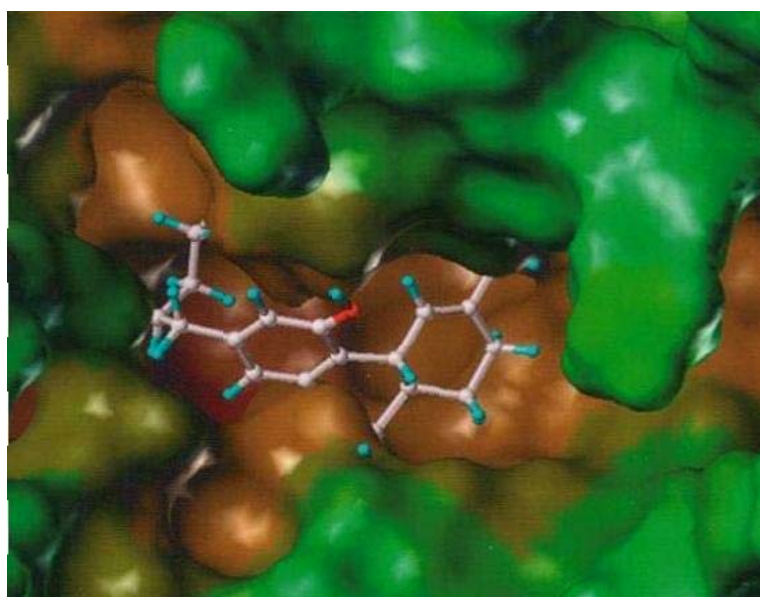


Астраханский государственный университет

БАКОВА О.В., ВЕЛИКОРОДОВ А.В., КОВАЛЕВ В.Б.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ



Астрахань 2008

УДК 547:378.16

Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом
Астраханского государственного университета

Рецензенты: доц. К.П. Пащенко (АГТУ).

Бакова О.В., Великородов А.В., Ковалев В.Б.

Азотсодержащие соединения: Учебно-методическое пособие. - Астрахань:
Изд-во Астраханского гос. у-та, 2008.-71 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальности «химия» и включает следующие разделы: программу изучения и сравнительную характеристику азотсодержащих соединений, методические рекомендации по изучению структуры и типовых механизмов реакций, лабораторный практикум, задания для самоконтроля и контрольных работ, справочные материалы.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

I. Программа изучения раздела «Азотсодержащие органические соединения».....	4
II. Методические указания к изучению раздела «Азотсодержащие органические соединения»	
1. Структура, реакционная способность и типовые механизмы реакций азотсодержащих соединений.....	8
2. Сравнительная характеристика азотсодержащих соединений	31
III. Лабораторный практикум «Азотсодержащие соединения»	
Работа 1. Алифатические и ароматические амины	32
Работа 2. Диазо - и азосоединения	37
Работа 3. Аминокислоты. Мочевина. Белки	42
Работа 4. Гетероциклические соединения	47
IV. Вопросы и задачи для самоконтроля	50
V. Расчетные задачи с участием органических веществ	57
VI. Контрольная работа	63
Литература	70

ПРОГРАММА
изучение раздела «Азотсодержащие соединения»

1.АМИНЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Электронное строение аммиака и аминов. Возможные валентные состояния азота. Действие электронных эффектов (индуктивный и мезомерный).

Химические свойства. Основные свойства аминов. Сравнение основных свойств аммиака, первичных, вторичных, третичных аминов и амидов карбоновых кислот. Реакции алкилирования и ацилирования аминов. Действие азотистой кислоты на различные амины. Четвертичные соли, гидроокиси аминов.

Способы получения: из галогеноалканов, спиртов, нитросоединений, нитридов, оксимов и амидов. Применение аминов.

Диамины и аминоспирты, их биологическая активность.

2.АМИНЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Электронное строение анилина, действие электронных эффектов /индуктивный и мезомерный/, предельные структуры, мезоформула.

Химические свойства. Сравнение химических свойств и реакционной способности аминогруппы ариламинов с алифатическими аминами. Влияние заместителей в ароматическом кольце на проявление основных свойств.

Реакции электрофильного замещения по бензольному кольцу, Механизм реакции /статический и динамический факторы/. Особенности протекания реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования.

Способы получения: из галогенпроизводных, нитросоединений. Промышленный способ получения сульфаниловой кислоты. Сульфамидные препараты. Фолиевая кислота.

3.АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Особенности протекания реакции у алифатических и ароматических аминов. Механизм реакции диазотирования /диазотирующие агенты, строение субстрата, электронное строение диазокатиона/.

Реакции солей диазония с выделением азота. Замена диазогруппы на галоген, гидроксогруппу, нитрильную, водород и другие группы. Механизмы реакций, условия их проведения.

Реакции солей диазония без выделения азота. Азосоединения, механизм реакции их получения, электронное строение. Причины изменения окраски красителей в различных средах.

4. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ

Электронное строение нитрогруппы. Строение и таутомерия фенилнитрометана. Нитробензол, электронное строение и распределение электронной плотности /индуктивный и мезомерный эффекты/.

Химические свойства. Восстановление нитрогруппы в щелочной и кислой среде. Проявление псевдокислотных свойств у фенилнитрометана. Реакции электрофильного замещения по ароматическому кольцу. Статический и динамический факторы. Получение изомерных нитрохлорбензолов, влияние нитрогруппы в орто-, мета- и пара-положениях на реакционную способность галогена. Реакции нуклеофильного замещения.

Способы получения. Реакция нитрования, механизм, нитрующие агенты, влияние строения субстрата на скорость реакции. Нитрование по боковой цепи у гомологов бензола. Применение нитросоединений.

5. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛФОКИСЛОТЫ

Электронное строение бензолсульфокислоты, действие электронных эффектов, реакционные центры.

Химические свойства. Реакции, идущие по сульфогруппе в сравнении с серной кислотой и нитробензолом. Электрофильное замещение по ароматическому кольцу, статический и динамический факторы. Реакции нуклеофильного замещения в сравнении с аналогичными у нитробензола.

Способы получения. Реакция сульфирования, механизм и влияние строения субстрата на скорость реакции и подбор реагентов. Сульфамидные препараты.

6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1. Пятичленные гетероциклы

Электронное строение в сравнении со строением бензола, фенола и анилина. Предельные структуры, дипольные моменты, ароматичность, критерии ароматичности.

Химические свойства. Квазиароматические свойства гетероциклов. Сравнение протекания реакций электрофильного замещения и присоединения у пиррола с анилином, у фурана с фенолом. Кислотные и основные свойства, их активность.

Природные соединения, содержащие пиррольный цикл. Строение

порфина и его ароматичность. Гемоглобин и хлорофилл, их строение и биологическая роль. Индол, триптофан и их производные. Индоксил, таутомерия. Кубовые красители.

6.2. Шестичленные гетероциклы

Электронное строение, предельные структуры, распределение электронной плотности, дипольные моменты и ароматичность.

Химические свойства. Особенности ароматической связи. Сравнение реакционной способности в реакциях электрофильного замещения пиридина, производных бензола, пятичленных гетероциклов, в реакциях присоединения, восстановления и окисления. Реакции нуклеофильного замещения, механизм, статический и динамический факторы. Сравнение основных свойств пиридина, пиперидина, пиррола и анилина.

Биологически активные вещества. Витамин РР (никотиновая кислота и ее амид, кордиамин), витамин В₆ (пиридоксин, пиридоксаль, пиридоксамин). Алкалоиды (анабазин, никотин и другие).

Пиран и его производные α - и γ -пиран, α - и γ -пирон. Псевдоароматический характер γ -пирона, особенности химического поведения. Бензо- γ -пирон (хромон), 2-фенилхромон (флаван). Понятие о пигментах цветов, фруктов и ягод /антоцианиды: пеларгонидин, цианидин, дельфинидин/. Зависимость окраски антоцианидов от рН среды.

6.3. Гетероциклы с несколькими гетероатомами

6.3.1. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

Оксазол, тиазол, пиразол и имидазол. Электронное строение, граничные структуры, ароматичность. Основные и кислотные свойства, реакции замещения и присоединения.

Биологическое значение производных: витамины, пенициллин, норсульфазол, гистидин, гистамин, нуклеиновые кислоты и др.

6.3.2. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

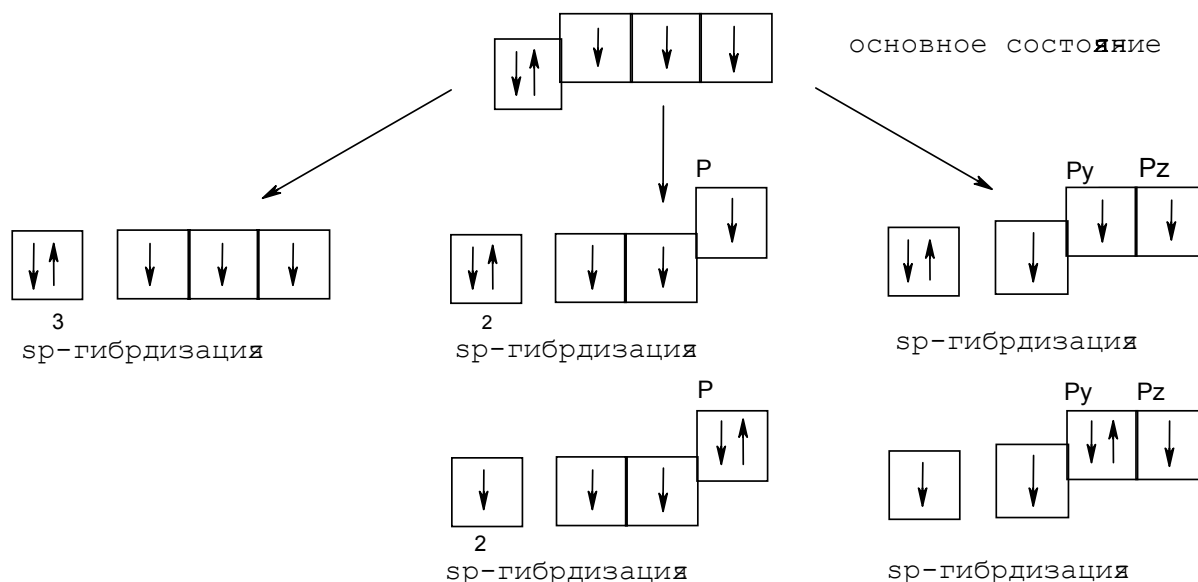
Диазины: пиридазин (1,2-дiazин), пиримидин (1,3-дiazин), пиразин (1,4-дiazин). Электронное строение, граничные структуры, ароматичность. Основные свойства и реакции замещения, реакционная способность.

Биологически активные производные пиримидина (витамины, нуклеиновые кислоты). Пиримидиновые основания : урацил (2,4-диокси-пиримидин), тиамин (5-метил-2,4-диокси-пиримидин), цитозин (4-амино-2-окси-пиримидин). Лактим-лактаманная таутомерия.

Пурин, ароматическая связь и ароматичность. Основные и кислотные свойства, реакции замещения. Взаимосвязь между пуриновыми основаниями (аденин - 6-аминопурин, гуанин - 2-амино-6-оксипурин, ксантин - 2,6-диоксипурин, гипоксантин - 6-оксипурин) и мочевой кислотой (2,6,8-триоксипурин). Понятие об алкалоидах. Кофеин (1,3,7-триметилксантин), теобромин (3,7-диметилксантин), теofilлин (1,3-диметилксантин).

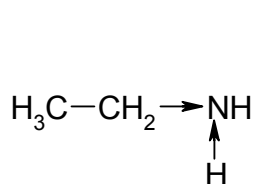
СТРУКТУРА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТИПОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Атом азота в органических соединениях может быть в различных валентных состояниях и отличаться расположением электронов на орбиталях:

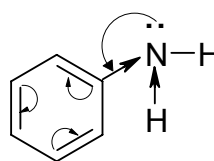


Валентное состояние и распределение электронов определяют возможность образования σ -, π - связей и проявление индуктивного и мезомерного эффектов.

Амины алифатического и ароматического рядов

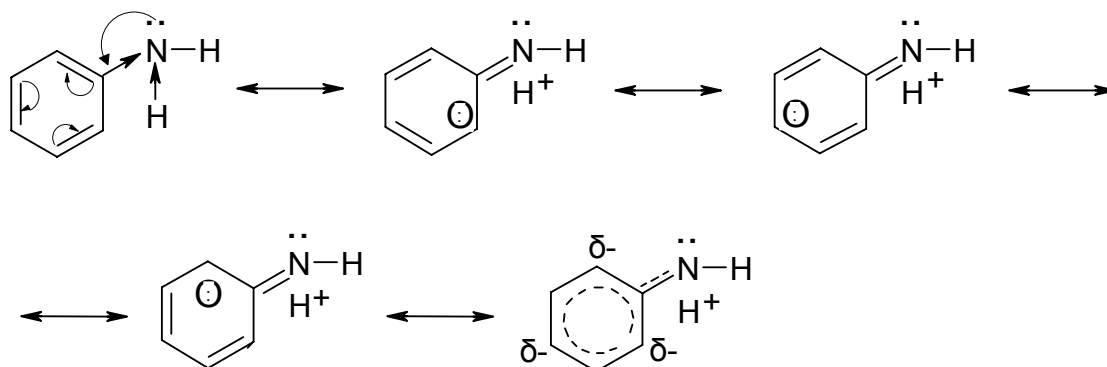


этиламин



анилин

В соединениях наблюдается различное валентное состояние азота, несмотря на одинаковое число σ -связей. Если у алифатических аминов азот имеет sp^3 -гибридное состояние, то в ароматических – sp^2 -гибридное состояние за счет возникновения эффекта p, π -сопряжения что, можно показать на граничных структурах анилина.



Исходя из валентного состояния атома углерода и атома азота, можно определить главные реакционные центры:

NH_2 /неподеленная пара атома азота/ - проявление основных свойств;

$\text{N} \leftarrow \text{H}$ /(δ -связь/ - реакции S_E /электрофильное замещение/;

$\text{C} \rightarrow \text{NH}_2$ / δ -связь/ - реакция S_N /нуклеофильное замещение/.

Основные характеристики связей приведены в таблице I.

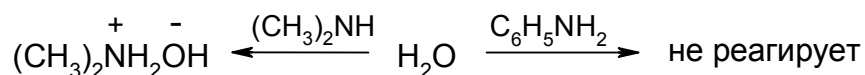
Таблица I

Характеристика связей в аминах

Связь	Длина, нм.	Энергия, кДж/моль	Полярность, $\mu = D$
$\text{C} - \text{H}$	0,101	391	1,3
$\text{C} - \text{NH}_2$	0,147	305	0,5
$\text{C} - \text{H}$	0,109	415	0,4

Основные свойства

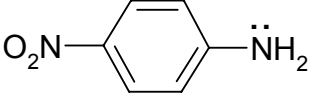
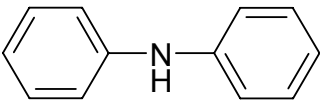
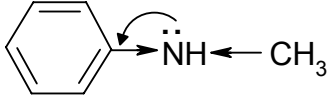
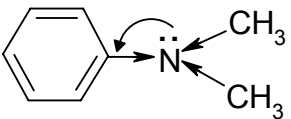
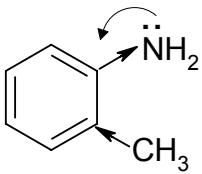
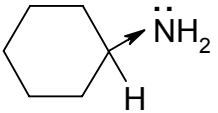
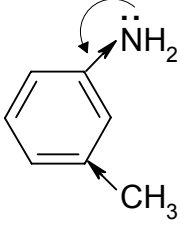
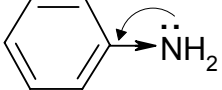
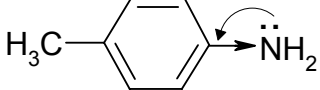
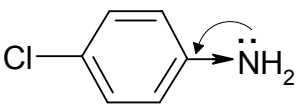
Амины являются слабыми основаниями за счет неподеленной пары электронов, причем ароматические амины в отличие от алифатических не изменяют цвет индикатора, т.е., не генерируют гидроксид -анион при взаимодействии с водой.



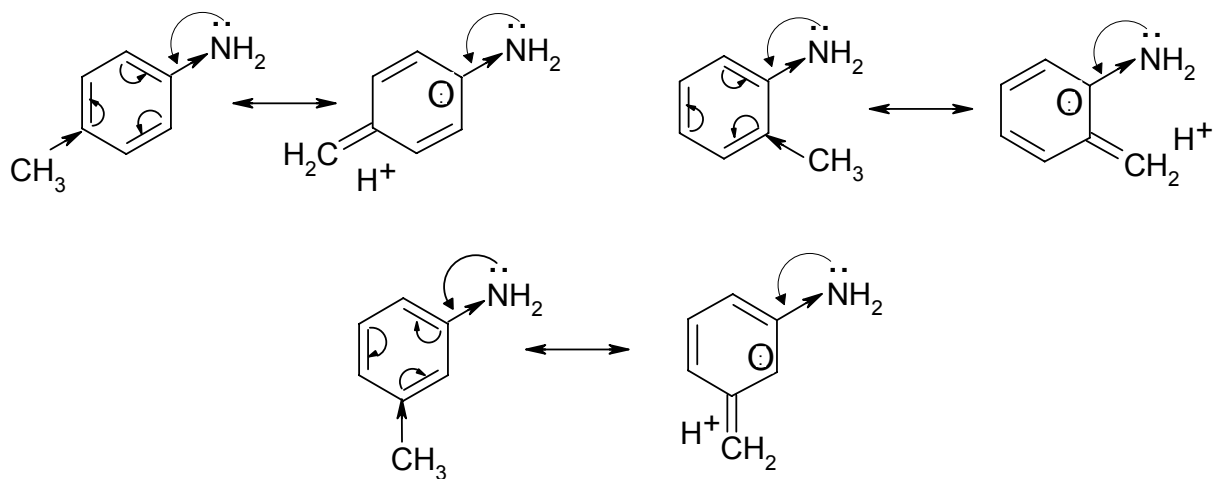
На силу основных свойств влияют электронные эффекты, действующие в молекуле и стерические факторы. Константы основности некоторых аминов приведены в табл.2.

Таблица 2

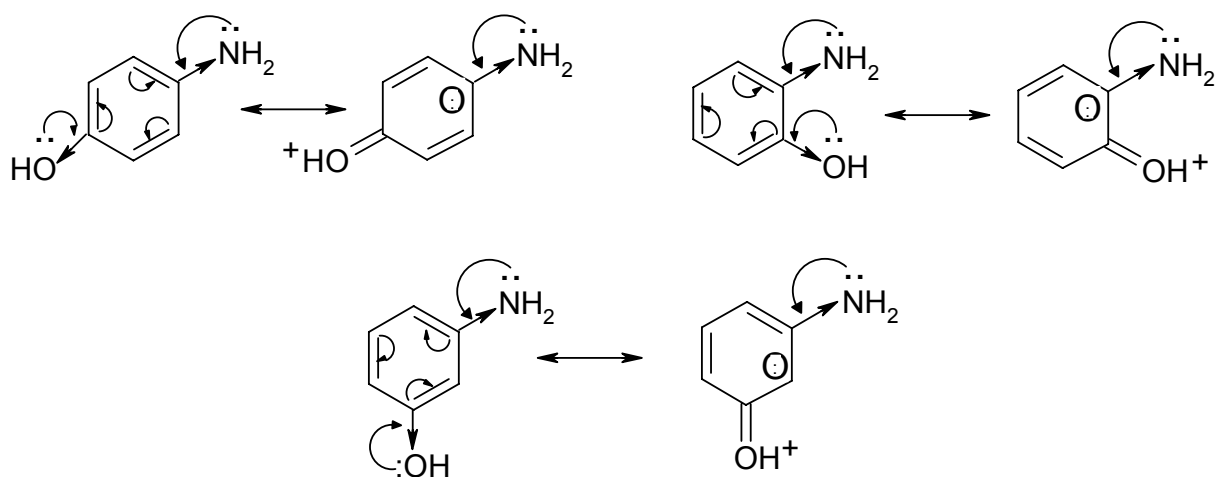
K_b- некоторых аминов

Соединение 1	K _b 2	Соединение 3	K _b 4
NH ₃	—		1,0 • 10 ⁻¹³
H ₃ C—NH ₂	4,5 • 10 ⁻⁴		6,0 • 10 ⁻¹⁴
C ₂ H ₅ → $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	5,1 • 10 ⁻⁴		7,1 • 10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₅ → $\ddot{\text{N}}\text{H} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5$	10,0 • 10 ⁻⁴		11,7 • 10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₅ → $\ddot{\text{N}}\text{H} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5$ ↑ C ₂ H ₅	5,6 • 10 ⁻⁴		2,6 • 10 ⁻¹⁰
	5,1 • 10 ⁻⁴		5,0 • 10 ⁻¹⁰
	4,2 • 10 ⁻¹⁰		1,2 • 10 ⁻⁹
	1,0 • 10 ⁻¹⁰		

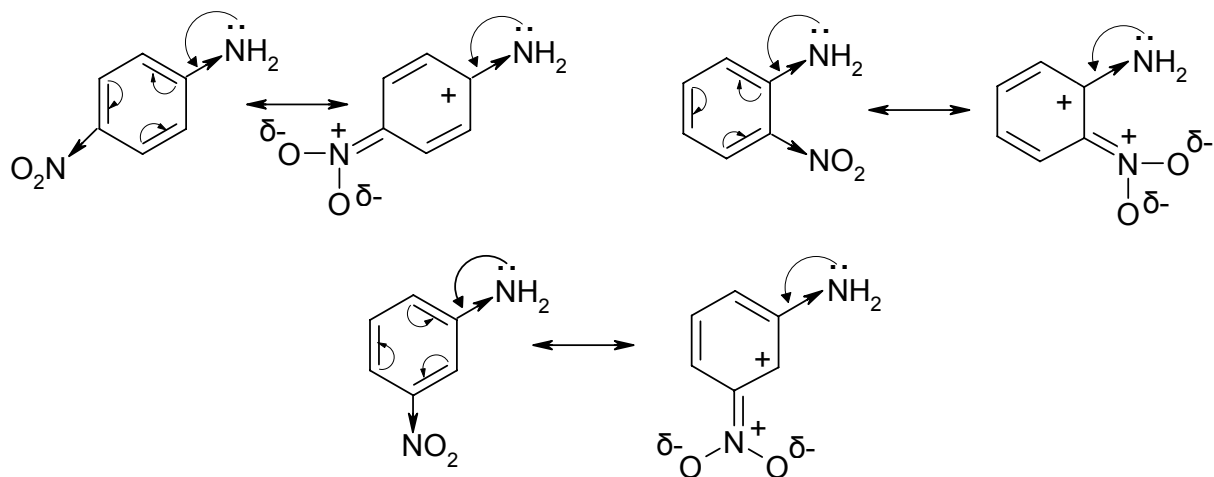
Чем можно объяснить уменьшение основных свойств у третичных аминов? Изменение подвижности неподеленной пары электронов у ароматических аминов можно подтвердить граничными структурами. Производные анилина с электронодонорными заместителями /действие + I и + M-эффектов/:



Действие –I- и +M-эффектов:



Производные анилина с электроноакцепторными заместителями /действие –I- и –M-эффектов/:

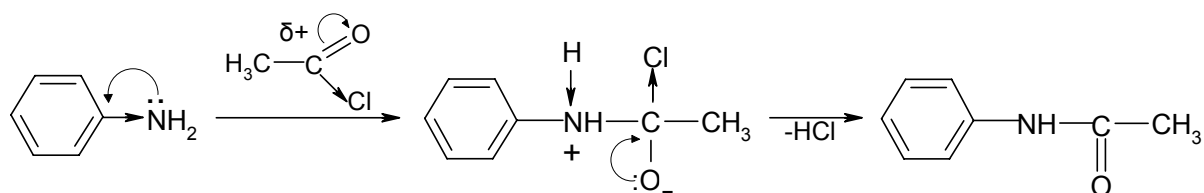


Заместители, которые обладают только индуктивным эффектом, оказывают наибольшее влияние, находясь в орто - положении.

