, протекающей на этой бумаге)?

3. Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце диазосоединения на скорость реакции азосочетания.

4. Расположите указанные ниже катионы в порядке возрастания их реакционной способности при взаимодействии с фенолом:

- а) p-метоксифенилдиазоний;
- б) p-сульфофенилдиазоний;
- в) p-нитрофенилдиазоний;
- г) фенилдиазоний.

Приведите схемы реакций.

5. Приведите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить замену диазониевой группы в п-бромфенилдиазонийхлориде на:

а) H, б) OH, в) Cl.

6. Назовите соединения, образующиеся при нагревании водного раствора о-толилдиазонийхлорида в присутствии следующих соединений:

а) CuBr, б) CuCN, в) H₂O

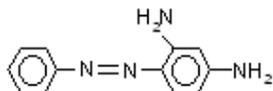
7. Напишите уравнения реакций:

а) п-толуилдиазонийхлорида с водой при нагревании;

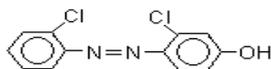
б) диазотирования м-нитроанилина;

в) п-бромфенилдиазонийхлорида с KI при нагревании.

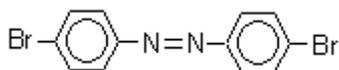
8. Предложите схему синтеза хризоидина



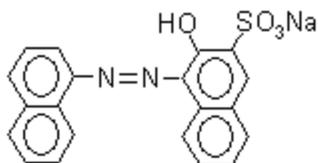
9. Предложите схему синтеза из о-хлоранилина 2,2'-дихлор-4-гидроксиазобензола:



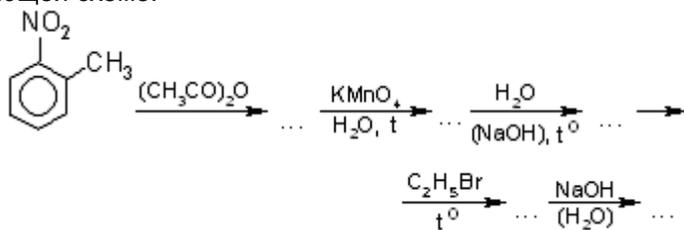
10. Предложите схему синтеза из бромбензола 4,4'-дибромазобензола:



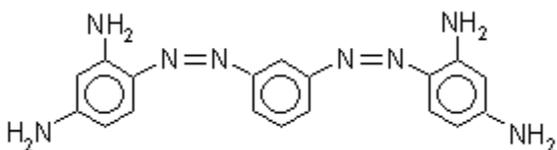
11. Из каких соединений в результате диазотирования и азосочетания был получен краситель цвета бордо:



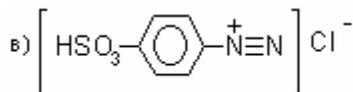
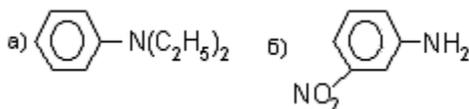
12. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



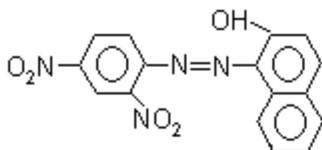
13. Из каких соединений в результате diazotирования и азосочетания был получен краситель коричневого Бисмарка:



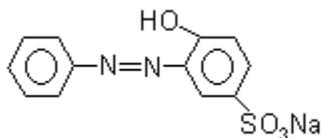
14. Приведите схемы получения следующих соединений из соответствующих первичных аминов:



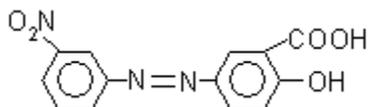
15. Из каких соединений в результате diazотирования и азосочетания был получен краситель пигмент оранжевый прочный:



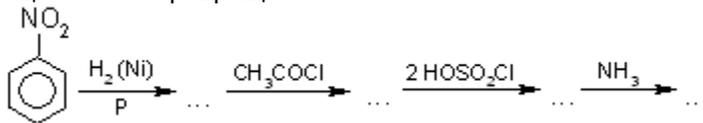
16. Из каких соединений в результате diazotирования и азосочетания был получен краситель – кислотный ярко-оранжевый:



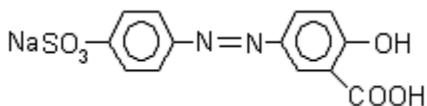
17. Из каких соединений в результате diazotирования и азосочетания был получен краситель протравной желтый



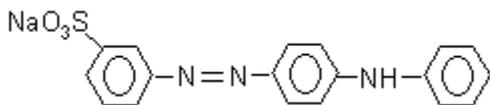
18. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



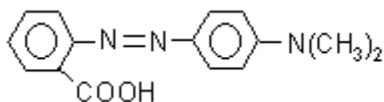
19. Из каких соединений в результате diazotирования и азосочетания был получен краситель кислотный хром желтый:



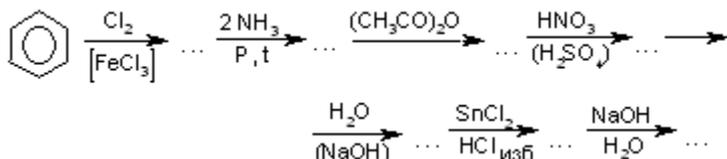
20. Из каких соединений в результате diazotирования и азосочетания был получен краситель кислотный желтый метаниловый:



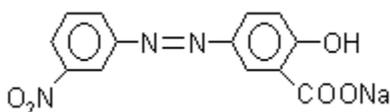
21. Из каких соединений в результате diazotирования и азосочетания был получен азокраситель метиловый красный:



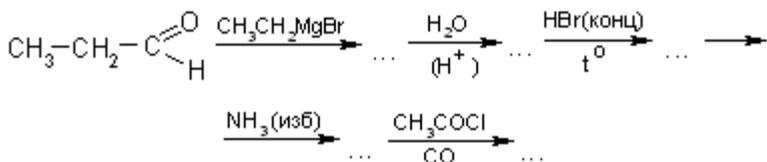
22. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



23. Из каких соединений в результате diazотирования и азосочетания был получен краситель ализариновый желтый:



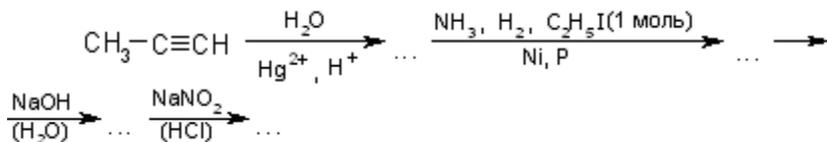
24. Напишите уравнения реакций в соответствии со следующей схемой превращений:



25. Напишите уравнения реакций образования красителей, если в качестве диазо- и азосоставляющих использовать сульфаниловую кислоту (п-аминобензолсульфоновою) и 5-амино-2-гидрокси-бензойную кислоту.

26. Напишите уравнения реакций образования красителей, если в качестве диазо- и азосоставляющих использовать п-нитроанилин и салициловую (о-гидроксибензойную) кислоту.

27. Напишите уравнения реакций, соответствующих последовательной цепи превращений:



28. Напишите уравнения реакций образования красителей, если в качестве диазо- и азосоставляющих использовать *p*-нитроанилин и 1-нафтол.

29. Напишите уравнения реакций получения из толуола *o*-толилдиазоний хлорида и взаимодействия его со следующими реагентами:

а) водой; б) йодидом калия; в) метанолом.

30. Как реагирует *p*-нитрофенилдиазонийхлорид со следующими соединениями:

а) CuCl ; б) CuCN ; в) KI .

Напишите схемы реакций.

Тема 4 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Циклические соединения, у которых циклы образованы не только углеродными атомами, но и атомами других элементов – гетероатомами (O, S, N и др.) – называют гетероциклическими.

Наибольшее значение имеют гетероциклы, содержащие атомы азота, кислорода и серы. Циклические системы с этими гетероатомами не только легко образуются, но и достаточно стабильны. Это связано с тем, что валентные углы между связями у этих гетероатомов мало отличаются от углов у атома углерода в первом и во втором валентных состояниях (sp^3 -, sp^2 -гибридизации). Поэтому включение таких атомов в цикл вместо углеродного атома мало влияет на устойчивость образовавшегося гетероцикла. Кроме того, сравнительная легкость такого включения объясняется соизмеримостью объемов гетероатомов с объемом CH_2 -группы.

Гетероциклические соединения довольно широко распространены в природе. Огромное количество их получено с помощью органического синтеза, причем число их продолжает постоянно расти. Это привело к тому, что в области органической

химии возник большой самостоятельный раздел – химия гетероциклических соединений.

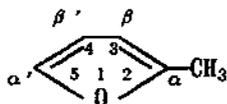
Гетероциклы играют важную роль в биологии, медицине, сельском хозяйстве и т.д. Они входят в состав витаминов, антибиотиков, алкалоидов, пигментов и многих животных и растительных клеток. Гетероциклические соединения, обладая весьма интересными и полезными свойствами, находят применение во многих областях промышленности: при производстве красителей и лекарственных веществ, полимерных и других материалов.