Влияние заместителей, обладающих мезомерным эффектом, проявляется в наибольшей степени, когда они находятся в орто- или пара--положениях. Как это можно объяснить?

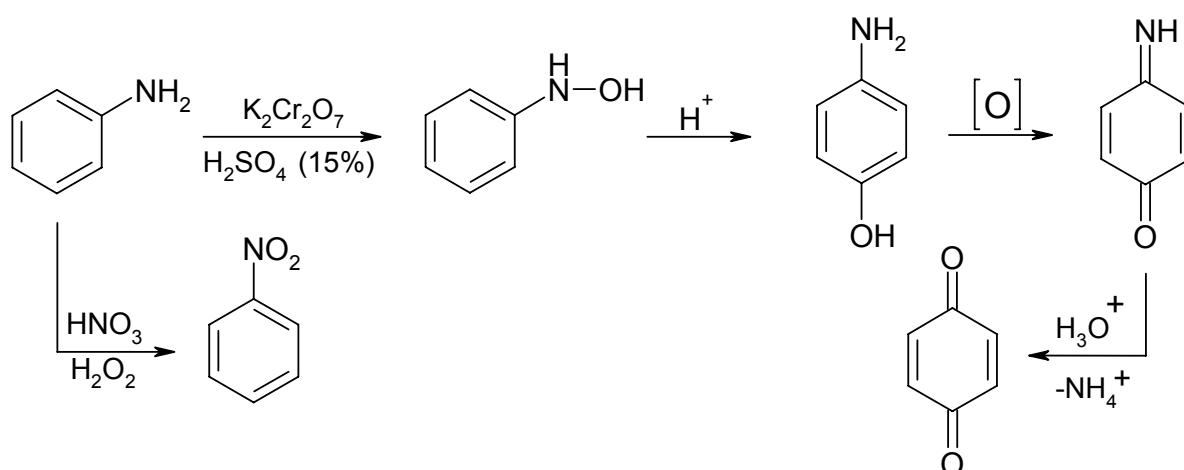
Реакции, протекающие по связи N-H:

Наиболее важными реакциями являются алкилирование, ацилирование и окисление, так как позволяют получать разнообразные вещества, используемые в фармакологии, в синтезе красителей, взрывчатых веществ и др.



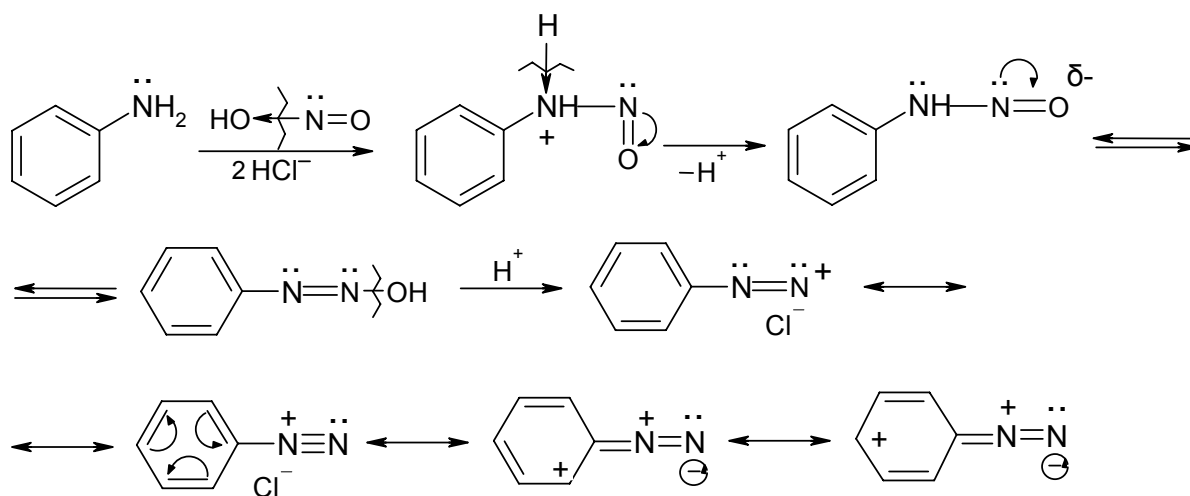
Ацильные производные могут гидролизироваться, что позволяет использовать данную реакцию для защиты аминогруппы при реакциях по ароматическому кольцу.

Реакция окисления приводит к образованию ряда промежуточных соединений, имеющих прикладное значение:



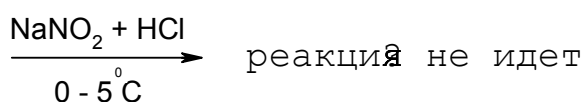
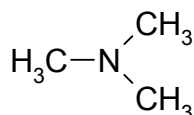
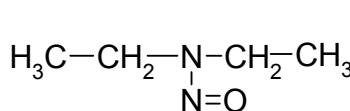
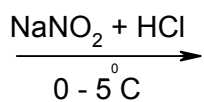
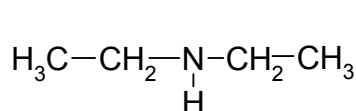
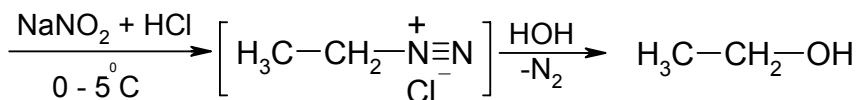
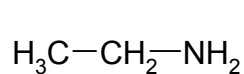
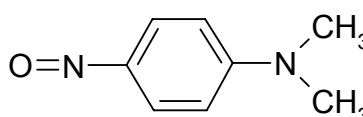
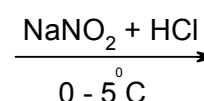
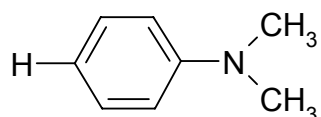
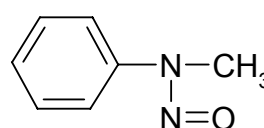
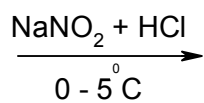
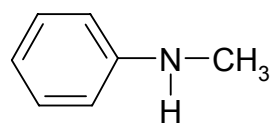
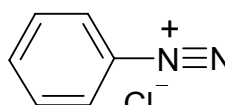
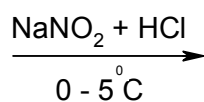
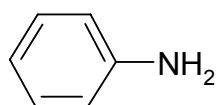
Реакции аминов с азотистой кислотой

Реакция аминов с азотистой кислотой имеет большое значение для синтеза азокрасителей и позволяет различать первичные, вторичные, третичные амины как алифатического, так и ароматического рядов.



катион фенилдиазония

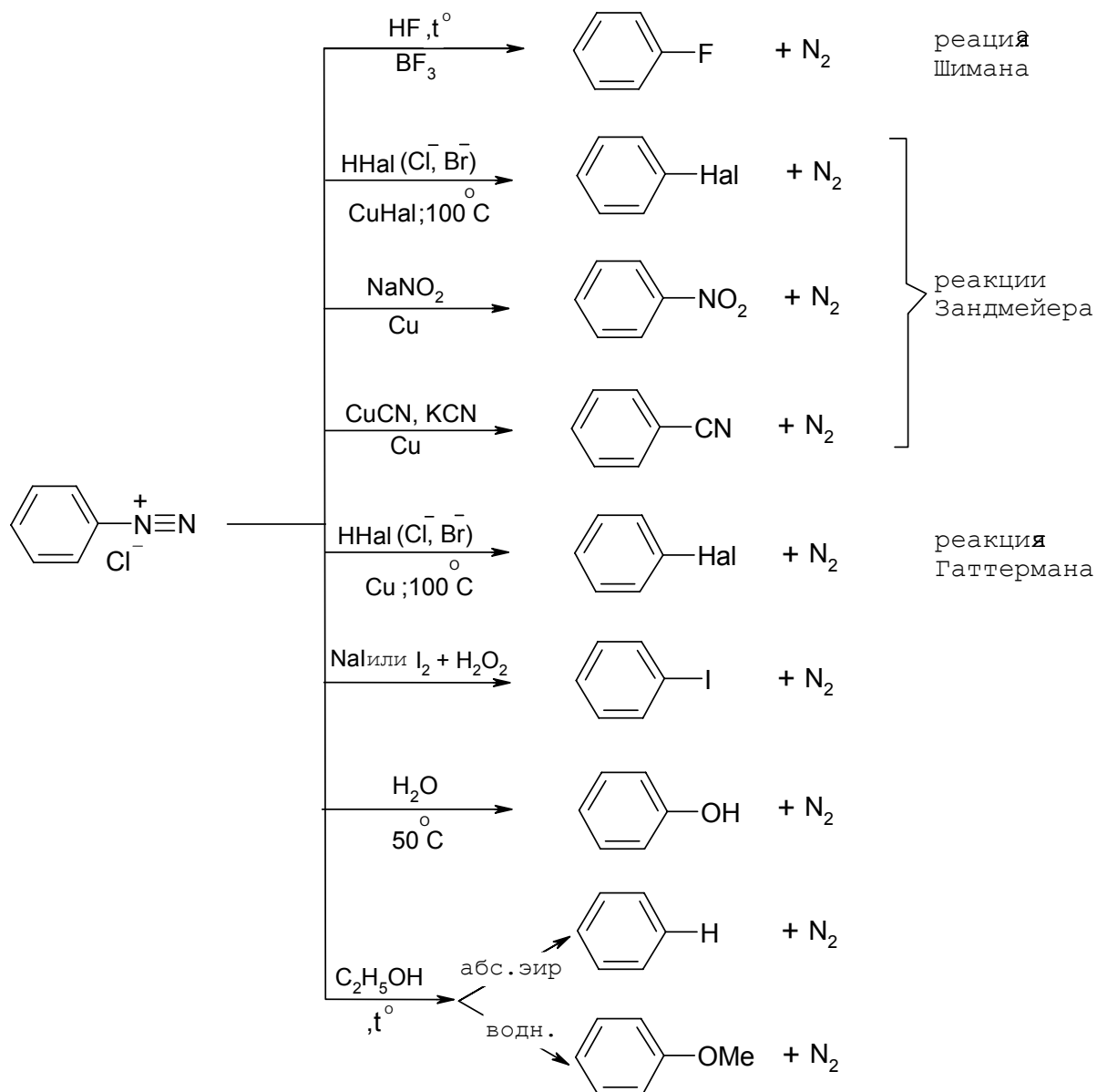
граничные структуры диазосоединения



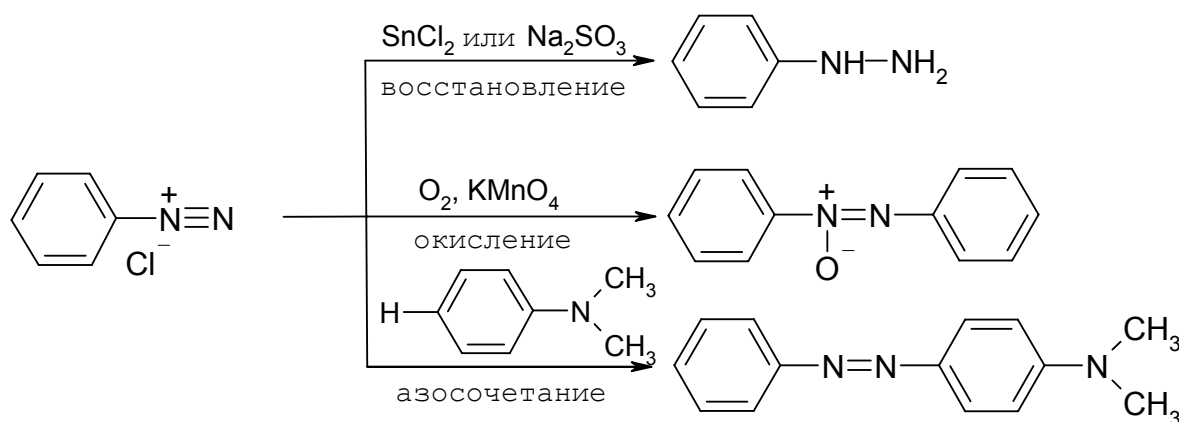
Полученные продукты имеют различную окраску, что позволяет их использовать в качественном анализе.

Диазосоединения ароматического ряда являются довольно реакционноспособными веществами. Реакции могут идти как с выделением молекулярного азота, так и без его выделения. Чем можно объяснить столь высокую химическую активность этих соединений?

Реакции с выделением азота



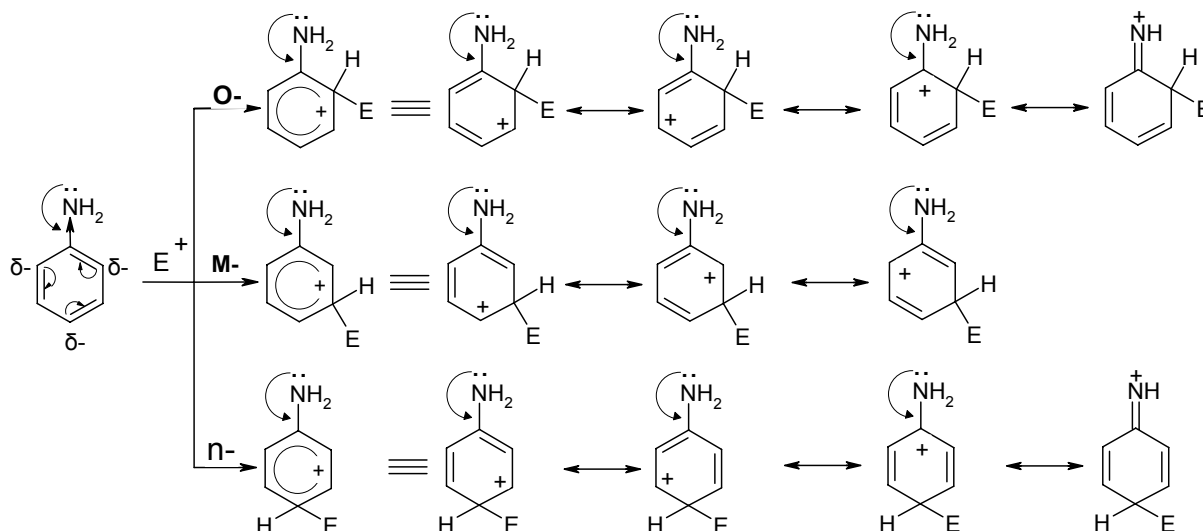
Реакции идущие без выделения азота:



Азосочетание происходит при действии ароматических соединений, активированными сальными электронодонорными заместителями. Многие азосоединения используются в качестве красителей для различных объектов, в том числе лекарственных препаратов, косметических средств, тканях и пищевых продуктов. В последнее время появляется все больше данных о канцерогенности азокрасителей, что заставляет искать новые группы красителей.

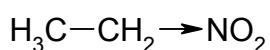
Реакции по ароматическому кольцу

Аминогруппа за счет действия +M-эффекта является активирующим орто-, пара- ориентантом в реакциях электрофильного замещения, что доказывается распределением электронной плотности как в нереагирующей молекуле /статический фактор/, так и в образовавшихся δ - комплексах /динамический фактор/:

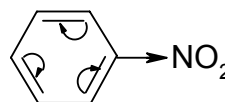


Активность кольца в реакциях электрофильного замещения увеличивается в ряду бензол → толуол → фенол → анилин. Чем это можно объяснить?

Нитросоединения

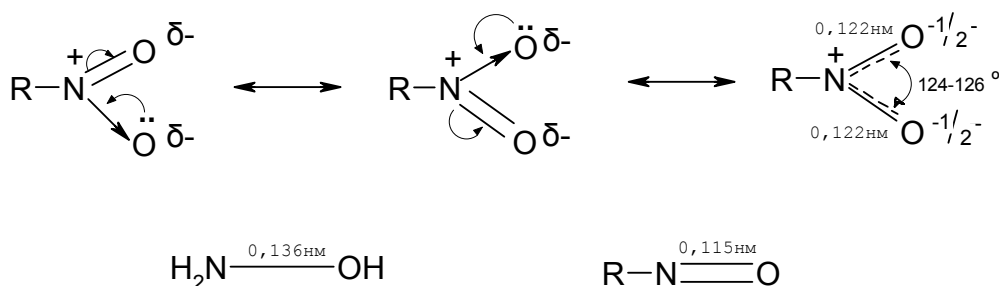


нитроэтан



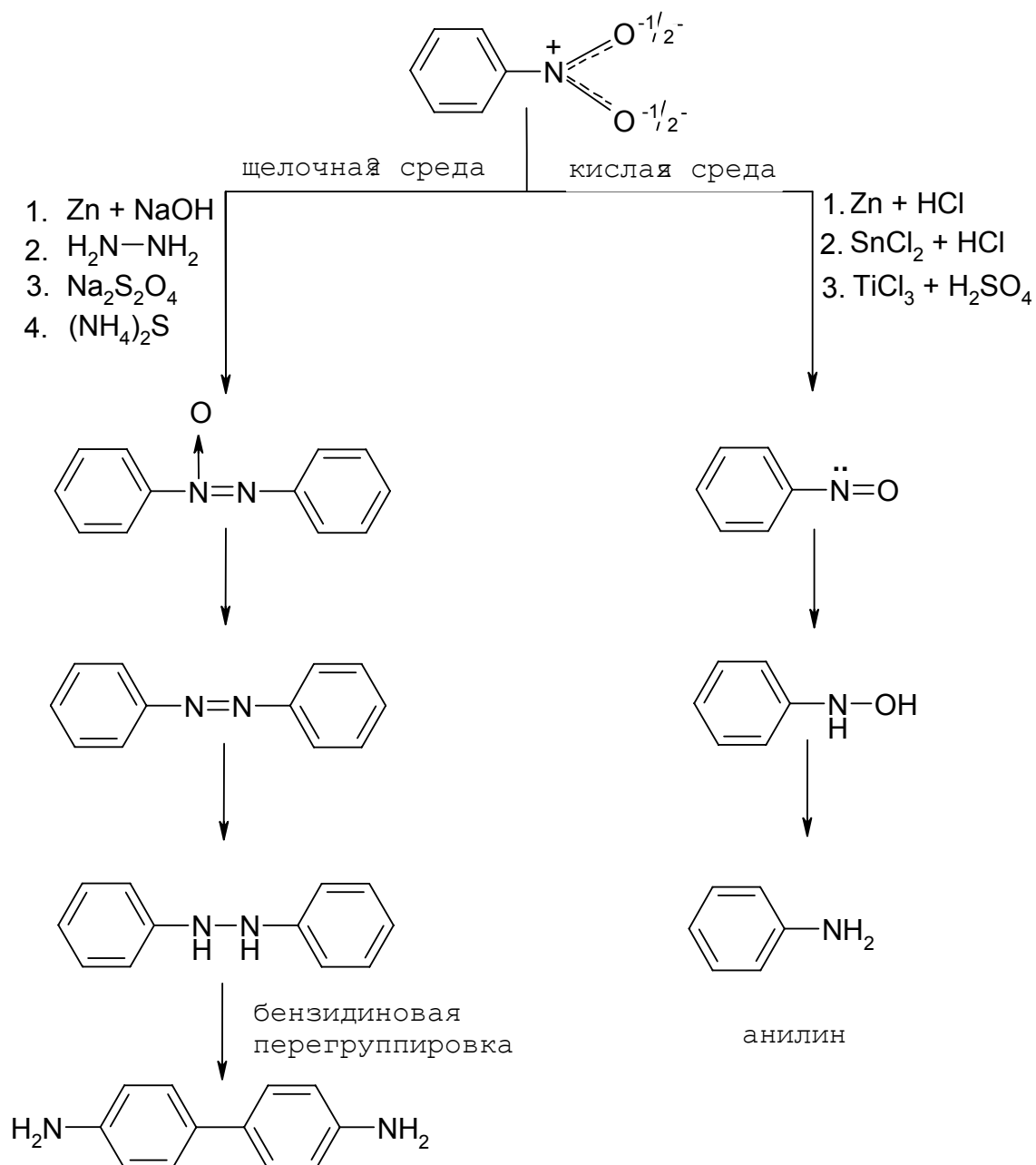
нитробензол

Нитрогруппа является 4 π -электронной сопряженной системой, в которой атом азота и один атом кислорода находятся в состоянии sp^2 – гибридизации, а второй атом кислорода предоставляет неподеленную пару электронов и наблюдается выравнивание связей N–O, которая короче подобной в гидросиламине, но длиннее чем в нитрозо - группе.



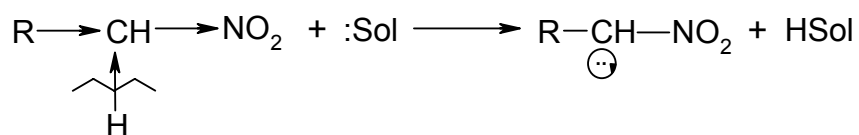
Нитрогруппа обладает значительным электроноакцепторным эффектом / -I и -M/. Наиболее интересными реакциями нитропроизводных алифатического и ароматического рядов являются проявление кислотных свойств и восстановление.

Восстановление нитросоединений приводит к образованию ряда промежуточных веществ, имеющих прикладное значение, и зависит как от строения исходного соединения, так и от природы восстановителя.



Кислотность и таутомерные превращения нитроалканов.

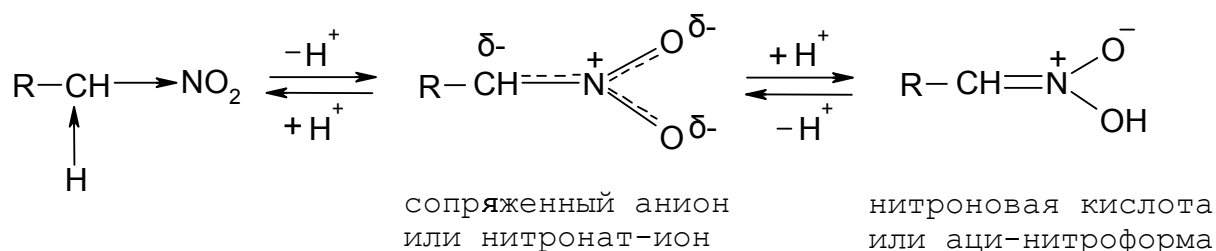
Первичные и вторичные нитроалканы являются СН-кислотами.



Кислотность моонитроалканов в водных растворах сравнима с кислотностью фенолов. У ди-, три- нитроалканов кислотность возрастает:

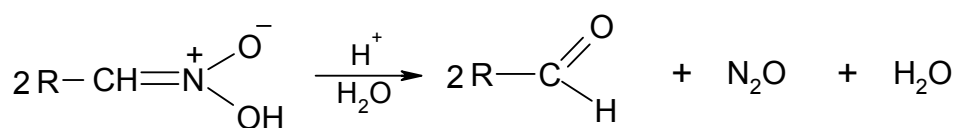
соединение	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$
$\text{pKa}/\text{H}_2\text{O}/$	10,2	8,5	4,0	0

Ионизации связи С-Н способствуют заместители в углеродном радикале и возникновение сопряженного аниона.

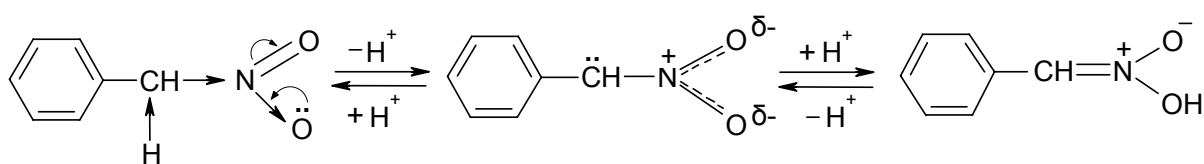


Нитроновая кислота является таутомерной формой нитроалкана и ОН - кислотой средней силы / $\text{pKa} = 3,2/$.

В кислых водных растворах нитроновые кислоты гидролизуются, образуя карбонильные соединения (реакция Нефа):

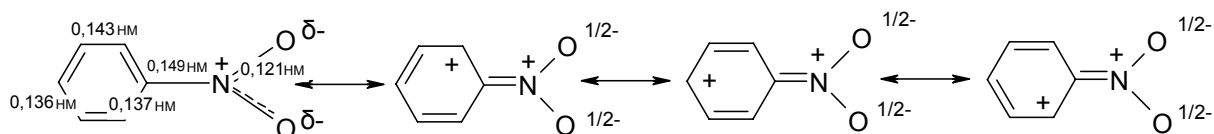


Кислотные свойства проявляют и нитросоединения ароматического ряда.



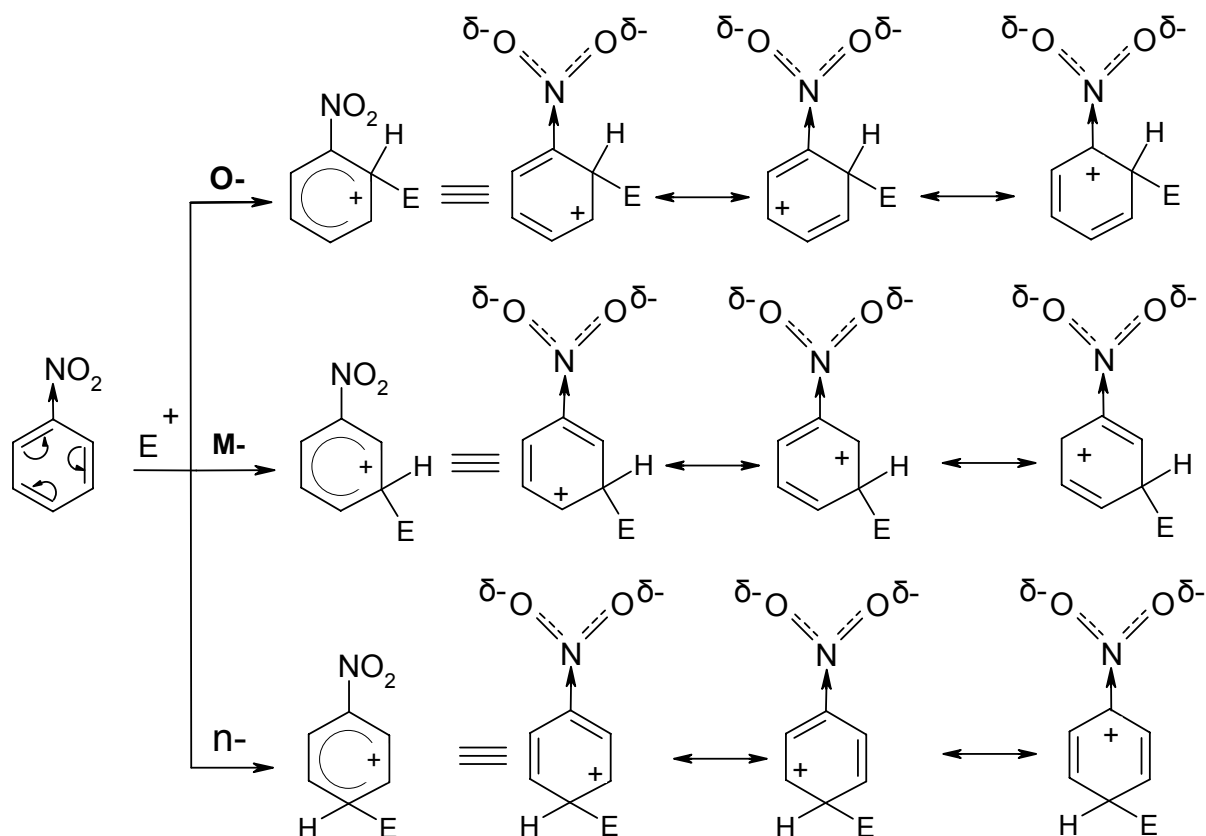
Реакции, идущие по бензольному кольцу

Нитроарены представляют собой 10 π -электронную систему, сильно поляризованную вследствие электроноакцепторного влияния нитрогруппы.

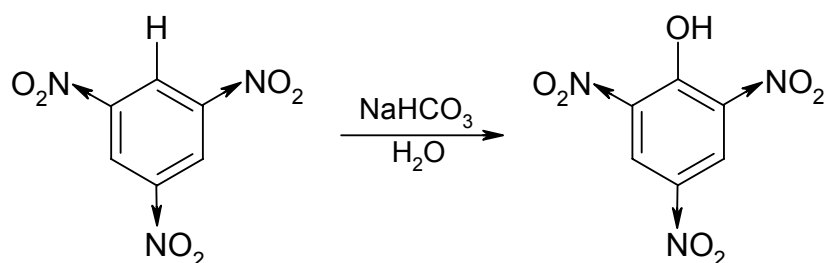


С увеличением числа нитрогрупп их акцепторное влияние на кольцо увеличивается, что приводит к уменьшению активности кольца к реакциям электрофильного замещения и увеличивает скорость реакции с нуклеофилами.

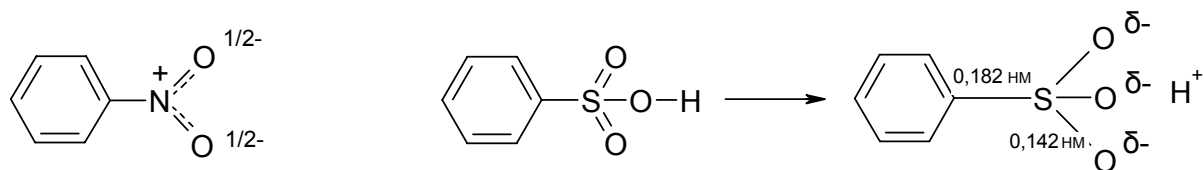
Нитрогруппа является мета-ориентирующим заместителем, что доказывается устойчивостью образующихся σ -комплексов /динамический фактор/.



При действии нуклеофилов наблюдается замена водорода в *орто*- и *пара*-положениях, и чем больше нитрогрупп находится в соединении, тем активнее идет реакция.



Исследовав строение и свойства нитросоединений, можно прогнозировать строение и свойства сульфопроизводных, в частности, сульфоновых кислот, проводя между ними сравнительный анализ.



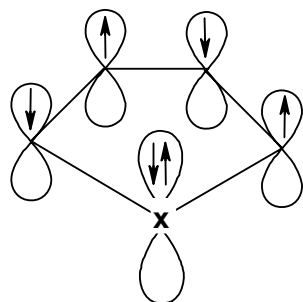
Группировка SO_3H является сильным электроакцептором, проявляя -I и -M-эффекты.

Сравните проявление кислотных свойств сульфоновой кислоты с сернистой, серной и бензойной кислотами. Найдите сходство и различие в протекании реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у сульфоновой кислоты и нитробензола и покажите, как протекает реакция восстановления сульфогруппы, сравнив ее с аналогичной реакцией у нитрогруппы.

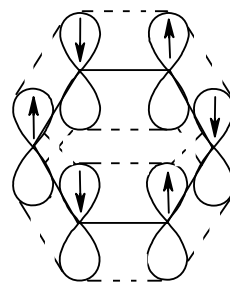
Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения могут быть образованы из циклоалканов /циклоалкенов, циклоалкадиенов/ или аренов. Для названия производных гетероциклических соединений атомы цикла нумеруются, начиная с гетероатома, в направлении ближайшего гетероатома.

Замена одного или нескольких атомов углерода в циклическом соединении с ароматической связью на азот, кислород и серу приводит к нарушению сопряжения, выравниванию электронной плотности, изменению длины связи и искажению валентных углов, особенно сильно в районе гетероатома. Джилг предложил индекс ароматичности, характеризующий степень выравнивания сопряженной системы. Установлено, что реакционная способность соединений зависит от величины π -зарядов атомов. Общая π -избыточность определяется как суммарный отрицательный заряд на атомах углерода кольца, который численно равен положительному заряду на гетероатоме /пиррольный тип/. π -Дефицитность - это суммарный положительный заряд на атомах углерода кольца, который равен отрицательному заряду на гетероатоме /пиридиновый тип/.

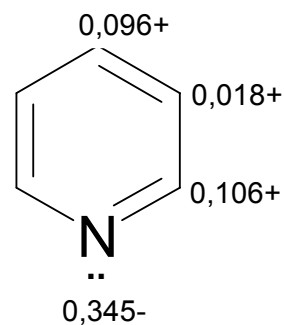
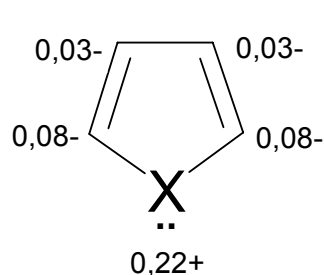


ПИРРОЛЬНЫЙ ТИП

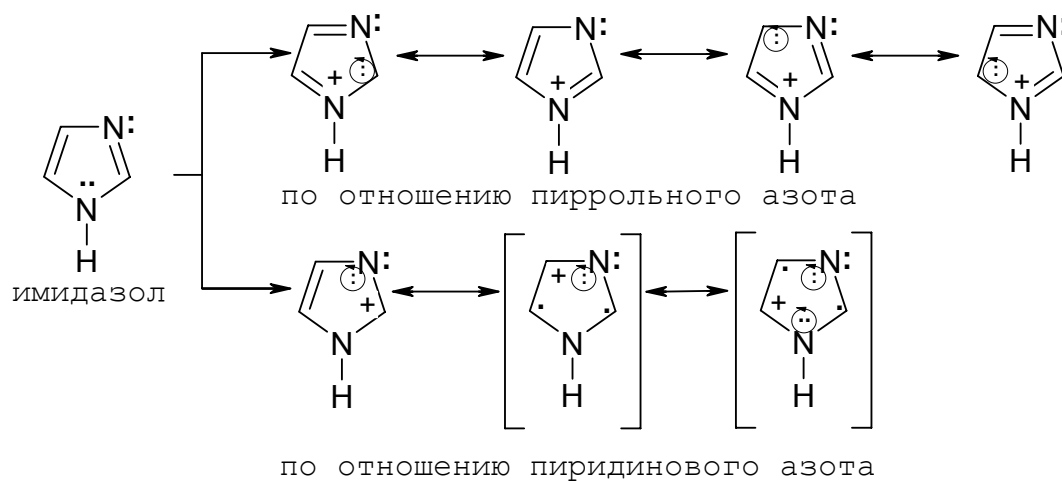
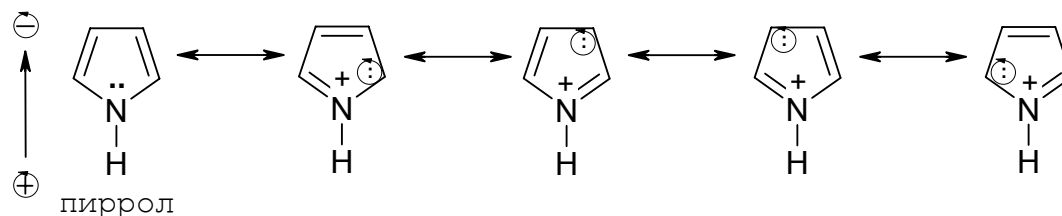


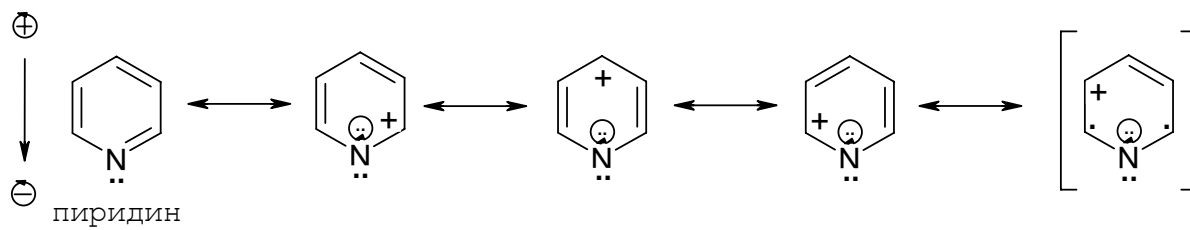
ПИРИДИНОВЫЙ ТИП

Распределение электронной плотности

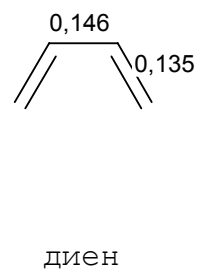
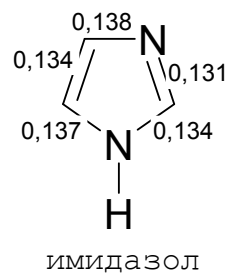
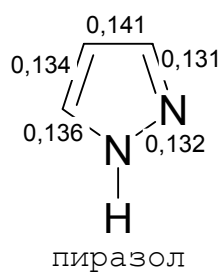
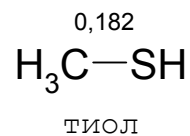
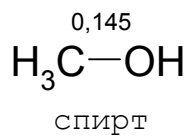
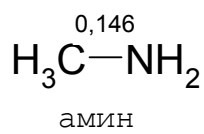
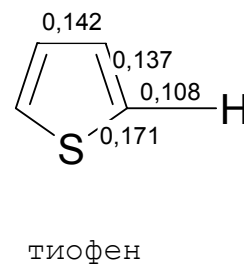
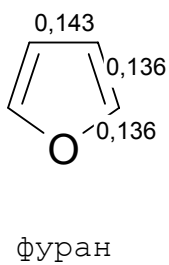
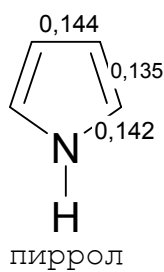


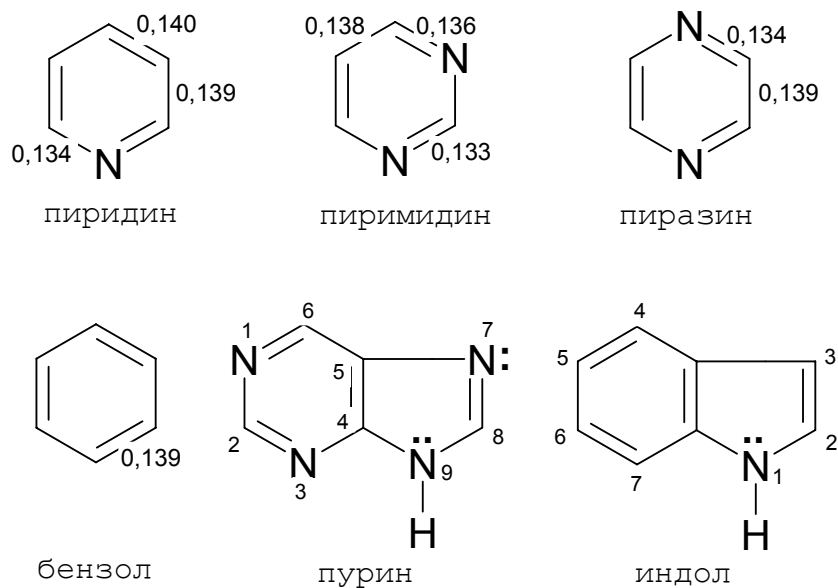
Граничные структуры распределения электронной плотности некоторых гетероциклических соединений могут подтвердить данные значения индекса свободной валентности.





расчеты длин связей /нм/





некоторые физико-химические характеристики гетероциклических соединений приведены в таблице 3.

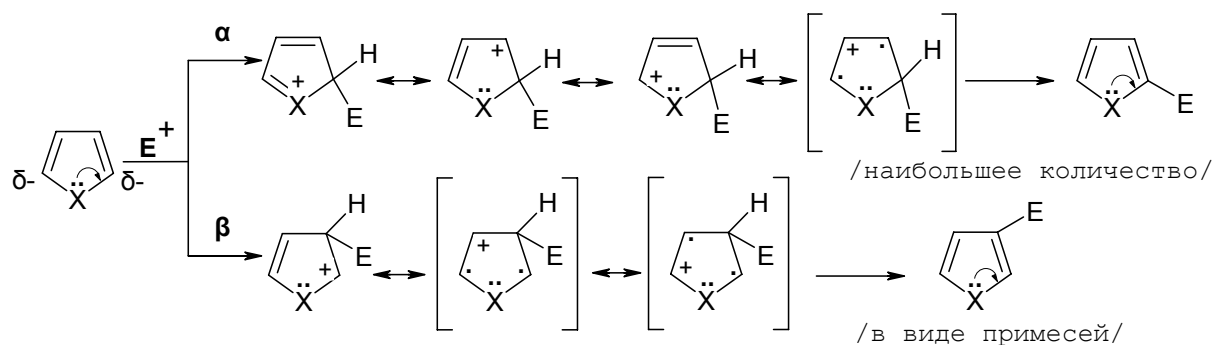
Таблица 3
Некоторые характеристики гетероциклических соединений

Соединение	Энергия резонанса кДж/моль	Ароматичность, %	Энергия ионизации эВ	Дипольный момент μ (Д)	pK_{BH^+}	$\frac{K_B}{pK_a}$
Фуран	67,8	12	8,9	0,7	-	-
Пиррол	89	37	8,2	1,75	0,27	$5,4 \cdot 10^{-15}$ 16,5
Тиофен	120	45	9,0	0,52	-	-
Бензол	150	100	9,24	0,0	37	-
Индол	194		7,8	2,05	1,0	16 – 17
Пиразол	122	61		2,2	2,53	$3 \cdot 10^{-12}$ 14
Имидазол	60	43		4,0	6,95	$1,1 \cdot 10^{-7}$ 14,2
Пиридин	96	82	9,75	2,2	5,23	$1,5 \cdot 10^{-9}$ -
Пириимидин	33,5	67	9,6		1,3	$4,5 \cdot 10^{-14}$

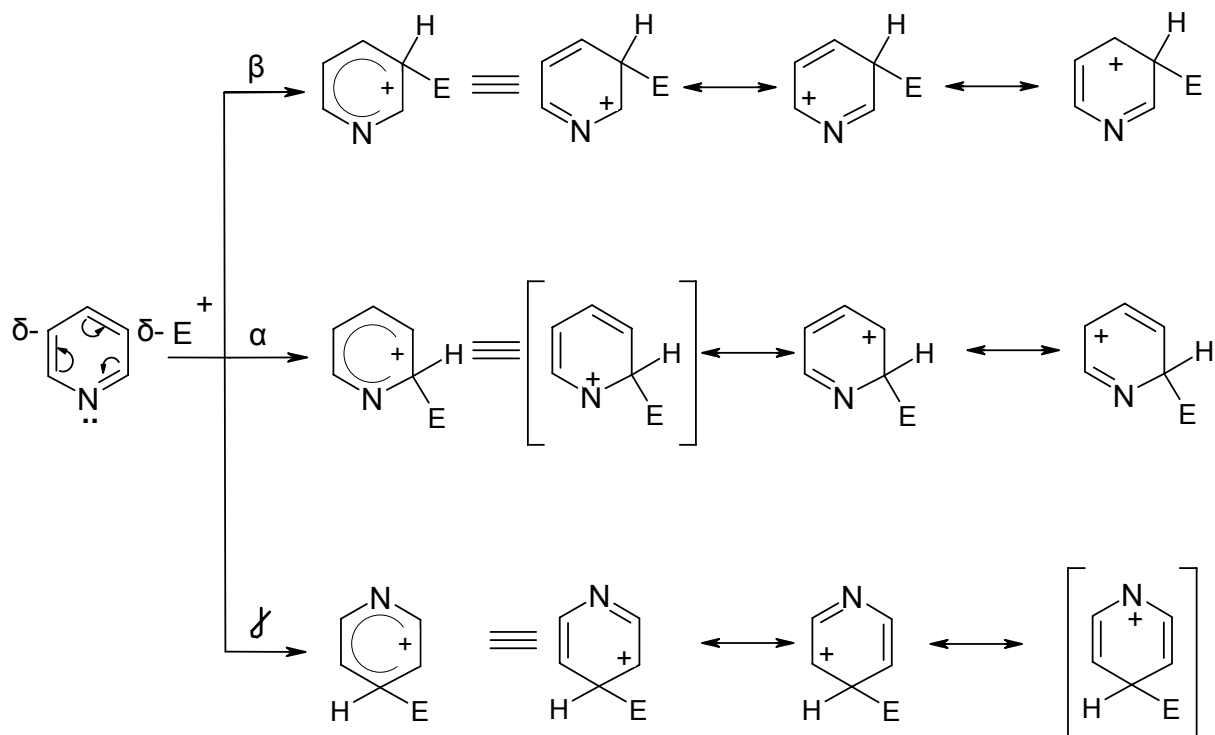
						-
Пурин		69			2,4	$\frac{2,45 \cdot 10^{-12}}{8,9}$

Реакционные центры и механизм реакций

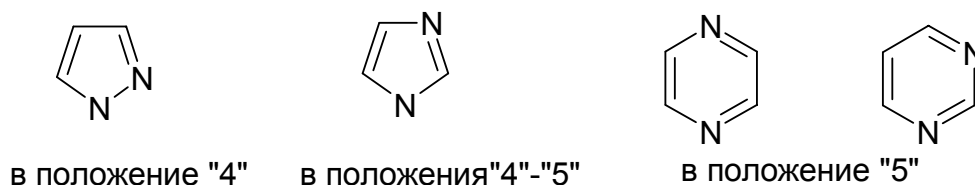
π – Избыточные циклы /активированные соединения/ легко вступают в реакции электрофильного замещения / S_E^2 /.