4.1. Классификация и номенклатура гетероциклов

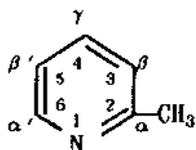
В состав цикла могут входить один, два, три и более гетероатомов. В зависимости от общего числа атомов, входящих в состав цикла, различают трех-, четырех-, пяти-, шестичленные гетероциклы и т.д. Среди этих соединений наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, что связано прежде всего с их устойчивостью, которая сохраняется при многих химических реакциях и превращениях. В связи с этим гетероциклические соединения делят на группы в зависимости от общего числа атомов в цикле, т.е. по размеру цикла. Каждую из этих групп, в свою очередь, подразделяют на подгруппы в зависимости от числа гетероатомов в цикле. Среди гетероциклических соединений часто встречаются и конденсированные системы из бензольного кольца и гетероцикла, а также из двух и более гетероциклов.

Названия большинства гетероциклических соединений довольно сложны. При этом часто не соблюдаются единые номенклатурные требования. Допускается использование рациональной, систематической номенклатуры и тривиальных названий.

Рациональная номенклатура для гетероциклов очень схожа с номенклатурой ароматических соединений. За основу берут название определенного гетероцикла - фурана, тиюфена, пиррола, пиридина и т.д., а положение заместителей в них обозначают цифрами или буквами греческого алфавита. Так, в пятичленных гетероциклах положение 2 (5) обозначают буквой α (α'), а положение 3 (4) - β (β'). В шестичленных гетероциклах положения 2 (6), 3 (5) и 4 обозначают соответственно α (α'), β (β') и γ . При этом нумерацию начинают с гетероатома (если их несколько, то нумеруют в порядке: O, S, NH, N). Например:



2-метилфуран
(α -метилфуран)



2-метилпиридин
(α -метилпиридин,
или α -пиколин)

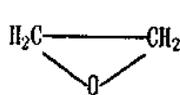
Согласно систематической номенклатуре названия гетероциклов образуют из приставки, указывающей на природу гетероатома [*окса*-(O), *тиа*-(S), *аза*-(N)], корня, обозначающего размер цикла и суффикса, указывающего на предельность или непредельность гетероцикла, содержащего или не содержащего азот.

Таблица 1

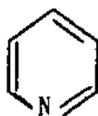
Окончания, соответствующие различным гетероциклам

Размеры цикла	Циклы, содержащие азот		Циклы, не содержащие азот	
	Непредельный цикл	Предельный цикл	Непредельный цикл	Предельный цикл
3	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-етидин	-ет	-етан
5	-ол	-олидин	-ол	-олан
6	-ин	-пергидро	-ин	-ан

Примеры:



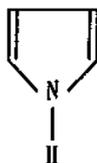
оксиран



азин



оксол



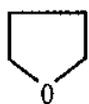
азол



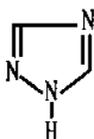
тиол



1,2-окситиолан



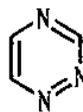
оксолан



1,2,4-триазол



1,3-оксазол

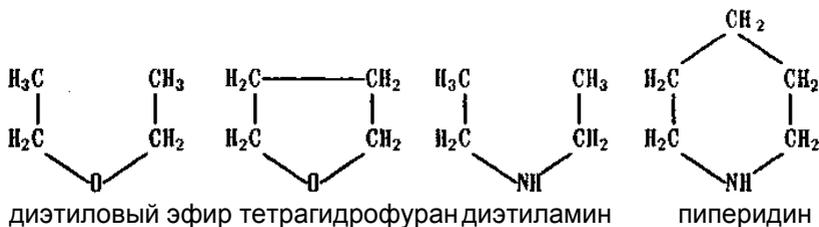


1,2,4-триазин

Для некоторых давно известных гетероциклов применяют тривиальные названия (пиррол, пиридин, индол, хинолин др.).

4.2. Общая характеристика и ароматический характер гетероциклических соединений

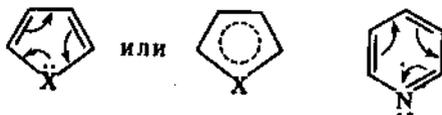
Свойства гетероциклических соединений зависят от природы гетероатома и характера связей в цикле. Если гетероциклы не имеют в кольце сопряженных двойных связей, то они по своим свойствам напоминают соответствующие ациклические соединения. Например, много общего в химическом поведении диэтилового эфира и тетрагидрофурана, диэтиламина и пиперидина:



Однако если в цикле имеется сопряженная система двойных связей, то такие гетероциклические соединения по своей устойчивости и химическим свойствам похожи на соединения ароматического ряда. Поэтому их называют *ароматическими гетероциклами*.

О сопряжении связей в некоторых гетероциклах можно судить по результатам рентгенографических измерений. Например, для фурана, тиюфена и пиррола они показали, что С-С-связи в этих гетероциклах значительно короче по сравнению с аналогичными связями в предельных углеводородах. В результате такого сопряжения цикл становится плоским. Но для того чтобы такая гетероциклическая система обладала ароматическими свойствами, необходимо еще и соответствие в ней общего числа π -электронов правилу Хюккеля ($4n+2$).

Все эти условия хорошо выполняются для пяти- и шестичленных гетероциклических соединений, которые содержат замкнутую систему из шести π -электронов. Для пятичленных гетероциклов эта система состоит из четырех π -электронов двух двойных связей цикла и одной электронной пары гетероатома. В шестичленных гетероциклах (в частности, в пиридине) в сопряжении участвуют шесть π -электронов трех двойных связей (по одному от каждого из пяти углеродных атомов и один – от атома азота):



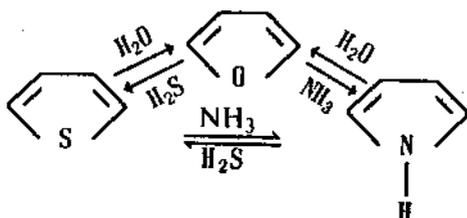
(здесь X – это NH, O, S).

Такое обобщение π -электронов двойных связей цикла и n -электронов гетероатома, в результате чего образуется устойчивый электронный секстет, является энергетически выгодным. Например, для пирола выигрыш энергии при этом составляет 100,5 кДж/моль. Поэтому замена атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации (>C-H) в ароматическом ядре на атом азота в том же валентном состоянии ($=\text{N-}$) мало сказывается на ароматическом характере образующегося гетероцикла. Аналогичные пирролу или пиридину ароматические системы могут образовываться и с участием других гетероатомов, например кислорода (фуран), серы (тиофен).

Гетероатомы, входящие в состав цикла, также оказывают влияние на свойства гетероциклических соединений. В гетероциклах в отличие от молекулы бензола наблюдается неравномерное распределение π -электронной плотности. Например, в фуране, тиофене и пирроле она смещена от гетероатома в сторону цикла (гетероатом играет роль заместителя первого рода). В результате на углеродных атомах цикла возникает значительный отрицательный заряд. Это приводит к тому, что фуран, тиофен и пиррол вступают в обычные для ароматических соединений реакции электрофильного замещения. Более того, такие реакции протекают легче, чем с бензолом. При этом заместитель встает преимущественно в α -положение.

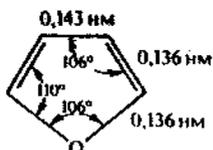
Для пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом характерны реакции взаимного обмена гетероатомами. Это было показано Ю.К.Юрьевым при пропускании паров соответствующего

гетероцикла в смеси с H_2S , NH_3 или H_2O над Al_2O_3 при температуре 450°C . В результате этой реакции происходит взаимное превращение циклов (реакция Ю.К. Юрьева):

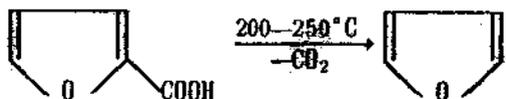


4.3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

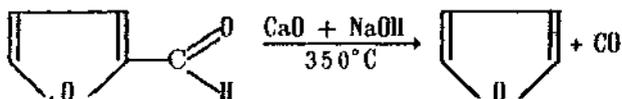
Ф у р а н – бесцветная легкоподвижная жидкость с $t_{\text{кип}}=32^\circ\text{C}$, малорастворимая в воде:



Получают фуран сухой перегонкой *пирослезевой* (2-фуранкарбоновой) кислоты:

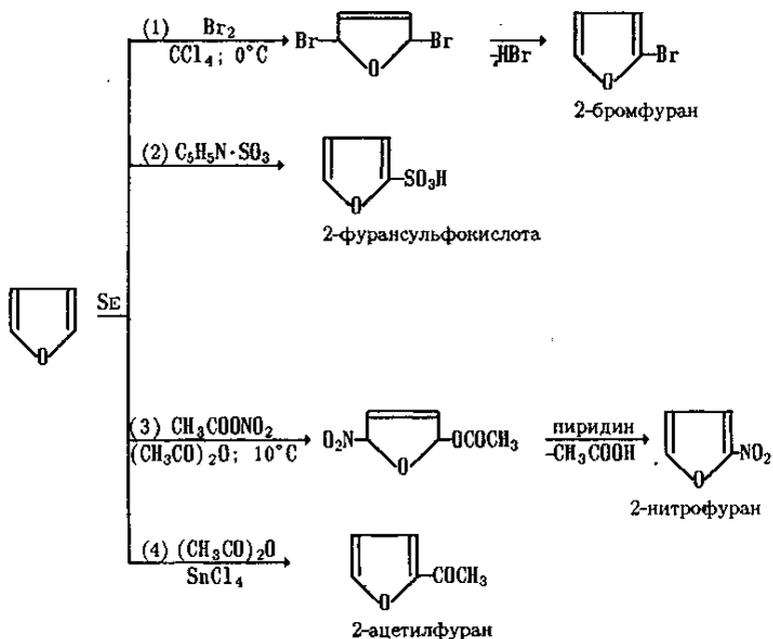


Для получения фурана можно использовать фурановый альдегид – ф у р ф у р о л (2-фуральдегид):



Ароматические свойства у фурана выражены в меньшей степени, чем у пиррола и тиофена. Это связано с тем, что большая электроотрицательность атома кислорода по сравнению с азотом и серой значительно уменьшает равномерность распределения π -электронной плотности в фурановом кольце. В то же время

реакции электрофильного замещения у фурана протекают сравнительно легко. Заместители становятся в α -положение:

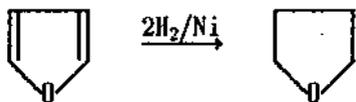


Однако меньшая ароматичность фурана по сравнению с бензолом, а, следовательно, и меньшая прочность кольца требуют особых условий для проведения этих реакций.