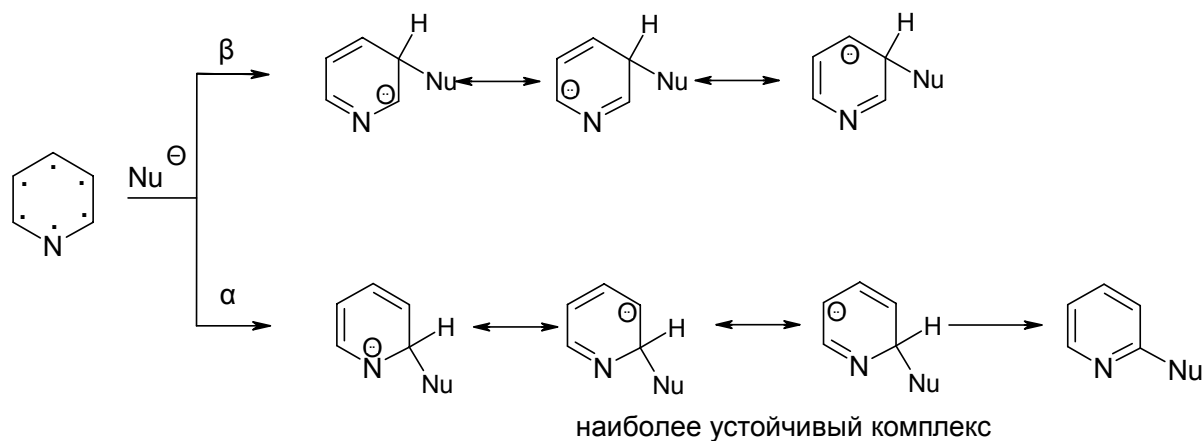
Деактивированные соединения в реакцию электрофильного замещения вступают в жестких условиях / S_E2 /.



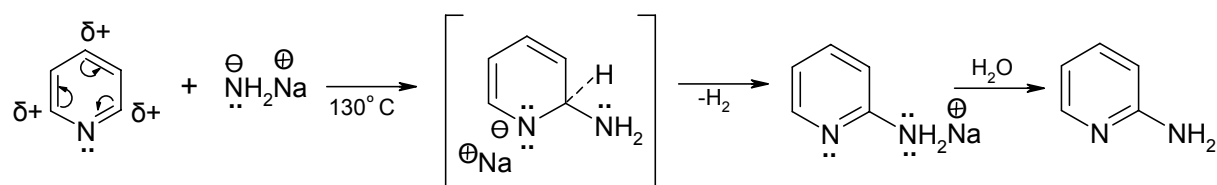
Возможные центры для атаки электрофила в соединениях



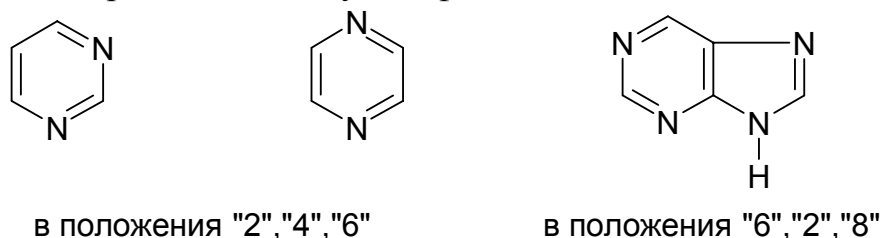
Реакции нуклеофильного замещения хорошо протекают у соединений, содержащих пиридиновый атом азота.



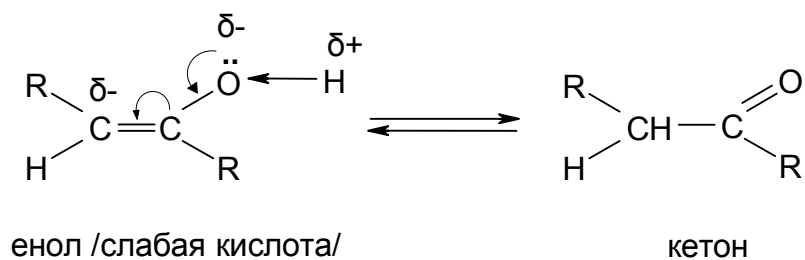
Реакция Чичибабина /1914 г./:



Возможные центры для атаки нуклеофила в соединениях

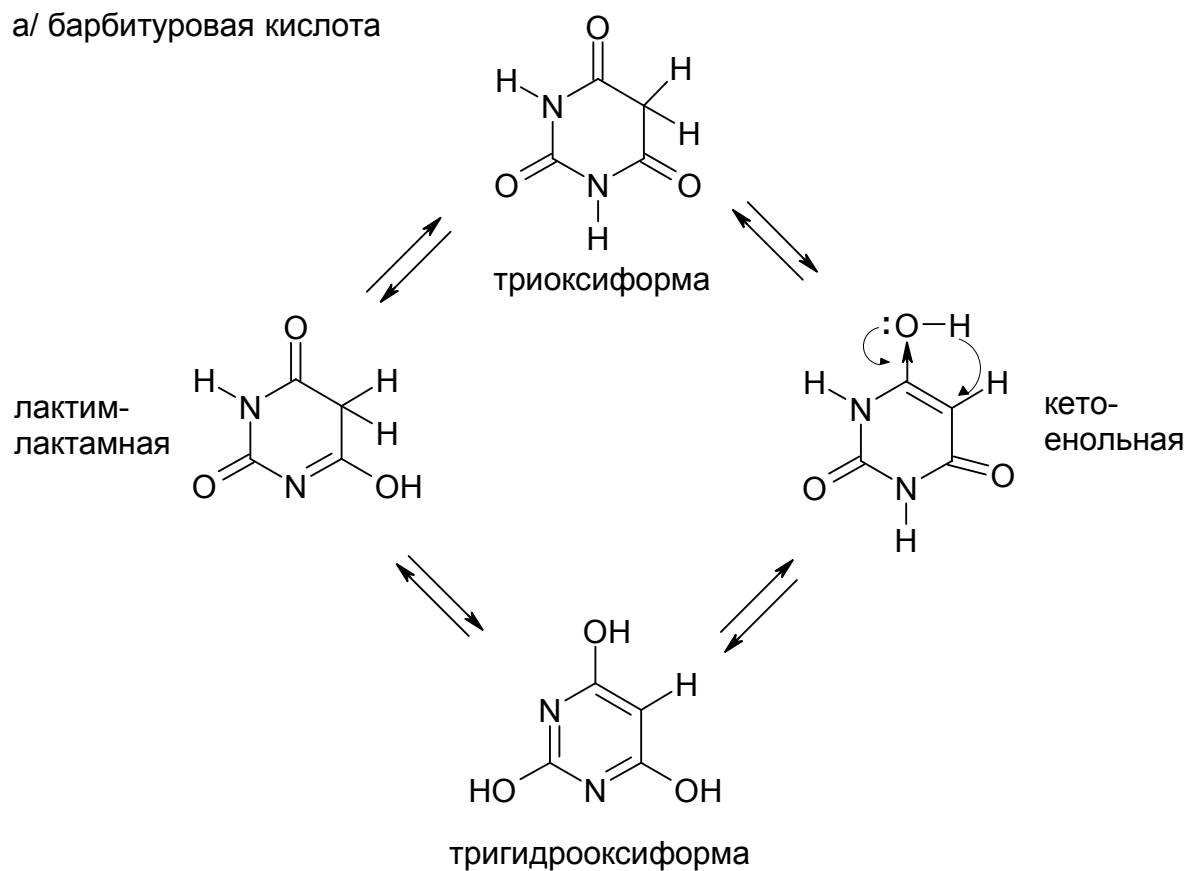


Таутомерия - особый вид динамической изомерии, когда происходит миграция водородного атома, обычно в виде протона /прототропия/. Получается система изомеров, переходящих друг в друга. Различают несколько разновидностей таутомерии. Наиболее распространенной является кето-енольная таутомерия:



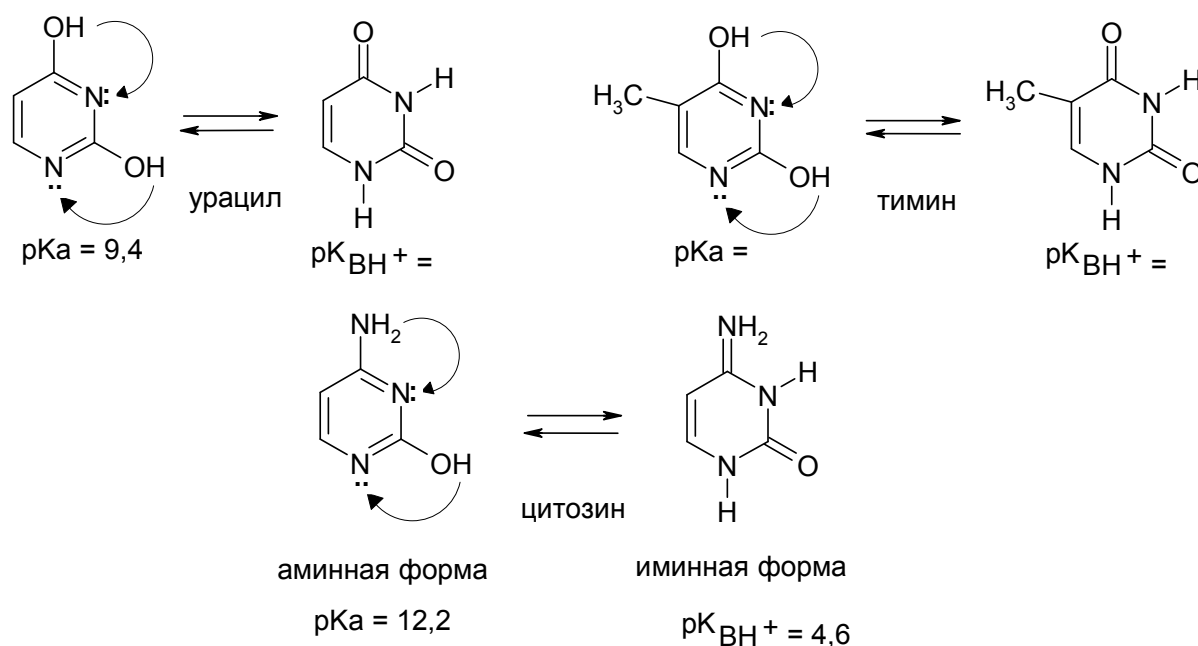
Подобно кето-енольной таутомерии в гетероциклических соединениях наблюдаются лактим-лактаминная, амино-иминная. Наиболее ярко это проявляется в следующих соединениях:

а/ барбитуровая кислота

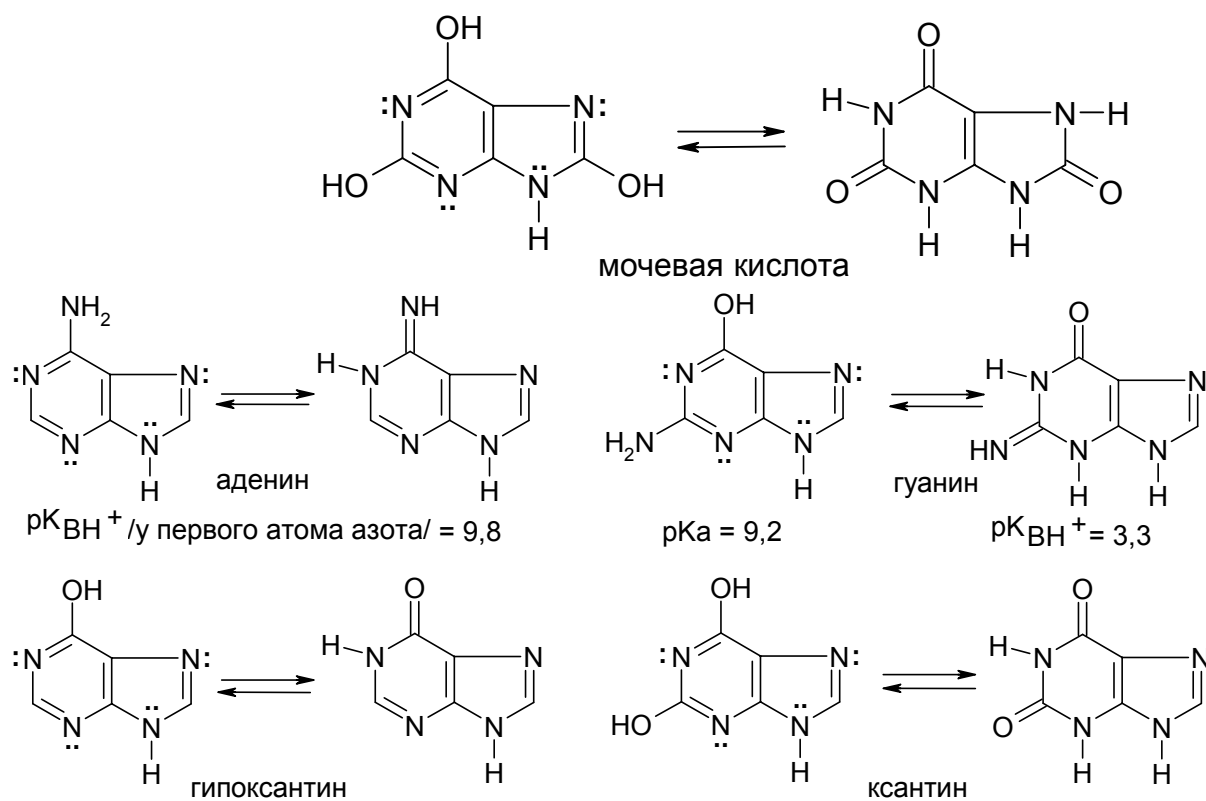


pKa СН- кислоты = 4,05

б/ пиримидиновые основания



в/ пуриновые основания

структура ДНК и РНК

Пиримидиновые и пуриновые основания входят в состав важных биологически активных веществ, таких как нуклеиновые кислоты, алкалоиды, витамины, ферменты.

Нуклеиновые кислоты - высокомолекулярные соединения, мономерными звеньями которых являются нуклеотиды. Нуклеотид состоит из трех составных частей:

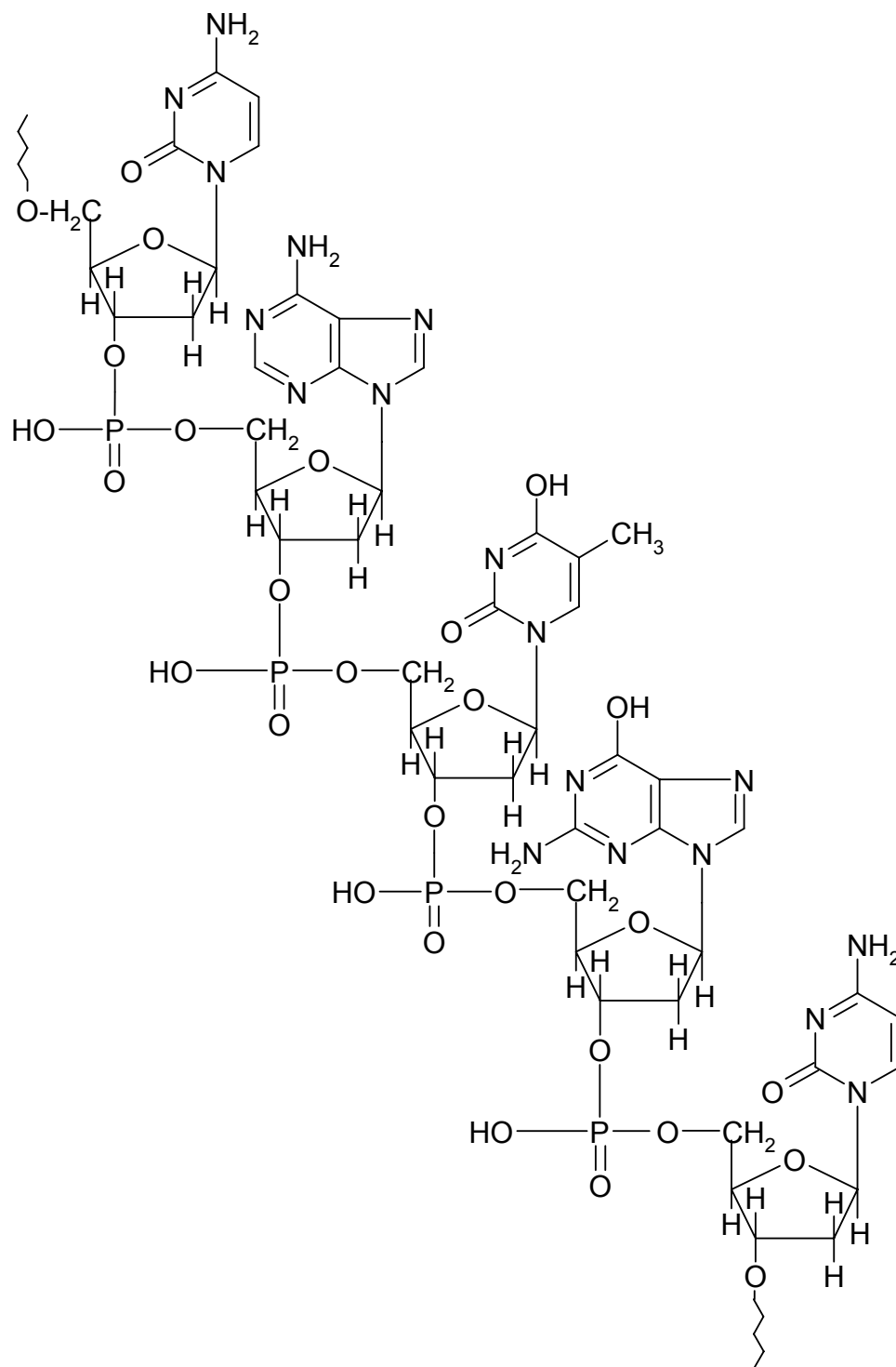
- фосфатная группа;
- сахарный остаток;
- основание.

Нуклеозид включает только

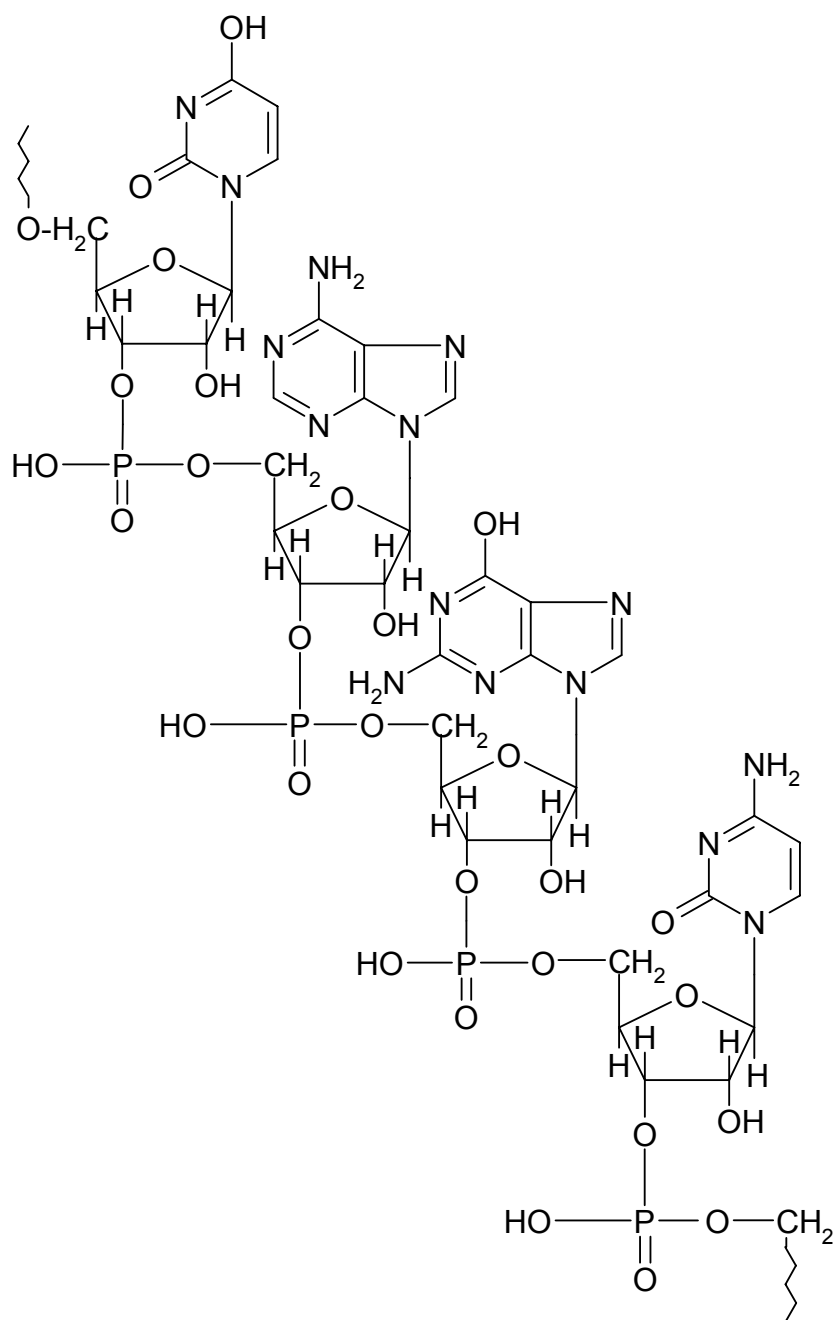
- сахарный остаток,
- основание.

В нуклеотиде фосфат и сахар связаны сложноэфирной связью. В ДНК сахарным остатком является β -2-Дезоксирибоза, а в РНК - рибоза. В молекулу ДНК входят пиримидиновые и пуриновые основания – аденин, тимин, гуанин, цитозин. В молекулу РНК входят те же основания, что и в ДНК, за исключением тимина, вместо которого в РНК входит урацил.