Фурановый цикл неустойчив к действию минеральных кислот. Так, под влиянием серной кислоты он осмоляется, а азотная кислота, разрушая цикл, окисляет фуран в малеиновую кислоту. Поэтому при сульфировании и нитровании этого гетероцикла подбирают более «мягкие» условия. При сульфировании используют комплексы пиридина или диоксана с SO_3 – пиридин - или диоксансульфотриоксид а при нитровании – ацетилнитрат (3). В то же время к действию щелочей фурановый цикл достаточно устойчив, т.о. фуран проявляет *ацидофобные* свойства.

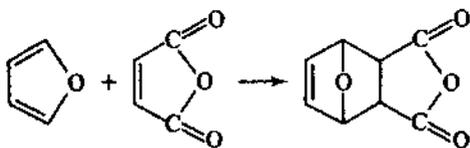
Взаимодействие фурана с галогенами (1) и ацетилнитратом в присутствии пиридина (3) протекает через образование промежуточных продуктов присоединения, которые затем превращаются соответственно в 2-галоген-, 2-нитрофураны.

Фурановое кольцо содержит достаточно реакционноспособные двойные связи. Пониженная ароматичность фуранового кольца приводит к тому, что фуран легче, чем тиофен и пиррол, вступает в реакции присоединения. Например, при каталитическом гидрировании фуран превращается в тетрагидрофуран:



тетрагидрофуран

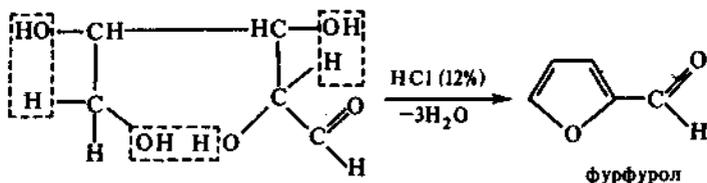
Подобно бутadiену, фуран легко присоединяется к малеиновому ангидриду (диеновый синтез):



малеиновый ангидрид эндоксотетра-ангидрид гидрофталевой кислоты

Таким образом, фуран обладает свойствами, промежуточными между свойствами ароматических соединений и обычного диена.

Фурфурол – важнейшее производное фурана, содержащее альдегидную группу. Легко получается при нагревании с разбавленными кислотами пентозансодержащих веществ (соломы, отрубей, подсолнечной лузги, кукурузных кочерыжек, древесных опилок и т.д.):

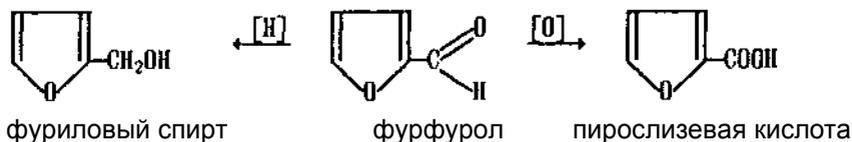


фурфурол

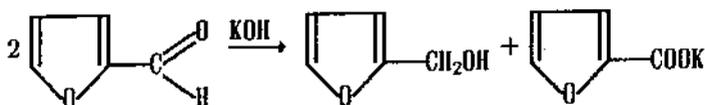
Ф у р ф у р о л (от лат. *furfur* – отруби) – бледно-желтая жидкость с $t_{кип}=162^{\circ}\text{C}$, имеющая запах свежее испеченного ржаного

хлеба. Он быстро темнеет и осмоляется под действием воздуха, повышенной температуры и света.

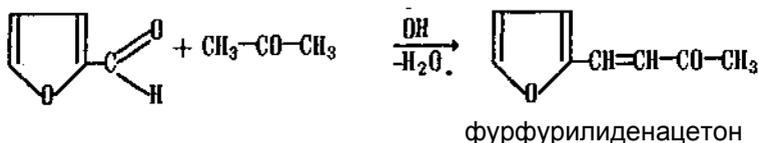
Для фурфурола характерны практически все реакции ароматических альдегидов. Так, при окислении он превращается в пироксизевую кислоту, а при восстановлении – в *фуриловый спирт*:



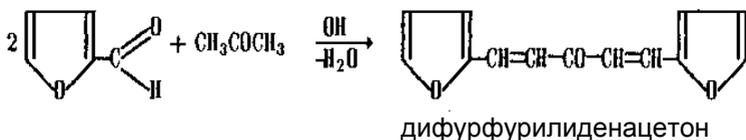
При действии концентрированных щелочей фурфурол образует пироксизевую кислоту (соль) и фуриловый спирт (*реакция Каниццаро*):



Вступает фурфурол и в реакции кротоновой конденсации с другими альдегидами и кетонами. Например, под влиянием разбавленных растворов щелочей (катализатор) фурфурол с ацетоном (в соотношении 1:1) дает *фурурилиденацетон*:



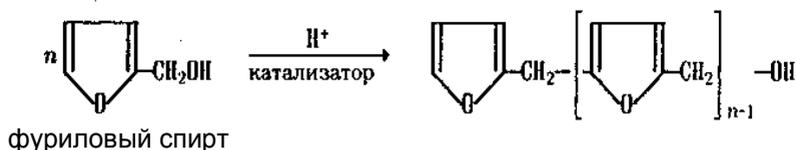
При соотношении фурфурола и ацетона 2:1 образуется *дифурурилиденацетон*:



Такие реакции легко осуществляются и дают хорошие выходы продукта. Смесь образовавшихся непредельных

фурановых кетонов известна под названием *мономера* ФА, который применяют при производстве полимербетонов. Фурфурол вместе с карбамидом можно добавлять в полимербетонную смесь в качестве связующего для повышения ее прочностных свойств и водостойкости.

В производстве фурановых полимеров применяют также фуриловый спирт:

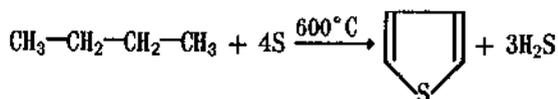


Образующийся полимерный продукт применяют в качестве связующего для получения слоистых пластиков, антикоррозионных замазок. Полимеры на основе этого спирта являются самыми дешевыми продуктами. Они обладают многими ценными свойствами, в том числе высокой механической и термической устойчивостью. Их применяют в качестве покрытий и клеев. Было также обнаружено, что фуриловый спирт с солянокислым анилином может использоваться для придания бетонам и другим строительным материалам водо- и безнозстйкости.

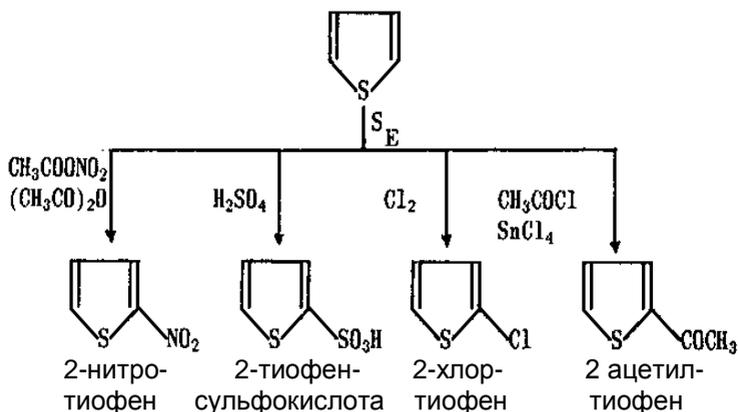
Фурфурол используют также в качестве растворителя при синтезе фурановых полимеров.

Т и о ф е н – бесцветная жидкость с $t_{\text{кип}}=84^\circ\text{C}$, содержится в каменноугольной смоле:

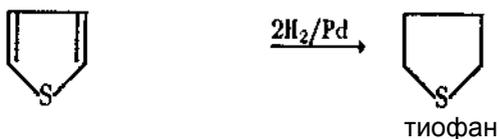
В промышленности тиофен получают из бутана (бутадиена или бутена) и паров серы в присутствии катализатора (Cr_2O_3):



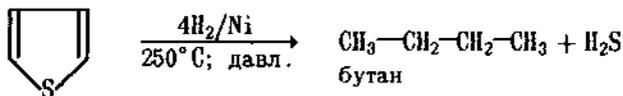
Тиофен – типичное ароматическое соединение, напоминающее бензол. Его ароматические свойства выражены гораздо сильнее, чем у фурана и пиррола. Из рассматриваемых гетероциклических систем тиофен – самое устойчивое соединение. Он не разрушается кислотами (не проявляет ацидофобных свойств), легко нитруется, сульфuriруется, галогенируется, алкируется и ацилируется в α -положение:



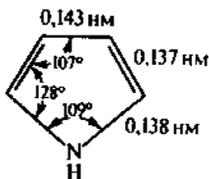
Тиофен довольно устойчив к действию окислителей и восстановителей. Он труднее гидрируется, чем фуран, но при каталитическом восстановлении образует *тетрагидротиофен* (тиофан):



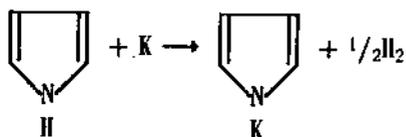
Тиофен и его производные в значительных количествах содержатся в некоторых нефтях и бензоле, что, конечно, нежелательно. Для их удаления (обессеривания) применяют, например, обработку бензола концентрированной серной кислотой. С этой же целью можно использовать и каталитическое гидрирование, при котором тиофеновые производные превращаются в парафиновые углеводороды:



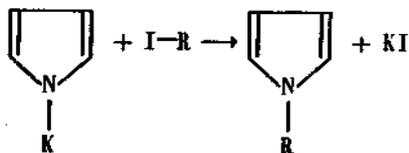
П и р р о л – бесцветная жидкость с $t_{\text{кип}}=130^\circ\text{C}$, быстро темнеющая на воздухе в результате окисления:



Пиррол содержится в каменноугольной смоле, из которой может быть выделен фракционной перегонкой. В промышленности пиррол получают из фурана и аммиака. Несмотря на формальное сходство с вторичным амином (присутствие NH-группы), основные свойства пиррола выражены очень слабо (с кислотами он не образует устойчивых солей). Это объясняется участием неподеленной пары электронов азота в образовании единой π -электронной системы кольца. Пиррол – амфотерное соединение. Он даже проявляет слабокислые свойства ($pK_a \approx 16,5$), однако его кислотность слабее, чем у фенола. Так, реагируя с калием, пиррол образует соль – *пирролкалий*:

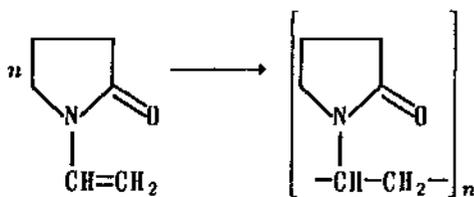


Эта соль при взаимодействии с галогеналкилами дает N-замещенные пиррола:



Пиррол вступает в обычные для ароматических соединений реакции электрофильного замещения. При этом заместители направляются в α -положение:

Еще одно производное пирролидина – *N*-винилипирролидон – при полимеризации превращается в *поливинилпирролидон*:

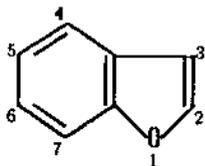


Этот полимер применяют как клеящий и связующий материал, а также используют в качестве заменителя плазмы крови (синтетическая плазма).

N-Метилпирролидон используют как растворитель природных и синтетических полимеров, красителей и лаков. Его употребляют для снятия старых красок. Он хорошо растворяет ацетилен (служит для выделения ацетилена из смеси газообразных углеводородов).

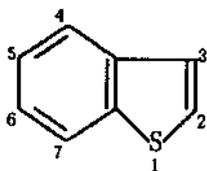
Следует отметить, что пиррол входит в состав многих биологически важных природных веществ – гемоглобина, хлорофилла.

К у м а р о н . Из более сложных производных фурана представляет интерес *кумарон* (α , β -бензофуран):

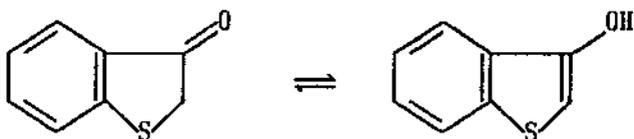


Кумарон – жидкость $t_{\text{кип}}=175^\circ\text{C}$, которая содержится в каменноугольной смоле. Под влиянием концентрированной серной кислоты кумарон полимеризуется с образованием *кумароновых полимеров*, которые в смеси с *инденовыми полимерами* (кумароноинденные полимеры) используют в технике и строительстве.

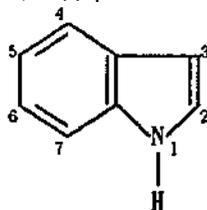
Т и о н а ф т е н . Конденсированная система из тиюфена и бензольного кольца называется *тиоафтен* (α , β -бензотиофен).



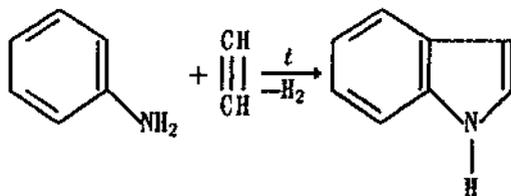
Тионафтен содержится в каменноугольной смоле. По своим свойствам он напоминает нафталин. Кислородное производное тионафтена – *3-окситионафтен* (тиоиндоксил) – бесцветное кристаллическое вещество с $t_{пл}=71^{\circ}\text{C}$, по химическому поведению сходно с нафтолом. Оно существует в двух таутомерных формах и является ценным промежуточным продуктом для синтеза кубовых *тиоиндигоидных красителей*



Индол и индигоидные красители. Индол (α , β -бензопиррол) – конденсированное производное пиррола, содержится в каменноугольной смоле:

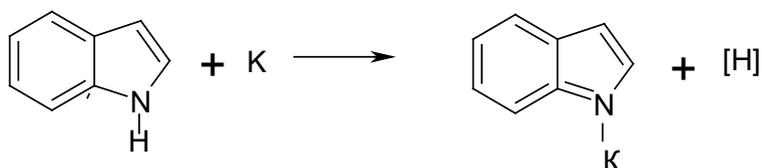


Индол – кристаллическое соединение с $t_{пл}=52^{\circ}\text{C}$, получают синтетически пропуская паров анилина и ацетилена через нагретую до $600-700^{\circ}\text{C}$ трубку (*метод А.Е. Чичибабина*):



Реакции индола сходны с реакциями пиррола. Индол, подобно пирролу, обладает слабой основностью и в то же время фенольными свойствами. Он осмояется кислотами, окрашивает в вишнево-красный цвет сосновую лучинку, смоченную соляной кислотой.

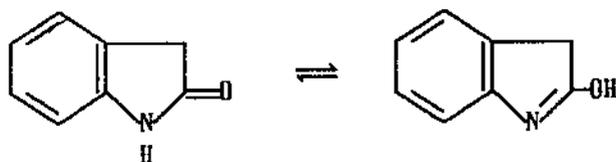
Индол образует со щелочными металлами соединения с участием азота кольца.



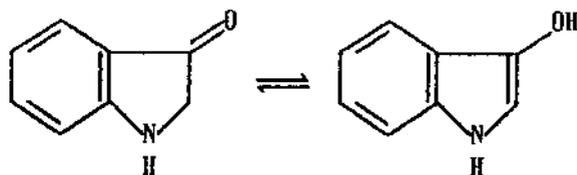
При электрофильном замещении заместитель вступает в положение 3, если оно занято, то заместитель направляется в положение 2.

Галогенировать индол можно только мягко действующими реагентами (SO_2Cl_2), нитровать этилнитратом, сульфировать комплексом пиридина с SO_3 .

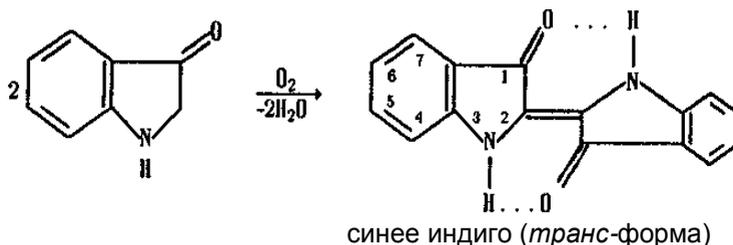
К наиболее важным производным индола относятся его кислородные производные – оксиндол:



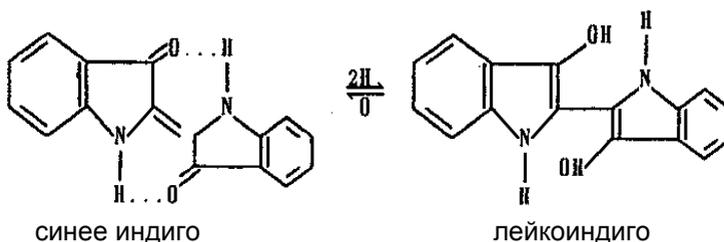
и индоксил:



Индоксил служит исходным продуктом для получения красителя – *индиго*. При восстановлении индоксила получается индол, а при его окислении – *синее индиго*:



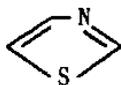
Индиго – родоначальник большой группы индигоидных красителей. В настоящее время установлено, что индиго имеет *транс*-строение (с Н-связью), которое объясняет его высокую прочность и светостойкость. Индиго – темно-синий порошок с $t_{пл}=390-392^{\circ}\text{C}$, нерастворимый в воде, щелочах, разбавленных кислотах и обычных органических растворителях. Однако при восстановлении индиго в щелочной среде получается бесцветное соединение – *лейкоиндиго* (белое индиго), которое растворимо в щелочных растворах:



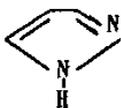
Лейкоиндиго имеет енольное строение. Присутствие двух гидроксильных групп фенольного характера объясняет растворимость лейкоиндиго в растворах щелочей. Щелочной раствор лейкоформы индиго называется индиговым кубом.