ДНК

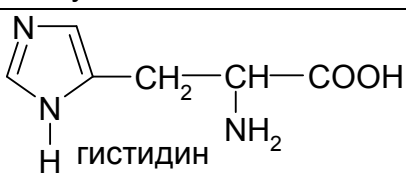
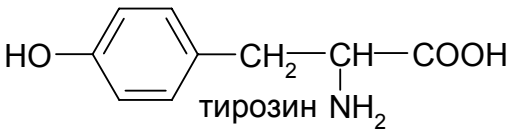
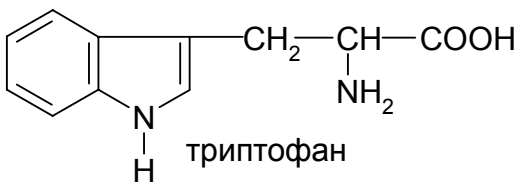
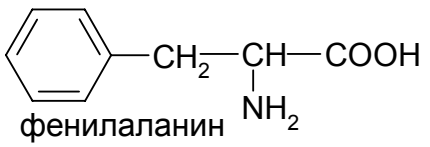


PHK



Аминокислоты

Кислотно-основные свойства важнейших α – аминокислот

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ глутаминовая /кислая/	2,2	9,7	4,3	3,2	<i>Glu</i>
 гистидин	1,8	9,2	6,0	7,6	<i>His</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ изолейцин	2,4	9,7		6,1	<i>Ile</i>
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ лейцин	2,4	9,6		6,0	<i>Leu</i>
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ лизин /основная/	2,2	9,0	10,45	9,8	<i>Lys</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ метионин	2,3	9,2		5,7	<i>Met</i>
$\text{HOCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ серин	2,2	9,2		5,7	<i>Ser</i>
 тирозин	2,2	9,1	10,1	5,7	<i>Tyr</i>
 триптофан	2,4	9,4		5,6	<i>Trp</i>
 фенилаланин	1,8	9,1		5,5	<i>Phe</i>
$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ цистеин	1,7	10,8	8,3	5,0	<i>Cys</i>

Значение рН, при котором как аминная, так и карбоксильная группа аминокислоты полностью заряжены и заряды скомпенсированы, называется изоэлектрической точкой /рI/. Для α. – аминокислот, которые не имеют ионогенных групп в боковой цепи, величина рI равна полу-сумме рКа α.-аминной и α – карбоксильной групп. Если аминокислота содержит дополнительные ионогенные группы, при расчете рI следует учитывать их вклад.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Используя данные об электронных эффектах, сравните основные свойства аммиака, первичных, вторичных, третичных аминов алифатического ряда, анилина, бензиламина и аминокислот. Объясните различие основности соединений в газовой фазе и в растворе.
2. На основе статического и динамического факторов сравните основные свойства анилина, орто-, пара-, мета- нитроанилинов, орто-, пара-, мета-оксианилинов и активность реакций по кольцу.
3. В чем сходство и различие действия азотистой кислоты на первичные, вторичные и третичные амины алифатического и ароматического рядов?
4. Сравните протекание реакции восстановления у алифатических и ароматических нитро- и сульфопроизводных. Обратите внимание на устойчивость промежуточных соединений.
5. На основе анализа граничных структур нереагирующей молекулы и образующихся σ -комплексов сравните активность в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения: пиррола, анилина, нитробензола, имидазола, пиридина, пиримидина и пурина.
6. Ароматичность и возможность протекания реакций присоединения у анилина, пиррола, пиридина.
7. Сравните основные свойства анилина, пиррола, имидазола, пиридина, пиримидина и пурина.
8. В чем заключается биологическая активность производных анилина, пиррола, имидазола, пиридина, пиримидина и пурина?

АЛИФАТИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

1. Получение аминов

1а. Получение метиламина из ацетамида /Тяга!/ /Осторожно!/ При встряхивании в смесь прилить по каплям конц.

В колбу Вюрца емкостью 50-100 мл внести 1 г ацетамида, 4 мл воды и 1 мл брома. /Осторожно!/
При встряхивании в смесь прилить по каплям конц. раствор гидроксида натрия до исчезновения окраски брома, а затем еще такой же объем NaOH. При этом колбу охлаждать в бане. Через 10-15 мин в реакционную смесь опустить кипятыльники, присоединить водяной холодильник с аллонжем и отогнать метиламин в пробирку, содержащую 1-2 мл воды. Пробирку-приемник погрузить в стакан с ледяной водой, конец, алонжа должен быть опущен в воду примерно на 0,5 см. Колбу Вюрца насухо протереть и затем нагреть на асбестовой сетке. Перегонку прекратить, когда объем жидкости в пробирке-приемнике увеличится в 3-4 раза. Обратить внимание на резкий запах метиламина. Напишите уравнение реакции получения метиламина из ацетамида /перегруппировка Гофмана/.

1б. Получение этиламина из ацетамида

В пробирке растворить 0,5 г ацетамида в 5 мл этилового спирта. Затем внести в раствор 2 кусочка металлического натрия размером с горошину и быстро закрыть пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку-приемник, содержащую 2 мл этилового спирта. Пробирку с реакционной смесью периодически встряхивать. Реакцию вести до полного исчезновения металлического натрия. Отметить запах раствора в пробирке-приемнике. Полученный спиртовой раствор этиламина можно использовать в последующих опытах. Напишите уравнение реакции восстановления ацетамида.

2. Свойства аминов

2а. Горение аминов и взаимодействие их с водой

В сухую пробирку поместить примерно 0,5 г хлорида метиламмония и 1 г натронной извести. Смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой. Пробирку закрыть пробкой с прямой газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец, и нагревать реакционную смесь пламенем спиртовки. Выделяющийся метиламин поджечь у конца газоотводной трубки. В отличие от аммиака амины горят на воздухе. Затем поднести к отверстию газоотводной трубки влажную красную лакмусовую бумагу; она синееет, т.к. при растворении метиламина в воде образуются ионы OH^- . Напишите уравнения реакций: образования метиламина из хлорида метиламмония и гидроксида натрия, горения метиламина, взаимодействия метиламина с водой.

2б. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных аминов и аммиака.

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести по капле растворов аммиака и первичного, вторичного, третичного аминов. Сравнить окраску пятен со шкалой рН, определить значение рН исследуемых аминов и аммиака.

2в. Образование гидроксидов четырехзамещенных производных аммония

Сначала получить влажный оксид серебра. Для этого к 2-3 мл 5 %-ного раствора нитрата серебра добавить 10 %-ный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Выпадает осадок темно-бурого цвета. Его отфильтровать и промыть на фильтре дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат, вначале прозрачный, не станет мутным вследствие пептизации оксида серебра.

В две пробирки налить по 2 мл воды и внести небольшие количества солей: в одну пробирку - йодида тетраметиламмония, в другую - йодида тетраэтиламмония. При встряхивании соли растворяются. В каждую пробирку добавить по 2 капли 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина, а затем внести полученный влажный осадок оксида серебра /его снимать с фильтра/. Содержимое пробирок сильно встряхнуть, разбавить водой до объема 5-7 мл и оставить в штативе на несколько минут. Отметить цвет образовавшегося осадка. Раствор приобретает яркую малиновую окраску.

Напишите уравнение реакции йодида тетраметиламмония с влажным оксидом серебра /AgOH/, а также схему диссоциации полученного основания. Какое вещество выпадает в осадок.

2г. Образование солей аминов

Метиламин получить нагреванием хлорида метиламмония с натронной известью /см. опыт 2а/. К отверстию пробирки, из которой выделяется метиламин, поднести стеклянную палочку, смоченную конц. соляной кислотой. Палочка окутывается туманом. Объясните опыт и напишите уравнение реакции.

В две пробирки налить по 1-2 мл: в одну - 3 %-ный раствор FeCl_3 , в другую - 5 %-ный раствор сульфата меди. В каждую пробирку пропустить газообразный метиламин. В пробирке с раствором FeCl_3 выпадает бурый осадок, а в пробирке с раствором сульфата меди образующийся вначале осадок голубого цвета растворяется с образованием комплексной соли, окрашенной в ярко-синий цвет, Напишите уравнения реакций.

2д. Изонитрильная реакция /Тяга!/

Эта реакция специфична для первичных аминов. В пробирку внести несколько кристаллов хлорида метиламмония, добавить 2-3 капли хлороформа и 1 мл 15 %-ного спиртового раствора гидроксида калия.

Смесь осторожно нагреть. Появляется характерный очень неприятный запах изонитрила. /Нюхать осторожно!/ Изонитрил ядовит, поэтому после окончания опыта его необходимо гидролизовать. Для этого в охлажденную пробирку, содержащую изонитрил, прилить 3-4 мл конц. соляной кислоты. Напишите уравнения реакций : образования изонитрила $/\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}/$ при взаимодействии метиламина, хлороформа и гидроксида калия ; гидролиза изонитрила в присутствии соляной кислоты.

2е. Реакция первичных аминов с азотистой кислотой

Эту реакцию используют как качественную реакцию на первичные амины алифатического ряда. В пробирке растворить в 1 мл воды 0,2 г хлорида метиламмония, затем прилить 1 мл 10 %-ного раствора нитрита натрия. При добавлении к реакционной смеси нескольких капель ледяной уксусной кислоты выделяется азот в виде мелких пузырьков, Напишите уравнение реакции.

2ж. Реакция аминов с пикриновой кислотой

В пробирку налить 1,5 мл насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и пропустить в раствор метиламин /см. опыт 2а/. Смесь перемешать, затем пробирку поместить в стакан с ледяной водой. Через некоторое время выделяются кристаллы пикрата метиламина.

3. Получение анилина

В пробирку налить 0,5 мл нитробензола, 1 мл конц. соляной кислоты и в смесь прибавить на кончике ножа цинковую пыль. При постоянном встряхивании реакционную массу слабо нагреть до исчезновения слоя /и запаха/ нитробензола. Если цинковая пыль растворится раньше, чем исчезнет запах нитробензола, то добавить новую порцию цинковой пыли. Для растворения остатков цинковой пыли добавить конц. соляную кислоту. После окончания реакции образуется жидкость, содержащая растворимую соль анилина и не имеющая специфического запаха.

К реакционной смеси добавить по каплям конц. раствор гидроксида натрия до щелочной реакции по лакмусу, кипяточный камушек и 2 мл воды. Пробирку плотно закрыть пробкой со вставленной в нее изогнутой трубкой и закрепить наклонно в лапке штатива. Конец отводной трубки опустить в пробирку-приемник, охлаждаемую в стакане с холодной водой. Пробирку с реакционной смесью осторожно нагреть пламенем горелки до кипения и перегнать несколько капель жидкости, Получившийся молочно-белый отгон состоит из водной эмульсии анилина. К образовавшейся эмульсии добавить несколько капель бромной воды. Происходит обесцвечивание брома и выпадение белого осадка триброманилина.

Напишите уравнение реакции восстановления нитробензола до анилина.

4. Образование изонитрила /Работать в вытяжном шкафу/

В пробирку поместить 2 капли анилина, 3 капли хлороформа, 3 капли конц. раствора гидроксида натрия и 2 мл спирта. Смесь осторожно нагреть до начала реакции. Появляется характерный запах изонитрила. После окончания опыта пробирку с содержимым поместить в соляную кислоту для разложения изонитрила. Напишите уравнение соответствующей реакции.

5. Образование солей ароматических аминов

5а. Образование и разложение солей анилина

К 5-6 каплям анилина добавить 2-3 капли воды и смесь сильно встряхнуть. В полученную эмульсию опустить красную лакмусовую бумагу. Окраска индикатора не меняется.

Эмульсию анилина разделить на две части. К одной части прибавить по каплям при встряхивании конц. соляную кислоту. Постепенно эмульсия превращается в однородную жидкость. При прибавлении к ней раствора гидроксида натрия жидкость мутнеет. К другой части эмульсии анилина прибавить по каплям при встряхивании разб. серную кислоту. Выпадает белый осадок. При добавлении раствора гидроксида натрия осадок растворяется и жидкость мутнеет.

5б. Образование и разложения солей дифениламина

В пробирке растворить 0,1 г дифениламина и 2 мл спирта. К раствору добавить воду до появления белой мути от выделения дифениламина. При прибавлении по каплям концентрированной соляной кислоты белый осадок растворяется, но при разбавлении раствора водой снова выделяется. Объясните все происходящие процессы. Сравните основные свойства ароматических аминов. Напишите уравнение получения солей аминов.

6. Бромирование анилина

К 5 мл воды прилить 2-3 капли анилина и смесь сильно встряхнуть. К полученной эмульсии по каплям прибавить бромную воду /Тяга/. Смесь обесцвечивается, и выпадает белый осадок трибром-анилина.

Объясните легкость образования трибромзамещенного анилина и место вступления электрофильного агента в молекулу анилина. Напишите уравнение реакции бромирования анилина. Рассмотрите механизм бромирования.

7. Ацилирование анилина

7а. К 1 мл анилина при охлаждении и встряхивании осторожно по каплям прибавить 1 мл хлористого ацетила. После прекращения разогревания к смеси прибавить воду и перемешать. Выпадает белый осадок ацетанилида.

7б. В пробирке сильно взболтать смесь 1 -мл анилина и 3 мл воды. К полученной эмульсии прилить 1 мл уксусного ангидрида. Пробирку закрыть пробкой, сильно встряхнуть, открыть пробку, затем опять закрыть и энергично встряхнуть до загустения. Выделившийся ацетанилид отфильтровать. Напишите уравнение реакции. Рассмотрите механизм реакции.

8. Конденсация анилина с ароматическими альдегидами. Образование шиффовых оснований

В пробирке смешать при встряхивании 2 мл анилина с 2 мл бензальдегида. Сразу же начинается реакция с выделением теплоты. По окончании разогревания смесь оставить на 15 мин, затем прилить 2,5 мл спирта, сильно охладить. Образующиеся кристаллы отделить.

Написать уравнение реакции образования бензальанилина.

9. Окисление анилина

В пробирке встряхнуть 0,5 мл анилина с 3 мл воды. К 1 мл полученной эмульсии прибавить 4 мл хромовой смеси /2 г дихромата калия растворить в 5 мл воды и осторожно прибавить 3 мл конц. H_2SO_4 /.

Смесь нагреть, цвет изменяется. При дальнейшем нагревании выпадает осадок – черный анилин /краситель/.

Напишите уравнение реакции образования черного анилина.

10. Нитрозирование диметиланилина

10а. В стакане на 25 мл растворить 1 г диметиланилина в 30 мл конц. соляной кислоты. Смесь охладить во льду и добавить 5 г толченого льда. Медленно при перемешивании добавить раствор 0,6 г нитрита натрия в 2 мл воды. Температура не должна повышаться выше $5^\circ C$ и не должны выделяться оксиды азота. Смесь оставить во льду 10-15 мин, а затем отфильтровать желто-коричневые кристаллы солянокислой соли пара – нитрозодиметиланилина.

10б. Часть полученной солянокислой соли пара- нитрозодиметиланилина поместить в пробирку и по каплям прибавить 3-4 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Появляется зеленый осадок. К реакционной массе прилить 3 мл эфира и смесь встряхнуть, эфирный раствор окрашивается в зеленый цвет. Эфирный слой декантировать, а водный раствор еще 2 раза экстрагировать эфиром. Полученные вытяжки упарить,

и пара- нитрозодиметиланилин кристаллизуется в виде ярко-зеленых кристаллов.

10в. В пробирке смешать несколько кристаллов пара-нитрозодиметиланилина и фенола и нагреть до расплавления. Затем к охлажденной смеси прибавить 1-2 капли конц. серной кислоты. Смесь нагреть на водяной бане до появления окрашивания. Затем ее разбавить 5 мл воды и прибавить раствор гидроксида натрия до щелочной среды по лакмусу. Смесь окрашивается в синий цвет.

Объясните все происходящие процессы. Чем обусловлена яркая окраска продукта?

Работа 2

ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

1. Получение солей диазония /диазотированием первичных ароматических аминов/

1а. Диазотирование анилина

В небольшой плоскодонной конической колбе к 10 мл воды постепенно прилить 3 мл конц. серной кислоты. К полученному раствору добавить 2 мл анилина, при этом анилин должен раствориться, превращаясь в соль. Реакционную массу охладить, к выпавшей соли анилина добавить кусочек льда и при перемешивании по каплям добавить 5 мл 30 %-ного раствора нитрита натрия. Температура смеси не должна быть выше 5°C. Постепенно происходит растворение соли анилина и образование прозрачного раствора. После прибавления 2/3 объема раствора нитрита натрия смесь при охлаждении оставить на 1-2 мин и затем стеклянной палочкой взять пробу реакционной массы и поместить ее на йодкрахмальную бумагу. Если бумага при этом не синееет, то добавить еще раствор нитрита натрия, после чего опять сделать йодкрахмальную пробу. Диазотирование прекратить, если йодкрахмальная проба покажет присутствие в реакционной смеси азотистой кислоты /посинение бумаги/, не исчезающей после стояния смеси при перемешивании в течение нескольких минут. Раствор соли фенилдиазония оставить во льду и использовать в дальнейших опытах.

1б. Диазотирование п- толуидина

В стакане смешать 3 мл конц. соляной кислоты с 7 мл воды. К полученному раствору добавить 1,5 г п- толуидина и нагреть до полного растворения, Затем смесь охладить во льду, в стакан добавить кусочек льда и при перемешивании по каплям прибавить 2,5 мл 30 %-ного раствора

нитрита натрия. После приливания 1/2 объема раствора нитрита натрия проверить кислотность раствора по конго, взять стеклянной палочкой пробу и нанести ее на йодкрахмальную бумагу. Если на бумаге не появляется сразу синее пятно, то продолжить прикапывание раствора нитрита натрия. Затем смесь оставить при охлаждении на 10 мин., после чего проверить конец диазотирования по йодкрахмальной бумаге. Посинение бумаги свидетельствует об окончании диазотирования.

Раствор соли *p*-толилдиазония оставить стоять во льду и использовать в дальнейших опытах.

Напишите уравнения реакции диазотирования анилина и *p*-толуидина. Рассмотрите механизм реакции.

1в. Диазотирование *m*-нитроанилина

В стакане на 25 мл растворить 2 г *m*-нитроанилина в смеси 3 мл конц. серной кислоты и 5 мл воды при нагревании. Затем полученный раствор охладить во льду до 3-5°C. К выпавшему сульфату амина прибавить кусочек льда и прилить постепенно при перемешивании в течение 4-5 мин 3,5 мл 30 %-ного раствора нитрита натрия, проверяя при этом по конго кислотность среды. Смесь оставить на 10 мин, а затем пробой с йодкрахмальной бумагой проверить присутствие свободной азотистой кислоты. Для этого каплю раствора поместить на йодкрахмальную бумагу. Если она синее, то диазотирование закончить. Полученную соль *m*-нитрофенилдиазония оставить стоять во льду и использовать в дальнейших опытах.

2. Реакции солей диазония с выделением азота

2а. Получение Фенола /Тяга!/

Часть раствора соли фенилдиазония, полученной в опыте 1а, перелить в пробирку и осторожно нагреть в стакане с водой. Наблюдается выделение газа из реакционной массы. После окончания выделения газа в реакционной смеси появляются темные маслянистые капли с характерным запахом. Пробирку укрепить наклонно в лапке штатива, внутрь положить кипяточный камушек, закрыть пробкой с изогнутой стеклянной трубкой. Свободный конец трубки опустить в пустую пробирку, охлаждаемую холодной водой. Пробирку с реакционной массой осторожно нагреть пламенем спиртовки, при этом фенол перегоняется с водяным паром и собирается в приемнике в виде эмульсии. После отгонки нескольких капель к полученной эмульсии прибавить по каплям бромную воду. Образуется белый осадок трибромфенола.

Напишите реакцию разложения соли фенилдиазония в водной среде. Рассмотрите механизм реакции /S_E1/.

2(б). Получение йодбензола /Тяга!/

В пробирку перелить 5 мл раствора соли фенилдиазония, полученной в опыте 1а, охладить во льду и добавить маленькими порциями сухую мочевины для удаления избытка азотистой кислоты. Наблюдается выделение газа. После прекращения выделения газа к смеси прибавить 3 мл 50 %-ного раствора йодида калия и нагреть в стакане с водой до окончания выделения азота. На дне пробирки собирается тяжелая жидкость, окрашенная в бурый цвет примесью йода. Для получения чистого продукта йодбензол отделить декантацией, встряхнуть с 3-4 мл 1 %-ного раствора гидросульфита натрия для удаления следов йода, промыть водой, затем разбавленным раствором гидроксида натрия.

Напишите уравнения реакций происходящих процессов.

3. Реакции солей диазония без выделения азота. Азосочетание

3 (а). Получений красителя метилового оранжевого /гелиантин/

В пробирке растворить 0,4 мл диметиланилина в смеси, состоящей из 1,5 мл 2 н. соляной кислоты и I мл вода. А в другой пробирке растворить 0,5 г сульфаниловой кислоты в 1,5 мл 2н. раствора гидроксида натрия и добавить туда раствор 0,2 г нитрита натрия в 2,5 мл воды. Содержимое второй пробирки постепенно влить в стакан с 2 мл охлажденного раствора 2 н. соляной кислоты и кусочком льда. В полученный в стакане раствор соли диазония при охлаждении прилить при помешивании содержимое первой пробирки /соль диметиланилина/. В полученную смесь при перемешивании добавить раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Краситель выпадает в виде оранжево-желтых игл или хлопьев. Несколько капель смеси отлить в чистую пробирку и по каплям добавить 2 н. соляной кислоты. Раствор приобретает ярко-красную окраску. Часть этого раствора налить в пробирку и добавить 2 н. раствор гидроксида натрия. Появляется снова желтая окраска. Напишите уравнения всех происходящих реакций при получении гелиантина. Объясните механизм реакций.

3(б). Получение красителя конго красного

В стакане растворить при нагревании 0,5 г бензидина в 1 мл конц. соляной кислоты, разбавленной 10 мл воды. Затем раствор охладить до 2-3°C, добавить 10 мл воды и при перемешивании и охлаждении прилить по каплям раствор 0,4 г нитрита натрия в 2 мл воды. Полученный раствор соли диазония оставить стоять при охлаждении во льду в течение нескольких минут, после чего сделать йодкрахмальную пробу на присутствие свободной азотистой кислоты. Затем раствор постепенно прибавить при перемешивании в другой стакан, содержащий охлажденный раствор 1,6 г нафтионата натрия и 2 г ацетата натрия в 15 мл воды, выпадает темно-синий осадок красителя. Смесь оставить стоять в

течение 5 мин, а затем к ней добавить при нагревании 2 н. раствор карбоната натрия. К красному раствору натриевой соли красителя добавить кристаллы хлорида натрия /высаливание/, выпадает красный осадок натриевой соли красителя. Напишите уравнения всех протекающих реакций и объясните их механизм.

3(в). Получение красителя нафтолового оранжевого

В одном стакане растворить 0,7 г β -нафтола в 10 мл 2 н. раствора гидроксида натрия при нагревании. В другом стакане растворить при нагревании 1 г сульфаниловой кислоты в 2,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. К этому раствору прибавить раствор 0,4 г нитрита натрия. К этому раствору прибавить раствор 0,4 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученный раствор охладить и прилить при перемешивании в третий стакан, содержащий 10 мл охлажденной 2 н. соляной кислоты. К получившейся при этом соли диазония добавить щелочной раствор β -нафтола, находящийся в первом стакане. Выпадает краситель. Напишите механизм /S_E2/ азосочетания соли диазония с β -нафтолом.

3(г). Получение анилинового желтого

В пробирку поместить 4-5 капель диметиланилина; 2-3 мл воды и для растворения прибавить при встряхивании по каплям 10 %-ный раствор соляной кислоты. Смесь охладить и добавить 2-3 мл раствора хлористого фенилдиазония, полученного в опыте 1а, затем 1-2 мл насыщенного раствора ацетата натрия. Смесь перемешать взбалтыванием, при этом выделяется диметиламиноазобензол в виде желтого осадка.

Ацетат натрия прибавляют для связывания соляной кислоты, т.к. реакция азосочетания в сильноокислой среде не идет.

При подкислении части раствора происходит его покраснение, а при подщелачивании снова

Напишите уравнение реакции получения анилинового желтого.

4. Образование диазоаминобензола

В стакане растворить 0,4 мл анилина в 0,5 мл конц. соляной кислоты, прилить 2,5 мл воды. Раствор охладить ледяной водой и добавить раствор 0,2 г нитрита натрия в 2 мл воды. К диазораствору прилить 1,2 г ацетата натрия в 5 мл воды. Выпавший осадок диазоаминобензола отделяют, промывают водой. Часть полученного диазоаминобензола нагревают в пробирке с 2-3 мл соляной кислоты. Наблюдается выделение азота и обнаруживается запах фенола.

Напишите уравнения реакций, Объясните происходящие изменения с диазоаминобензолом. Как можно объяснить побочное образование диазоаминобензола при реакции диазотирования?

5. Крашение азокрасителями

5а. Крашение шерсти и шелка кислотными красителями

Растворить 0,1 г метилового оранжевого в 50 мл воды. Раствор разлить в 2 стакана. В один из них добавить 5 мл 4 н. раствора серной кислоты. Затем в оба стакана опустить кусочки белой шерстяной или шелковой ткани. Растворы с тканью кипятить 5 мин. Затем вынуть ткань, промыть водой, отжать и высушить на воздухе, развесив на стеклянных палочках. Обратить внимание на различие в интенсивности окраски кусочков ткани. Как влияет кислотность среды на процесс окраски ткани? Объясните наблюдаемые явления.

5б. Ледяное крашение

Полоску белой хлопчатобумажной ткани пропитать 2 %-ным раствором β -нафтола в 1 н. растворе гидроксида натрия. Ткань отжать, развесить на стеклянных палочках и высушить над плиткой. Высушенную ткань поместить в фарфоровую чашку и облить раствором хлористого *n*-нитрофенилдиазония. Последний раствор получить следующим образом: 7 г *n*- нитроанилина растворить при нагревании в 12,5 мл конц. соляной кислоты и 150 мл воды. Раствор охладить до 0°C в воде со льдом и затем быстро, при энергичном перемешивании прилить к нему охлажденный раствор 3,5 г нитрита натрия в 20 мл воды. Реакционную смесь оставить в ледяной воде на 30-40 мин. Раствор диазотированного пара- нитроанилина /желтого цвета/ должен быть прозрачным.

После добавления раствор хлористого *n*- нитрофенилдиазония прилить 2 н. раствор ацетата натрия. При этом ткань окрашивается в красный цвет.

1. Свойства аминокислот

1а. Отношение моноаминокарбоновых кислот к индикаторам

В три пробирки налить по 1 мл 2 %-ного раствора аминокусной кислоты /глицина/ и добавить по 2 капли растворов индикаторов: в одну пробирку - метилового оранжевого, в другую - метилового красного, в третью - лакмуса.

Меняется ли окраска индикаторов? Объясните результаты опыта.

1б. Реакция аминокусной кислоты с формальдегидом

В пробирку к 2 мл 2 %-ного раствора глицина прибавить 1 каплю индикатора метилового красного. Раствор окрашивается в желтый цвет. Этот индикатор применяют для обнаружения в растворах кислот: в кислой среде в интервале рН 4,2-6,2 желтая окраска индикатора меняется на красную. Водный раствор аминокусной кислоты имеет нейтральную реакцию.

Добавить к раствору аминокусной кислоты 1 мл нейтрализованного формалина. Желтая окраска раствора превращается в красную, следовательно, реакция раствора стала кислой. Формальдегид присоединяется к аминогруппам, связывает их, карбоксильные группы при этом освобождаются и обуславливают кислую реакцию раствора.

Напишите уравнение реакции глицина с 1 моль и с 2 моль формальдегида.

1в. Образование медной соли аминокусной кислоты

В пробирке нагреть при встряхивании смесь 0,5 г оксида меди (II) и 2-3 мл 2 %-ного раствора глицина. Через 2-3 мин пробирку поставить в штатив. После отстаивания хорошо видна синяя окраска раствора. Отлить примерно 0,5 мл раствора и добавить к нему 1-2 капли 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Выпадает ли осадок гидроксида меди (II)?

Остальную жидкость слить с осадка оксида меди (II) в пробирку и охладить ее в стакане с ледяной водой. Постепенно выпадают кристаллы трудно растворимой медной соли аминокусной кислоты.

Напишите уравнение реакции образования комплексной медной соли аминокусной кислоты.

1г. Реакция аминокислот с азотистой кислотой

К 2 мл 10%-ного раствора глицина прилить 2 мл 10 %-ного раствора нитрита натрия и 2 мл ледяной укусной кислоты. При встряхивании содержимого пробирки обильно выделяются пузырьки газа /азота/.

Напишите уравнение реакции аминокислотной кислоты с азотистой кислотой.

1д. Реакция α -аминокислот с нингидрином

К 2 или 1 %-ного раствора глицина прибавить 2-3 капли 0,1 %-ного раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхнуть и поставить в штатив. Через некоторое время появляется фиолетовая окраска с синеватым оттенком.

2. Свойства шерсти и синтетических волокон

2а. В 4 пробирки налить по 1,5-2 мл: конц. азотной кислоты, 25 %-ного раствора серной кислоты, 10 %-ного раствора гидроксида натрия, ацетона. В каждую пробирку поместить небольшое количество шерстяного волокна /или ткани/. Размешать содержимое пробирок стеклянными палочками и оставить в штативе. Через 2-3 мин отметить изменения, которые произошли с образцами шерсти.

Опыт повторить, но вместо шерсти в пробирки внести волокна /или ткань/ из: а/капрона, б/лавсана, в/нитрона, д./хлорина.

Образцы волокон /или ткани/ поместить на асбестовую сетку и осторожно нагреть. Отметить происходящие изменения, запах продуктов горения, характер пепла.

3. Свойства мочевины

3а. Растворимость мочевины в воде

В пробирку поместить 0,5 г кристаллической мочевины и постепенно добавить воду до полного растворения мочевины. По капле полученного раствора нанести на красную и синюю лакмусовую бумагу. Какую реакцию /кислую, нейтральную или щелочную/ имеет водный раствор мочевины? Этот раствор использовать для получения солей /опыт 3б/. В водном растворе мочевина находится в виде двух таутомерных форм. Напишите схему таутомерных превращений мочевины.

3б. Образование солей мочевины

Концентрированный раствор мочевины /см. опыт 3а/ разделить на две части. К одной части раствора добавить несколько капель конц. азотной кислоты, к другой - несколько капель насыщенного раствора щавелевой кислоты. В обоих случаях выпадают осадки

поэтому раствор получается мутным. Когда осадок отстоится, слить с него раствор биурета в другую пробирку, добавить несколько капель 10 %-ного раствора гидроксида натрия /при этом раствор становится прозрачным/ и 1-2 капли 1 %-ного раствора сульфата меди. Раствор окрашивается в розово-фиолетовый цвет. Избыток сульфата меди маскирует характерное окрашивание, вызывая посинение раствора, поэтому его следует избегать.

Напишите уравнение реакции образования биурета из мочевины и схему таутомерных превращения биурета, затем составьте уравнение реакции биурета с гидроксидом меди (II).

4. Качественные реакции на белки

4а. Биуретовая реакция

В пробирку поместить 2 капля исследуемого раствора белка, 1 каплю раствора щелочи и 1 каплю раствора сульфата меди. Жидкость окрашивается в фиолетовый цвет, который заметен даже в окрашенной водкой вытяжке мяса.

4б. Ксантопротеиновая реакция

В пробирку ввести 3 капли водного раствора белка и 1 каплю азотной кислоты. Появляется белый осадок. При нагревании реакционной смеси раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. Смесь охладить и добавить 1-2 капли 2 н. раствора едкого натра. При этом желтое окрашивание переходит в ярко-оранжевое. Ксантопротеиновая реакция обусловлена наличием в белках ароматических аминокислот. Желтая окраска появляется как результат нитрования ароматических ядер. Появление оранжевой окраски определяется образованием более интенсивно окрашенных анионов.

5. Буферные свойства раствора белка

5а. В пробирку налить каплю соляной кислоты, 15 капель дистиллированной воды и тщательно взболтать. Одну каплю этого раствора перенести в другую пробирку и добавить еще 15 капель воды. К полученному очень разбавленному раствору соляной кислоты добавить 2-3 капли конго красного. Появляется синее окрашивание.

В чистую пробирку поместить 3 капли раствора белка и 1 каплю окрашенного в синий цвет раствора соляной кислоты. Окраска переходит в розовую. Следовательно, уменьшается концентрация водородных ионов.

5б. Приготовить очень разбавленный раствор едкого натра /точно так же, как и соляной кислоты/ и добавить 2-3 капли фенолфталеина. Раствор щелочи окрашивается в розовый цвет.

В чистую пробирку поместить 3 капли раствора белка и 1 каплю окрашенного раствора щелочи. Розовая окраска исчезает. Следовательно, уменьшается концентрация гидроксид-ионов.

Какой вывод можно сделать?

6. Осаждение белков солями тяжелых металлов

В две пробирки поместить по 3 капли раствора белка. В одну пробирку добавить 1 каплю раствора сульфата меди, в другую - 1 каплю раствора уксуснокислого свинца. Образуется хлопьевидный осадок или муть. Отметить окраску осадков в обоих случаях.

7. Обратимое осаждение белков из растворов

В пробирку поместить 2 капли раствора белка, 2 капли насыщенного раствора сульфата аммония и слегка взболтать. Появляется муть выпадающего в осадок белка /глобулина/. Одну каплю мутного раствора прилить в другую пробирку с 3 каплями воды и встряхнуть. Осадок растворяется.

Работа 4

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Образование и свойства Фурфурола

1а. В круглодонной колбе на 25 мл или в пробирке смешать 2-3 г опилок с разбавленной соляной кислотой /1:1/ так, чтобы кислота хорошо пропитала опилки. Пробирку закрыть пробкой со вставленной вертикально стеклянной трубкой и нагревать на кипящей водяной бане 10 мин. Затем трубку поменять на нисходящую, пробирку наклонно закрепить в штативе и, нагревая пробирку пламенем спиртовки, отогнать в другую пробирку 2-3 мл жидкости. Отгон имеет характерный запах фурфурола. Полученный отгон используют в опыте 1б.

1б. Реакции фурфурола Фурфурол дает характерные реакции ароматических альдегидов.

К капле фенилгидразина, растворенной в уксусной кислоте, прибавить каплю водного раствора фурфурола. Выпадает фенилгидразон фурфурола.

Полоску фильтровальной бумаги обработать раствором анилина в уксусной кислоте и нанести каплю раствора фурфурола. Появляется темно-красное окрашивание анила фурфурола.

Провести реакцию фурфурола с аммиачным раствором оксида серебра. Для этого на часовое стекло нанести 2 капли аммиачного раствора оксида серебра и 1 каплю раствора фурфурола. На стекле появляется свободное серебро в виде черного пятна или серебристого налета.

Напишите уравнения реакций, характерных для фурфурола.

1в. Окисление фурфурола

В колбе растворить 3 г гидроксида натрия в 10 мл воды. Раствор охладить до 0°C и по каплям при перемешивании добавить 1,5 мл брома. /Осторожно!/ К полученному раствору гипобромита натрия постепенно прибавить /при охлаждении ледяной водой/ 2 г фурфурола. Оставить смесь при той же температуре еще на 30 мин, затем подкислить конц. соляной кислотой /охлажденной до 0°C/ до кислой реакции.

Выпавший осадок пиросульфовой кислоты отделить. Написать уравнение реакции окисления фурфурола.

2. Получение и свойства индиго

2а. В пробирке растворить 1 г о-нитробензальдегида в 3 мл ацетона. К полученному раствору прибавить 2 мл воды, а затем по каплям 1н. раствор гидроксида натрия до щелочной реакции по индикатору, смесь разогревается и окрашивается в темно-коричневый цвет /Если саморазогревания не происходит, то следует смесь слегка нагреть./ Постепенно выпадает краситель в виде хлопьев. Его отфильтровать, промыть небольшим количеством спирта и эфира. Кристаллы индиго - с красно-фиолетовым блеском.

Напишите уравнение реакции получения индиго.

2б. Сульфирование индиго

В пробирку с несколькими крупинками индиго прибавить 1 мл конц. серной кислоты, появляется синее окрашивание, смесь нагреть до полного растворения индиго. Несколько капель остывшего раствора прибавить к 2 мл холодной воды, получается интенсивно-синий раствор индиго 5,5-дисульфокислоты /индигокармина/, растворимой в воде.

Для сравнения с исходным индиго каплю водного раствора индиго-дисульфокислоты нанести на фильтровальную бумагу. Эта проба дает сплошное синее пятно индигокармина, растворимого в воде. Крупинку индиго смешать с 0,5 мл воды и слегка нагреть. Водный слой остается бесцветным. Проба суспензии, нанесенная на фильтровальную бумагу, остается бесцветной.

Напишите уравнение реакции сульфирования индиго.

2в. Восстановление индигокармина и кубовое крашение

В пробирку поместить 2 мл 5 %-ного раствора глюкозы и прибавить 2 мл 10 %-ного раствора карбоната натрия и индигокармина до получения темно-синего раствора. При осторожном нагревании пробирки происходит восстановление синего индигокармина, раствор делается желтым. Его охладить и сильно встряхнуть. Синяя окраска появляется снова вследствие окисления лейкооснования кислородом воздуха. При повторном нагревании раствор опять желтеет. (Крашение индигокармином проводят аналогично индиго).

Возможен ли переход синего красителя в белое лейкооснование и обратно? Напишите уравнения реакций всех превращений индигокармина.

3. Пиридин

3а. Основные свойства пиридина

Смешать 1 мл пиридина с 5 та воды. Каплю полученного раствора нанести на красную лакмусовую бумагу. Отметить изменение цвета индикатора. Чем объясняется появление синей окраски?

К капле пиридина осторожно прибавить конц. соляную кислоту. Наблюдается образование белого осадка с сильным разогреванием. К полученному осадку прилить воду. Происходит растворение осадка.

Напишите уравнение реакции пиридина с соляной кислотой.

3б. Образование пикрата пиридиния

К 2 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты прибавить 0,5 мл раствора пиридина. Постепенно появляются игольчатые кристаллы пикрата пиридиния.

3в. Образование комплексных солей

К водному раствору пиридина осторожно по стенкам пробирки добавить 1 каплю 0,02 н. сульфата меди. Сначала появляется голубой осадок гидроксида меди(II), быстро растворяющийся с образованием темно-синего окрашивания за счет получившегося растворимого комплексного соединения меди с пиридином.

3г. Образование четвертичных аммониевых солей.

К нескольким каплям пиридина добавить равный объем йодистого метила. После слабого нагревания на водяной бане жидкость мутнеет, выпадает быстро затвердевающее масло.

Напишите уравнение реакции пиридина с йодистым метилом.

3д. Действие окислителей на пиридин

Смешать 1 мл пиридина с 1 мл 2 %-ного раствора перманганата калия и раствора карбоната натрия. Затем нагреть смесь. Обесцвечивания не наблюдается.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Вариант I

I. Для нитрофенилметана и 1-нитро-1-фенилэтана покажите таутомерные формы и предскажите основные химические реакции.

2. Из *m*-нитробензолсульфокислоты получите *m*-аминофенол,

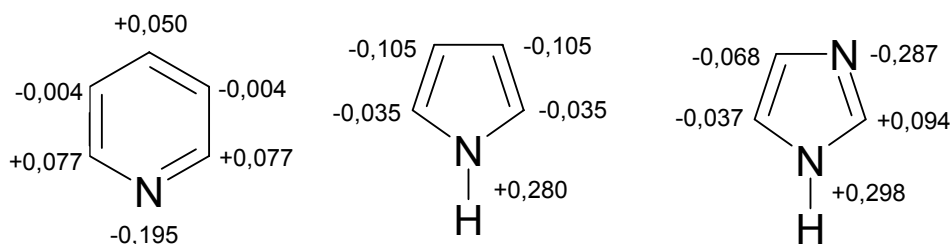
3. Объясните тот факт, что, хотя пиридин, пиррол и 1-метил-имидазол имеют почти ту же молекулярную массу, что и бензол, отличаются от него значительно меньшей летучестью. Т. кип./C₆H₆/ - 80°C, Т. кип./Py/ - 115°C, Т.кип./пиррола/ - 130°C, Т.кип./1-метилимидазола/ - 196°C.

Вариант 2

1. С помощью какой реакции можно различить нитро-этилбензол и 1-нитро-1-фенилэтан?

2. Из бензола получите 5-амино-2-нитрофенол и 2-бром-4-нитроанилин.

3. Проанализируйте изменение π -электронных зарядов в молекулах пиридина, пиррола и имидазола и определите, какой из них является π -дефицитным, π -избыточным или проявляет амфотерные свойства. Какие особенности химического поведения отличают их друг от друга?

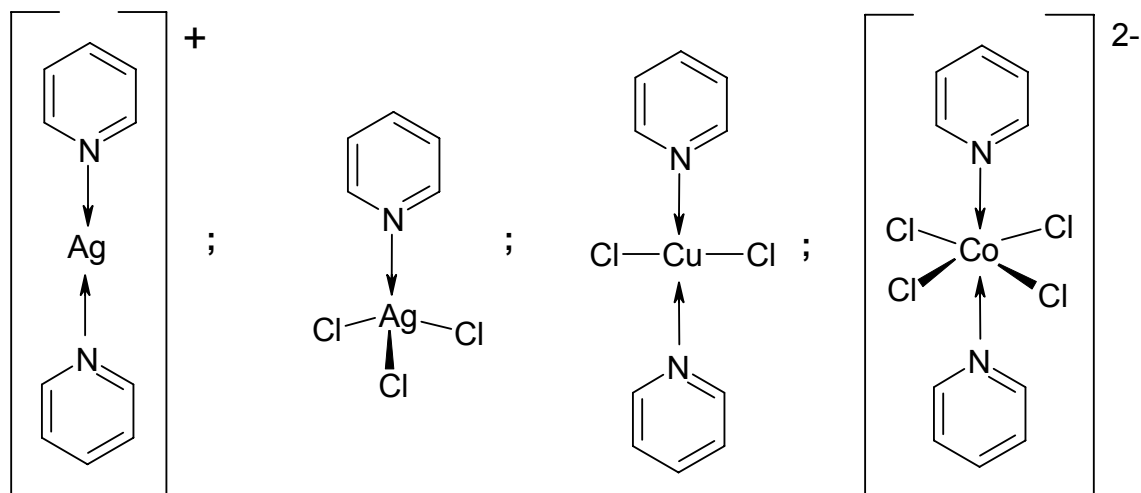


Вариант 3

1. С помощью каких реакций можно различить *n*-толуидин, этиламин, диэтиланилин, бензиламин?

2. Из бензола получить 3-бром-5-нитрофенол и 1-нитро-2,5-дихлорбензол.

3. Какие особенности в строении азотистых гетероциклов благоприятствуют для координации с ионами металлов? Чем определяется число лигандов, координированных с ионом металла, и конфигурация комплекса? Ответ поясните на примере комплексных соединений с участием пиридина, приведенных ниже.



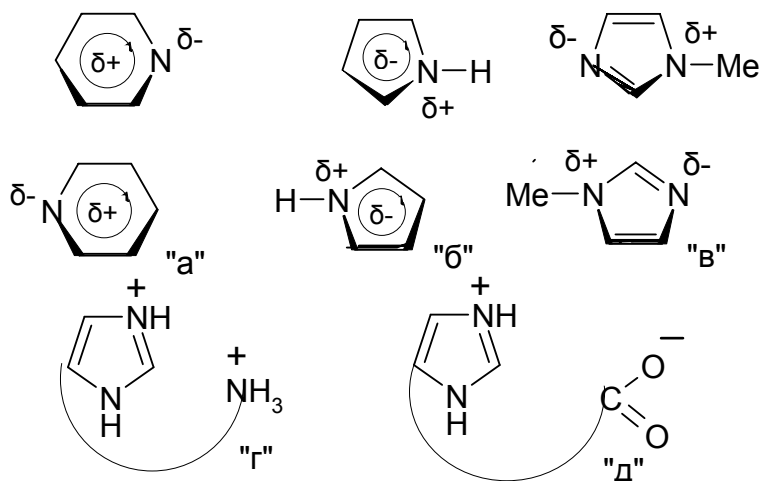
Вариант 4

1. Предложите возможный вариант восстановления бензолсульфо кислоты, сравнив его с аналогичным у нитробензола.
2. Из бензола получите *m*- нитроанилин и *n*- нитроанилин,
3. Почему пиридин и имидазол являются монодентатными лигандами при образовании комплексных соединений? Приведите примеры полидентатных лигандов в ряду азотистых гетероциклов. Какова их биологическая роль?

Вариант 5

1. В чем различие действия азотистой кислоты на *n*- нитроанилин, *N*-метиланилин, *N,N*- диметиланилин и триэтиламин?
2. Из толуола получите 2,4-динитробензойную кислоту и 4-амино-2-бромтолуол.
3. Ниже показаны примеры электростатических взаимодействий с участием гетероциклических молекул /диполь-дипольная ассоциация "а"- "в", притяжение и отталкивание заряженных групп на концах полипептидной цепи "Г", "Д"/.

Каким образом электростатические взаимодействия и способность гетероциклических молекул превращаться в катионы или анионы сказывается на свойствах гетероциклических соединений и на их роли в биологических процессах?



Вариант 6

1. Предложите реакции, с помощью которых можно разделить смеси следующих веществ: а/ *n*- толуидин и *n*- нитротолуол; б/ анилин и бензол.

2. Из бензола получите *n*- динитробензол.

3. Покажите проявление таутомерии на примере имидазола. Почему такая таутомерия называется вырожденной? Что произойдет с концентрацией таутомеров в равновесных условиях при введении в ядро имидазола в положение "4" или "5" нитрогруппы? Напишите реакции метилирования метилйодидом 4/5-нитроимидазола в нейтральных условиях. Будут ли являться продукты алкилирования таутомерными соединениями?

Вариант 7

1. Как нужно проводить diazotирование ароматических аминов, обладающих малой основностью / *n*- нитроанилина, 2,4-динитроанилина/?

2. Из бромбензола получите *n*- этоксианилин и пикриновую кислоту.

3. Как соотносятся понятия "таутомерия" и "двойственная реакционная способность"? Приведите пример двойственной реакционной способности 2-аминопиридина.

Вариант 8

1. Расположите в ряд по увеличению активности в реакциях азосочетания с хлористым бензолдиазонием следующие вещества: о-

нитрофенол, 2,6-динитрофенол, м-бромфенол, м- нитроанилин, N,N - диметиланилин.

2. Из толуола получите симм-тринитробензол, о- нитрохлорметилбензол.

3. Известно, что практически все азотистые гетероциклы способны образовывать водородные связи. Приведите примеры гетероциклов, способных выступать в качестве протоноакцепторов, протонодоноров, а также тех и других из числа приведенных ниже соединений: пиразол, индол, пиридин, имидазол, пиррол. Приведите схемы образования ассоциатов, димеров, внутримолекулярных водородных связей.

Вариант 9

1. Расположите в порядке увеличения активности в реакции сульфирования следующие соединения: м-нитротолуол, *n*- хлротолуол, *n*- бромбензойную кислоту, диметиланилин, хлористый бензил, фенол.

2. Из толуола получите 2-фенил-1-этиламин и бензиламин.