4.4. Пятичленный гетероциклы с двумя гетероатомами (азолы)

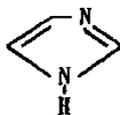
Из пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами будут рассмотрены такие, у которых из двух гетероатомов два или один – атом азота. Эти гетероциклы называют *азолами*. Важнейшее из них – *тиазол*, *пиразол*, *имидазол* и *оксазол*:



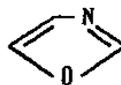
тиазол



пиразол



имидазол



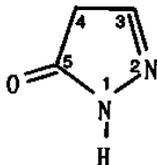
оксазол

Эти гетероциклы входят в состав некоторых красителей, лекарственных веществ, витаминов и антибиотиков.

Азолы обладают слабоосновными свойствами (имидазол – сильное основание).

Т и а з о л – довольно устойчивое соединение. Его группировка является составной частью молекул многих природных веществ (пенициллина, витамина В₁) и лекарственных препаратов (норсульфазола и сульфазола). Полимеры, содержащие в макромолекулярной цепи бензтиазольные кольца (полибензтиазолы), применяют для получения прочных и термостойких пленок, стойких к УФ-излучению.

П и р а з о л – слабое основание, обладающее свойствами ароматических соединений. Он легко галогенируется, сульфuriруется и нитруется в положение 4. Из производных пиразола наибольший интерес представляет пиразолон-5:



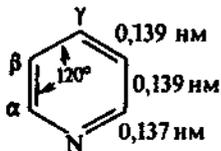
Некоторые производные пиразолона-5 применяют в медицинской практике (антипирин, амидопирин, анальгин и др.), а пиразолоновые красители – в цветной фотографии.

И м и д а з о л в отличие от пиррола обладает основными свойствами и даже более сильными, чем пиразол. С кислотами он образует прочные соли, не теряя при этом ароматических свойств. Это обусловлено тем, что присоединение протона к неподеленной паре электронов азота, находящегося в положении 3, не нарушает в нем секстет π-электронов.

Имидазольное кольцо содержится в некоторых алкалоидах, являясь, например, составной частью ядра *пурина*. Для изготовления клеев, лаков, пленок, волокон, связующих для стеклопластиков используют полимеры, содержащие в основной макроцепи безимидазольные циклы (полибензимидазолы).

4.5. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

П и р и д и н – важнейший представитель шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом:

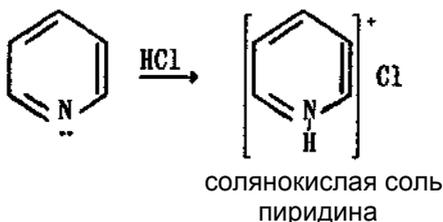


Пиридин можно рассматривать как производное бензола, в котором вместо группы =СН— включен трехвалентный азот.

Пиридин – бесцветная жидкость, обладающая сильным и неприятным запахом, с $t_{\text{кип}}=115,6^\circ\text{C}$.

Основным источником получения пиридина и его гомологов служит каменноугольная смола, в котором они содержатся в небольшом количестве (до 0,1%).

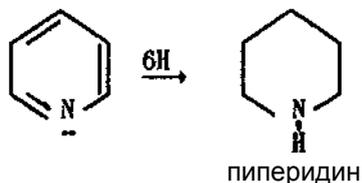
Неподеленная электронная пара на атоме азота обуславливает основные свойства пиридина. В пиридине в отличие от пиррола неподеленная электронная пара атома азота не принимает участия в образовании ароматической системы (она находится за пределами кольца). Поэтому с кислотами пиридин и его гомологи легко образуют соли, которые в водных растворах сильно гидролизуются:



Благодаря неподеленной электронной паре у атома азота пиридин легко образует также комплексы с апротонными кислотами, например с SO₃ и др., в инертных растворителях. Пиридинсульфотриоксид служит «мягким» сульфорирующим агентом для ацидофобных гетероциклов – фурана и пиррола.

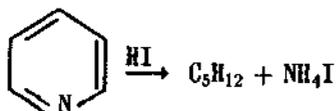
Проявляя основные свойства, пиридин и его гомологи известны под общим названием *пиридиновых оснований*.

Пиридин гидрируется легче бензола. При его восстановлении натрием в спирте образуется *пиперидин*:



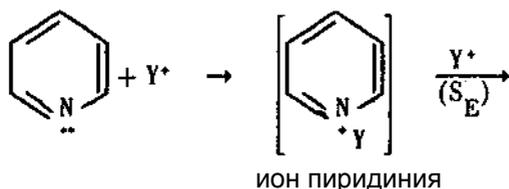
Он обладает более сильными основными свойствами, чем пиридин.

Пиридиновый цикл способен раскрываться и превращаться в предельный углеводород (*n*-пентан) при нагревании с иодоводородной кислотой:



Пиридин – ароматическое соединение, имеющее, как и бензол, замкнутую электронную систему из секстета π -электронов.

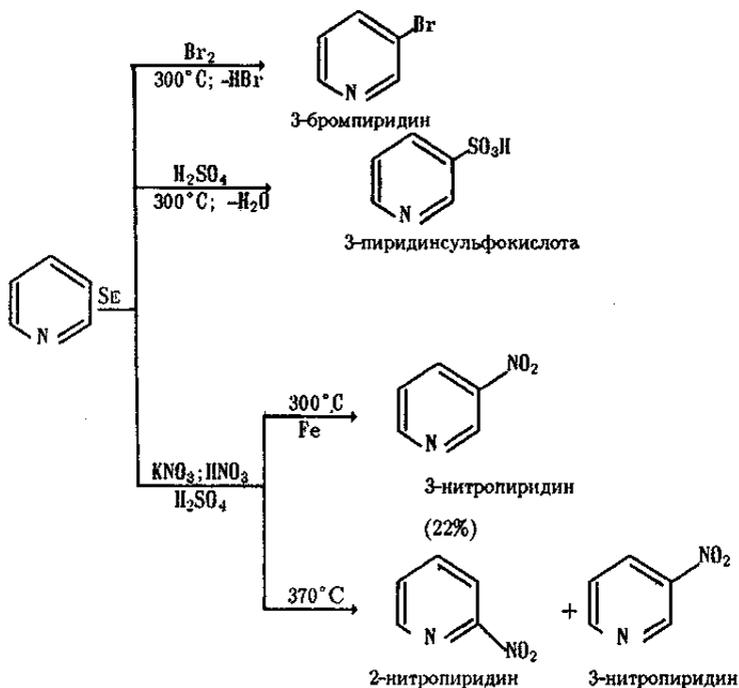
Однако электроотрицательный атом азота оттягивает электронную плотность и у пиридина реакции электрофильного замещения протекают значительно труднее, чем у бензола. При этом электрофильные реагенты в зависимости от их характера и условий реакции взаимодействуют с пиридином по-разному. Если эти реагенты – практически недиссоциирующие на ионы вещества, то вначале они взаимодействуют с неподделенной парой электронов атома азота, на котором возникает положительный заряд:



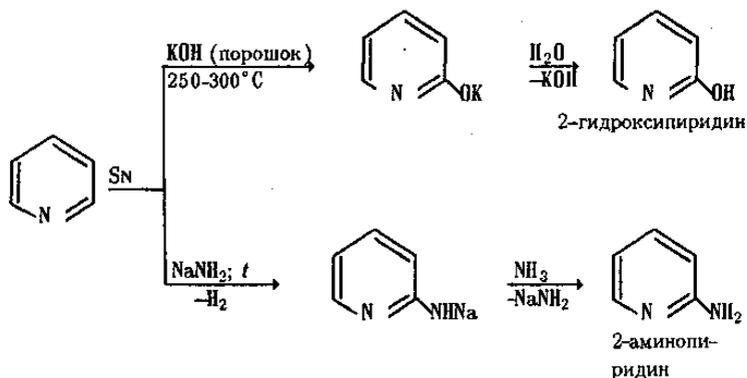
Образовавшийся ион (*ион пиридиния*) затем вступает в реакцию электрофильного замещения.

Ели же электрофильные реагенты носят ионный характер, то они сразу же атакуют углеродные атомы в цикле (без предварительного образования иона). Однако и в том, и в другом случае реагенты ориентированы преимущественно в β -положение цикла. Это связано с устойчивостью (низкой энергией) образующегося при этом σ -комплекса.