3. Ниже приведены данные по изменению основности / pK_a / пиридинов, замещенных по ядру донорными и акцепторными заместителями. Дайте объяснение этим данным и покажите влияние заместителей на реакционную способность пиридинов.

Положение заместителя	Заместитель					
	-C ₆ H ₅	-CH ₃	-OCH ₃	-NH ₂	-C≡N	Cl
2	5,3	6,0	3,3	6,9	-0,3	0,7
3	4,8	5,7	4,9	6,1	1,4	2,8
4	5,5	6,0	6,6	9,2	1,9	-

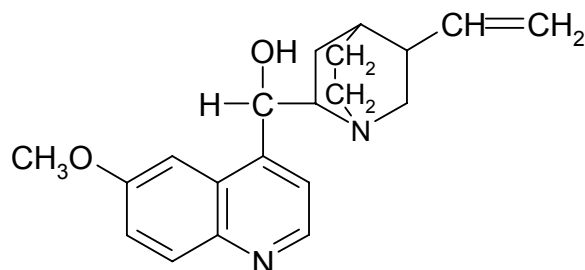
pK_a пиридина =5,2; pK_a аммиака =9,5

Вариант 10

1. Какого строения должно быть динитропроизводное, если в результате реакции с 5 %-ным раствором гидроксида натрия получается нитрофенол?

2. Из бензола получите *n*-аминобензолсульфокислоту и *n*- нитрозо-N-этиланилин.

3. Алкалоид хинин, лекарство против малярии, был выделен из коры хинного дерева в 1820 г. Позже было доказано, что он имеет следующее строение:



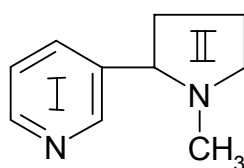
Какими реакциями можно воспользоваться, чтобы доказать наличие в молекуле хинина его функциональных групп?

Вариант 11

1. Почему фенилгидроксиламин можно получать только в средах, близких к нейтральным?

2. Из бензола получите фенилтриэтиламмоний и подействуйте на него гидроксидом серебра.

3. Никотин - сильно ядовитое вещество, широко используемое для борьбы с вредными насекомыми, имеет следующую структуру:



1/ Укажите тип гетероцикла /I, II/: -а)ароматический, б) неароматический,

2/ К каким типам аминов относится никотин?

- а) амин первичный; -в) амин третичный;

- б) амин вторичный; -г) четвертичное аммонийное основание.

3/ Каковы электронные эффекты атомов азота в цикле I и II?

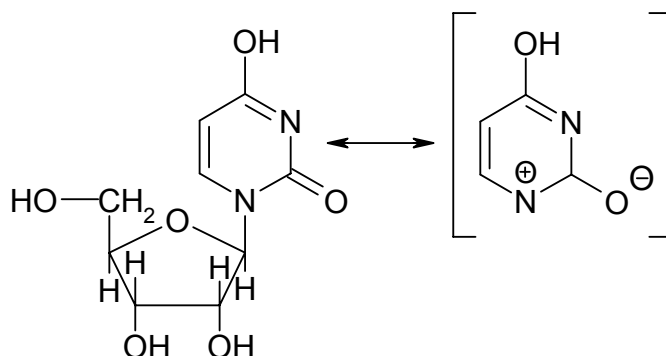
-а) -I ; б) +I; в) -M; г) +M

4/ Укажите реагенты, с которыми никотин реагирует по реакционным центрам: 1) только в цикле I; 2) только в цикле II; 3) в обоих циклах. /а) HCl ; б) $\text{Cl}_2, h\nu$; в) $\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$ /.

5/ Каков тип взаимодействия никотина с 1) HCl ; 2) $\text{Cl}_2, h\nu$; 3) $\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$ / а) S_N ; б) S_E ; в) A_N ; г) A_E ; д) солеобразование /.

Вариант 12

1. Чем можно объяснить, что в трансизомере азобензола длина связи $\text{C}-\text{N}$ меньше /1,41 Å/, чем в цис-изомере /1,47 Å/?
2. Из м- нитроанилина получите м-бромфенол, м- йодбензойную кислоту.
3. Уридин – структурный фрагмент нуклеиновых кислот- имеет следующую структуру:

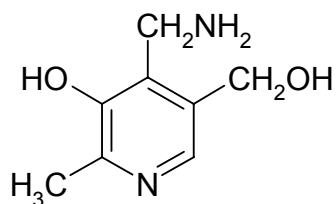


- 1/ Укажите тип углеводного фрагмента в молекуле уридина /а) альдопентоза; б) альдогексоза; в), фураноза; г) пираноза/.
- 2/ Укажите стереохимические параметры углеводного фрагмента в молекуле уридина /а) α -Д-ряд; б) β -Д-ряд; в) α - L-ряд; г) β -L-ряд/.
- 3/ Укажите тип нуклеиновых кислот, фрагментом которых является уридин /а) ДНК; б) РНК/.
- 4/ Какова степень окисления гликозидного атома углерода в молекуле уридина? /а) I; б) II; в) III; г) IV/.
- 5/ Почему в азотсодержащем гетероцикле при гидролизе не разрывается связь у С-атома, связанного с атомами кислорода и двумя атомами азота? /а) гетероцикл неароматический; б) гетероцикл ароматический/.

Вариант 13

1. Почему реакцию азосочетания с фенолами следует проводить в слабощелочной среде /рН=9/, а с аминами - в слабокислой /рН=5-6/?
2. Получите о- хлортолуол и п- метоксибензойную кислоту из п- нитротолуола.

3. Пиридоксамин - один из витаминов группы В₆, применяют при гепатитах, кожных заболеваниях, токсикозах, имеет следующую структуру:



- 1/ К каким классам органических соединений относится пиридоксамин?
 /а) гетероцикл неароматический; б) гетероцикл ароматический;
 в) спирт; г) фенол; д) амин первичный; е) амин вторичный; ж) амин третичный/.
- 2/ Каковы электронные эффекты N -атома в гетероцикле, N-атома в боковой цепи, O-атома в НОСН₂-группе, O-атома, связанного с циклом?
 / а) -I; б) +I; в)-M; г) +M/.
- 3/ Сколько реакционных центров в молекуле пиридоксамина может максимально прореагировать с HCl; 2) NaOH? /а) 1; б) 2; в) 3; г) 4; д) 5; е) 6/.
- 4/ Какие новые функциональные группы образуются при взаимодействии пиридоксамина с азотистой кислотой по 1) N-атому в цикле;
 2.) по N-атому в боковой цепи? /а) OH- группа спирта; б) N-нитрозогруппа; в) C- нитрозогруппа, г) соль диазония; д) вещество не взаимодействует/.
- 5/ Укажите тип взаимодействия пиридоксамина с бромом в присутствии катализатора типа кислоты Льюиса, / а)S_N,) S_E , в) A_N, г) A_E, д.) вещество не взаимодействует/.

Вариант 14

1. Какие факторы влияют на ход реакции диазотирования ароматического амина?
2. Получите следующие азосоединения : 4/п- бромфенидазо/-2-нитробензол, 5/ п- нитрофенилазо/-2-диметиламинобензолсульфо кислоту.
3. Расположите следующие соединения в порядке увеличения способности вступать в реакции электрофильного замещения: бензол, нафталин, пиридин, пиррол, имидазол, пиримидин, пурин. Дайте пояснения.

РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Образец раствора неизвестного сложного эфира монокарбоновой кислоты в металметакрилате /метиловом эфире 2-метилпропеновой кислоты/ массой 3,8 г может обесцветить 22,2 мл раствора брома в тетрахлорметане с плотностью 1,8, массовой долей брома 8 %. Образец той же смеси с массой 1,9 г требует для реакции 25 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 моль/л. Установите структурную формулу сложного эфира и его массовую долю в растворе.
2. Некоторое полихлорпроизводное углеводорода массой 2,67 г реагирует с 1,6 г гидроксида натрия в среде абсолютного спирта, в результате чего образуется моногалогенпроизводное с тем же числом атомов углерода, содержащее 58,68 % /по массе/ хлора. Установите структурные формулы исходного вещества и продукта. / $C_2H_3Cl_3$, C_2HCl /.
3. Относительная молекулярная масса вещества А, содержащего 69,8 % углерода, 11,6 % водорода и кислород, равна 86. При взаимодействии вещества А с CH_3MgI образуется вещество В, гидролиз которого дает вещество С. В результате внутримолекулярной дегидратации вещество С превращается в вещество Д, которое при окислении дает эквимолярную смесь пропионовой кислоты и ацетона. Установите строение веществ А, В, С, Д /вещество А - метилпропилкетон/.
4. Плотность 20 %-ного водного раствора спирта равна 0,9708 г/мл, а 80 %-ного водного раствора этого спирта - 0,8478 г/мл; мольная доля воды в первом растворе равна 0,911. Установите молекулярную массу спирта, его название /этанол/.
5. Сложный эфир органической кислоты имеет состав: 62,07 % С, 10,54 % Н и 27,59 % О. Серебряная соль этой кислоты содержит 24,61 % С, 3,59 % Н, 16,41 % О и 55,38 % Ag . Установите формулу данного эфира и назовите его /этилбутират/.
6. При сжигании образца химического соединения массой 1,9 г получено 604 мл диоксида углерода, измеренного при 20°C и давлении 755 мм рт. ст. Установите формулу соединения и его строение /мочевина/.
7. Четыре ненасыщенных углеводорода имеют одинаковый состав: 85,7 % С и 14,3 % Н. Установите формулы соединений, если плотности их паров по воздуху соответственно равна 0,98; 1,5 ; 2,00 и 2,43 /этилен, пропилен, бутен, пентен/.
8. Образец органического вещества массой 6 г полностью прореагировал со 100 мл 2 М раствора азотной, кислоты, в результате чего образовалось

0,1 моль CO_2 , 0,2 моль азота и 0,3 моль воды. Установите структурную формулу соединения /мочевина/.

9. Для нейтрализации 0,9035 г карбоновой кислоты израсходовали 54,5 мл 0,2 н раствора гидроксида натрия. Установите формулу кислоты и напишите формулу ее ангидрида /фталевая кислота/.

10. В стальной сосуд емкостью 2500 см³ поместили 1,48 г алифатической монокарбоновой кислоты. Затем туда ввели 2000 см³ кислорода, измеренного при н.у. После поджигания кислота полностью сгорела и давление в сосуде при температуре 200°C составило 1644 мм рт. ст. Установите строение кислоты и напишите ее изомеры /этанкарбоновая кислота/.

11. Пары образца органического вещества массой 2,7764 г при температуре 220°C и давлении 747 мм рт. ст. занимают объем 840 мл. Вещество содержит 70,70 % углерода, 5,88 % водорода и 23,52 % кислорода. Установите формулу вещества и его строение / $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ /.

12. В результате сгорания 6,62 г органического соединения получено 3,52 г CO_2 и 1,08 г H_2O . При другом анализе из 1,389 г вещества получено 3,612 г хлорида серебра. Определите химическую формулу вещества, если известно, что оно является гидратом, реагирует с реактивом Фелинга и его молекулярная масса равна 165,41 /хлоральгидрат/.

13. При сжигении 0,325 г вещества получено 0,314 г CO_2 , 0,16 г H_2O и 43,8 мл азота, который был собран над раствором КОН. Определить структурную формулу вещества, если его молярная масса равна 91 г/моль / $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ /.

14. Серебряные соли двух органических монокарбоновых кислот содержат соответственно 64,7 % и 54,8 % серебра. Состав обеих кислот одинаков: 40% С, 6,67 % Н и 53,33 % О. Установите формулы веществ / CH_3COOH , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ /.

15. В результате хлорирования ненасыщенного углеводорода в присутствии катализатора получили жидкость вещества с молярной массой 99 г/моль, содержащего 24,24 % С, 4,04 % Н и 71,71 % Cl. Отдельные пробы полученного вещества подвергались: а/ пиролизу; б/ гидролизу; в/ аммонолизу. Установите формулу полученного вещества и исходного соединения, напишите уравнения проведенных реакций / C_2H_4 Cl_2 /.

16. 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов обработали избытком натрия, при этом выделилось 3,36 л водорода. Определить массовые доли

спиртов в смеси. Какое количество этой смеси потребуется для получения такого объема водорода, который мог бы восстановить 24,6 г нитробензола в анилин? /27,7 % этилового и 72,3 % пропилового спирта; потребуется 66,4 г смеси спиртов/.

17. Для количественного окисления 4,6 г эквимолекулярной смеси двух предельных одноатомных спиртов в альдегиды потребовалось 7,96 г оксида меди /II/. Определите строение исходных спиртов, если при взаимодействии образовавшейся смеси альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра выделилось 32,4 г осадка / метанол и пропанол/.

18. При окислении 50 г смеси, двух изомерных бутиловых спиртов /первичного и третичного/ образовалась кислота с разветвленной цепью углеродных атомов состава $C_4H_8O_2$, которая была превращена в ее этиловый эфир /23,2 г/. Какие спирты и в каком процентном соотношении входили в состав исходной смеси, если окисление протекает с количественным выходом, а этерификация - с выходом 50 %? /60 % первичного и 40 % третичного спирта/.

19. Имеется 33,3 г смеси двух изомерных соединений А и Б. При окислении соединения А образуется н- масляная кислота. Соединение Б можно получить из этилового спирта при нагревании его в присутствии концентрированной серной кислоты. Какие вещества и в каком количестве содержатся в смеси, если при обработке ее избытком металлического натрия выделяется 3,36 л водорода? /А- н- бутиловый спирт массой 22,2 г; Б- диэтиловый эфир массой 11,1 г/.

20. При окислении 100 г раствора формальдегида и этилового спирта в воде перманганатом калия образовалось 30 г органической кислоты и газообразное вещество, которое при пропускании в избыток баритовой воды дает 20 г осадка. Определить массовую долю формальдегида и спирта в смеси / 23 % спирта, 3 % формальдегида/.

21. При нагревании 100 г раствора бензойной кислоты и бензилового спирта в бензоле в присутствии нескольких капель концентрированного раствора серной кислоты образовалось 10,6 г сложного эфира /считать, что реакция идет с выходом 100 %/. Определить содержание кислоты и спирта в бензоле, если известно, что при обработке 100 г исходного раствора избытком водного раствора гидрокарбоната натрия может выделиться 4,48 л газа /5,4 г бензилового спирта и 24,4 г бензойной кислоты/.

22. Смесь гидрохлорида метиламина и хлорида аммония обработали водным раствором гидроксида натрия и нагрели. Выделившийся газ

сожгли в избытке кислорода и образовавшиеся газообразные продукты пропустили в избыток известковой воды. При этом получили 1 г осадка. Такое же количество исходной смеси растворили в воде и обработали избытком водного раствора нитрата серебра. При этом получили 4,3 г осадка. Определить массовые доли веществ в смеси /0,675 г или 38,7 % гидрохлорида метиламина, 1,07 г или 61,3 % хлорида аммония/.

23. При обработке 4,02 г смеси нитробензола и анилина /в абсолютном бензоле/ сухим газообразным хлороводородом выделилось 3,9 г осадка. Какое минимальное количество цинка и какой минимальный объем 10 %-ной соляной кислоты /пл. 1,05/ потребуется для полного восстановления этой смеси? /Считать, что все реакции идут на 100 %. /1,96 г цинка, 20,86 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты/.

24. Газ, образовавшийся при сгорании 1,12 л смеси этана и метиламина в избытке кислорода, пропустили в избыток водного раствора гидроксида калия. Непоглотившиеся газы пропустили над раскаленной медной сеткой. Объем газа в результате этих операций уменьшился до 0,28 л. Определить количественный состав исходной смеси /0,56 л метиламина и 0,56 л этана/.

25. Имеется смесь четырех изомерных органических соединений, каждое из которых легко растворяется в соляной кислоте и содержит в молекуле 23,7 % азота. Определите строение этих соединений и количество исходной смеси соединений, если при сжигании всей смеси образуется 4,48 л азота /н- $C_3H_7NH_2$, изо- $C_3H_7NH_2$, $CH_3CH_2-NH-CH_3$, $(CH_3)_3N$; в смеси было 23,6 г аминов/.

26. При обработке 20 г смеси олеиновой / $C_{17}H_{33}COOH$ / и пальмитиновой / $C_{15}H_{31}COOH$ / кислот избытком брома /водного раствора/ получено 13,25 г продукта бромирования. Каков состав исходной смеси? /11,54 г пальмитиновой кислоты и 8,46 г олеиновой кислоты/.

27. Смесь пропана и метиламина пропустили через избыток 2 М раствора соляной кислоты, при этом объем смеси уменьшился в три раза. Такой же объем той же смеси пропана и метиламина сожгли в избытке кислорода, а продукты сгорания пропустили в избыток водного раствора гидроксида бария, из которого при этом выделилось 98,5 г осадка. Определите массовые доли газов в исходной смеси /41,5 % пропана, 58,5 % метиламина/.

28. 20 г бензольного раствора фенола обработали избытком водного раствора гидроксида натрия, после чего водный слой отделили. При обработке оставшегося вещества бромом /в присутствии железа/

образовалось 15,7 г монобромидов /выход 50 %/. Определить содержание бензола и фенола в исходном растворе /4,4 г фенола и 15,6 г бензола/.

29. Смесь толуола и н-гексана, защищенную от света, обработали бромом при нагревании в присутствии бромного железа. При этом образовалось 1,7 г смеси монобромпроизводных. Такое же количество той же смеси обработали бромом при освещении. При этом получилось 3,3 г смеси других монобромпроизводных. Определить состав исходной смеси углеводородов /0,92 г толуола и 0,86 г гексана/

30. Смесь фенола и бензойной кислоты обработали бромной водой до прекращения обесцвечивания. При этом образовалось 33,1 г осадка, который отфильтровали. Для нейтрализации фильтрата после отделения осадка потребовалось 124 мл 10 %-ного водного раствора гидроксида натрия /пл. 1,11/. Найти массовые доли веществ в исходной смеси /11,5 % бензойной кислоты и 88,5 % фенола/.

31. При нитровании бензола образовалось некоторое количество динитробензола. Для определения процентного содержания динитробензола 2,340 г полученной смеси сожгли в токе кислорода, в результате чего получили 255,8 мл азота при температуре 27° С и давлении 740 мм рт. ст. Вычислить процентное содержание динитробензола в смеси / 13,33 %/.

32. Смесь метанола и этанола объемом 2 мл окислили до кислот, которые нейтрализовали раствором гидроксида натрия. Полученный раствор выпарили досуха и полученный продукт обработали концентрированной серной кислотой, в результате чего было получено 123,8 мл диоксида углерода при 24°С и 748 мм рт. ст. вычислите содержание метанола в смеси /в процентах по объему/, если его плотность равна 0,7923 г/см³ / 10 %/.

33. При обработке 3,9 кг бензола нитрующей смесью получили нитробензол и 7,75 кг кислого раствора, содержащего 65 % H₂SO₄ 11% HNO₃ и 24 % H₂O. Вычислить состав нитрующей смеси / в процентах по массе/, если считать, что побочных реакций не было /50,4 % H₂SO₄; 40,0 % HNO₃; 9,6 % H₂O/.

34. Вычислить состав исходной смеси 1-хлорпропана и 1-хлорбутана /в процентах по массе, если известно, что масса этой смеси равна 17,1 г, а масса натрия, необходимого для реакции Вюрца - 4,6 г

/ 46 % и 54 % соответственно/.

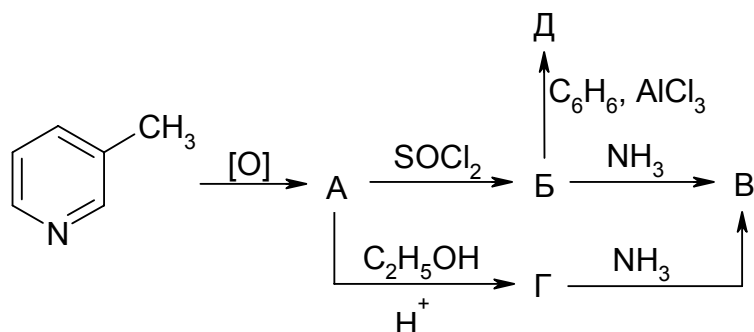
35. Плотность смеси этилена, пропилена и ацетилена равна 1,304 г/л., /н.у./. Известно, что 1 л этой смеси может присоединить 1,1 л хлора /н.у./. Вычислить состав исходной смеси /в процентах по объему/
/ 80 %, 10 %, 10 % соответственно/.

36. При сжигании 18 см³ смеси углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, образуются 36 см³ CO₂ и 0,0362 г H₂O. При пропускании исходной смеси через аммиачный раствор оксида серебра осадка не образуется. Вычислите состав смеси углеводородов / в процентах по массе и объему/
/ по объему 50 % C₂H₆ и 50 % C₂H₄/.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Вариант I

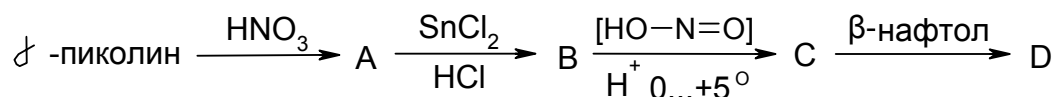
1. Из толуола и неорганических реагентов получите: а/3-бром-4-йодбензойную кислоту; б/ п- толилгидразин; в/ 3,5-дииод- п- крезол.
2. Из пиридина подучите 3-гидроксипиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.
3. Осуществите превращения:



4. В смесь бензола, фенола, анилина пропустили сухой хлороводород. При этом выделилось 3,89 г осадка, который отфильтровали. Бензольный фильтрат обработали 10 %-ным раствором гидроксида натрия /пл. 1,11/, которого пошло 7,2 мл. Найти массовые доли компонентов исходной смеси, если при сжигении такого же количества смеси должно образоваться 20,5 л. газообразных продуктов.

Вариант 2

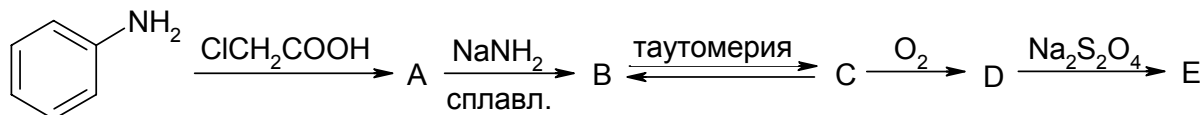
1. Из нитробензола и неорганических реагентов подучите: а/1,3,5-трибромбензол; б/ м-бромфенол; в/ м- хлоранизол.
2. Подучите 4-нитропиридин из пиридина. Укажите основные реакционные центры в этом соединении и напишите реакции, в которые вступает данное соединение.
3. Осуществите превращение:



4. При сжигении смеси бензола и анилина образовалось 6,94 л газообразных продуктов, при пропускании которых в избыток баритовой воды образовалось 59,4 г осадка. Найти массовые доли компонентов смеси.