Для введения электрофильного реагента в кольцо необходимы довольно жесткие условия:



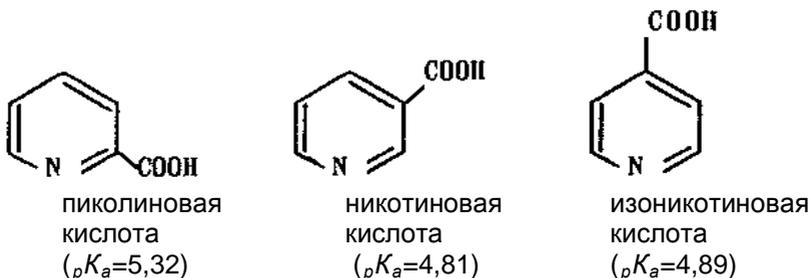
По способности вступать в реакции нуклеофильного замещения пиридин и его производные резко отличаются от соединений бензольного ряда. К реакциям нуклеофильного замещения относятся реакции аминирования, гидроксирования и алкилирования (арилирования), т.е. непосредственного введения нуклеофильных групп в кольцо пиридина и его гомологов.



Пиридин используют в качестве растворителя (в том числе и для неорганических солей AgBr, HgCl₂ и др.), для денатурации этилового спирта (в качестве одоранта), а также как катализатор при некоторых органических синтезах.

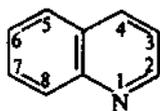
У пиридина несколько метильных производных: монометилпиридины (*пиколины*), деметилпиридины (*лутидины*) и триметилпиридины (*коллидины*).

Отметим хорошо изученные *пиридикарбоновые кислоты*, существующие в виде трех изомеров:



Эти кислоты обладают амфотерными свойствами. Подобно ароматическим кислотам, они образуют эфиры, амиды, галогенангидриды и т.д.

Хинолин и изохинолин представляют собой изомерные конденсированные системы пиридина и бензола, различающиеся способом сочленения колец. Хинолин и изохинолин, сочетающие в себе два ароматических цикла, также являются ароматическими системами: они удовлетворяют правилу Хюккеля и остальным критериям ароматичности.



хинолин



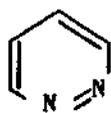
изохинолин

Эти продукты выделяют из каменноугольной смолы. Хинолин по химическим свойствам близок к пиридину. Однако при реакциях электрофильного замещения заместители вступают в бензольное кольцо (в положениях 5 и 8), так как электронная плотность в бензольной составляющей хинолина выше, чем в пиридиновой части. В то же время нуклеофильные реагенты вступают в α -положения пиридиновой составляющей.

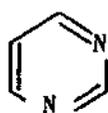
Оба гетероцикла лежат в основе группы алкалоидов и их синтетических аналогов, применяемых в медицине. Некоторые производные хинолина используют как противомаларийные препараты.

4.6. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами (азипы)

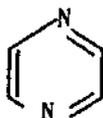
Гетероциклические соединения, содержащие в цикле два атома азота называются *диазинами* (I, II, III), азот и кислород – *оксазинами* (IV), азот и серу – *тиазинами* (V). Эти соединения имеют общее название – *азипы*:



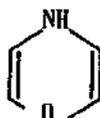
пиридазин
(I)



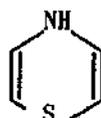
пиримидин
(II)



пиразин
(III)

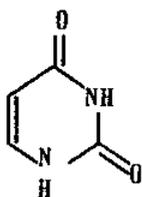


оксазин
(IV)



тиазин
(V)

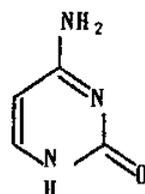
Из диазинов особенно важны *пиримидин* и его производные. Пиримидиновое кольцо входит в состав многих биологически важных веществ (нуклеиновых кислот, некоторых витаминов, лекарственных веществ и т.д.). Кислородные производные пиримидина – *урацил*, *тиамин* и *цитозин* – известны под общим названием *пиримидиновых оснований*:



урацил



тимин

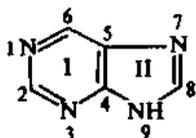


цитозин

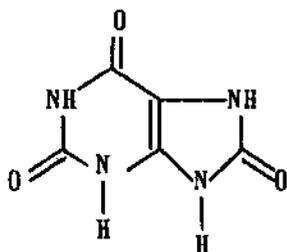
Они входят в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК) и образуются при их гидролизе.

4.7. Конденсированные системы из гетероциклов

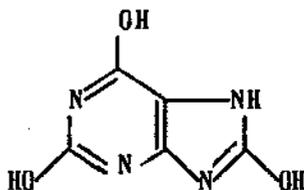
Группа пурина. Сложная гетероциклическая система, состоящая из двух конденсированных гетероциклов – пиримидина (I) и имидазола (II), называется *ядром пурина*:



Пуриновая группировка лежит в основе многих соединений, прежде всего нуклеиновых кислот, в которые она входит в виде *пуриновых оснований*: аденина (6-аминопурин) и гуанина (2-амино-6-гидроксиурин). Интерес представляет кислородное производное пурина – *мочевая кислота*.



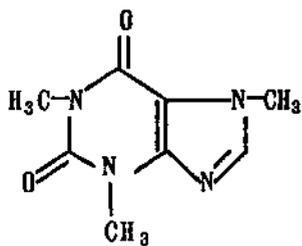
мочевая кислота



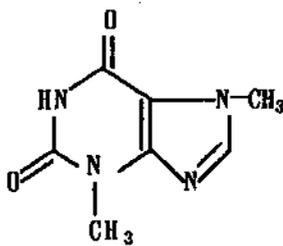
2,6,8-тригидроксиурин

Мочевая кислота обладает слабыми кислотными свойствами. Она может быть выделена из мочи или получена синтетически. Из производных пурина следует отметить также два

важных алколоида: *кофеин* (содержится в кофе и чае) и *теобромин* (входит в состав какао):



кофеин



теобромин

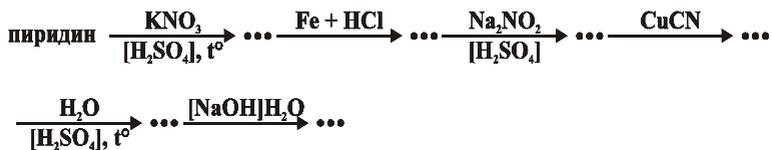
Контрольные задания

1. Какими структурными особенностями обусловлен ароматический характер фурана, пиррола и тиофена? Какой тип гибридизации гетероатомов в молекулах этих соединений?

2. Предложите схему получения фурилуксусной кислоты из фурфуrolа.

3. Тиофен загрязняет каменноугольной бензол и не отделяется от последнего при перегонке. Напишите реакцию, применяемую для химической очистки бензола от тиофена.

4. Заполните схемы превращений, назовите полученные соединения:



5. Напишите реакции: а) нитрования фурана, б) сульфирования пиррола. Действием каких реагентов, и в каких условиях можно провести эти реакции?

6. Соединения состава C_6H_6OS обладает следующими свойствами: а) не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра; б) дает оксим; в) при действии гипохлорита натрия образует α -тиофенкарбовую кислоту. Каково строение исследуемого соединения?

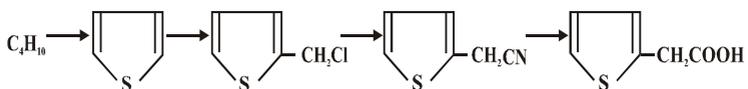
7. Приведите реакции частичного и полного гидрирования фурана, пиррола и тиофена. Назовите полученные соединения, охарактеризуйте их свойства.

8. В чем сходство и различие химических свойств пиридина и бензола? Приведите примеры.

9. Охарактеризуйте отношение фурана к действию электрофильных реагентов. Приведите механизм реакции электрофильного замещения в общем виде. С какими соединениями бензольного ряда можно сравнить фуран по его способности вступать в реакции электрофильного замещения?

10. Расположите в порядке возрастания реакционной способности в условиях электрофильного замещения: бензол, нафталин, тиофен, пиридин. Напишите реакции бромирования каждого соединения. Укажите условия их проведения.

11. 2-тиенилуксусная кислота является промежуточным продуктом в синтезе антибиотика – цефалотина. Предложите схему синтеза 2-тиенилуксусной кислоты, которая бы включала следующие стадии:



12. Фуран и тиофен в реакции электрофильного замещения вступают легче, чем бензол, однако фуран для проведения этих реакций требует использования специальных электрофильных реагентов. Объясните этот факт. Приведите реакции фурана с этими реагентами.

13. Предложите схему получения из пиррола метилового эфира пиррол-2-карбовой кислоты.

14. У какого соединения: фурана, пиррола или тиафена более сильно выражены свойства диена с сопряженными двойными связями? Напишите для него реакции присоединения брома и хлора и реакцию Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом.

15. Охарактеризуйте химические свойства хинолина: основность, отношение к электрофильным и нуклеофильным реагентам. Напишите реакции хинолина с соляной и серной кислотами на холоду, амидом натрия. Назовите полученные соединения.