Вариант 3

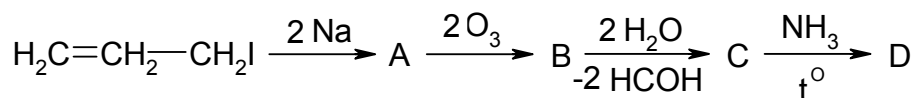
1. Из анилина получите: а/ 3,4,5-трийоднитробензол; б/ терефталевую кислоту; в/ п- нитробензойную кислоту.
2. Из индола подучите 5-индолилкарбоновую кислоту.
3. Осуществите превращение:



4. При обработке смеси гидрохлорида анилина и бензойной кислоты избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 1,12 л газа. Если образовавшийся анилин сжечь в избытке кислорода, то должно образоваться 336 мл азота. Найти массовые доли компонентов исходной смеси.

Вариант 4

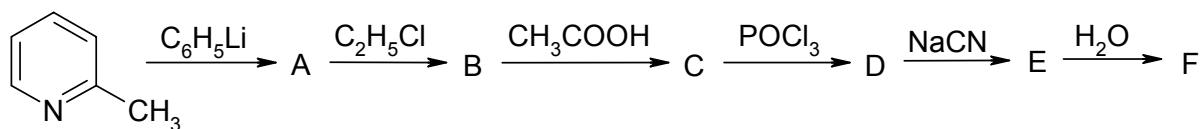
1. Из бензола получите: а/ п -нитрофенилгидразин; б/ п- нитрофенилазоаминофенол; в/ м- аминофенол.
2. Из пиридина получите витамин РР /амид никотиновой кислоты/.
3. Осуществите превращение:



4. На нейтрализацию гидрохлорида анилина, полученного восстановлением нитробензола в среде соляной кислоты, пошло 18 %-ного раствора гидроксида натрия в 2 раза больше, чем на нейтрализацию газообразного продукта бромирования 39 г бензола в присутствии катализатора. Определите количество моль взятого гидрохлорида анилина.

Вариант 5

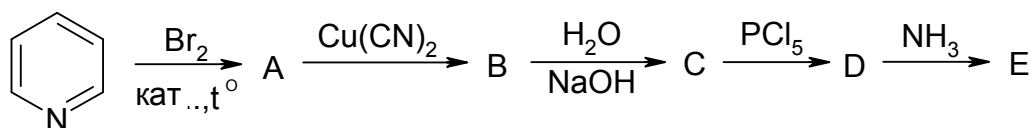
1. Получите из бензола: а/ м- броманилин; б/ п- оксиазобензол; в/ м- аминобензойную кислоту.
2. Из нафталина подучите карбазол, не прибегая к другим органическим реактивам.
3. Осуществите превращение:



4. Смесь гидрохлорида метиламина и хлорида аммония обработали водным раствором гидроксида натрия и нагрели. Выделившийся газ сожгли в избытке кислорода и полученные газообразные продукты пропустили в избыток известковой воды, получив 1 г осадка. Такое же количество исходной смеси растворили в воде и обработали избытком водного раствора нитрата серебра, получив 4,3 г осадка. Найти массовые доли компонентов смеси.

Вариант 6

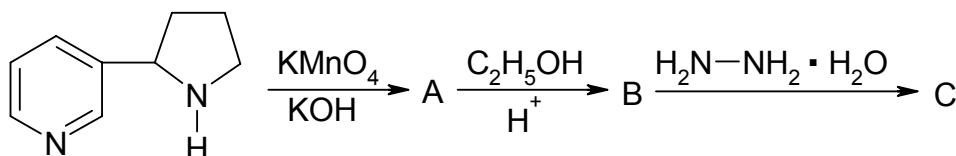
- Из бензола получите: а/ м- метоксибензойную кислоту; б/ 4-диметиламиноазобензол; в/ о- метоксифенол.
- Из пиррола получите пиридин.
- Осуществите превращение:



4. При сжигении смеси бензола и анилина образовалось 6,94 л газообразных продуктов, при пропускании которых в избыток концентрированного водного раствора гидроксида калия не поглотилось 224 мл газа. Найти массовые доли компонентов смеси.

Вариант 7.

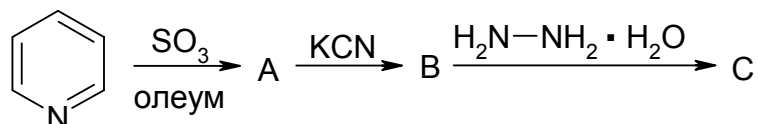
- Из бензола получите: а/ N,N-диметил-п-фенилендиамин; б/ 3,5-дибромтолуол; в/ м- хлоранизол.
- Напишите три уравнения реакции, в которые может вступать 2-метилпиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.
- Осуществите превращение:



4. 50 г смеси фенола, анилина и бензола встряхивали с водным раствором щелочи, при этом смесь уменьшилась на 4,7 г. Оставшуюся смесь обработали соляной кислотой, смесь уменьшилась еще на 9,3 г. Определить массовые доли веществ в исходной смеси.

Вариант 8

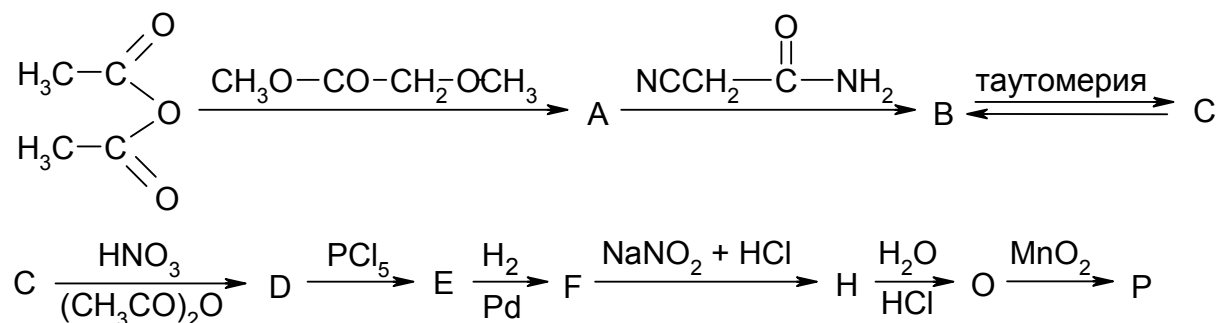
1. Из нитробензола получите: а/ м- броманилин; б/ 1-фтор-4-йодбензол; в/ п-бромфенол.
2. Из тиофена получите α -пирролальдегид. Укажите основные реакционные центры и напишите реакция, в которые вступает это соединение.
3. Осуществите превращения:



4. Для полного сгорания смеси бензола и анилина израсходовано 10,19 л кислорода, а после пропускания образовавшихся продуктов через избыток водного раствора гидроксида калия 0,224 л газа остались непоглощенными. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси

Вариант 9

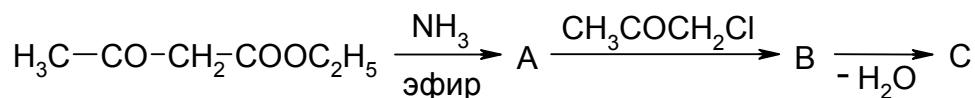
1. Из *n*- нитроанилина получите: а/ м-броманилин; б/ 1-йод-3,5-дибромбензол; в/ *n*- метоксифенол.
2. На конкретных примерах покажите химическое сходство пиррола с фенолом.
3. Осуществите превращение:



4. Смесь пиррола, 3-метилпиридина и бутанола-2 реагирует с избытком калия с выделением 6,01 л водорода /измерено при 20°C и давлении 1 атм./. Такое же количество смеси после исчерпывавшего каталитического гидрирования может прореагировать с 76,04 г 36 %-ной соляной кислоты. Найдите массу 3-метилпиридина в исходной смеси. Все реакции идут количественно.

Вариант 10

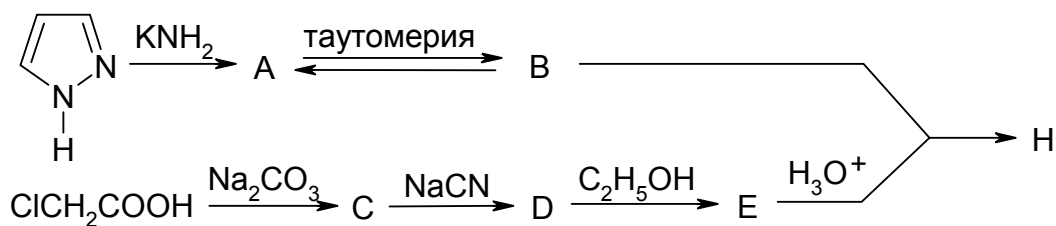
1. Из *p*- нитроанилина получите 2,4-и 3,4-диаминофенолы; 1-/ *p*- нитрофенил/ бутадиен-1,3.
2. Из пиридина получите все изомерные аминопиридины. Напишите схемы реакций их с азотистой кислотой. Какой из этих аминов образует устойчивое диазосоединение?
3. Осуществите превращение:



4. Смесь пиррола, 3-хлорпиридина и фенола реагирует с избытком калия с выделением 4,81 л водорода /измерено при 20 °C и давлении 1 атм./. Такое же количество смеси после исчерпывающего каталитического гидрирования может прореагировать с 62,26 г 34 %-ной соляной кислоты. Найдите массу 3-хлорпиридина в исходной смеси. Все реакции идут количественно.

Вариант 11

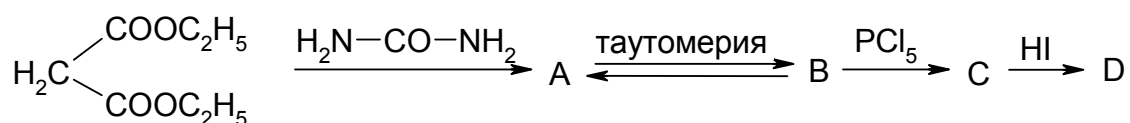
1. Из нитробензола получите: а/ *m*-оксibenзойную кислоту; б/ 2,6-динитрофенол; в/ *m*- хлоранизол.
2. Из бензола получите индол. Сравните химические свойства индола и пиррола.
3. Осуществите превращения:



4. К 30 л смеси, состоящей из аргона и этиламина, добавили 20 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равной 1,814. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

Вариант 12

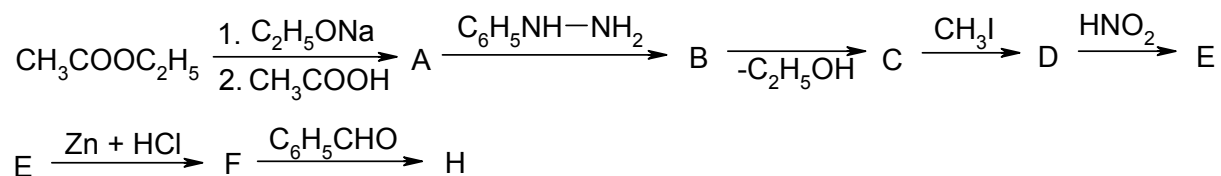
- Из фенола получите: а/ 2,4-динитро-6-аминофенол; б/ 2,4-диаминоанизол; в/ *n*-оксиазобензол.
- Из этанола получите фурфурол и сравните его строение и химические свойства с таковыми у бензальдегида.
- Осуществите превращение:



4. К 50 г 32,4 %-ного раствора бромоводородной кислоты добавили некоторое количество изопропиламина. Через полученный раствор стали пропускать пропен до тех пор пока не закончилось поглощение газа. Масса раствора оказалась равной 60,1 г. Вычислите объем поглощенного газа, в пересчете на нормальные условия.

Вариант 13

- Из бензола получите: а/ нитрил *m*-оксибензойной кислоты; б/ *m*-дихлорбензол; в/ *n*-карбокисфенилгидразин.
- Из тиофена получите фенилгидразон фенил- α -тиенилкетона.
- Осуществите превращение:



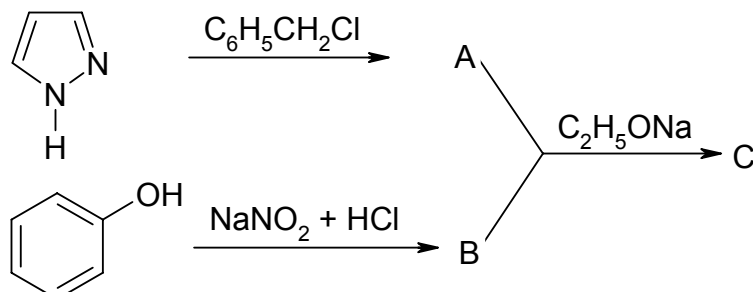
4. Молярная масса инсулина равна 6000. При гидролизе 1,8 г инсулина получили 2,07 г продуктов гидролиза. Какое число остатков аминокислот входит в состав молекулы инсулина?

Вариант 14

I. Из бензола подучите: а/ *n*-сульфонитробензол; б/*m*-нитроидбензол; в/ метиловый эфир *n*-тиосалициловой кислоты.

2. Из β -пиколина получите фенил- β -пиридилкетон. Укажите основные реакционные центры и напишите уравнения реакций, в которые вступает данное соединение.

3. Осуществите превращение:



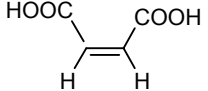
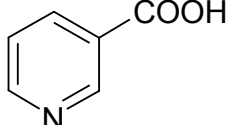
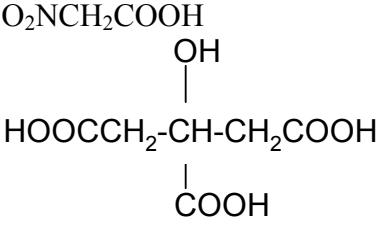
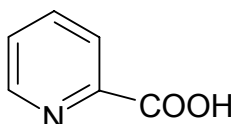
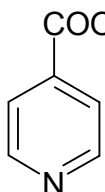
4. В избытке кислорода сожгли 1,46 г некоторой аминокислоты, продукты сжигания пропустили последовательно через склянки с концентрированной серной кислотой и гидроксидом калия, при этом масса склянки с кислотой возросла на 1,26 г, а склянки со щелочью - на 2,64 г. После этого осталось 250 мл /10°C, давление 94,07 кПа/ бесцветного малоактивного газа. Определите состав и строение аминокислоты, если известно, что она получена как продукт гидролиза природного пептида.

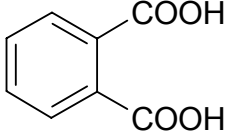
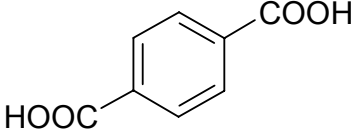
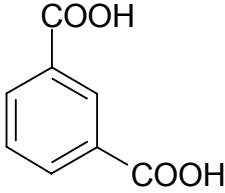
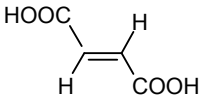
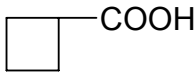
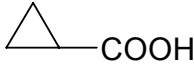

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Константы ионизации некоторых органических кислот при 25 °С

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$pK_1 4,41$ $pK_2 5,28$

Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		pK_1 4,55 pK_2 5,33
Акриловая	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	$5,5 \times 10^{-5}$	4,26
Аминоуксусная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$(1,7 \times 10^{-10})^*$	2,35 (9,77)*
Ацетоуксусная	$\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2-\text{COOH}$		3,59
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Бромуксусная	BrCH_2COOH		2,90
2-Бутиновая кислота	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$		2,65
Гликолевая	HOCH_2COOH		3,83
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$		pK_1 4,34 pK_2 5,27
цис-Коричная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$		3,88
транс-Коричная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$		4,44
Малеиновая			pK_1 1,92 pK_2 6,23
Малоновая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{COOH}$		pK_1 2,86 pK_2 5,70
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \times 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
Никотиновая			2,07 (4,81)*
Нитроуксусная	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$		1,68
Лимонная			pK_1 3,13 pK_2 4,76 pK_3 6,40
Пировиноградная	$\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{COOH}$		2,49
Пиколиновая			1,01 (5,32)*
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$		pK_1 4,48 pK_2 5,31
Изоникотиновая			1,84 (4,86)*
Иодуксусная	ICH_2COOH		3,17
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,87
Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \times 10^{-3}$	2,97
Сульфоуксусная	$\text{HOSO}_3\text{HCH}_2\text{COOH}$		4,07
Трифторуксусная	$\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$		0,2
Трихлоруксусная	Cl_3COOH	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70

Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
Фенилпропиоловая	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$		2,23
Фенилуксусная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$		4,31
Фталевая			pK_1 2,95 pK_2 5,41
Терефталевая			pK_1 3,51 pK_2 4,82
Изофталевая			pK_1 3,46 pK_2 4,46
Фторуксусная	FCH_2-COOH		2,60
Фумаровая			pK_1 3,02 pK_2 4,38
Хлоруксусная	ClCH_2COOH	$1,4 \times 10^{-3}$	2,86
Цианоксусная	$\text{NCCH}_2-\text{COOH}$		2,47
Циклобутанкарбоновая			4,79
Циклопропанкарбоновая			4,83
Циклопентанкарбоновая			pK_1 4,21 pK_2 5,64
Щавелевая	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$5,6 \times 10^{-2}$	pK_1 1,25 pK_2 4,27
Яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{COOH}$	$3,5 \times 10^{-4}$	pK_1 3,46
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		

* В скобках приведены значения pK вторых констант диссоциации, обычно для соответствующих аммониевых катионов.

Таблица 2

Константы ионизации некоторых спиртов и фенолов при 25 °С

Соединение	pK_k	Соединение	pK_k
Этанол	~16	Аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	15,5
Метанол	15,5	Пропаргиловый спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	13,6
2,2,3,3-Тетрафторпропанол	12,7	2,2,2-Трифторэтанол	12,4
2,2,2-	12,2	2,4,6-	10,99

Трихлорэтанол		Триметилфенол	
2,6-Диметилфенол	10,63	1-Нафтол	9,85
2-Нафтол	9,83	3,4-Динитрофенол	5,42
2,5-Динитрофенол	5,22	2,4-Динитрофенол	4,11
2,6-Динитрофенол	3,71	2,4,6-Тринитрофенол	0,71

Таблица 3

**Константы ионизации органических оснований
при 25 °С**

Основание	Формула	Константа ионизации K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37
Ацетамид	CH_3CONH_2	$3,02 \times 10^{-14}$	13,52
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2$	$2,1 \times 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	$6,0 \times 10^{-4}$	3,22
Гидроксиламин	NH_2OH	$8,9 \times 10^{-9}$	8,05
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	$6,2 \times 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$1,2 \times 10^{-3}$	2,91
Метиламин	CH_3NH_2	$4,6 \times 10^{-3}$	2,34
Мочевина	$CO(NH_2)_2$	$1,5 \times 10^{-14}$	13,82
β -Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
Пиридин	C_5H_5N	$1,7 \times 10^{-9}$	8,77
Пиримидин	$C_4H_4N_2$	$4,5 \times 10^{-14}$	13,35
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	$4,7 \times 10^{-4}$	3,67
α -Аланин	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	$2,23 \times 10^{-12}$	11,65
β -Аланин	$H_2NCH_2CH_2-COOH$	$3,56 \times 10^{-11}$	10,45
Лизин	$H_2NCH_2(CH_2)_3CH(OH)COOH$	$8,9 \times 10^{-6}$	5,05

Таблица 4

Значения pK_k енолов

Соединение	pK_k	Соединение	pK_k
Ацетоуксусный эфир	10,49	3-Метилциклогександион-1,2 (енол)	11,23
Метилацетилацетон	11,06	Циклогександион-1,2 (енол)	10,30
Ацетилацетон	8,94	Трополон	7,00
Метилиндандион-1,3	6,15	2-Формилциклопентанон	5,83
Глутаконовый альдегид	5,75	Дигидрорезорцин	5,26

Димедон	5,25	Циклопентандион-1,3	4,50
---------	------	---------------------	------

Энергии разрыва связей (кДж/моль) при 25 °С

Связь	Энергия	Связь	Энергия	Связь	Энергия
H-H	436,0	F-F	153,1	H-F	563,2
D-D	443,5	Cl-Cl	242,7	H-Cl	431,8
O=O	498,3	Br-Br	129,9	H-Br	366,1
O-O	146,4	I-I	151,0	H-I	298,7
N≡N	944,7	S-S	225,9	C-C	345,6
N=N	418,4	N-O	221,7	C=C	608,8
N-N	163,2	N=O	606,7	HC≡CH	958,0
H-CH ₃	426,8	N=C	615,0	C≡N	805,2
H-CH ₂ CH ₃	405,8	HO-CH ₃	382,8	CH ₃ -CH ₂ CH ₃	355,6
H-CH=CH ₂	439,3	HO-C ₆ H ₅	431,0	CH ₃ CH=CH ₂	384,9
H-C ₆ H ₅	430,9	HO-COCH ₃	456,1	C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₃	355,6
H-C≡CH	523,0	CH ₃ O-CH ₃	334,7	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	418,4
H-CH ₂ C ₆ H ₅	330,5	CH ₃ O-C ₆ H ₅	380,7	CH ₂ =CH CH=CH ₂	418,4
H-CH ₂ CH=CH ₂	326,4	CH ₃ O-CH=CH ₂	364,0	HC≡C C≡CH	627,6
H-CH(CH ₃) ₂	397,5	CH ₃ O-COCH ₃	405,8	CH ₃ -COCH ₃	343,1
H-C(CH ₃) ₃	376,6	H ₂ N-CH ₃	330,5	CH ₃ -CH ₂ OH	347,3
H-OH	497,9	H ₂ N-C ₆ H ₅	380,7	CH ₃ -CH ₂ C ₆ H ₅	301,2
H-O ₂ H	376,6	H ₂ N-COCH ₃	401,7	CH ₃ -CN	510,4
H-OCH ₃	426,8	O-F	188,3	CH ₃ C≡CH	489,5
H-OC ₆ H ₅	355,6	O-Cl	217,6	C-F	485,3
H-OCOCH ₃	468,6	O-Br	200,8	C-Cl	338,9
H-SH	376,6	C=O (CO ₂)	803,3	C-Br	284,5
H-SR	347,3	C=O (CH ₂ O)	694,5	C-I	213,4
H-NH ₂	430,9	C=O (альдегиды)	736,4	N-F	272,0
H-P	318,0	C=O (кетоны)	748,9	N-Cl	192,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия. В 2-х кн.: Учебник для вузов. 2-е изд., испр. -М.: Химия, 1996.
2. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В 2-х кн.- М.:Химия, 1970.-Книга 2.
3. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. -М.: Химия, 1985.
4. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. -М: Высш. шк., 1978.
5. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. -М. Мир, 1996.
6. Общая органическая химия: Пер. с англ./ Под ред. Н.К. Кочеткова.-М.: Химия, 1985.
7. Пожарский А.Ф., Солдатенков А.Т. Молекулы-перснн. -М.: Химия, 1993
8. Евстигнеева Р.П. Тонкий органический синтез: Учеб. пособие для вузов. -М.: Химия, 1991.
9. Гудкова А.С. От простого к сложному. Сборник упражнений по органической химии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.
10. Слета Л.А. Химия: Справочник. -Харьков: Фолио; Ростов н/Д: Феникс.
11. Марч Дж. Органическая химия. В 4-х т./Пер. с англ. -М.: Мир, 1987-Т.1.
12. Володина М.А. Конкурсные задачи по химии. -М.: Изд-во МГУ, 1984.
13. Будружак П. Задачи по химии. -М.: Мир, 1989.
14. Польские химические олимпиады.-М.: Мир, 1980.