16. Приведите реакции пиррола с реагентами:

а) CH_3MgI ; б) NaNH_2 ; в) CH_3MgI , затем CO_2 . Назовите полученные соединения.

17. С какими из приведенных ниже соединений реагирует пиридин: а) HBr ; б) NaNH_2 , $\text{NH}_3(\text{ж})$; в) H_2SO_4 , 0°C ; г) H_2SO_4 , SO_3 , 350°C ; д) Br_2ClI_4 ; е) KOH (т), O_2 . Приведите схемы возможных реакций.

18. Сколько изомеров может существовать у производных фурана, если они содержат:

- а) один заместитель;
- б) два одинаковых заместителя;
- в) два разных заместителя.

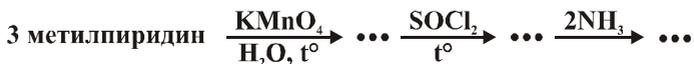
19. Для фурфурола напишите реакции окисления, нитрования, реакцию Канниццаро.

20. Расположите по возрастанию легкости вступления в реакции электрофильного замещения следующие соединения: пиррол, бензол, тиафен, фуран.

21. Напишите реакции пиридина со следующими соединениями:

- а) соляной кислотой;
 - б) иодистым метилом;
 - в) пероксидом водорода.
- Назовите полученные соединения.

22. Заполните схемы превращений, назовите полученные соединения:



23. Напишите схему получения хинолина по способу Краупа. Приведите все стадии синтеза. Из каких соединений можно осуществить этим путем синтез: а) 2-метилхинолина; б) 6-метокси-8-нитрохинолина.

24. Напишите реакции 2-аминохинолина и 5-аминохинолина с азотистой кислотой в кислой среде при 0°C. Назовите образующиеся соединения.

25. Сравните отношение к действию азотистой кислоты α -, β -, γ -аминопиридинов. Приведите уравнения реакций.

26. Какие вещества можно получить из α -метилтиофена в результате реакции электрофильного замещения?

27. Наибольшее применение поливинилпирромидон находит в медицине в качестве заменителя плазмы крови. Кроме того, он входит в состав клеев, загустителей, стабилизаторов. Предложите способ получения поливинилпирромидона.

28. Объясните почему пиррол является очень слабым основанием, но обладает кислотностью более сильной, чем аммиак. Оцените s-характер связи N-H пиррола по сравнению с аммиаком.

29. Приведите схемы взаимного превращения фурана, пиррола и тиофена по Ю.К. Юрьеву.

30. Напишите схему получения фурфурола из пентоз. В каких условиях проводят реакцию? Какими способами можно получить из фурфурола: а) фуран-2-карбоновую кислоту; б) фурфуриловый спирт; в) фуран? Напишите реакции.

Тема 5. РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ НА ВЫВОД ФОРМУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При определении формул химических соединений необходимо различать простейшую (или эмпирическую) формулу соединения и его истинную (или молекулярную) формулу.

Простейшая, или эмпирическая, формула показывает соотношение числа атомов каждого элемента в молекуле (формульной единице) вещества. Например, простейшая формула бензола CH . Она показывает, что на каждый 1 атом углерода в молекуле данного вещества приходится 1 атом водорода.

Истинная, или молекулярная, формула показывает точный качественный и количественный состав одной молекулы данного соединения. Так, истинная формула бензола C_6H_6 . Она показывает, что одна молекула данного вещества образована шестью атомами углерода и десятью атомами водорода.

При выводе простейшей формулы соединения необходимо помнить, что индексы в ней пропорциональны количествам вещества элементов, образующих данное соединение и содержащихся в определенной порции данного вещества. Например, 1 моль бензола содержит 6 моль атомов углерода и 6 моль атомов водорода (т. е. $v(\text{C}) : v(\text{H}) = 1:1$, а формула бензола — C_6H_6). Таким образом, чтобы определить простейшую формулу вещества, необходимо рассчитать количество вещества элементов, образующих данное соединение.

Чтобы установить истинную или молекулярную формулу, необходимо знать относительную молекулярную (или молярную) массу данного соединения. Молекулярная масса в целое число раз больше массы, которая отвечает простейшей формуле. На это число нужно умножить индексы в простейшей формуле, чтобы получить молекулярную формулу. Например, простейшая формула глюкозы CH_2O , относительная молекулярная масса, отвечающая этой формуле, равна 30. Истинная относительная молекулярная масса глюкозы равна 180, т. е. в 6 раз больше. Таким образом, истинная формула глюкозы $(\text{CH}_2\text{O})_6$, или $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Пример 1. Плотность паров углеводорода при нормальных условиях составляет 2,59 г/л. Массовая доля углерода в веществе равна 82,8 %. Какова молекулярная формула углеводорода?

Решение:

Для расчета выберем массу углеводорода, равную 100г, тогда

$$m(C) = m(C_xH_y) \cdot \omega(C); \quad m(C) = 100 \cdot 0,828 = 82,8 \text{ г}$$

$$m(H) = m(C_xH_y) - m(C); \quad m(H) = 100 - 82,8 = 17,2 \text{ г}$$

Найдем количества веществ углерода и водорода:

$$n(C) = m(C)/M(C); \quad n(C) = 82,8/12 = 6,9 \text{ моль} \quad n(H) = 17,2 \text{ моль}$$

Найдем отношение количества веществ углерода и водорода:

$$n(C):n(H) = 6,9:17,2$$

Чтобы выразить это отношение в наименьших целых числах, поделим оба числа на наименьшее, т.е на 6,9, получим

$$n(C):n(H) = 1:2,5 \quad \text{умножим на 2} \quad n(C):n(H) = 2:5$$

Следовательно, простейшая формула углеводорода C_2H_5

$$M(C_2H_5) = 29 \text{ г/моль}$$

Найдем молярную массу углеводорода по данным задачи

$$M(C_xH_y) = V_n^0 \cdot \rho(C_xH_y); \quad M(C_xH_y) = 22,4 \cdot 2,59 = 58 \text{ г/моль}$$

Сравнивая молярную массу вещества (58 г/моль) и молярную массу по простейшей формуле (29 г/моль), получаем, что число атомов в простейшей формуле следует удвоить. Следовательно, молекулярная формула C_4H_{10} .

Пример 2. В 11,6 углеводорода содержится 9,6 г углерода. Определите истинную формулу этого соединения, если относительная плотность его по воздуху равна 2.

Решение:

Определим массу водорода:

$$m(H) = m(C_x H_y) - m(C); \quad m(H) = 11,6 - 9,6 = 2 \text{ г.}$$

Найдем количества вещества углерода и водорода

$$n(C) = m(C)/M(C); \quad n(C) = 9,6/12 = 0,8 \text{ моль}; \quad n(H) = 2 \text{ моль}$$

Найдем отношение количества веществ углерода и водорода:

$$n(C)/n(H) = 0,8:2 = 1:2,5 = 2:5$$

Следовательно, простейшая формула углеводорода C_2H_5 ,

$$M(C_2H_5) = 29 \text{ г/моль}$$

Определим молярную массу углеводорода по данным задачи:

$$M(C_xH_y) = M_B \cdot D_B; \quad M(C_xH_y) = 29 \cdot 2 = 58 \text{ г/моль}$$

Молярную массу истинную сравним с молярной массой по простейшей формуле

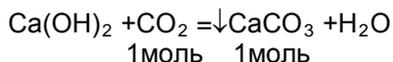
$$M(\text{ист})/M(\text{прост}) = 58/29 = 2$$

Значит, число атомов в молекуле C_2H_5 следует удвоить, и истинная формула будет иметь вид C_4H_{10} .

Пример 3. При сжигании 12 г органического соединения образовалось 14,4 г воды и углекислый газ, при пропускании которого в раствор гидроксида кальция образовалось 60 г осадка. Определите истинную формулу исходного соединения, если относительная плотность его паров по воздуху равна 2,069.

Решение:

Количество углекислого газа, выделившегося при сжигании органического вещества, рассчитаем по уравнению:



Находим количество вещества CaCO_3 :

$$n(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3) / M(\text{CaCO}_3); \quad n(\text{CaCO}_3) = 60 / 100 = 0,6 \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением реакции

$$n(\text{CaCO}_3) / n(\text{CO}_2) = 1 / 1; \quad n(\text{CO}_2) = 0,6 * 1 = 0,6 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,6 \text{ моль}$$

Определим количество вещества H_2O

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 14,4 / 18 = 0,8 \text{ моль},$$

отсюда

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}) = 1,6 \text{ моль}$$

Рассчитаем массы углерода и водорода:

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) * M(\text{C}) = 0,6 * 12 = 7,2 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) * M(\text{H}) = 1,6 * 1 = 1,6 \text{ г}$$

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 7,2 + 1,6 = 8,8 \text{ г.}$$

Так как $[m(\text{C}) + m(\text{H})] < m(\text{в-ва})$, то значит в состав вещества входит кислород:

$$m(\text{O}) = m(\text{в-в}) - m(\text{C}) - m(\text{H}); \quad m(\text{O}) = 12 - 8,8 = 3,3 \text{ г}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}); \quad n(\text{O}) = 3,3 / 16 = 0,2 \text{ моль}$$

Формулу органического вещества можно представить в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, тогда

$$x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O})$$

$$x : y : z = 0,6 : 1,6 : 0,2 = 3 : 8 : 1$$

Простейшая формула имеет вид $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Найдем молярную массу по простейшей формуле и истинную молярную массу

$$M(\text{прост}) = 60 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{ист}) = M_{\text{в}} * D_{\text{в}} = 29 * 2,069 = 60 \text{ г/моль}$$

Молярные массы совпадают, значит, простейшая формула является истинной или молекулярной. Следовательно, молекулярная формула C_3H_8O .

Контрольные задания

1. При сгорании 11,04г органического вещества образуется 8,064л углекислого газа (н.у.) и 8,64г воды. Изобразите структурную формулу этого вещества и запишите его название по систематической номенклатуре, если известно, что оно реагирует с гидроксидом натрия в молярном соотношении 1:3.

2. При сгорании углеводорода образуется 8,96л углекислого газа (н.у.) и 5,4 г воды. Молярная масса углеводорода в 27 раз больше молярной массы водорода. Определите истинную формулу углеводорода и изобразите структурные формулы возможных изомеров не циклического строения.

3. При сгорании 27,9г органического вещества образуется 20,16л углекислого газа (н.у.) и 24,3г воды. Изобразите структурную формулу этого вещества и запишите его название по систематической номенклатуре, если известно, что оно реагирует с гидроксидом натрия в молярном соотношении 1:2.

4. Один из важнейших химических реагентов, относящийся к классу диаминов, содержит 40,0% углерода, 46,7% азота, остальное - водород. Установите молекулярную формулу этого органического соединения, приведите его структурную формулу и химическое название.

5. При сгорании бескислородного органического вещества выделилось 6,72г (н.у.) углекислого газа, 3,6г воды и 7,3г хлороводорода. Установите молекулярную формулу сгоревшего соединения, приведите одну из его возможных структурных формул и рассчитайте его массу.

6. Соединение содержит 38,71% углерода, 16,13% водорода по массе и еще один элемент, число атомов которого в молекуле равно числу атомов углерода. Относительная плотность соединения по азоту равна 1,107. Определите молекулярную формулу соединения.

7. При сгорании определенной массы третичного амина выделилось 0,448л углекислого газа, 0,495г воды и 0,056л азота. Установите молекулярную формулу этого амина, назовите его и рассчитайте массу сгоревшего вещества

8. При сгорании 9г первичного амина выделилось 2,24л азота (н.у.). Определите молекулярную формулу амина, приведите его название.

9. При сгорании предельного вторичного амина выделилось 2,24л азота и 8,96л углекислого газа. Определите молекулярную формулу амина.

10. Соединение содержит 40 % углерода, 6,67 % водорода по массе и ещё один элемент, число атомов которого в молекуле равно числу атомов углерода. Относительная плотность соединения по водороду равна 15. Определите молекулярную формулу соединения.

11. При полном сгорании циклического углеводорода образовалось 27г воды и 3,36 л углекислого газа. Относительная плотность этого вещества по аргону равна 1,05. Установите молекулярную формулу этого соединения.

12. При сгорании газообразного органического вещества, не содержащего кислород, выделилось 2,24 л (н.у.) углекислого газа, 1,8 г воды и 3,65 г хлороводорода. Установите молекулярную формулу сгоревшего вещества

13. При сгорании газообразного органического вещества, не содержащего кислород, выделилось 2,24л (н.у.) углекислого газа и 4г фтороводорода. Установите молекулярную формулу сгоревшего вещества.

14. При сгорании газообразного органического вещества выделилось 4,48 л (н.у.) углекислого газа, 3,6 г воды и 2 г фтороводорода. Установите молекулярную формулу сгоревшего вещества.

15. При сжигании вещества массой 10,7г получили 30,8г CO_2 , 8,1г воды и 1,4г азота. Плотность паров по воздуху равна 3,69. Определите молекулярную формулу вещества.

16. При термическом разложении неизвестного вещества массой 49г выделилось 13,44л (н.у.) кислорода и осталось твёрдое вещество, содержащее 52,35 % калия и 47,65 % хлора. Определите формулу вещества.

17. Найдите молекулярную формулу органического вещества, если известно, что массовая доля углерода в нём составляет 51,89%, водорода – 9,73%, хлора – 38,38%. Относительная плотность паров этого вещества по воздуху равна 3,19.

18. При сжигании органического вещества массой 4,2г получили 13,2г углекислого газа и 5,4г воды. Относительная плотность этого соединения по воздуху 2,9. Определите молекулярную формулу вещества.

19. При сгорании органического вещества массой 1,2г образовались оксид углерода (IV) массой 3,52г и вода массой 2,16г. Плотность этого вещества равна 1,35г/л. Выведите молекулярную формулу данного вещества.

20. При сгорании органического вещества массой 9,2г образовались оксид углерода (IV) объёмом 8,9л и вода массой 10,8г. Относительная плотность паров этого вещества по хлору равна 0,6479. Выведите молекулярную формулу данного вещества.

21. При сгорании органического вещества массой 8,8г образовались оксид углерода (IV) объёмом 8,96л и вода объёмом 7,20мл. Относительная плотность этого вещества по азоту равна 3,143. Выведите молекулярную формулу данного вещества.

22. При полном сгорании 3,1г органического вещества образовалось 8,8г углекислого газа, 2,1г воды и выделилось 0,47г азота. Найти молекулярную формулу газа, если масса 1л паров этого вещества, приведённого к н.у. составляет 4,15г.

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

24. Предельный одноатомный спирт обработали хлороводородом. В результате реакции получили вещество массой 39,94г и 6,75г воды. Определите молекулярную формулу исходного спирта.

25 При действии на 17,25г натрия избытка предельного одноатомного спирта получили 51г алкоголята. Определите молекулярную формулу исходного спирта.

26. Установите молекулярную формулу алкена, если известно, что при взаимодействии 1,012л его (н.у.) с хлором образуется 5,09г дихлорпроизводного.

27. Установите молекулярную формулу алкена, если известно, что одно и то же количество его, взаимодействуя с различными галогеноводородами, образует, соответственно, или 5,23г хлорпроизводного, или 8,2г бромпроизводного.

28. При сгорании органического соединения массой 7,2г образовались CO_2 массой 9,9г и вода массой 8,1г. Плотность паров этого вещества по водороду равна 16. Определите молекулярную формулу этого вещества.

29 При полном сгорании углеводорода образовалось 8,96л (н.у.) оксида углерода (IV) и 5,4г воды. Молярная масса углеводорода в 27 раз больше молярной массы водорода. Определите молекулярную формулу углеводорода.

30. Пары одного из дибромалканов в 101 раз тяжелее водорода. Определите молекулярную формулу этого дибромалкана.

Библиографический список

1. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1999. 768 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Тращенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. М.: Высш. шк., 2002. 572 с.
3. Нейланд О.Я. Органическая химия: Учебник для химических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1990. 751 с.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов. В 2-х т. М.: Химия, 1996. 848 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. М.: Мир, 1981.
6. Ким А.М. Органическая химия: Учебное пособие. Новосибирск: Сибирское универс. изд., 2002. 971 с.
7. Органическая химия: учеб. для вузов: В 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.
8. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн. Кн.2: Специальный курс/ Н.А. Тюкавкина, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, и др.; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2008. – 592 с.
9. Янковский С.А., Данилова Н.С. задачи по органической химии. М.: изд-во КОЛОС, 2000. 328 с.
10. Потапов В.М., Татаринчик С.Н., Аверина А.В. Задачи и упражнения по органической химии. М.: Изд-во ХИМИЯ, 1989. 232 с.
11. Беляев Е.Ю, Практическая органическая химия: Учебное пособие. Красноярск: изд-во Красноярского университета, 1996. 440 с.
12. Вопросы и задачи по органической химии/Под ред. проф. Суворова Н.Н./ М.: Высшая школа, 1998. 243 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Программа 2 части курса «Органическая химия»	4
Методические указания к выполнению контрольных работ	5
Тема 1. Гетерофункциональные соединения	8
1.1. Гидроксикислоты	8
1.2. Оксокислоты	11
1.3. Аминокислоты	15
Контрольные задания	22
Тема 2. Азоторганические соединения	26
2.1. Нитросоединения	26
2.2. Амины	30
Контрольные задания	38
Тема 3. Диазо-, азосоединения	43
3.1. Ароматические диазосоединения	43
3.2. Азосоединения	47
Контрольные задания	49
Тема 4. Гетероциклические соединения	54
4.1. Классификация и номенклатура гетероциклов	55
4.2. Общая характеристика и ароматический характер гетероциклических соединений	57
4.3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	59
4.4. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами	70
4.5. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом	72
4.6. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами	76
4.7. Конденсированные системы из гетероциклов	77
Контрольные задания	78
Тема 5. Расчетные задачи на вывод формул	82
Контрольные задания	86
Библиографический список	90

Авторы: Куликова Тамара Матвеевна
Гиревая Ханифа Яншаевна
Чупрова Лариса Васильевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Часть 2

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции

г. Магнитогорск, 2011 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000 Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химии, технологии упаковочных производств
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru