

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко,
В.В. Штрыкова, Р.Я. Юсубова**

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ

Часть 3

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Рекомендовано в качестве задачника
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2020

УДК 547(076)
ББК 24.2я73
С20

Сарычева Т.А.

С20 Сборник задач по органической химии : задачник. Часть 3. Азотсодержащие соединения / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.В. Штрыкова Р.Я. Юсубова ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 106 с.

Сборник задач по органической химии с решениями «Азотсодержащие соединения» является частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Органическая химия», разработанного в Томском политехническом университете, и составлен на основе многолетнего опыта преподавания органической химии. Большое внимание уделено развитию навыков установления структуры органических соединений на основе анализа их химических свойств и оценке влияния структуры на реакционную способность соединений.

Предназначен для аудиторной и самостоятельной работы студентов химических специальностей технических и государственных университетов.

УДК 547(076)
ББК 24.2я73

Рецензенты

Кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии НИ ТГУ
В.В. Хасанов

Кандидат химических наук,
доцент кафедры химии СибГМУ
И.А. Передерина

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020
© Сарычева Т.А., Тимощенко Л.В.,
Штрыкова В.В., Юсубова Р.Я., 2020
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2020

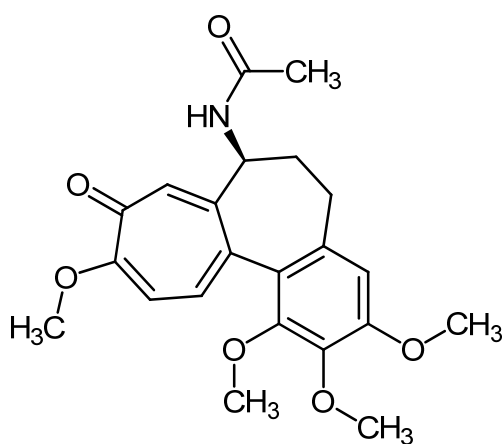
СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|------------|
| 11. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ..... | 6 |
| <i>Номенклатура нитросоединений.....</i> | <i>7</i> |
| <i>Химические свойства и реакционная способность нитросоединений.....</i> | <i>10</i> |
| <i>Задачи на установление строения соединений.....</i> | <i>13</i> |
| <i>Ответы к задачам раздела «Нитросоединения».....</i> | <i>17</i> |
| 12. АМИНОСОЕДИНЕНИЯ..... | 29 |
| <i>Номенклатура аминсоединений.....</i> | <i>31</i> |
| <i>Получение аминов.....</i> | <i>32</i> |
| <i>Химические свойства аминов.....</i> | <i>34</i> |
| <i>Задачи на установление строения соединений.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Ответы к задачам раздела «Аминсоединения».....</i> | <i>42</i> |
| 13. АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ..... | 56 |
| <i>Номенклатура диазо- и азосоединений.....</i> | <i>57</i> |
| <i>Получение солей диазония и их химические свойства.....</i> | <i>58</i> |
| <i>Задачи на установление строения соединений.....</i> | <i>66</i> |
| <i>Ответы к задачам раздела «Азо- и диазосоединения».....</i> | <i>70</i> |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 103 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 104 |
| ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДОВАННАЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ..... | 104 |

В органическом синтезе можно найти и вызов, и дерзание приключения, и озарение и вдохновение искусстваа. Легко представить себе, насколько более скучным стало бы занятие органической химией, если бы эти стимулы утратили свое значение.

Р.Б. Вудворд

Роберт Бернс Вудворд (1917–1979 гг.) – величайший химик-органик нашего времени, синтезировавший целый ряд природных продуктов сложного строения, таких как хинин, кортизон, резерпин, хлорофилл, тетрациклин, холестерин, лизергиновая кислота, цефалоспорин и колхицин, витамин В₁₂. Лауреат Нобелевской премии по химии 1965 года «за достойный вклад в искусство органического синтеза».



Колхицин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уважаемые студенты! Перед вами третья часть сборника задач по органической химии, посвященная азотсодержащим соединениям.

Органическая химия – одна из дисциплин фундаментальной подготовки бакалавров, обеспечиваемой Научно-образовательным центром Н.М. Кижнера Томского политехнического университета.

Данный сборник является составной частью учебно-методического комплекса дисциплины «Органическая химия». Ранее уже были опубликованы две части сборника задач: «Алифатические и ароматические углеводороды» и «Галоген- и кислородсодержащие соединения», а также учебное пособие «Гетероциклические соединения», включающее теоретический материал и задачи с решениями.

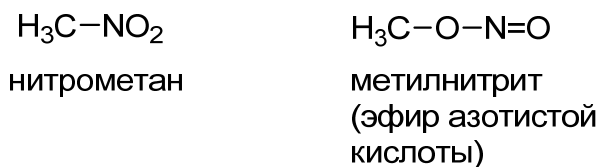
В сборник включены задачи по различным классам азотсодержащих соединений – нитро-, amino-, азо- и diazosоединениям.

В каждом разделе, относящемся к определенному классу соединений, представлено от 4 до 6 типовых задач. Каждая задача содержит 25 вариантов, обозначенных буквами алфавита. Таким образом, студенты при выполнении заданий работают индивидуально. Для каждой типовой задачи приводится подробное решение одного из вариантов, для остальных 24 вариантов даны ответы. Для сложных задач приведены подробные решения и необходимые комментарии. Применение в задачнике данного подхода поможет вам подтвердить правильность рассуждений при выполнении заданий или разобраться в допущенных ошибках. Использование задачника в учебном процессе позволит более продуктивно организовать аудиторную и самостоятельную работу студентов.

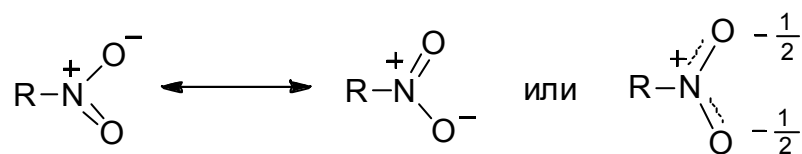
Кроме того, предлагаемые задачи с решениями могут расширить аудиторию, заинтересованную в получении более полных знаний по органической химии.

11. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

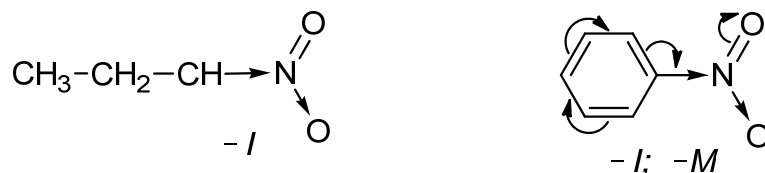
К нитросоединениям относят производные углеводородов, содержащие одну или несколько нитрогрупп ($R-NO_2$). Изомерами нитросоединений являются эфиры азотистой кислоты ($HONO$) – $RO-NO$:



Нитросоединения – очень важный класс азотистых производных. Аналогично карбоксилат-аниону нитрогруппа может быть представлена в виде гибрида двух эквивалентных резонансных структур:



Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что обе связи $N-O$ равноценны ($l = 0,122$ нм), а величины валентных углов $C-N-O$ равны 120° . Следовательно, нитрогруппа содержит n, π -сопряженную систему. Нитрогруппа является сильным электроноакцепторным заместителем, обладающим отрицательным индуктивным эффектом ($-I$) в несопряженных системах, а в сопряженных – отрицательными индуктивным и мезомерным эффектами ($-I, -M$):



Нитропроизводные углеводородов являются высокополярными соединениями: дипольные моменты нитроалканов имеют значения от $3,2$ до $3,7D$, а монопроизводные ароматических углеводородов – $4D$ и выше.

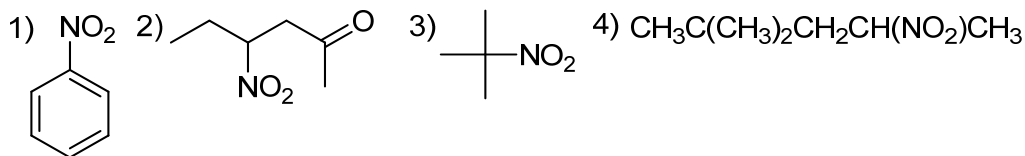
Прежде чем приступить к выполнению заданий по этой теме, изучите химические свойства, номенклатуру и методы синтеза нитросоединений. Обратите внимание на следующие аспекты:

- 1) подвижность α -водородных атомов в алифатических нитросоединениях;
- 2) дезактивирующее влияние нитрогруппы в реакциях S_E для ароматических соединений и возможность S_N -реакций для нитроаренов.

Номенклатура нитросоединений

Задача 11.1

а) Назовите следующие соединения:

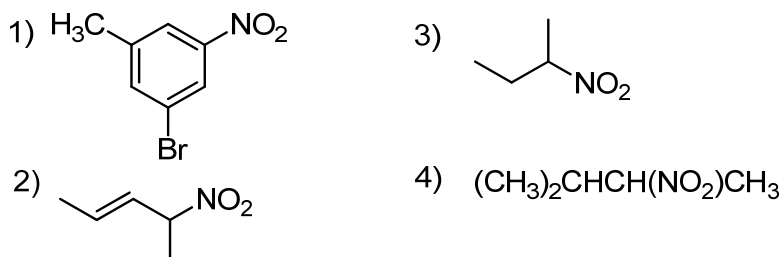


б) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-нитробутан;
- 2) 3,5-диметил-2-нитрогексан;
- 3) 4,4-диметил-2-нитропентан;
- 4) 4-нитро-2-пентен.

в) Напишите структурные формулы нитросоединений состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

г) Назовите приведенные ниже соединения:



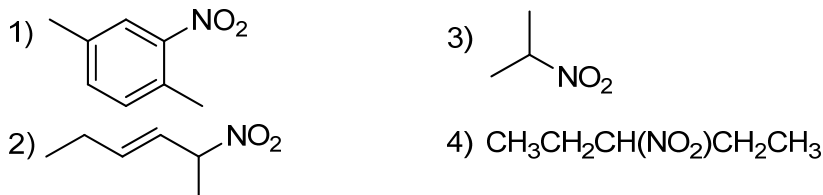
д) Какие из приведенных ниже структур соответствуют первичным, вторичным и третичным нитросоединениям:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$
- 2) $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$
- 3) $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$

е) Напишите структурные формулы, отвечающие следующим названиям:

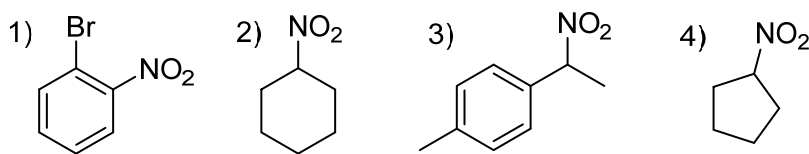
- 1) 2,4-динитрофенол;
- 2) 3,5-динитробензоилхлорид;
- 3) 3-метил-2-нитропентан;
- 4) *o*-нитробензальдегид.

ж) Назовите приведенные ниже соединения:



з) Назовите все возможные изомеры нитрофенола.

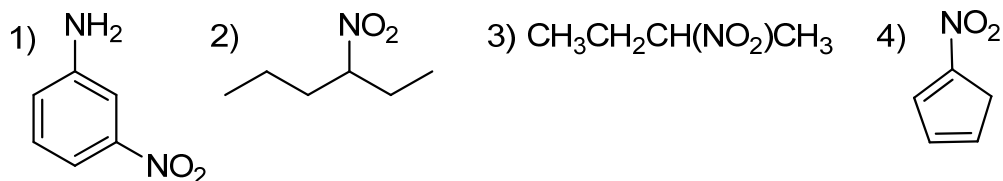
и) Назовите приведенные ниже соединения:



к) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-нитробутан; 3) нитротолуол;
2) 2-метил-3-нитрогексан; 4) фенилнитрометан.

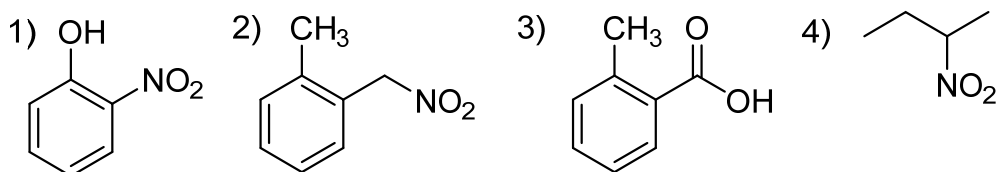
л) Назовите следующие соединения:



м) Напишите структурные формулы, отвечающие следующим названиям:

- 1) 3-нитрогексан; 3) *m*-нитрофенол;
2) тетранитрометан; 4) пикриновая кислота.

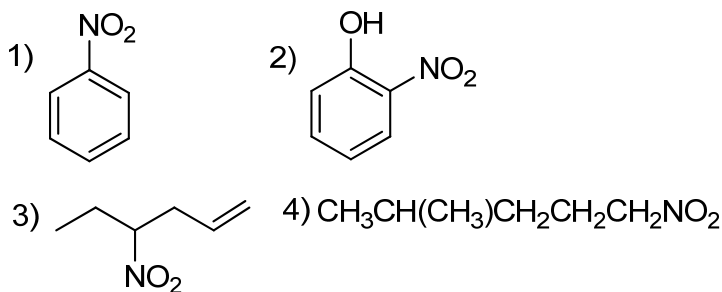
н) Назовите следующие соединения:



о) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 1-нитробутан; 3) 2-нитропропионовая кислота;
2) *o*-нитрофенол; 4) нитроэтилен.

п) Назовите следующие соединения:

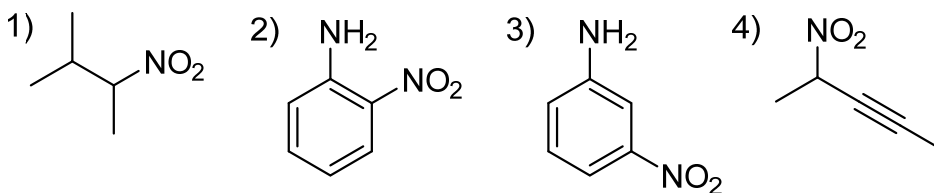


р) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2,4,6-тринитротолуол; 3) тринитроглицерин;
2) фенилнитрометан; 4) 2-нитропропан.

с) Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_7H_7NO_2$.

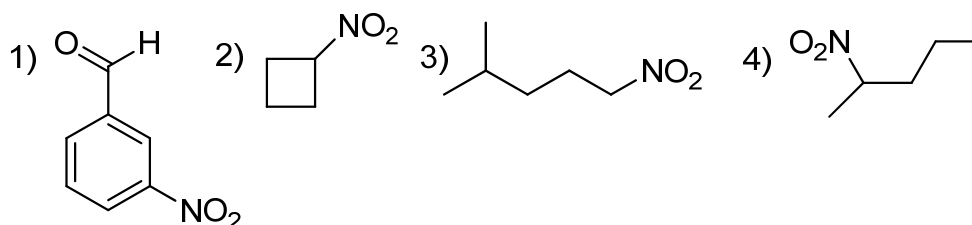
г) Назовите следующие соединения:



у) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-метил-2-нитробутан; 3) нитроциклогексан;
2) 4-бром-нитробензол; 4) 3-нитропропен.

ф) Назовите следующие соединения:

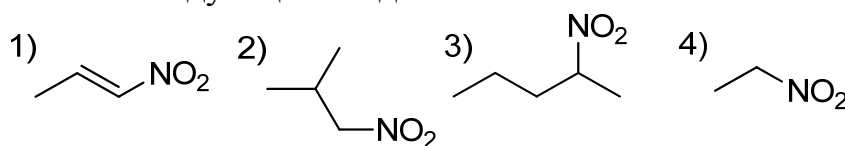


х) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *o*-нитрофенол; 3) 4-нитробензальдегид;
2) 2-нитрофенол; 4) 2-нитробутан.

ц) Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_6H_{13}NO_2$.

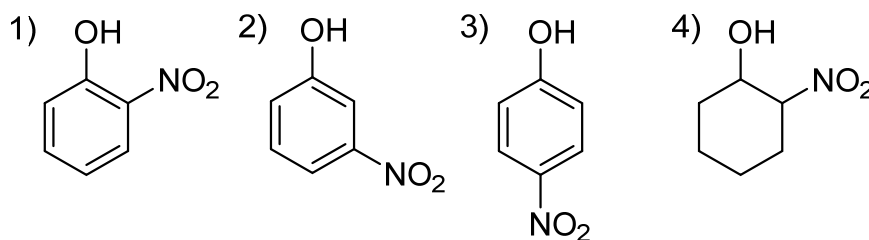
ч) Назовите следующие соединения:



ш) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) нитроциклопентан; 3) 4-нитробензойная кислота;
2) *n*-нитрофенол; 4) 2-метилнитропропан.

щ) Назовите следующие соединения:



э) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) метилизопропилнитрометан; 3) нитрогексан;
2) 3-нитроанилин; 4) *m*-нитроанилин.

ю) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 1-нитробутан; 3) 2-нитропропионовая кислота;
2) 2,4-нитрофенол; 4) нитротолуол.

Химические свойства и реакционная способность нитросоединений

Задача 11.2

а) Напишите реакции нитрования этилбензола в ядро и боковую цепь с отражением механизмов процессов. Приведите реакции взаимодействия полученных продуктов с азотистой кислотой.

б) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с азотистой кислотой?

- 1) нитрофенилметан; 3) нитробензол;
2) 3-нитро-3-метилпентан; 4) нитроциклогексан.

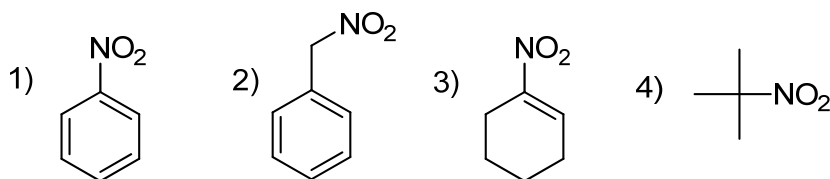
Напишите уравнения реакций, дайте объяснение, назовите продукты реакций.

в) Какие вещества образуются при моонитровании следующих соединений?

- 1) ацетанилида; 3) фенола;
2) анилина; 4) нитробензола.

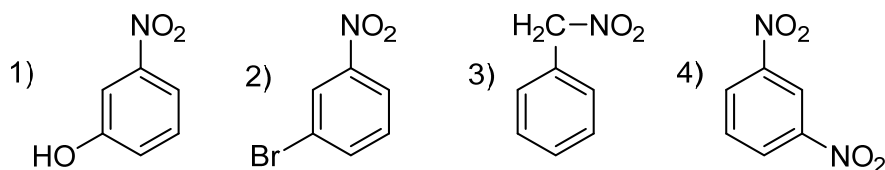
Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

г) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию с пропаналем?



Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

д) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи (без нагрева и катализатора)?



Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

е) Напишите реакцию получения *m*-нитробензойной кислоты из толуола.

ж) Какие вещества образуются при нитровании по Коновалову следующих соединений?

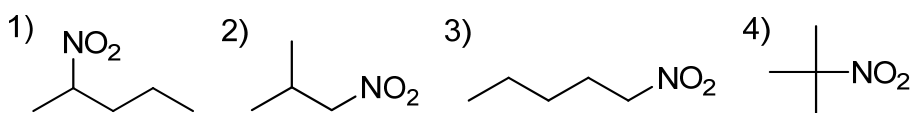
- 1) пропана;
- 2) бутана;
- 3) 2-метилбутана;
- 4) циклопентана.

Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

з) Получите все изомерные нитротолуолы исходя из бензола.

Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите продукты реакций.

и) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи?



Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите продукты реакций.

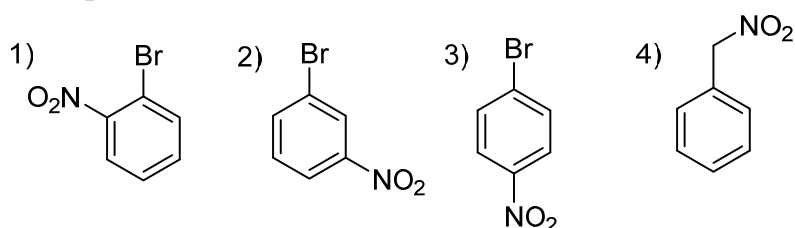
к) Напишите реакцию конденсации нитрометана с формальдегидом, а для полученного соединения – реакцию этерификации с азотной кислотой.

л) Для 2-нитробутана напишите реакции со следующими веществами:

- 1) масляным альдегидом;
- 2) азотистой кислотой;
- 3) водородом;
- 4) едким натром.

м) Какое соединение образуется при последовательном действии на пропилен HBr , AgNO_2 и пропаналя? Напишите реакции и дайте пояснения.

н) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи (без катализатора и нагревания)? Напишите реакции и дайте пояснения.



о) Из пропилена получите 1-нитропропан и напишите уравнения реакций восстановления и дегидратации соединения, полученного конденсацией нитропропана с пропаналем. При помощи какой реакции можно отличить 1-нитропропан от 2-нитропропана?

п) Из ацетилену получите 2-нитропропан. Напишите для последнего схему реакции конденсации с масляным альдегидом и реакцию дегидратации полученного нитроспирта.

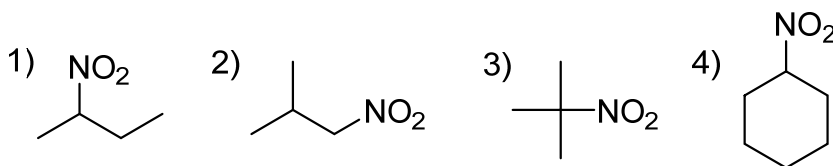
р) Расположите соединения 2,4,6-тринитробромбензол, *n*-бромнитробензол, *m*-бромнитробензол, бромбензол в ряд по увеличению реакционной способности брома под действием нуклеофильных реагентов.

с) Какие из приведенных соединений будут реагировать с водным раствором щелочи?

- 1) нитроциклогексан; 3) нитробензол;
2) фенилнитрометан; 4) *n*-динитробензол.

Дайте объяснение и приведите уравнения реакций.

т) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию с ацетальдегидом?



Напишите соответствующие уравнения реакций.

у) Расположите соединения: 2,4-динитро-хлорбензол, *o*-хлорнитробензол, *m*-хлорнитробензол и 3,5-динитро-хлорбензол в ряд по увеличению реакционной способности брома под действием нуклеофильных реагентов. Напишите реакцию с самым реакционно-способным соединением.

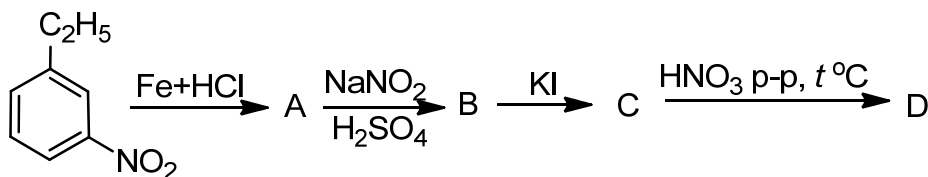
ф) Какое соединение обладает большей кислотностью: а) фенол или *n*-нитрофенол; б) *n*-нитрофенол или *m*-нитрофенол? Ответ обоснуйте.

х) Какое из двух веществ – толуол или хлорбензол – легче нитруется? Объясните почему.

ц) Расположите перечисленные ниже соединения в порядке увеличения скорости их нитрования: *N,N*-диметиланилин; *o*-нитроэтилбензол; 2-фенил-1-нитроэтан. Напишите соответствующие реакции.

ч) Из 2-метилпропена получите 1-нитро-2-метилпропан. Напишите уравнение реакции конденсации 1-нитро-2-метилпропана с пропаналем.

ш) Осуществите следующие превращения и назовите продукт реакции:



Продукты реакции назовите самостоятельно.

щ) Какое соединение образуется при переработке 1,2-дибром-3,5-динитробензола метилатом натрия?

э) Напишите уравнения реакций:

- 1) пропионового альдегида с нитрометаном;
- 2) бензальдегида с 2-нитропропаном.

ю) Какие вещества образуются при мононитровании следующих соединений?

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1) ацетанилида; | 3) фенола; |
| 2) анилина; | 4) хлорбензола. |

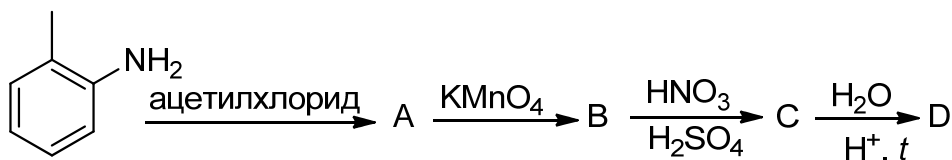
Установление строения соединений

Задача 11.3

а) Определите строение соединения состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$, которое при нагревании со щелочью превращается в соединение $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. При окислении $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ образуется соединение $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$, проявляющее кислые свойства. При галогенировании исходного продукта получается только один изомер.

б) Установите строение соединения состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, которое не взаимодействует с азотистой кислотой, не растворяется в щелочи, а при восстановлении образует вещество состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

в) Расшифруйте следующую схему превращения:



г) Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, если оно не реагирует с NaOH . Восстановление, последующее диазотирование и нагревание полученного диазосоединения с водой приводит к образованию *n*-метилфенола.

д) *o*-Нитротолуол был подвергнут восстановлению действием железа и избытка соляной кислоты. Продукт реакции обрабатывался раствором щелочи, а затем уксусным ангидридом. Напишите схему превращений и назовите конечный продукт.

е) Определите строение соединения, которое при добавлении азотистокислого серебра и последующем восстановлении приводит к образованию этиламина. Напишите схему указанных превращений.

ж) Определите строение вещества состава $C_7H_7NO_2$, хлорирование которого избытком хлора при нагревании приводит к соединению $C_7H_4NO_2Cl_3$. Гидролиз полученного продукта приводит к образованию *m*-нитробензойной кислоты. Предложите схему синтеза исходного соединения из бензола.

з) При окислении $C_7H_7NO_2$ образуется соединение $C_7H_5NO_4$ кислого характера. После восстановления, последующего диазотирования и обработки полученной соли диазония хлоридом одновалентной меди был выделен *o*-хлортолуол. Установите строение исходного соединения $C_7H_7NO_2$.

и) Определите строение соединения, для которого путем анализа была установлена эмпирическая формула $C_4H_9O_2N$. Указанное вещество при восстановлении дает продукт, растворимый в соляной кислоте и способный вступать в реакцию с уксусным ангидридом с образованием *N*-изобутилацетамида.

к) Нитрование $C_7H_6N_2O_4$ в присутствии серной кислоты дает только один продукт. Его окисление приводит к образованию кислоты $C_7H_4N_2O_6$, которая в реакции со щелочью образует продукт $C_6H_4N_2O_4$. Последнее при восстановлении сульфитом натрия превращается в *m*-нитроанилин. Установите структуру исходного соединения.

л) Вещество $C_7H_7NO_2$ не взаимодействует с водным раствором щелочи, при окислении образует продукт $C_7H_5NO_4$. Монохлорирование исходного соединения приводит к образованию только одного органического продукта. Какое строение имеет исходное соединение?

м) Вещество $C_8H_9NO_2$ было получено из ароматического углеводорода в условиях нитрования по Коновалову и отвечает следующим свойствам: 1) обладает оптической активностью; 2) при взаимодействии с азотистой кислотой дает раствор сине-зеленого цвета; 3) растворяется в щелочах. Установите структуру соединения.

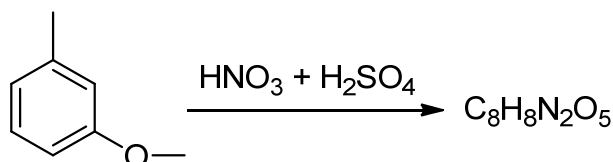
н) Установите строение соединения состава $C_4H_9NO_2$, которое при взаимодействии с ацетальдегидом образует продукт $C_6H_{13}NO_3$. Дегидратация последнего приводит к образованию 3-нитро-4-метил-2-пентен.

о) Метилбензол был обработан смесью азотной и серной кислот. Один из полученных изомеров был подвергнут действию олова и соляной кислоты. Далее при действии щелочи был выделен продукт, который затем обработали эквимольным количеством бензоилхлорида. Приведите схему указанных превращений. Назовите продукты реакций.

п) Соединение $C_7H_6N_2O_4$ при окислении дает динитробензойную кислоту, при бромировании в присутствии катализатора образует одно монобромпроизводное. Напишите возможные структурные формулы соединения $C_7H_6N_2O_4$.

р) При дегидратации продукта, образованного в результате конденсации нитросоединения с карбонильным соединением, был получен 2-метил-3-нитро-3-пентен. Установите строение исходных соединений, напишите реакцию конденсации и укажите условия реакции.

с) Установите строение продукта реакции и дайте ему название:



т) Какова структура соединения состава $C_4H_9NO_2$, которое обладает оптической активностью, взаимодействует с азотистой кислотой, а при восстановлении образует вещество состава $C_4H_{11}N$?

у) Вещество состава C_7H_7Cl было обработано смесью азотной и серной кислот. Была получена смесь двух изомерных нитросоединений, дающих при окислении *o*- и *n*-нитробензойные кислоты. Установите строение исходного соединения. Приведите схему указанных превращений. Назовите все соединения, участвующие в превращениях.

ф) Вещество состава C_9H_{12} окисляется $KMnO_4$ до $C_7H_6O_2$, нитруется разбавленной азотной кислотой с образованием $C_9H_{11}NO_2$, которое легко растворяется в щелочах и восстанавливается до соответствующего амина. Определите строение исходного соединения? Напишите все реакции.

х) Определите строение вещества состава $C_7H_6O_2NCl$ с резким раздражающим запахом, которое при кипячении с водным раствором щелочи превращается в спирт $C_7H_7O_3N$, а при окислении – в *n*-нитробензойную кислоту. Приведите схему синтеза исходного вещества из толуола.

ц) Напишите структурные формулы изомерных соединений состава $C_8H_9NO_2$, одно из которых не вступает в реакцию с водным раствором щелочи и при окислении образует *o*-нитробензойную кислоту, а другое в результате взаимодействия с пропаналем превращается в соот-

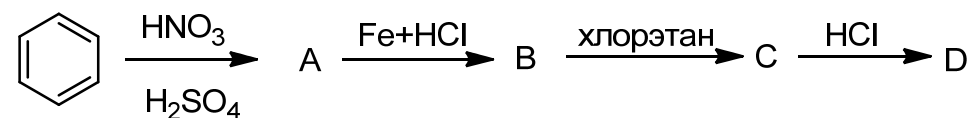
ветствующий нитроспирт. Каково строение исходных изомеров? Напишите схемы указанных превращений.

ч) Какова структура соединения состава $C_6H_4N_2O_4$, которое при нагревании с аммиаком дает продукт $C_6H_6N_2O_2$, образующий при монобромировании только один изомер? Напишите все уравнения реакций.

ш) Вещество состава $C_8H_9NO_2$ не реагирует с водным раствором щелочи, а при бромировании в присутствии катализатора дает только одно монобромпроизводное. Какова структура исходного соединения?

щ) Вещество состава $C_7H_6ClNO_2$ не реагирует в обычных условиях ни со щелочью, ни с аммиаком, а при окислении дает продукт, растворяющийся в соде. Какова структура исходного соединения? Получите исходное соединение из толуола.

э) Осуществите следующие превращения и назовите все полученные соединения:



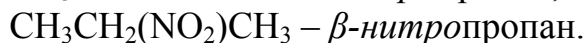
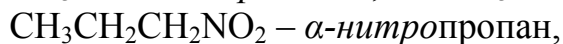
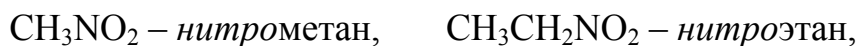
ю) Вещество состава $C_6H_4N_2O_4$ при нагревании с раствором метилата натрия образует соединение $C_7H_7O_3N$, которое при моногалогенировании дает только один изомер. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

Ответы к задачам раздела «Нитросоединения»

Номенклатура

Задача 11.1

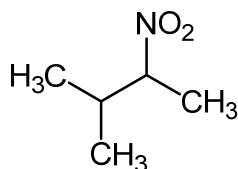
Названия нитросоединений производятся от названий соответствующих углеводородов добавлением приставки *нитро-*, например:



По IUPAC-номенклатуре, названия нитросоединений строятся так же, но положение нитрогруппы обозначается не греческой буквой, а цифрой: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ – 1-нитропропан, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ – 2-нитропропан.

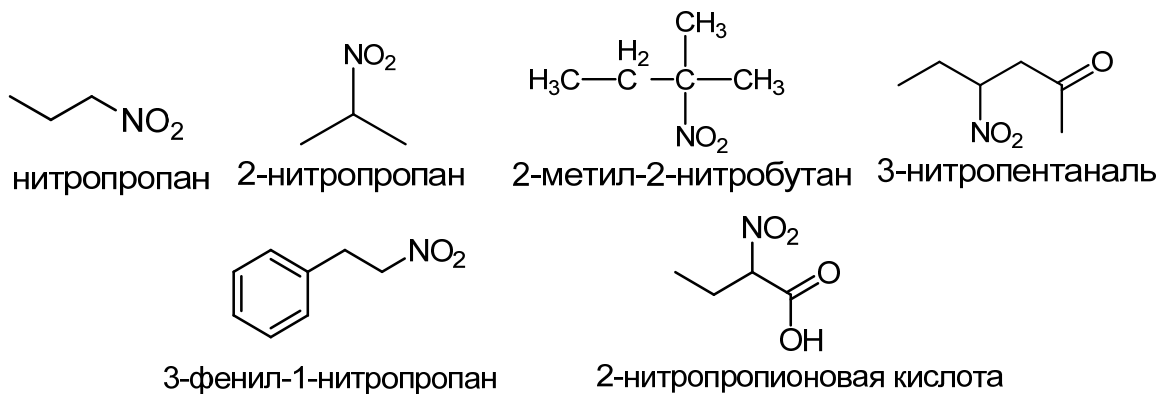
Например:

Алифатические нитросоединения

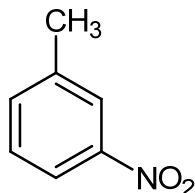


Рациональная номенклатура: метилизопропилнитрометан

IUPAC - номенклатура: 3-метил-2-нитробутан

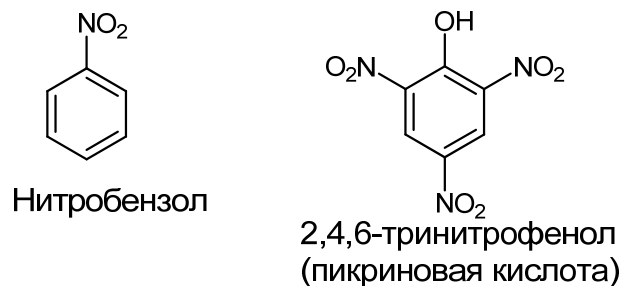


Ароматические нитросоединения



Рациональная номенклатура: м-нитротолуол

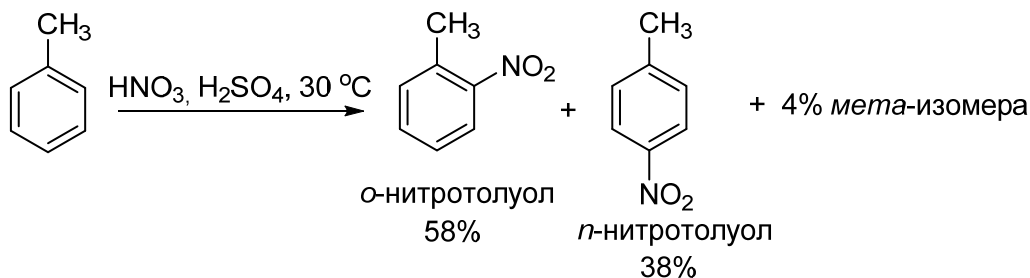
IUPAC номенклатура: 3-нитротолуол



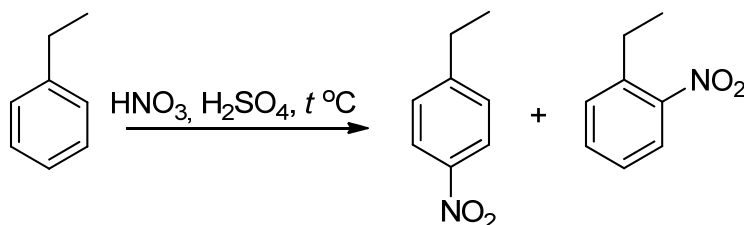
Химические свойства и реакционная способность нитросоединений

Задача 11.2

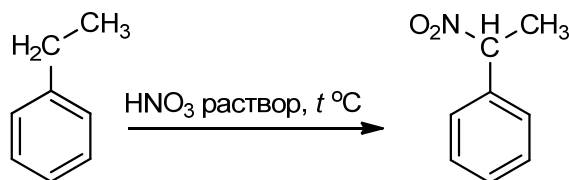
а) Алкилбензолы нитруются смесью азотной и серной кислот. Вследствие электронодонорного эффекта алкильной группы алкилбензолы более реакционно-способные, чем бензол. Например, при нитровании толуола из трех возможных продуктов в значительных количествах образуются только два: *орто*- и *пара*-изомеры.



Нитрование этилбензола в кольцо:



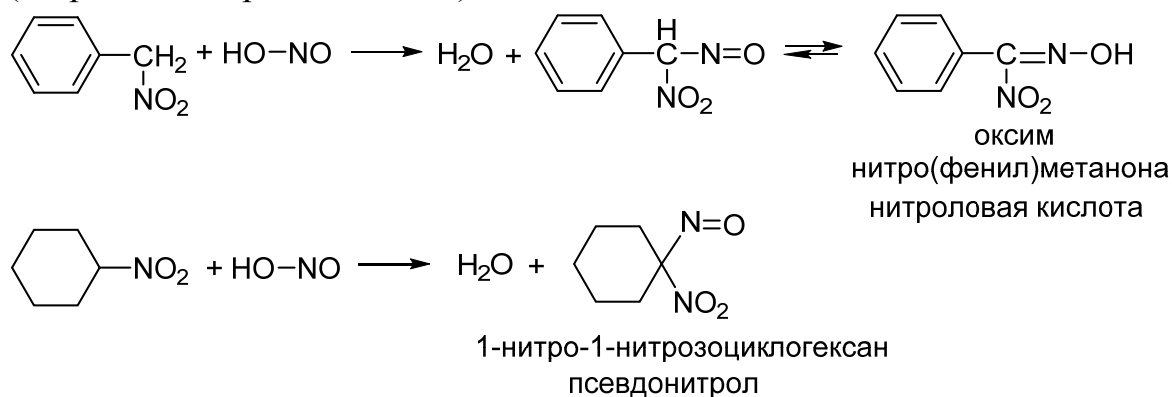
Нитрование этилбензола в боковую цепь. Механизм радикального замещения (S_R) в боковую цепь отразите самостоятельно.



Реакции взаимодействия всех полученных продуктов с азотистой кислотой напишите самостоятельно.

б) Активность атома водорода расположенного у атома углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой (СН-кислотность), позволяет

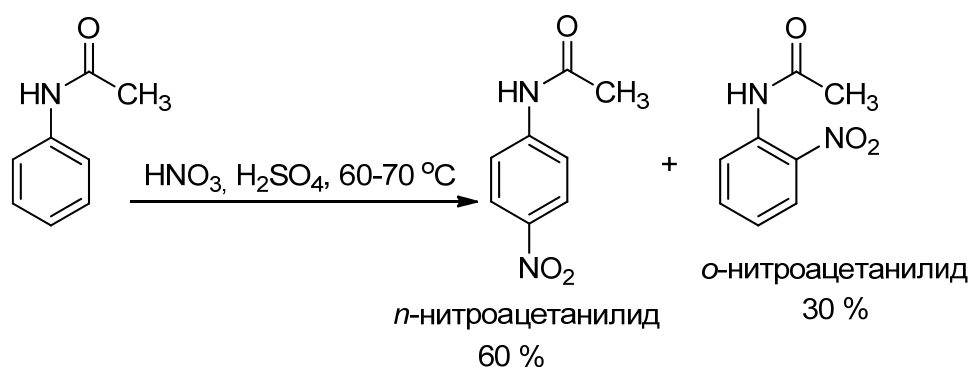
первичным и вторичным нитросоединениям вступать в реакции с азотистой кислотой. Таким образом, первичные и вторичные нитросоединения, реагируя с азотистой кислотой, приводят к образованию нитроловых кислот и псевдонитролов соответственно. Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитролы в растворах окрашены в синий или зеленовато-синий цвет. Из соединений представленного ряда в реакцию с азотистой кислотой будут вступать нитрофенилметан (первичное нитросоединение) и нитроциклогексан (вторичное нитросоединение)



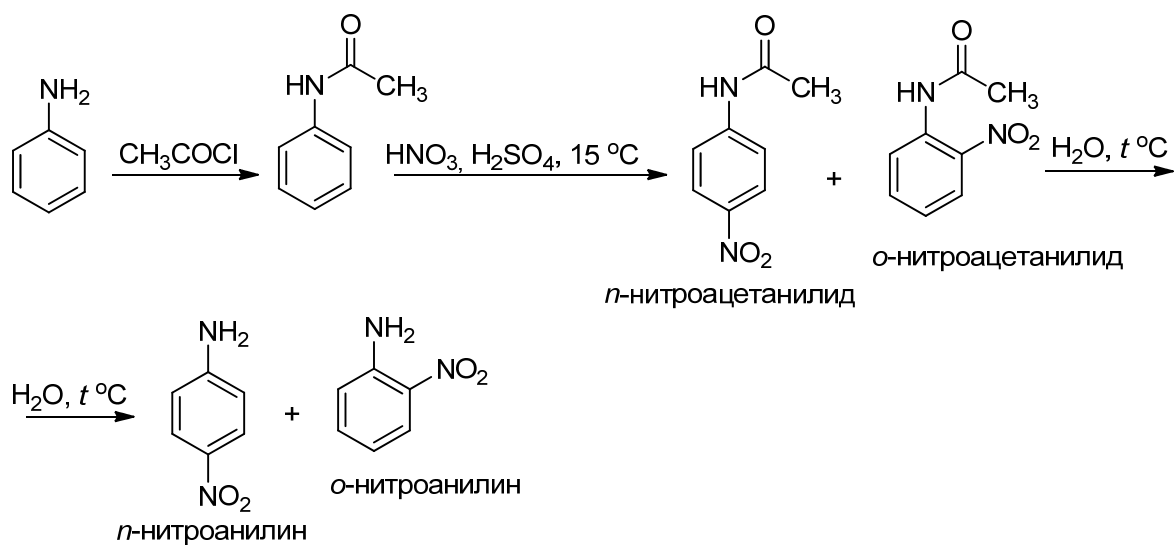
в) Азотная кислота является не только нитрующим агентом, но также и окислителем, поэтому при нитровании свободного амина происходит образование большого количества смолообразных продуктов окисления. Полученная реакционная масса содержит 2/3 *мета*- и 1/3 *пара*-замещенных продуктов окисления.

Ацетилирование (защита аминогруппы) снижает реакционную способность кольца, и нитрование протекает строго в соответствии с *орто*-, *пара*-ориентацией:

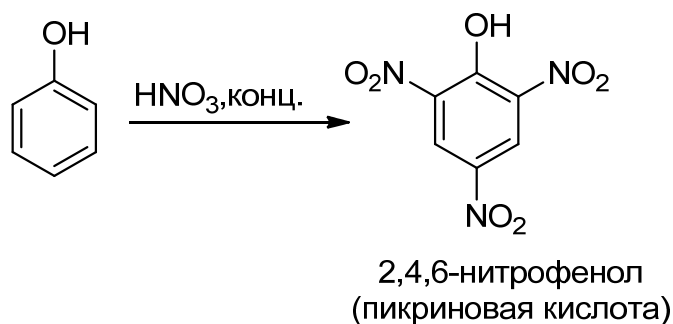
1)



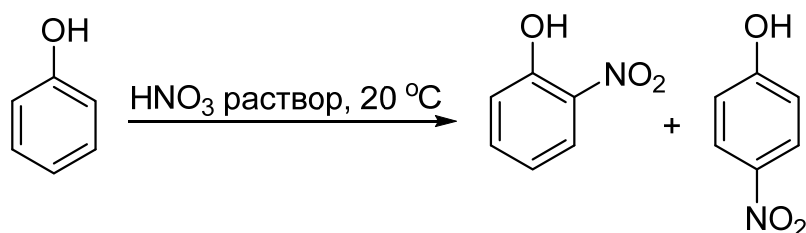
2)



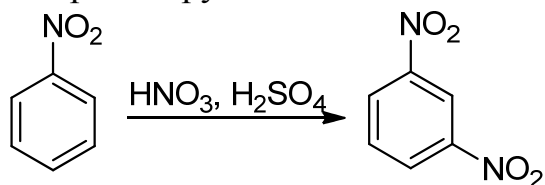
3) Фенол при действии концентрированной HNO_3 превращается в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту), нитрование сопровождается заметным окислением.



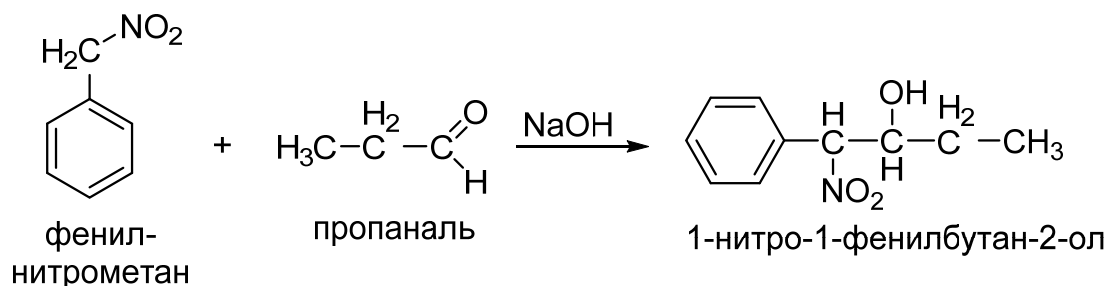
Для получения мононитрофенолов необходимо использовать разбавленную азотную кислоту и проводить реакцию при низкой температуре.



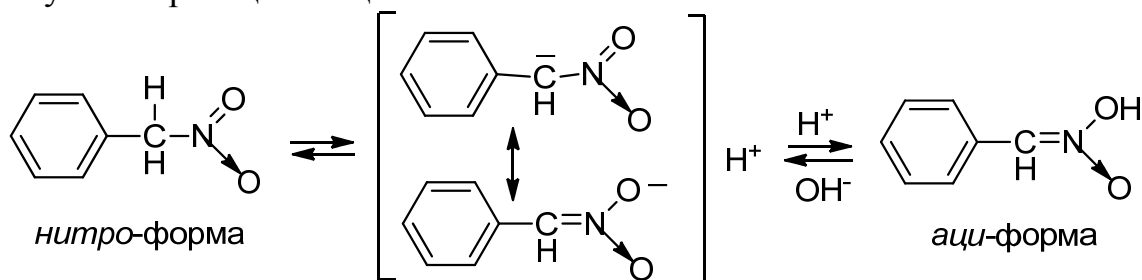
4) Нитрогруппа, входящая в состав нитробензола, является ориентантом 2-го рода, т. е. ориентирует в *мета*-положение:



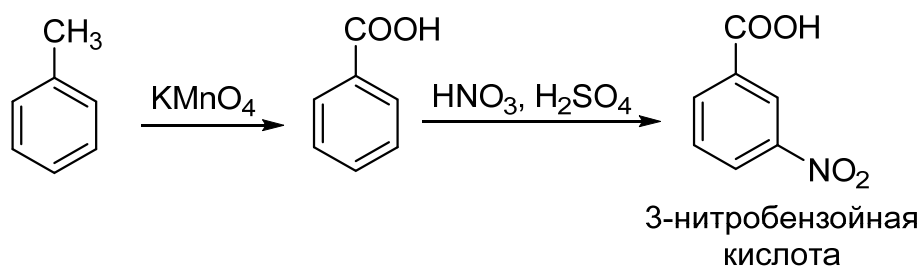
г) Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются в присутствии щелочей с альдегидами, образуя нитроспирты (нуклеофильное присоединение по карбонильной группе). Таким образом, единственным соединением, которое может участвовать в конденсации с пропаналь, является фенилнитрометан.



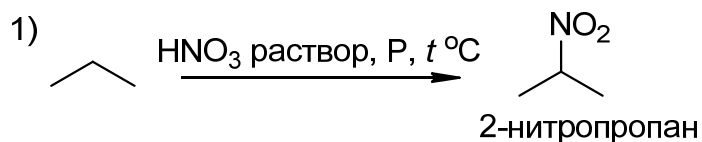
д) Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей, т.е. проявляют свойства сопряженных СН-кислот. В щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в соли аци-нитроформы. Из предложенного ряда нитробензил будет вступать в реакцию с щелочами:

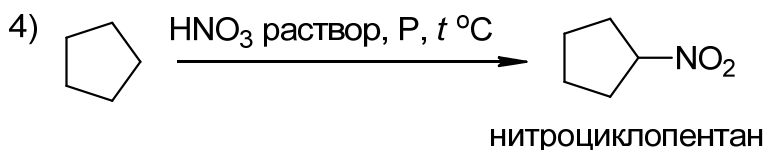
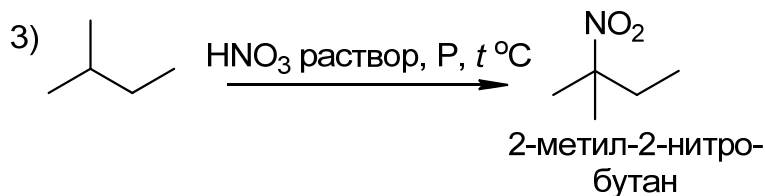
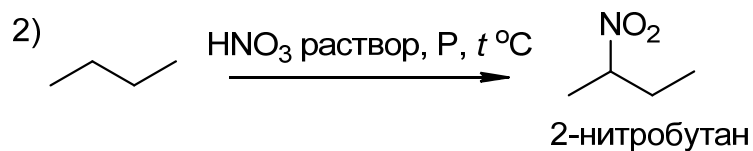


е)

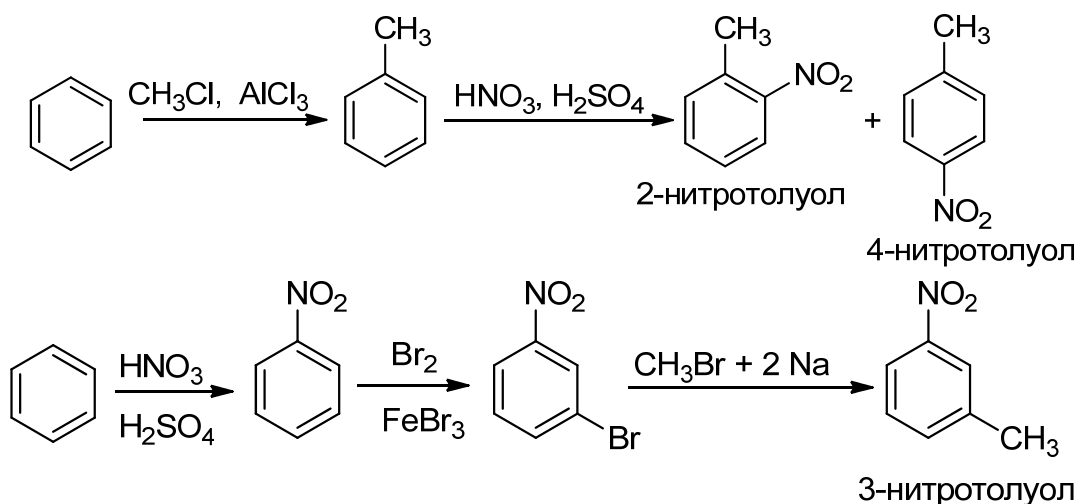


ж) Нитрование по Коновалову проводят разбавленной азотной кислотой при нагревании под давлением. Температура, при которой проходит реакция, зависит от длины цепи.





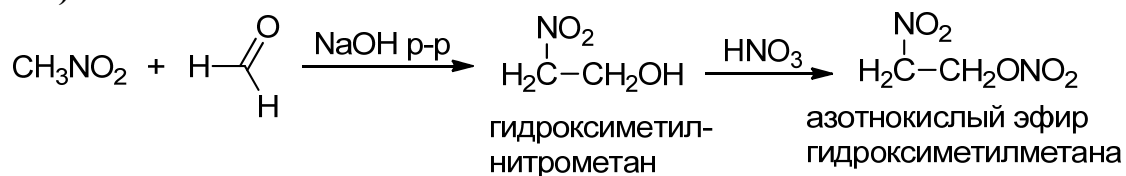
3)



и) В реакцию с водным раствором щелочи будут вступать первичные и вторичные нитросоединения: 2-нитропентан, 2-метилпропан, 1-нитропентан (см. объяснение в решении задания д).

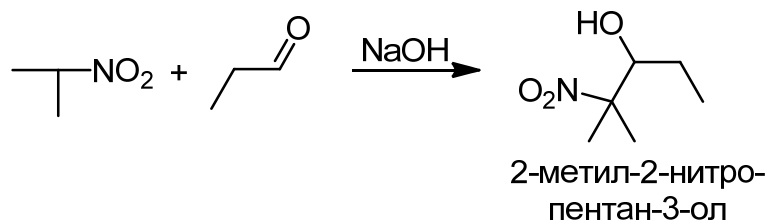
Уравнения реакции написать самостоятельно.

к)



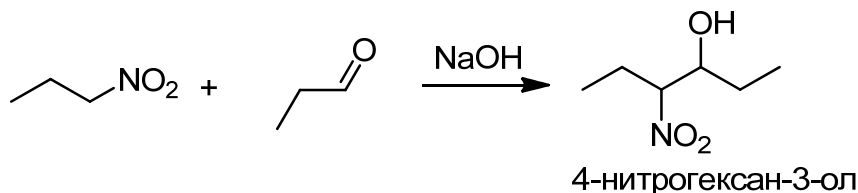
л) 2-Нитробутан является вторичным нитросоединением, поэтому он будет реагировать со всеми перечисленными в условии задачи реагентами. Уравнения реакции напишите самостоятельно.

м) Приведите реакцию взаимодействия пропилена с HBr и AgNO₂ самостоятельно.



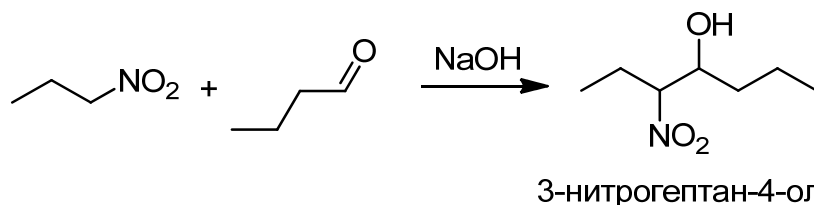
н) Из всех представленных соединений, только соединение № 4 – фенолнитрометан будет растворяться в щелочи (см. объяснение к заданию д). Составьте уравнение реакции самостоятельно.

о) Реакцию получения 1-нитропропана напишите самостоятельно. Взаимодействие 1-нитропропана с пропаналем:



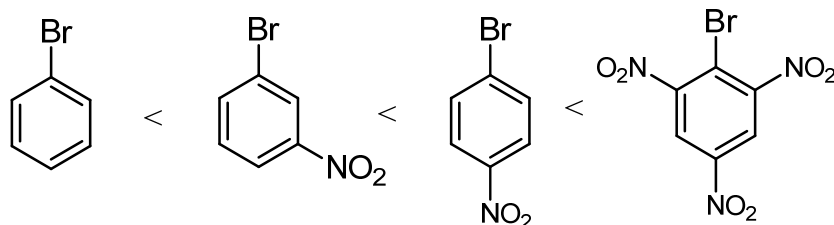
Для 4-нитрогексан-3-ола напишите уравнения реакций восстановления и дегидратации самостоятельно.

п) Реакцию получения 1-нитропропана напишите самостоятельно. Взаимодействие 1-нитропропана с бутаналем:



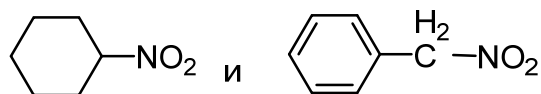
Напишите реакцию дегидратации полученного нитроспирта самостоятельно.

р) При наличии акцепторных групп галогенбензолы становятся более реакционно-способными в реакциях нуклеофильного замещения в мягких условиях.



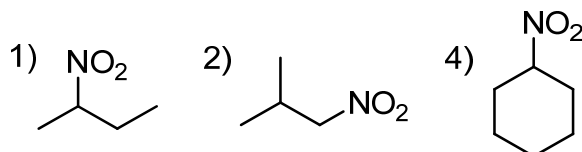
С помощью резонансных структур докажите то, что *p*-нитробромбензол является более реакционно-способным, чем *m*-нитробромбензол.

с) В реакцию со щелочью будут вступать нитроциклогексан и фенилнитрометан:



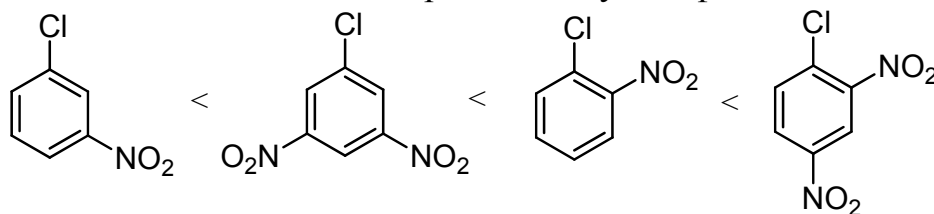
Приведите объяснение и напишите соответствующие уравнения реакций самостоятельно.

т) В реакцию с ацетальдегидом будут вступать следующие соединения.



Приведите объяснение и напишите реакции взаимодействия самостоятельно.

у) При наличии акцепторных групп галогенбензолы становятся более реакционно-способными в реакциях нуклеофильного замещения.



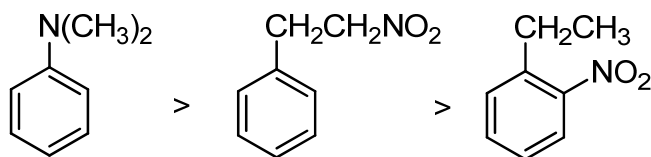
Напишите реакцию с самым реакционно-способным соединением самостоятельно.

С помощью резонансных структур докажите то, что 2-нитрохлорбензол является более реакционно-способным, чем 2,5-динитрохлорбензол.

ф) Среди предложенных пар соединений *n*-нитрофенол проявляет большую кислотность. Объяснение данному факту предложите самостоятельно. Напишите соответствующую реакцию, подтверждающую проявление кислотности *n*-нитрофенола.

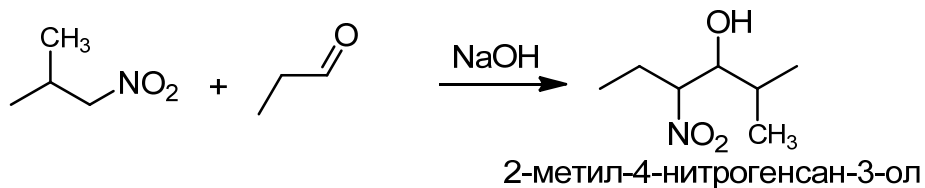
х) Хлорбензол будет подвергаться нитрованию труднее, чем толуол. Предложите объяснение этому явлению. Напишите соответствующую реакцию.

ц)

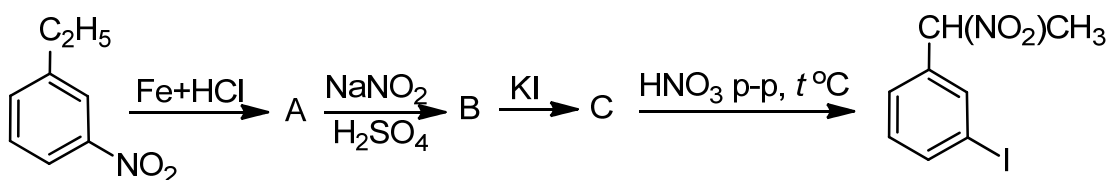


Дайте объяснение данной зависимости и напишите соответствующие реакции самостоятельно.

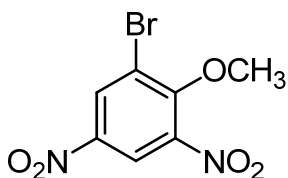
ч)



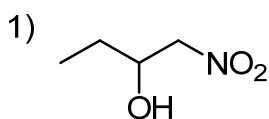
ш)



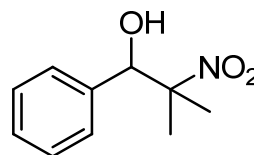
щ)



э)

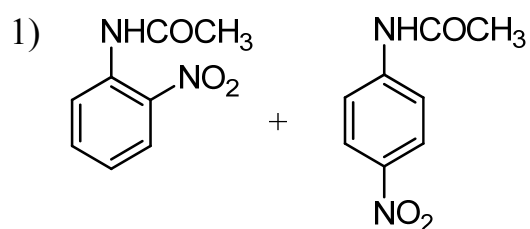


2)



Уравнения реакций, условия и название полученных продуктов напишите самостоятельно.

ю)



2) При нитровании анилина следует предварительно «защитить» аминогруппу, затем провести нитрование аналогично Ю.1.

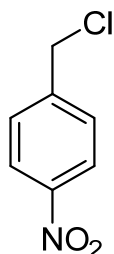
3) См. объяснение в задании 11.2–В.3.

4) Реакцию нитрования хлорбензола напишите самостоятельно.

Установление строения соединений

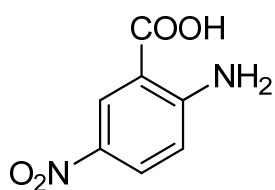
Задача 11.3

а)



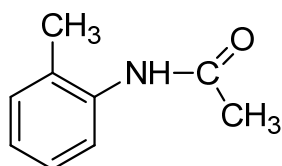
1-(хлорметил)-4-нитробензол

в)



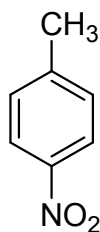
2-амино-5-нитро-
бензойная кислота

д)



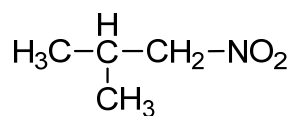
N-(*o*-толил)ацетамид

ж)



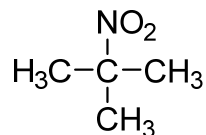
4-нитротолуол

и)



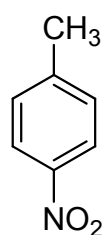
2-метил-1-нитропропан

б)



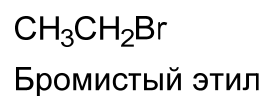
2-нитро-2-метилпропан

г)

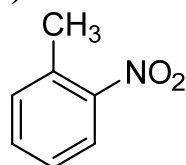


4-нитротолуол

е)

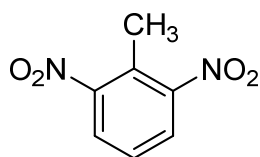


з)



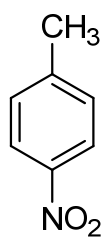
o-нитротолуол

к)



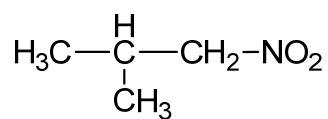
2,6-динитротолуол

л)



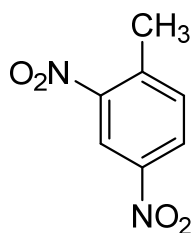
p-нитротолуол

н)



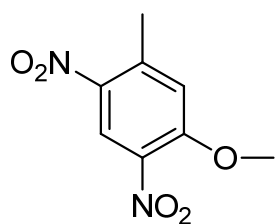
2-метил-1-нитропропан

п)



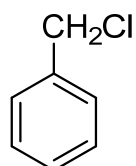
2,4-динитротолуол

с)



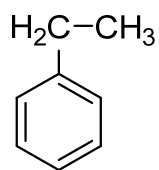
5-метокси-2,4-динитротолуол

у)



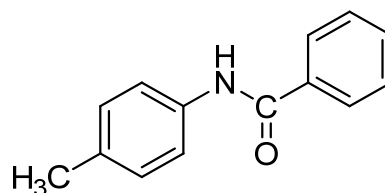
бензилхлорид

м)



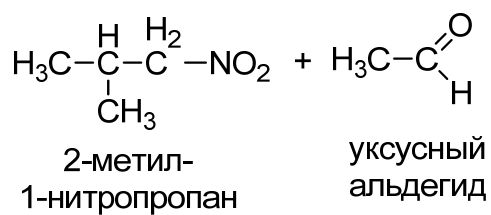
этилбензол

о)

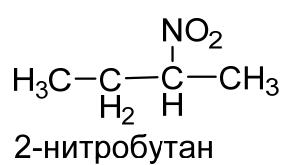


N-(*p*-толил)бензамид

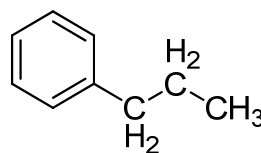
р)



т)

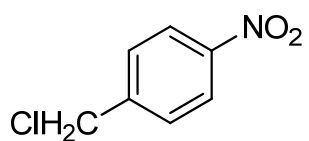


ф)



пропилбензол

х)



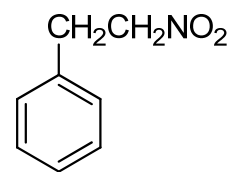
4-нитробензилхлорид

ц)



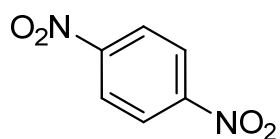
2-этил
нитробензол

и



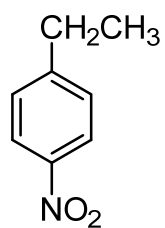
1-нитро-2-фенил
этан

ч)

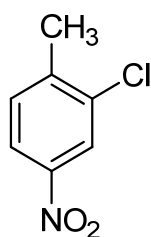


1,4-динитробензол

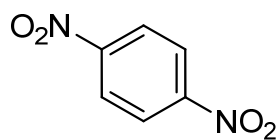
ш)



щ)

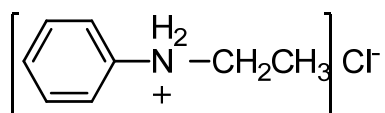


ю)



1,4-динитробензол

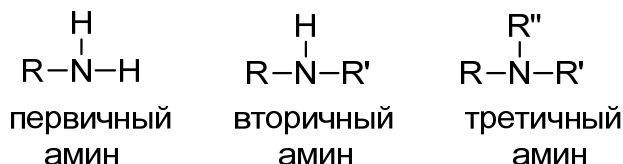
э)



12. АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

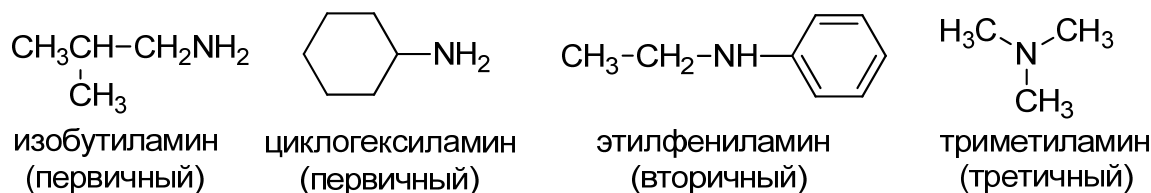
Амины – органические соединения, содержащие аминогруппу – NH_2 . Общая формула аминов RNH_2 (R_2NH или R_3N), где R – алкильные или арильные группы.

В зависимости от числа групп, связанных с атомом азота различают первичные, вторичные и третичные амины:

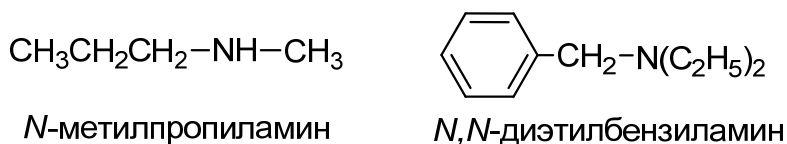


По радикально-функциональной номенклатуре названия аминов образуются прибавлением к названиям углеводородных заместителей названия класса соединений – «амин».

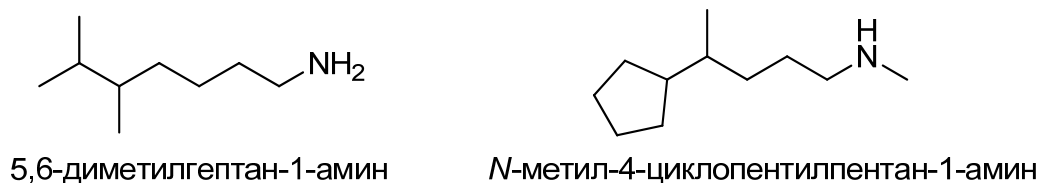
Например:



Несимметричные вторичные и третичные амины иногда называют *N*-замещенными первичными аминами:



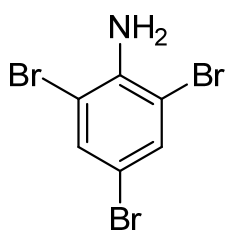
Для более сложных по структуре аминов в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК в качестве родоначальной структуры выбирают углеводороды. Названия таких аминов образуют, добавляя суффикс **-амин** к названию углеводорода:



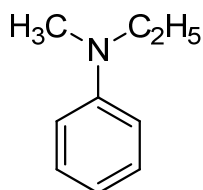
Ароматические амины, в которых атом азота непосредственно связан с ароматическим кольцом, называют производными ароматического амина – **анилина** (другие названия анилина – бензоламин и фениламин). Для многих ароматических аминов сохранены тривиальные

названия. Так, аминотолуолы называют **толуидинами**, а метоксианилины – **анизидинами**.

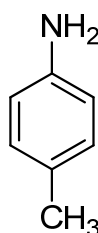
Например:



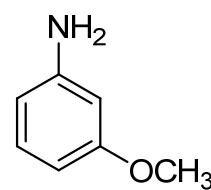
2,4,6-трибром-анилин



N-метил-*N*-этил-анилин

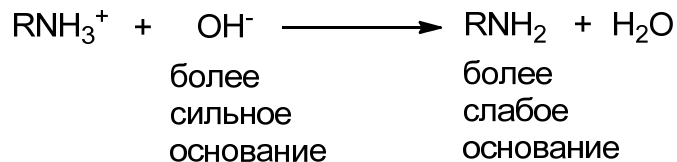
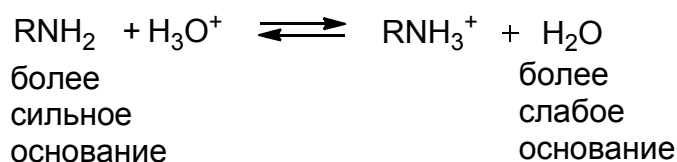


4-метиланилин
(*p*-толуидин)



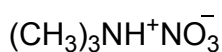
3-метоксианилин
(или *m*-анизидин)

Амины являются типичными органическими основаниями. Амины, подобно аммиаку, превращаются в соли под действием минеральных кислот и вытесняются из солей при действии гидроксил-аниона. Иными словами, амины являются более сильными основаниями, чем вода, и более слабыми основаниями, чем гидроксил-ион:

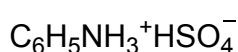


Соли аминов называют, заменяя суффикс **-амин** на **-аммоний** (или **-анилин** на **-анилиний**) и указывая название аниона (хлорид, нитрат и т. д.). При наличии различных заместителей их перечисляют в порядке возрастания сложности.

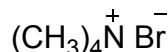
Например:



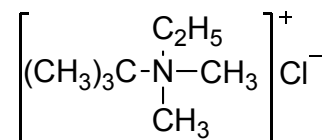
нитрат триметил-аммония



гидросульфат анилина



бромид тетра-метиламмония



хлорид диметилэтил-*трет*-бутиламмония

Соли, у которых атом азота связан с четырьмя углеводородными заместителями, относят к четвертичным аммониевым соединениям.

Номенклатура аминосоединений

Задача 12.1

Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 4-метиланилин; гидросульфат этиламмония;
- б) диметилфениламин; 3-циклогексилбутан-1-амин;
- в) *N,N*-диметиланилин; 4-аминобутановая кислота;
- г) 2,3-диметиланилин; иодид тетраметиламмония;
- д) бромид фениламмония; циклогексиламин;
- е) 2-пентанамин; формиат анилиния;
- ж) гидросульфат диэтиламмония; *n*-толуидин;
- з) хлорид *n*-толиламмония; гидроксид тетраэтиламмония;
- и) метанамин; сульфаниловая кислота;
- к) *втор*-бутиламин; 2-*N,N*-диметиламинобензойная кислота;
- л) бензилпропиламин; *m*-анизидин;
- м) гидросульфат пропиламмония; 4-нитроанилин;
- н) хлорид бензиламмония; *N*-метил-*N*-изопропиламин;
- о) бромид триметиламмония; 2-аминоэтанол;
- п) 4-метилпентан-1-амин; бензидин;
- р) анилин; гексан-1,6-диамин;
- с) *n*-метоксианилин; хлорид тетраметиламмония;
- т) *n*-анизидин; нитрат триметиламмония;
- у) *N*-метилпропиламин; 1-нафтиламин;
- ф) бромид *о*-броманилиния; триметиламин;
- х) *о*-этоксанилин; хлорид диметилэтил-*трет*-бутиламмония;
- ц) 4,4'-динитродифениламин; хлорид диметиламмония;
- ч) сульфат пропиламмония; этилендиамин;
- ш) *n*-нитрозоанилин; бромид бутиламмония;
- щ) 2,4,6-триброманилин; гидроксид тетраметиламмония;
- э) 2-метиламиноэтанол; хлорид анилиния;
- ю) *m*-метоксианилин; 2-метилпентан-1,5-диамин.

Получение аминов

Задача 12.2

Исходя из перечисленных ниже органических соединений, синтезируйте первичные амины: а) с тем же числом атомов углерода в молекуле; б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле; в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:

- а) аллилбромид;
- б) бутиловый спирт;
- в) винилбензол;
- г) толуол;
- д) этилен;
- е) пропин;
- ж) аллиловый спирт;
- з) бензилхлорид;
- и) *n*-нитробензойная кислота;
- к) изоамиловый спирт;
- л) бромциклогексилметан;
- м) пропаналь;
- н) 1-иодбутан;
- о) 1-пентен;
- п) изобутиловый спирт;
- р) этилбензол;
- с) *n*-метоксибензилбромид;
- т) *m*-нитроэтилбензол;
- у) 2-метилпропан;
- ф) бензиловый спирт;
- х) *o*-бромэтилбензол;
- ц) 3-метил-1-бутен;
- ч) пропановая кислота;
- ш) 2-хлорпентан;
- щ) ацетилен;
- э) 1-бутен;
- ю) *n*-хлорфенилуксусная кислота.

Задача 12.3

Одним из классических синтезов препаративной органической химии является получение чистых первичных аминов из фталимида (*синтез Габриэля, 1887 год*). Какие особенности электронного строения фталимида обеспечивают возможность осуществления этого синтеза?

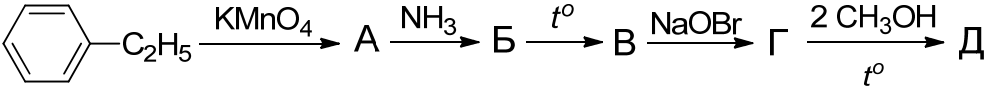
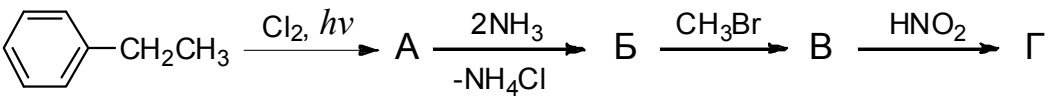
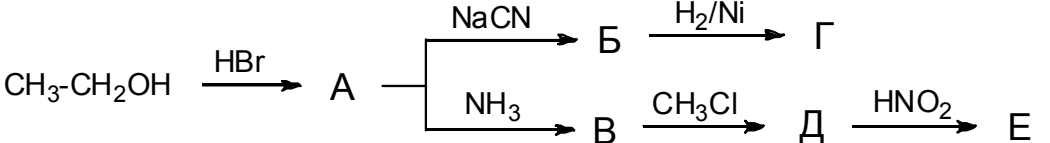
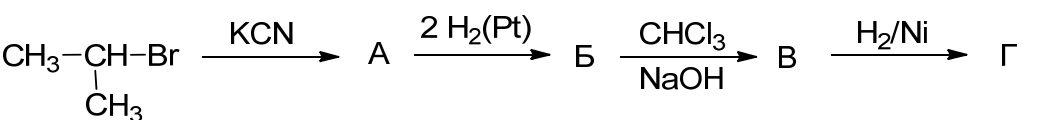
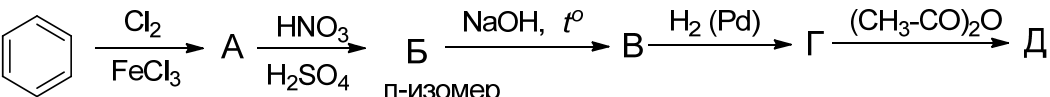
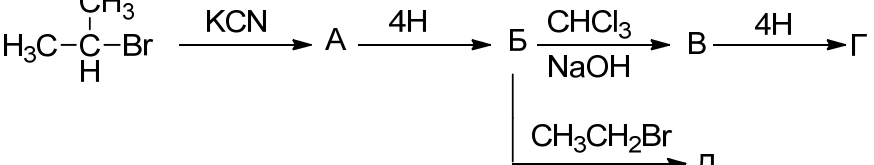
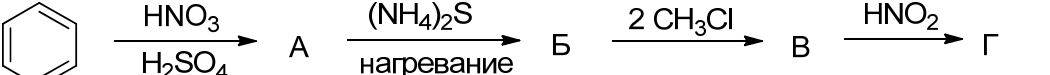
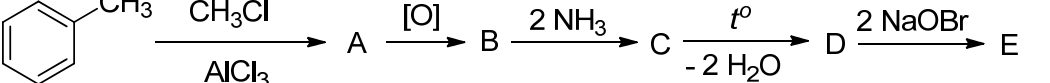
Синтезируйте по Габриэлю следующие амины:

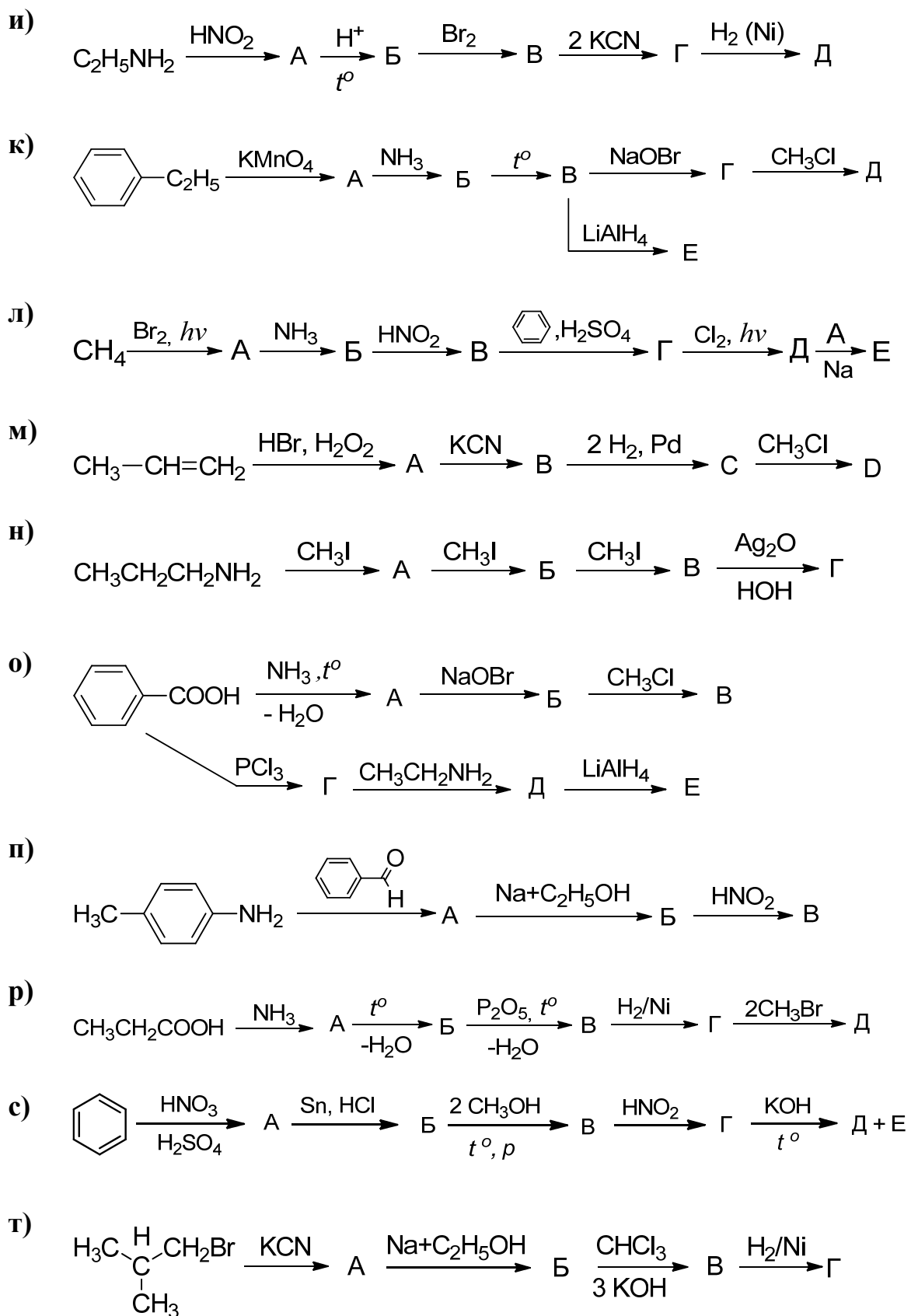
- а) циклогексиламин;
- б) изопропиламин;
- в) пентиламин;
- г) бензиламин;
- д) этанамин;
- е) метанамин;
- ж) 2-бутанамин;
- з) циклопентиламин;
- и) 1-пропанамин;
- к) аллиламин;
- л) изобутиламин;
- м) пропиламин;
- н) бутиламин;
- о) изопентиламин;
- п) 3-пентанамин;
- р) гексиламин;
- с) 4-метилциклогексиламин;
- т) этиламин;
- у) *втор*-бутиламин;
- ф) бензиламин;
- х) 2-пропанамин;
- ц) метиламин;
- ч) 2-фенил-1-этанамин;
- ш) циклобутиламин;
- щ) циклопропиламин;
- э) 2-пентанамин;
- ю) изогексиламин.

Химические свойства аминов

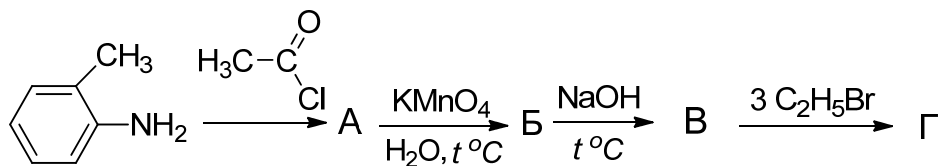
Задача 12.4

Осуществите синтезы следующих соединений с использованием аминов и их химических превращений:

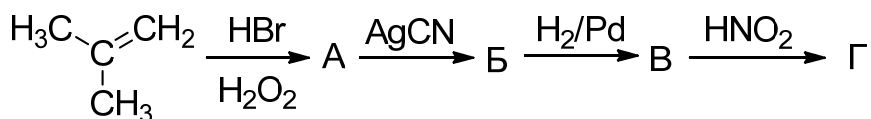
- а) 
- б) 
- в) 
- г) 
- д) 
- е) 
- ж) 
- з) 



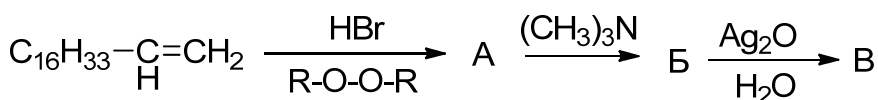
у)



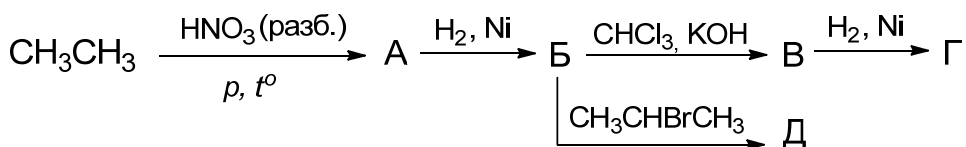
ф)



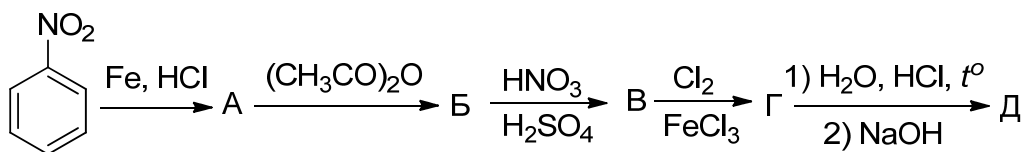
х)



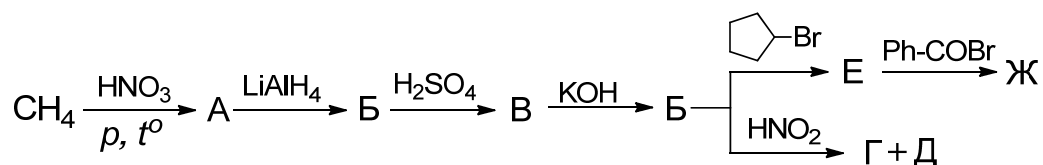
ц)



ч)



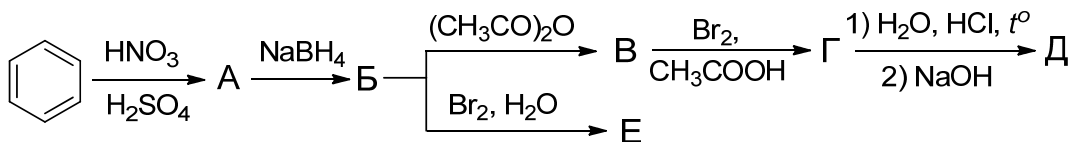
ш)



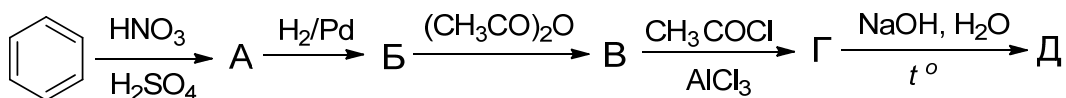
щ)



э)



ю)



Задача 12.5

Напишите структурные формулы следующих соединений и сравните их по основности. Расположите соединения в порядке уменьшения основных свойств и объясните ваш выбор. Для самого сильного основания приведите реакцию с серной или соляной кислотой, назовите продукты реакции.

- а) анилин, метиламин, диметиламин;
- б) этиламин, диэтиламин, триэтиламин (газовая фаза);
- в) фениламин, дифениламин, циклогексиламин;
- г) анилин, ацетанилид, бутиламин;
- д) этилфениламин, дифениламин, бензоламин;
- е) пропиламин, триметиламин, метилэтиламин (газовая фаза);
- ж) *n*-нитроанилин, *n*-метиланилин, анилин;
- з) этаноламин, этиламин, диэтиламин;
- и) ацетанилид, *o*-хлоранилин, 2,4-динитроанилин;
- к) *N*-метиланилин, *N,N*-диметиланилин, 2,4-диметиланилин;
- л) бутиламин, 2-пропиланилин, аммиак;
- м) амид уксусной кислоты, изопропиламин, метилпропиламин;
- н) фениламин, дифениламин, трифениламин;
- о) *n*-толуидин, бензиламин, метилфениламин;
- п) метилциклопентиламин, циклогексиламин, *n*-этиланилин;
- р) анилин, циклогексиламин, *n*-нитроанилин;
- с) *n*-метоксианилин, *n*-нитроанилин, анилин;
- т) 2-хлор-1-этанамин, 2-фтор-1-этанамин, этанамин;
- у) аммиак, 2-бутанамин, фениламин;
- ф) пропиламин, 2-хлорпропиламин, 3-хлорпропиламин;
- х) бензиламин, дифениламин, аммиак;
- ц) анилин, 2,4-динитроанилин, 4-нитроанилин;
- ч) аллиламин, аммиак, анилин;
- ш) 4-метиланилин, 4-метилциклогексиламин, метилфениламин;
- щ) диизопропиламин, изопропилфениламин, изопропиламин;
- э) метилциклогексиламин, 4-метиланилин, 4-метилциклогексиламин;
- ю) пропиламин, амид пропановой кислоты, пропилфениламин.

Установление строения соединений

Задача 12.6

а) Вещество состава $C_8H_{11}N$ при взаимодействии с азотистой кислотой образует кислородсодержащее вещество $C_8H_{10}O$ и углеводород C_8H_8 , легко обесцвечивающий растворы брома и перманганата калия. При окислении всех этих веществ получается бензойная кислота. Определите структурную формулу вещества $C_8H_{11}N$, учитывая, что оно не содержит асимметрического атома углерода. Напишите уравнения всех перечисленных реакций и назовите образующиеся продукты.

б) Соединение **А** имеет формулу C_6H_7N и легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. При охлаждении этого кислого раствора и добавлении в него сначала раствора нитрита натрия, а затем щелочного раствора β -нафтола образуется вещество красного цвета. При обработке соединения **А** бромной водой в осадок выпадает вещество **Б** белого цвета, содержащее 72,9 % брома. Назовите вещества **А** и **Б** и напишите уравнения всех реакций.

в) Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое при действии азотистой кислоты превращается в соединение $C_5H_{12}O$. Последнее при окислении дает триметилуксусную кислоту. Напишите уравнения всех реакций. Исходное соединение получите из неопентана.

г) При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделяется азот и образуются спирт и алкен. Озонолиз алкена приводит к образованию уксусного альдегида и бутанона. Установите структуры амина, спирта и алкена. Приведите уравнения всех реакций.

д) Вещество состава $C_8H_{11}N$ взаимодействует с серной кислотой с образованием двух разных солей. При обработке вещества $C_8H_{11}N$ азотистой кислотой оно превращается в соединение $C_8H_{10}O$, а в результате окисления дает терефталевую (*m*-бензолдикарбоновую) кислоту. Назовите исходное вещество и приведите уравнения всех реакций.

е) Установите строение соединения состава $C_9H_8Cl_3NO$, если оно не реагирует с кислотами, а при нагревании с водным раствором щёлочи образует смесь ацетата натрия и *n*-аминобензоата натрия. Установите строение исходного соединения и напишите уравнения перечисленных реакций.

ж) Соединение с молекулярной формулой $C_8H_{11}N$, взаимодействуя с азотистой кислотой, образуя кислородсодержащее производное состава $C_8H_{10}O$, которое при окислении дает бензолдикарбоновую кислоту, имид которой используют для синтеза аминов по Габриэлю.

лю. Приведите уравнения всех реакций и получите бутиламин по Габриэлю.

з) Определите структурную формулу соединения $C_8H_8N_2O_3$, которое не дает солей с кислотами, а при восстановлении и последующем ацетилировании образует диацетильное производное *n*-фенилендиамина. Приведите уравнение происходящих реакций и объясните, почему исходное соединение не образует солей.

и) Вещество состава $C_4H_{11}N$ дает положительную изонитрильную реакцию; с HCl образует твердое вещество, растворимое в воде; реагирует с ацетилхлоридом; взаимодействует с азотистой кислотой с образованием кислородсодержащего соединения, окисляющегося до 2-метилпропановой кислоты. Определите строение исходного вещества и приведите упомянутые уравнения реакций.

к) Какое строение имеет соединение состава $C_9H_{10}NOBr$, если оно не образует солей с кислотами, а в результате щелочного гидролиза образует смесь *n*-броманилина и пропаноата натрия. Приведите уравнения всех реакций и синтезируйте исходное соединение из бензола.

л) Диметиламиногруппа является *орто*- и *пара*-ориентантом. Однако при нитровании *N,N*-диметиланилина в концентрированной серной кислоте образуется много *мета*-нитро-*N,N*-диметиланилина. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

м) Амин **A** не даёт положительной изонитрильной реакции, при обработке нитритом натрия в кислой среде превращается в соединение **B**, окрашенное в бледно-жёлтый цвет. Нагревание **B** в эфире в присутствии HCl приводит к образованию хлорида 3,5-диметил-4-нитрозо-*N*-метиланилина. Какую структуру имеют вещества **A** и **B**? Напишите уравнения соответствующих реакций.

н) Три изомерных амина (**A**, **B** и **B**) имеют состав $C_4H_{11}N$. **A** и **B** с азотистой кислотой образуют изомерные соединения **Г** и **Д** состава $C_4H_{10}O$. **Г** окисляется до изомасляной кислоты, **Д** – до кетона. **B** с HNO_2 не реагирует. Напишите схемы превращений и назовите амины **A**, **B** и **B**.

о) При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделился азот и образовались спирт $C_6H_{14}O$ и алкен C_6H_{12} . Алкен после озонлиза и озонидного расщепления превратился в ацетон. Установите структуру исходного соединения и напишите уравнения происходящих реакций.

п) Из амида алифатической карбоновой кислоты состава $C_7H_{15}NO$ расщеплением по Гофману был получен амин $C_6H_{15}N$, который после обработки его азотистой кислотой дал два изомерных спирта состава

$C_6H_{14}O$ и два алкена C_6H_{12} . Один из алкенов при озонлизе дал смесь формальдегида и метилизопропилкетона; второй – ацетон. Установите структуры амида, амина, спиртов и алкенов. Напишите уравнения всех реакций.

р) Какое строение имеет амин, если при действии на него азотистой кислоты образуются изомерные спирты состава C_3H_8O , пропен и циклопропан. Приведите реакции и объясните образование перечисленных соединений.

с) Соединение молекулярной формулы $C_8H_{12}N$, взаимодействуя с азотистой кислотой, образует кислородсодержащее производное $C_8H_{10}O$, которое при окислении превращается в бензолдикарбоновую кислоту с согласованной ориентацией заместителей. Определите строение всех веществ и напишите реакции.

т) Определите строение соединения состава $C_{10}H_{15}N$, образующего с азотистой кислотой соединение $C_{10}H_{14}N_2O$, которое при взаимодействии с едким кали выделяет диэтиламин. Приведите уравнения всех перечисленных реакций.

у) Установите строение соединения $C_4H_{11}N$, которое: а) реагирует с азотистой кислотой с образованием продукта $C_4H_{10}N_2O$; б) при взаимодействии с избытком метилбромида, а затем с влажным оксидом серебра дает соединение, которое при нагревании превращается в триметиламин, пропилен и воду. Напишите уравнения реакций.

ф) Определите строение соединения состава $C_4H_{11}N$, взаимодействующего с бромоводородом, но не вступающего в реакции с азотистой кислотой и ацетилхлоридом. Приведите синтез исходного соединения.

х) Два изомерных вещества состава $C_8H_{11}N$ имеют следующие свойства. Первое – дает изонитрильную реакцию, с альдегидами образует азометины, а с кислотами – соли, ацилируется, при бромировании образует трибромпроизводное. Второе – не дает изонитрильной реакции, не ацилируется и не образует азометинов, но дает соли с кислотами. Определите структурные формулы изомеров и приведите реакции.

ц) Какова структурная формула соединения состава C_3H_9N , если оно: а) при растворении в воде дает раствор, окрашивающий лакмус в синий цвет; б) при взаимодействии с нитритом натрия в кислой среде образует вещество, окисляющееся в ацетон.

ч) При взаимодействии *n*-бутиламина с нитритом натрия и соляной кислотой выделяется азот и образуется следующая смесь продуктов: бутан-1-ол (25 %), бутан-2-ол (13 %), 1-хлорбутан (5 %), 2-хлорбутан (3 %) и смесь изомерных бутенов. Образование какого промежуточного соедине-

ния, общего для всех этих продуктов, наиболее вероятно? Напишите уравнение реакции и механизм, объясняющий образование этих продуктов.

ш) Предскажите, какие органические соединения будут образовываться при взаимодействии азотистой кислоты с изобутиламином. Приведите уравнения происходящих реакций и дайте пояснения.

щ) Соединение состава C_4H_9NO не дает солей с минеральными кислотами, а при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в вещество, образующее соли с кислотами. При кипячении соединения C_4H_9NO в растворе щёлочи образуется ацетат натрия и вещество, реагирующее с азотистой кислотой с образованием токсичного продукта состава $C_2H_6N_2O$ желтого цвета.

э) Вещество **А** состава C_7H_9N легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. Если обработать этот раствор нитритом натрия, а затем щелочным раствором β -нафтола, образуется вещество красного цвета. Вещество **А** реагирует с бромной водой, образуя осадок твердого вещества **Б**. Вещество **Б** содержит 70 % брома. Определите строение веществ **А** и **Б** и напишите уравнения перечисленных реакций.

ю) Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое при действии азотистой кислоты превращается в соединение $C_5H_{12}O$. Последнее при окислении дает триметилуксусную кислоту. Напишите уравнения всех реакций и получите исходное соединение двумя способами.

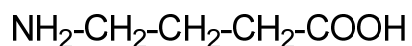
Ответы к задачам раздела «Аминосоединения»

Номенклатура аминосоединений

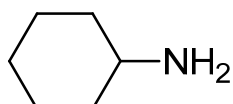
Задача 12.1

Приведены примеры построения формул по названиям:

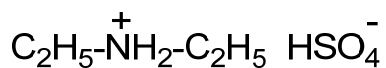
4-Аминобутановая кислота



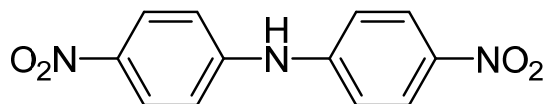
Циклогексиламин



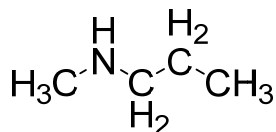
Диэтиламмонийгидросульфат



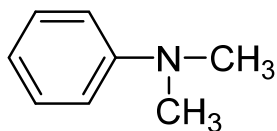
4,4'-Динитродифениламин



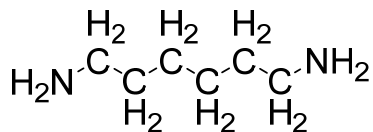
N-Метилпропиламин



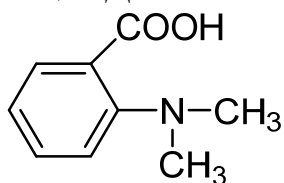
N, N-Диметиланилин



Гексан-1,6-диамин



2-*N, N*-Диметиламинобензойная кислота



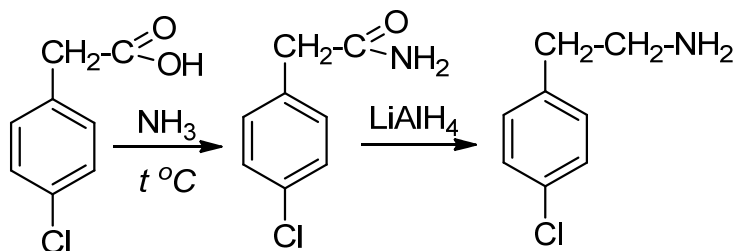
Получение аминов

Задача 12.2

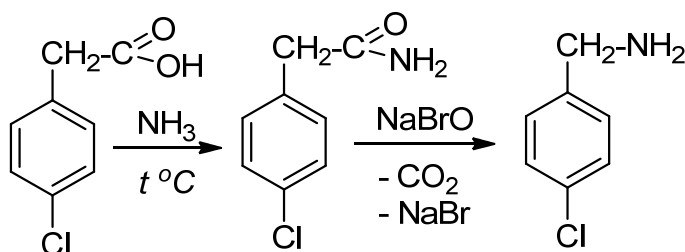
Пример решения задачи:

1) из *n*-хлорфенилуксусной кислоты:

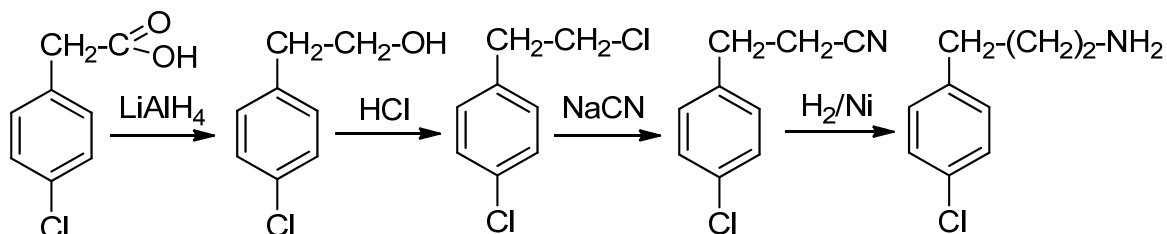
а) с тем же числом атомов углерода в молекуле:



б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле:

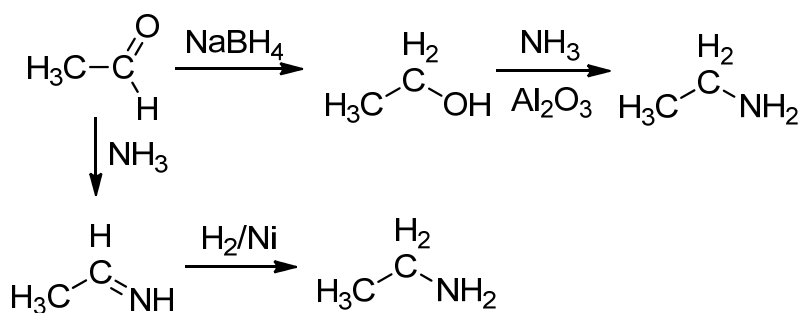


в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:

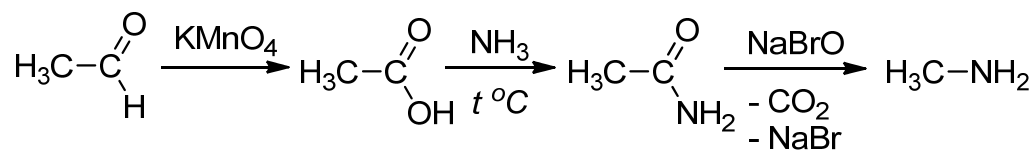


2) из уксусного альдегида:

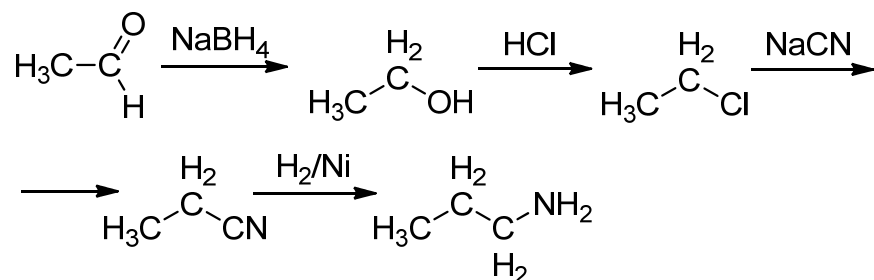
а) с тем же числом атомов углерода в молекуле:



б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле:

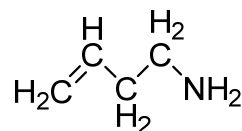
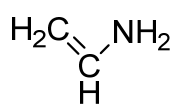
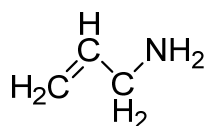


в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:

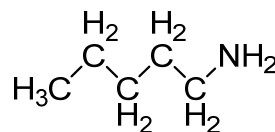
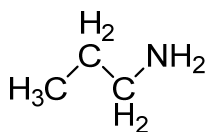
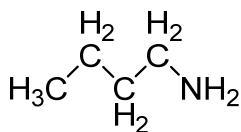


Ответы к задаче 12.2

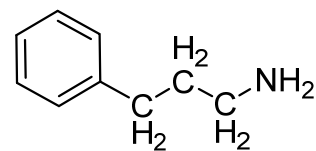
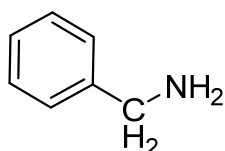
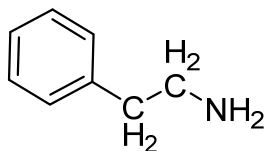
а)



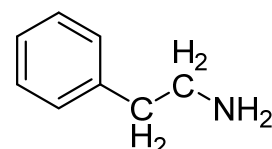
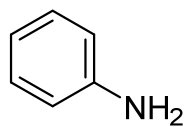
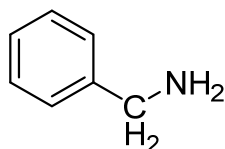
б)



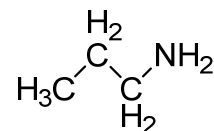
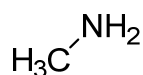
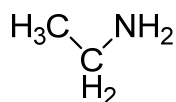
в)



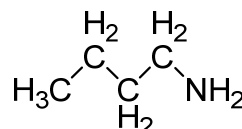
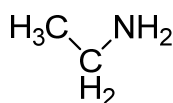
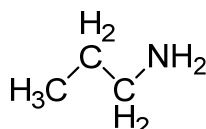
г)



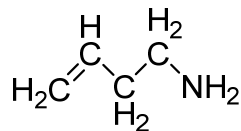
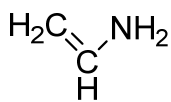
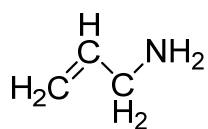
д)



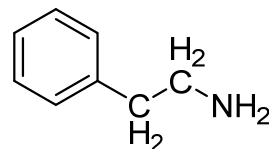
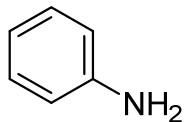
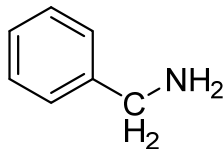
е)



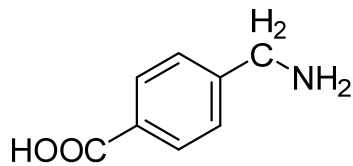
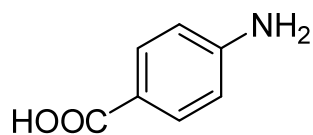
ж)



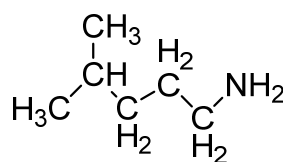
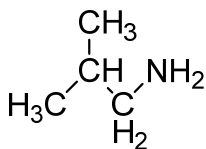
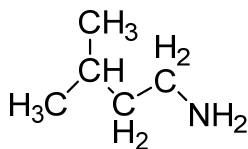
з)



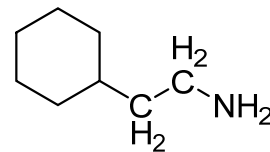
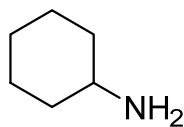
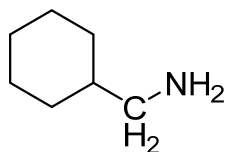
и)



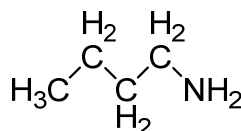
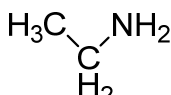
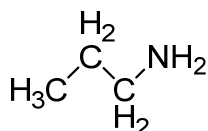
к)



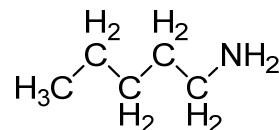
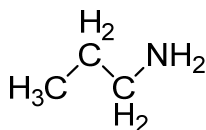
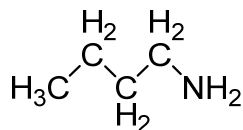
л)



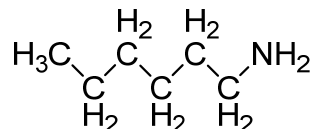
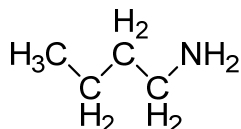
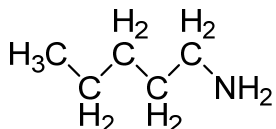
м)



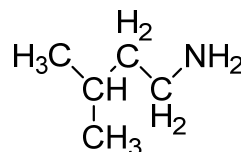
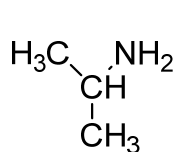
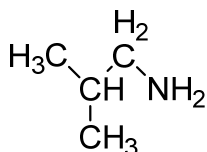
н)

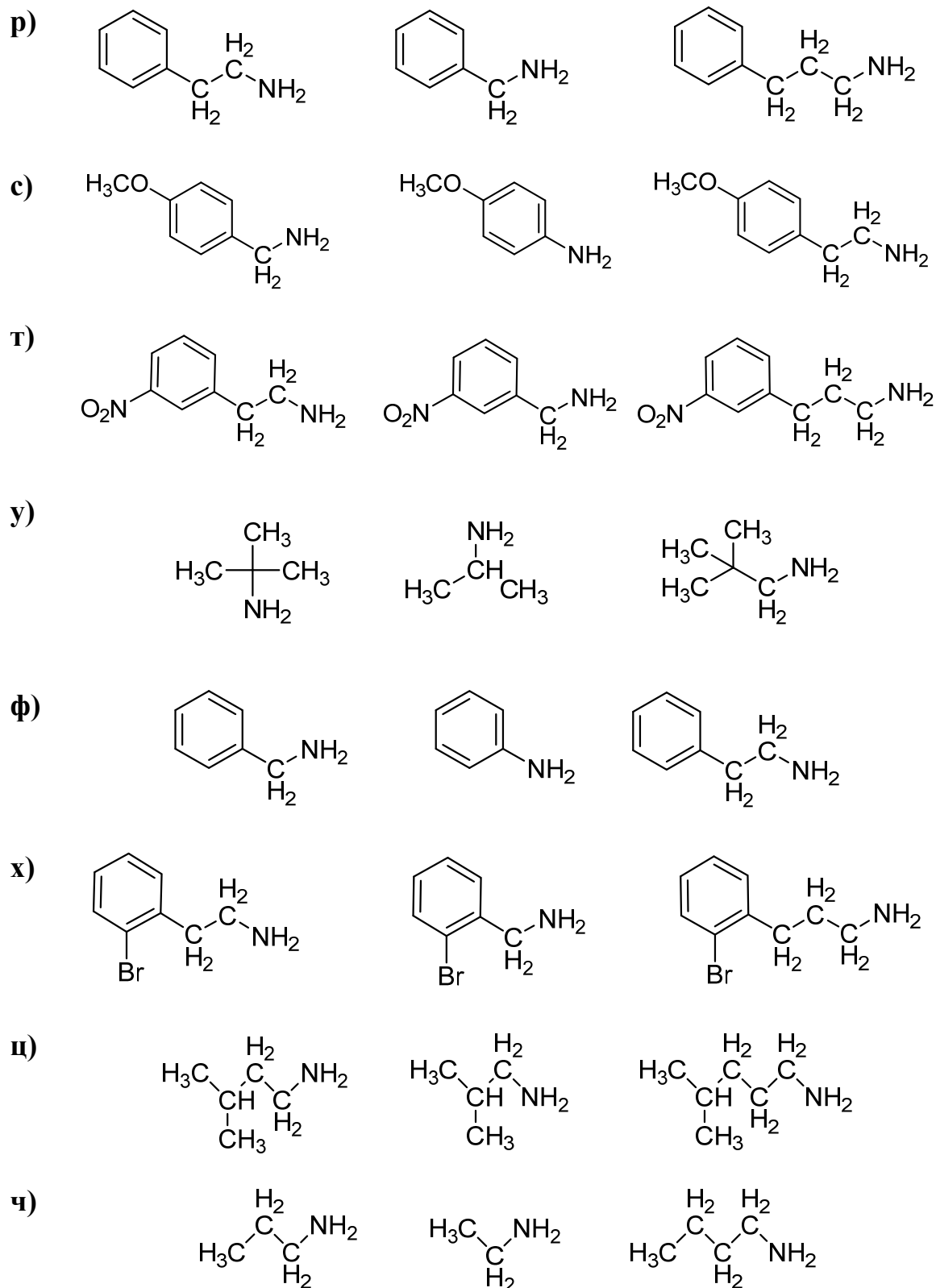


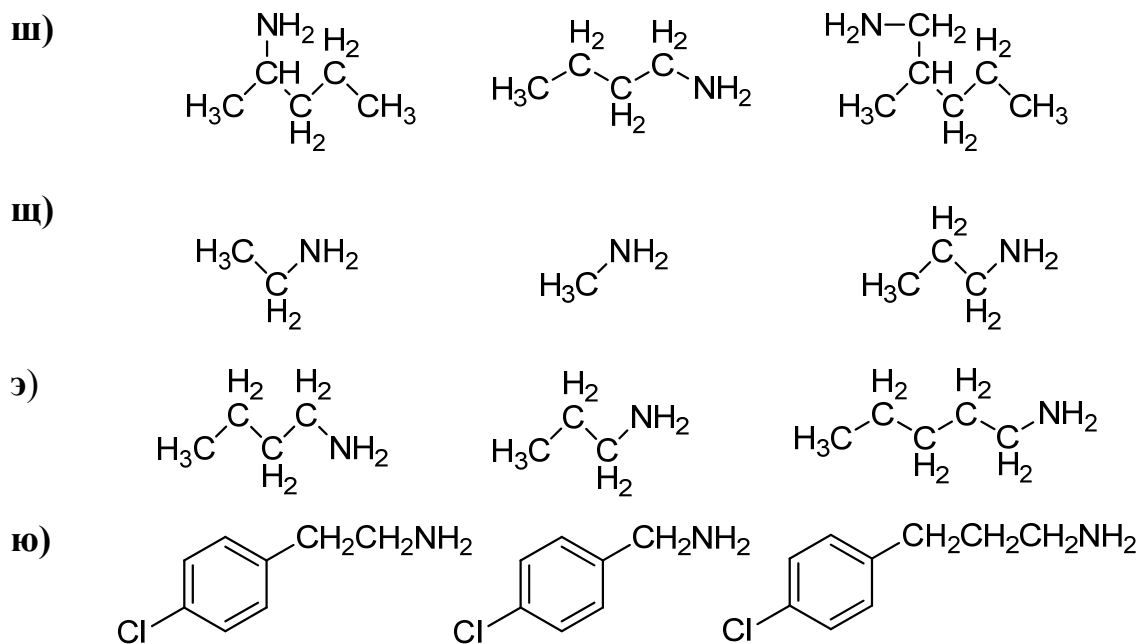
о)



п)



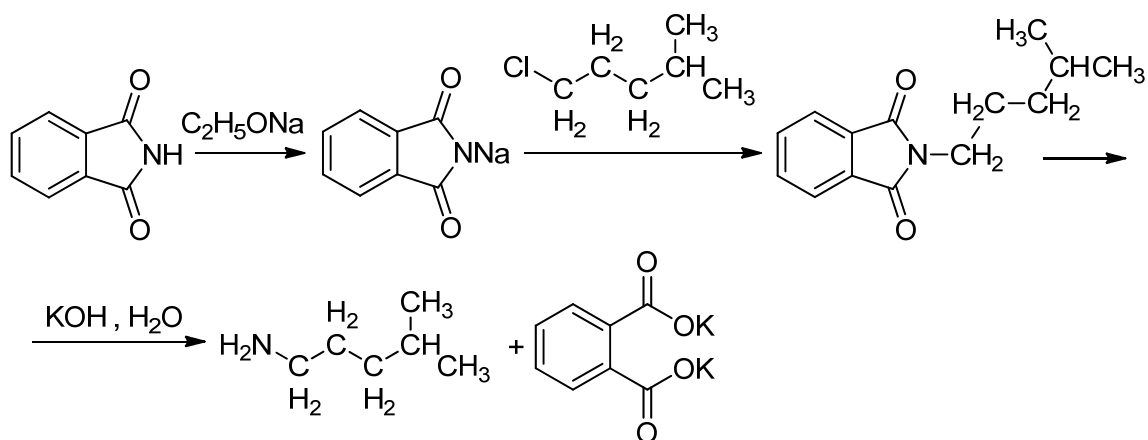




Задача 12.3

Использование реакции Габриэля позволяет получать чистые первичные амины без примеси вторичных или третичных аминов. Синтез заключается в алкилировании фталимида щелочного металла алкилгалогенидами с последующим расщеплением образующегося *N*-замещенного фталимида. В реакции используется амид фталевой кислоты. Фталимид вследствие особенностей строения (*при решении задания необходимо объяснить каких именно*) проявляет свойства кислоты и поэтому реагирует с сильными основаниями, образуя соответствующую соль, которая далее участвует в реакции с алкилгалогенидом.

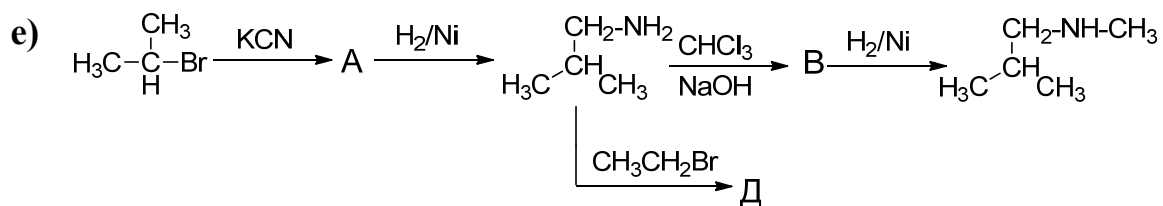
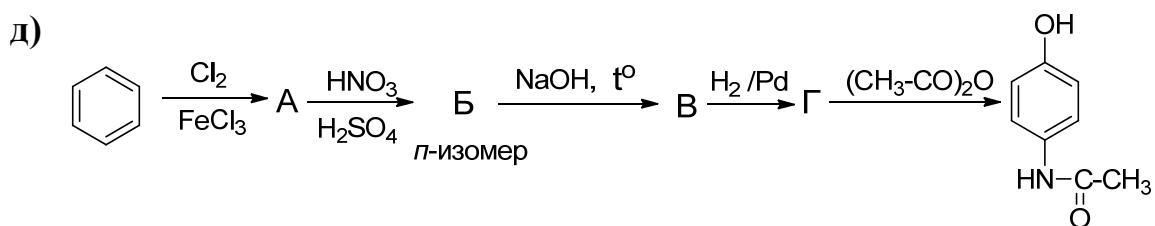
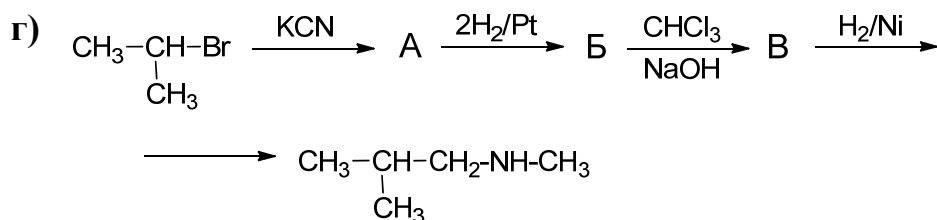
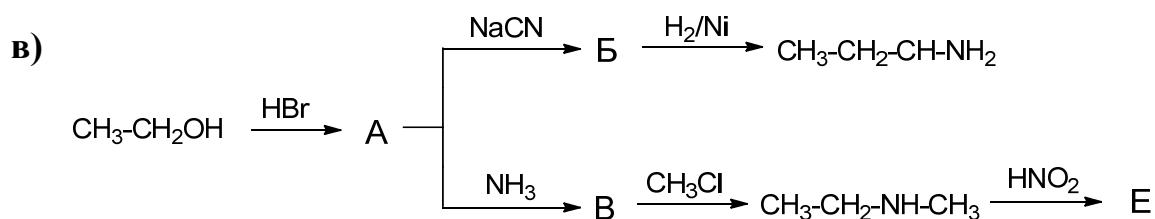
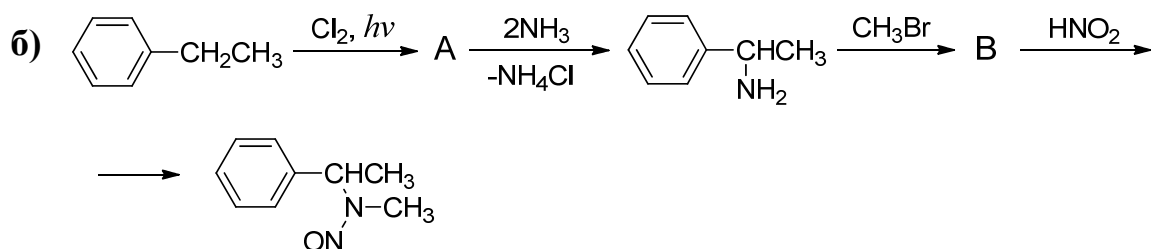
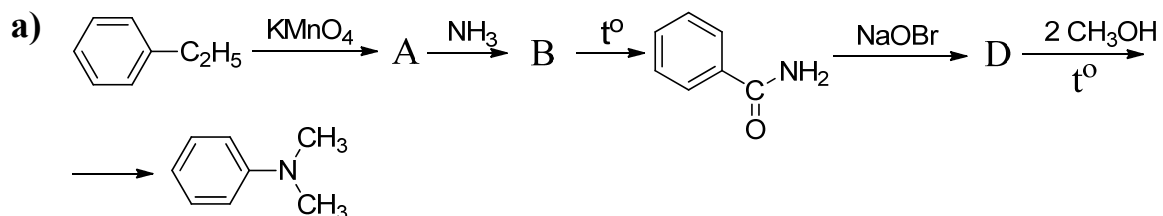
Пример синтеза изогексиламина:



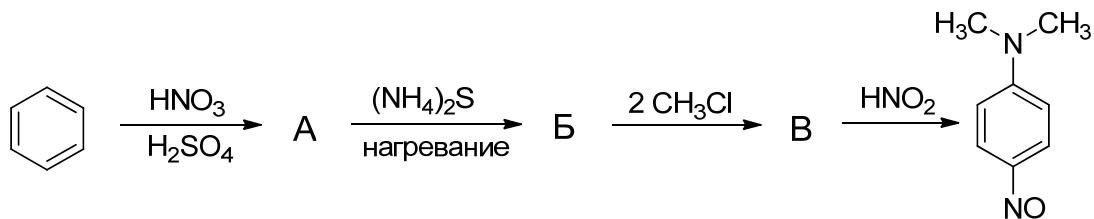
Другие амины получают аналогично приведенному примеру.

Химические свойства аминов

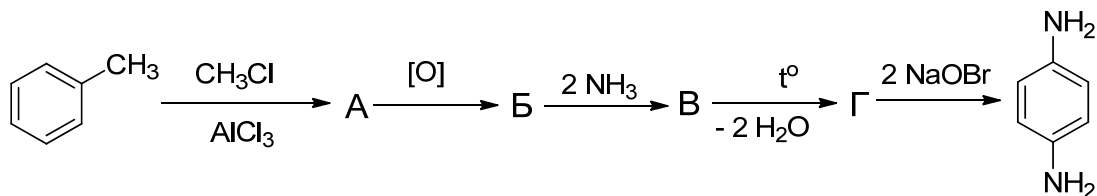
Задача 12.4



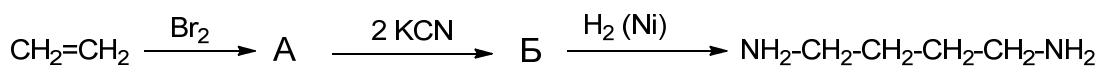
ж)



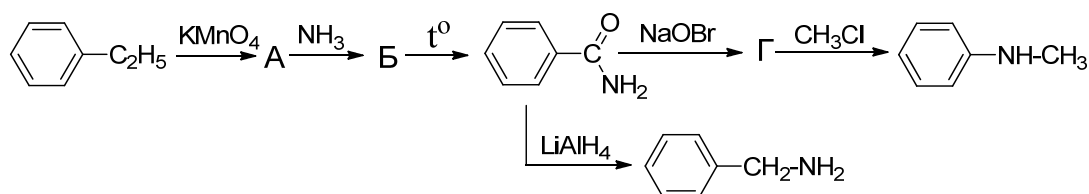
з)



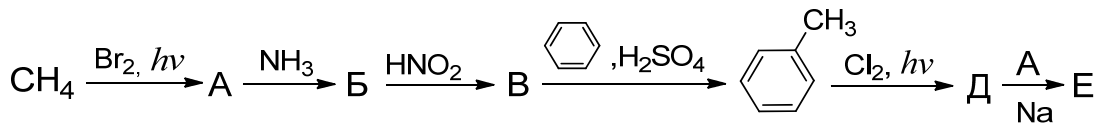
и)



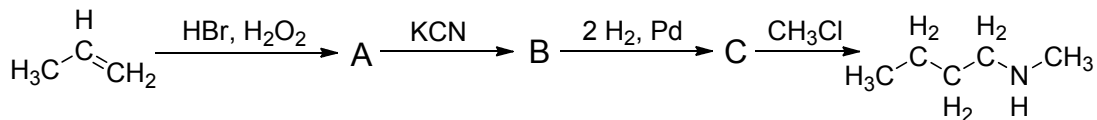
к)



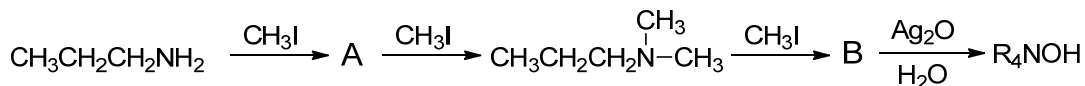
л)



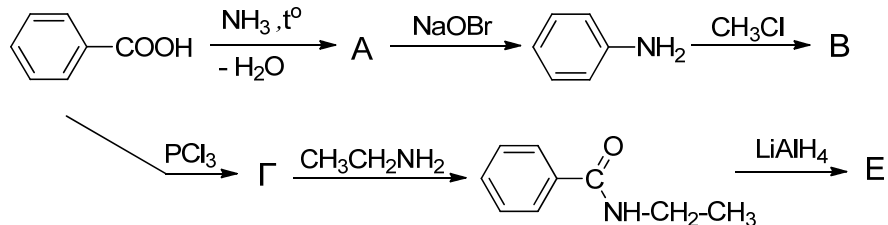
м)



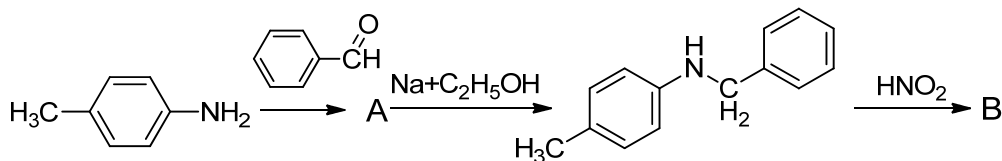
н)

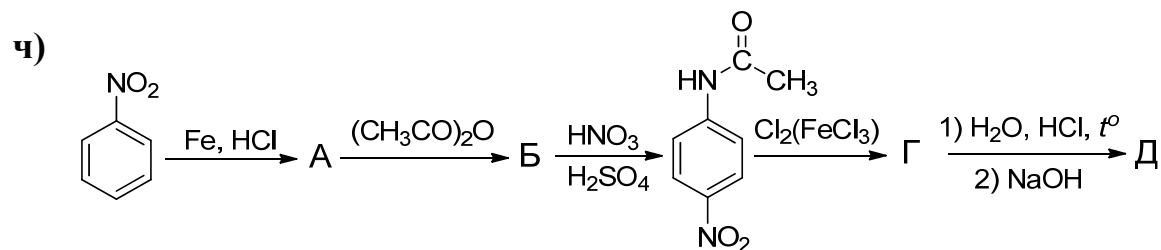
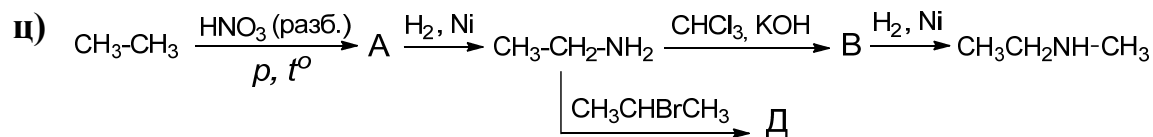
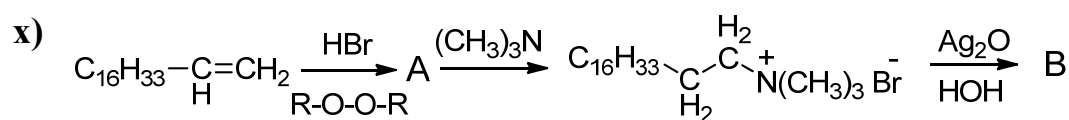
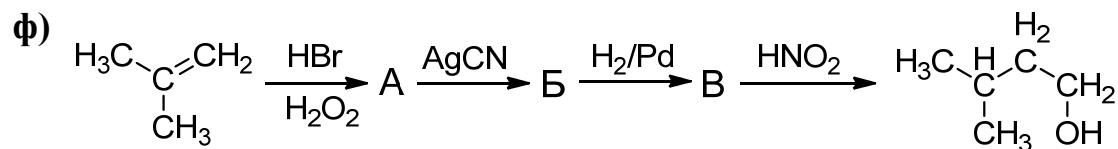
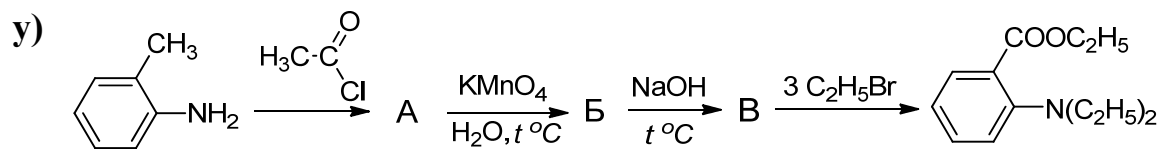
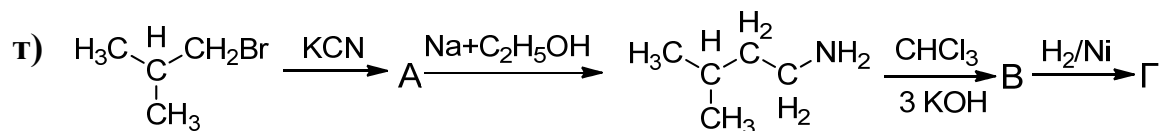
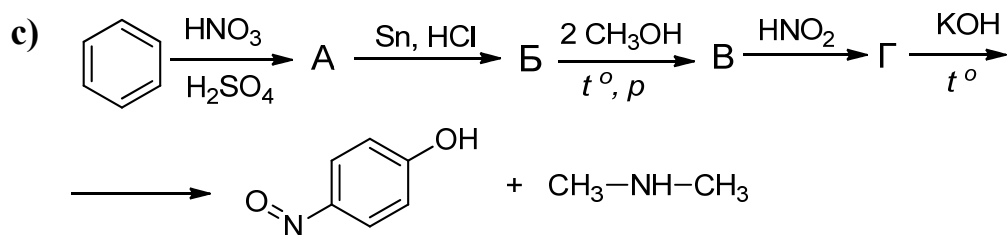
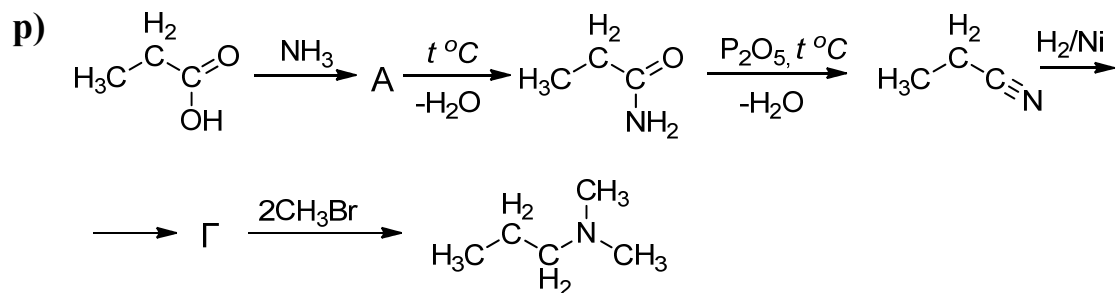


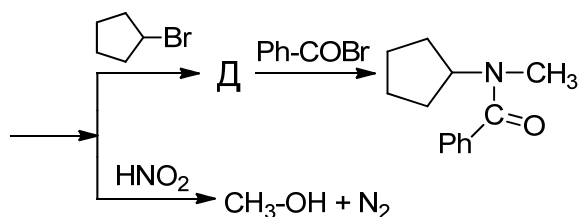
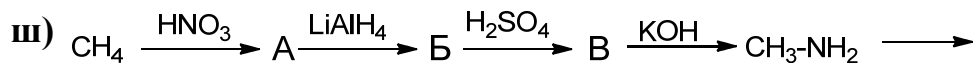
о)



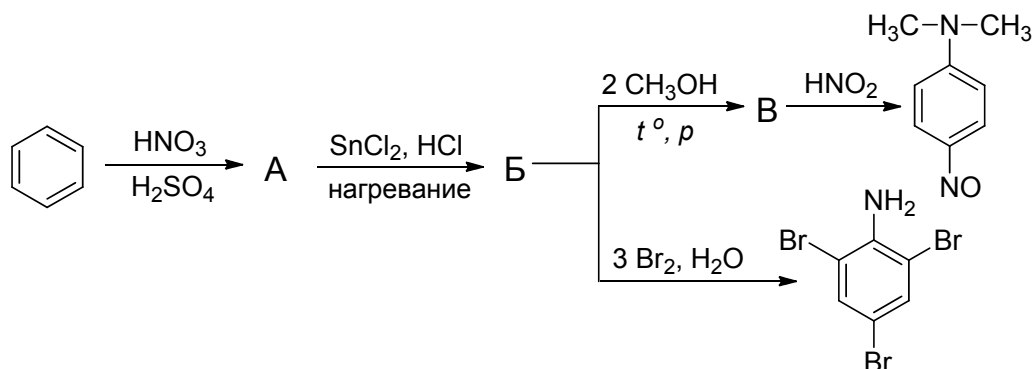
п)



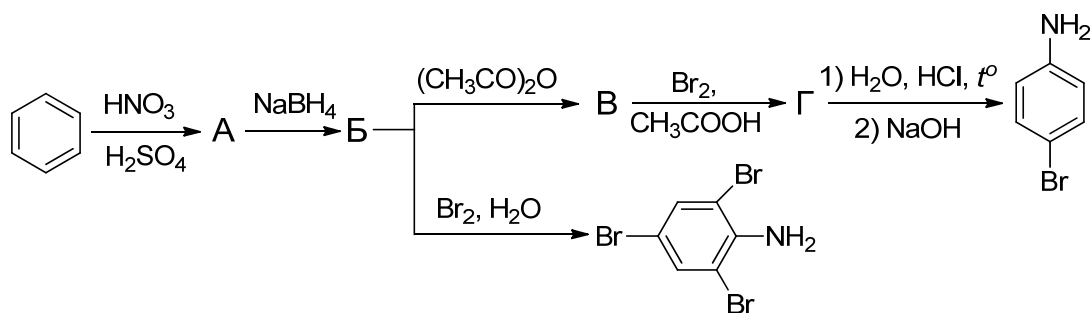




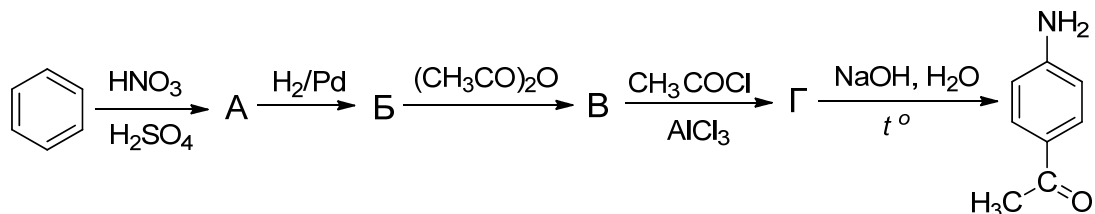
щ)



э)



ю)



Задача 12.5

Для ответа на все поставленные в задании вопросы необходимо принять во внимание основные положения теории Бренстеда и применить их к конкретным веществам.

По теории Бренстеда основания – вещества, способные присоединять протон, т. е. быть акцепторами протона. Основные свойства проявляются в присутствии кислоты.

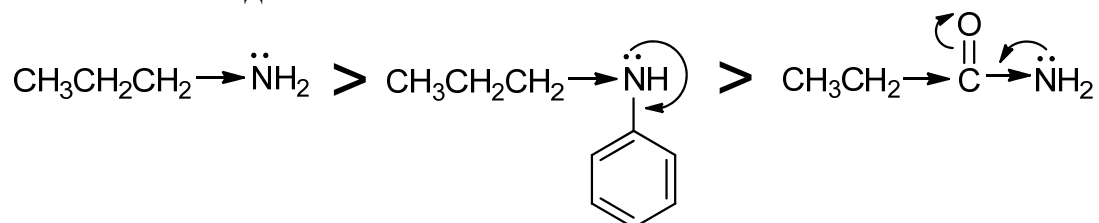
Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроноакцепторных, наоборот, понижает основность. Так, электронодонорные заместители увеличивают основность алифатических и

ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроноакцепторные заместители, напротив, снижают электронную плотность неподеленной пары электронов азота и делают ее менее восприимчивой для атаки протоном.

Пример решения задачи

Расположите в порядке увеличения основности пропиламин, амид пропановой кислоты и пропилфениламин. Для сильного основания приведите реакцию с соляной кислотой.

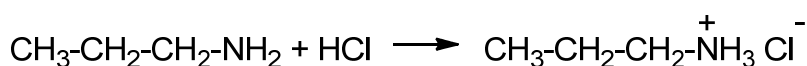
Для решения задачи необходимо оценить электронную плотность на атоме азота. Чем выше электронная плотность, тем больше основность амина. Покажем распределение электронной плотности в перечисленных соединениях:



Алкильные группы этил и пропил увеличивают электронную плотность на атоме азота. Бензольное кольцо и карбонильная группа уменьшают электронную плотность на атоме азота. Карбонильная группа является более сильным электроноакцептором, чем бензольное кольцо, что объясняется высокой электроотрицательностью атома кислорода. Следовательно, снижение основности происходит в ряду:

пропиламин > пропилфениламин > амид пропановой кислоты.

Реакция образования соли:



Ответы к задаче 12.5

- а) диметиламин > метиламин > анилин;
- б) триэтиламин > диэтиламин > этиламин;
- в) циклогексиламин > фениламин > дифениламин;
- г) бутиламин > анилин > ацетаниlid;
- д) этилфениламин > фениламин > дифениламин;
- е) триметиламин > метилэтиламин > пропиламин;

- ж) *n*-метиланилин > анилин > *n*-нитроанилин;
- з) диэтиламин > этиламин > этаноламин;
- и) *o*-хлоранилин > 2,4-динитроанилин > ацетанилид;
- к) *N, N*-диметиланилин > *N*-метиланилин > 2,4-диметиланилин;
- л) бутиламин > аммиак > 2-пропиланилин;
- м) метилпропиламин > изопропиламин > амид уксусной кислоты;
- н) фениламин > дифениламин > трифениламин;
- о) бензиламин > метилфениламин > *n*-толуидин;
- п) метилциклопентиламин > циклогексиламин > *n*-этиланилин;
- р) циклогексиламин > анилин > *n*-нитроанилин;
- с) *n*-метоксианилин > анилин > *n*-нитроанилин;
- т) этанамин > 2-хлор-1-этанамин > 2-фтор-1-этанамин;
- у) 2-бутанамин > аммиак > фениламин;
- ф) пропиламин > 3-хлорпропиламин > 2-хлорпропиламин;
- х) бензиламин > аммиак > дифениламин;
- ц) анилин > 4-нитроанилин > 2,4-динитроанилин;
- ч) аллиламин > аммиак > анилин;
- ш) 4-метилциклогексиламин > метифениламин > 4-метиланилин;
- щ) диизопропиламин > изопропиламин > изопропилфениламин;
- э) метилциклогексиламин > 4-метилциклогексиламин > 4-метиланилин.

Установление строения соединений

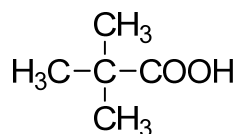
Задача 12.6

Для выполнения данного задания необходимо обратить внимание на реакцию взаимодействия азотистой кислоты с алифатическими и ароматическими аминами, правила ориентации заместителей в ароматическом кольце, на качественные реакции аминов.

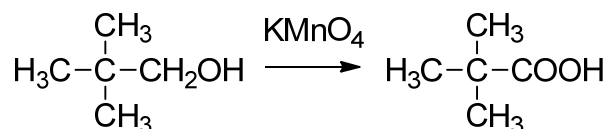
Пример решения задачи

Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое при действии азотистой кислоты превращается в соединение $C_5H_{12}O$. Последнее при окислении дает триметилуксусную кислоту.

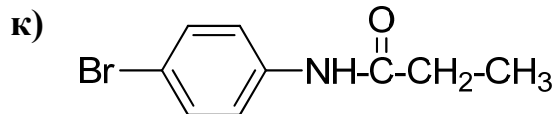
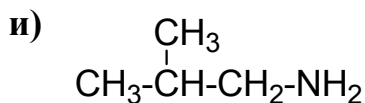
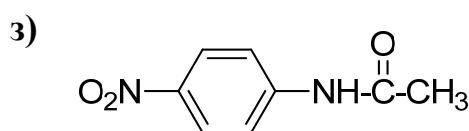
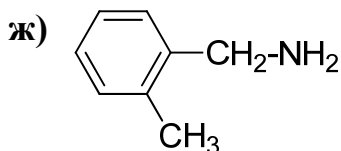
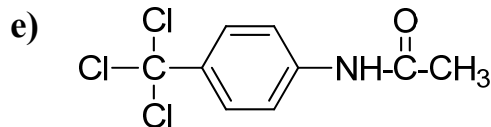
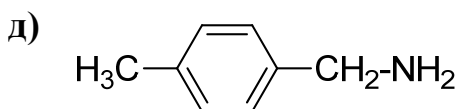
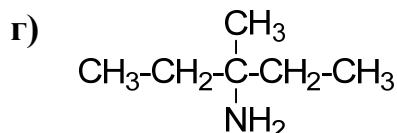
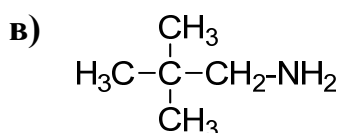
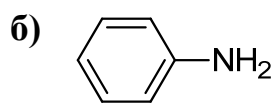
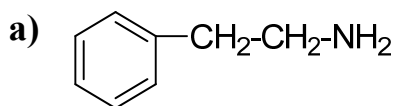
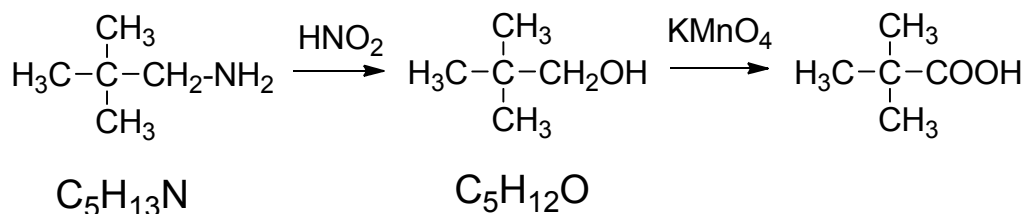
Решение данной задачи необходимо начать с написания структурной формулы триметилуксусной кислоты:



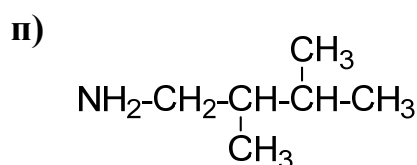
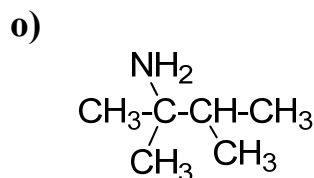
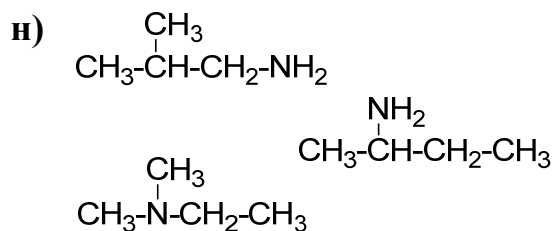
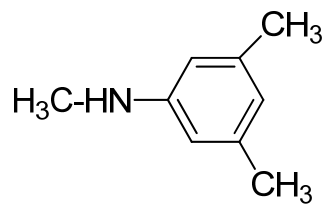
Структурная формула кислоты дает представление о структуре исходного соединения. Затем нужно вспомнить, что карбоновые кислоты можно получить окислением соответствующих спиртов:



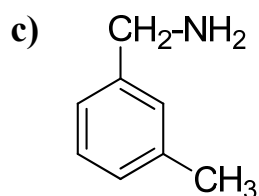
Спирт из первичного амина можно получить реакцией диазотирования. Таким образом, сопоставив все факты, записываем цепь последовательных превращений амина в кислоту:



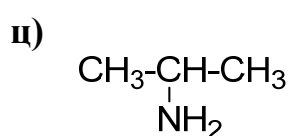
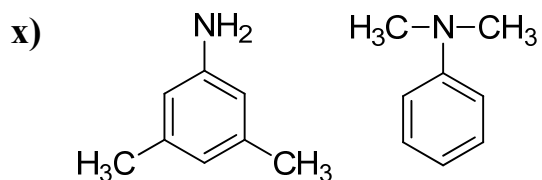
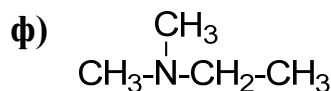
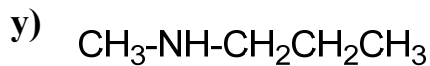
л) Обратите внимание на то, как меняется ориентация диметиламиногруппы после взаимодействия с концентрированной H_2SO_4



р) Обратите внимание на механизм реакции diazotирования первичных алифатических аминов
 $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

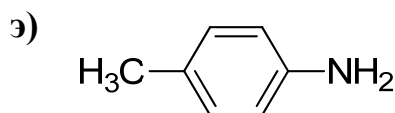
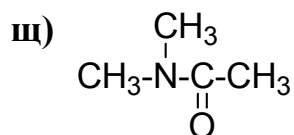


т) Диэтилфениламин.
n-Нитрозодиалкиланилины легко расщепляются щелочами на нитрозофенол и вторичный амин (смотрите учебник [1])



ч) Обратите внимание на механизм реакции diazotирования первичных алифатических аминов

ш) Обратите внимание на механизм реакции diazotирования первичных алифатических аминов

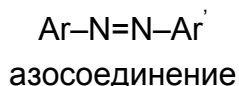


ю) Неопентиламин

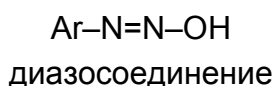
13. АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Среди большого числа различных органических азотсодержащих соединений выделяют два класса соединений: **азо-** и **диазосоединения**. И те и другие содержат двухвалентную группу из двух атомов азота $-\text{N}=\text{N}-$, называемую **азогруппой**.

В **азосоединениях** азогруппа непосредственно связана с двумя ароматическими углеводородными радикалами:



В **диазосоединениях** азогруппа связана только с одним углеводородным радикалом и с какой-нибудь группой, присоединенной не через углеродный атом, например с гидроксильной:



Выделяют две группы диазосоединений: ароматические диазосоединения и диазоалканы.

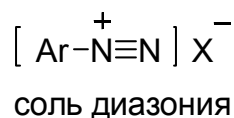
Ароматические диазосоединения – класс органических соединений общей формулы ArN_2^+X^- .

Для алифатических диазосоединений общая формула может быть представлена как $\text{RR}'\text{CN}_2$. Диазоалканы существуют в форме электронейтральных молекул. Простейшим представителем алифатических диазосоединений является диазометан:



В кислой среде диазосоединения существуют в виде **солей диазония**.

Соли диазония имеют общую формулу ArN_2^+X^- , где Ar – любой ароматический радикал, X – любой из анионов, таких как Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- и т. д.:



Первые ароматические диазосоединения – непрочные продукты реакции азотистой кислоты с солями анилинов – были открыты Гриссом в 1858–1862 годах.

Диазониевые соли являются солями сильных оснований, сходных с четвертичными аммониевыми солями, поэтому принимают, что электронный заряд диазоний-иона находится у атома азота, связанного с фенильным остатком.

Номенклатура диазо- и азосоединений

Задача 13.1

Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) азобензол;
- б) фенилгидразин;
- в) гидразобензол;
- г) диазоаминобензол;
- д) бромид бензолдиазония;
- е) диазопентан;
- ж) гидросульфат бензолдиазония;
- з) хлорид *n*-толуолдиазония;
- и) диазометан;
- к) диазопропанон;
- л) бензолдиазогидрат;
- м) гидросульфат пропилдиазония;
- н) хлористый бензиламмоний;
- о) хлористый бензолдиазоний;
- п) борфторид *o*-хлорбензолдиазония;
- р) гидроксид *m*-нитробензолдиазония;
- с) иодид *n*-метоксибензолдиазония;
- т) хлорид *n*-толуолдиазония;
- у) гидросульфат *n*-сульфобензолдиазония;
- ф) бромистый *o*-бромбензолдиазоний;
- х) хлорид *o*-метоксибензолдиазония;
- ц) 3-карбоксо-4-гидроксиазобензол;
- ч) 4-диметиламино-4'-хлоразобензол;
- ш) бромид *m*-нитробензолдиазония;
- щ) хлорид 2,4,6-тринитробензолдиазония;
- э) иодистый *n*-карбоксобензолдиазоний;
- ю) хлорид *n*-сульфобензолдиазония.

Получение солей диазония и их химические свойства

Задача 13.2

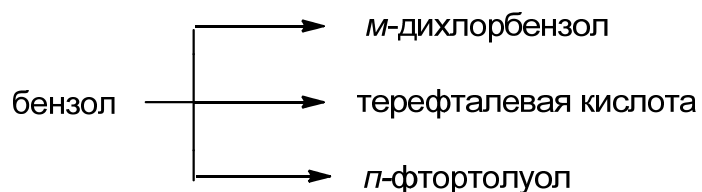
Напишите реакцию диазотирования для следующих аминов в присутствии HCl. Укажите условия реакции, способ контроля за ее проведением и окончанием. Приведите механизм реакции.

- а) анилин;
- б) *n*-метиланилин;
- в) *n*-аминофенол;
- г) *n*-нитроанилин;
- д) *n*-аминобензолсульфокислота;
- е) *n*-метоксианилин;
- ж) *n*-толуидин;
- з) антраниловая кислота;
- и) *n*-хлоранилин;
- к) α -нафтиламин;
- л) *n*-диметиламиноанилин;
- м) сульфаниловая кислота;
- н) 2,4-динитроанилин;
- о) *n*-броманилин;
- п) *n*-иоданилин;
- р) 4,4'-диаминодифенил;
- с) *n*-метоксианилин;
- т) *m*-нитроанилин;
- у) *n*-фенилендиамин;
- ф) 2,4,6-тринитроанилин;
- х) *o*-броманилин;
- ц) 2,4,6-триброманилин;
- ч) 1-амино-4-нафталинсульфокислота;
- ш) *m*-этоксианилин;
- щ) β -нафтиламин;
- э) *o*-толуидин;
- ю) *n*-хлоранилин.

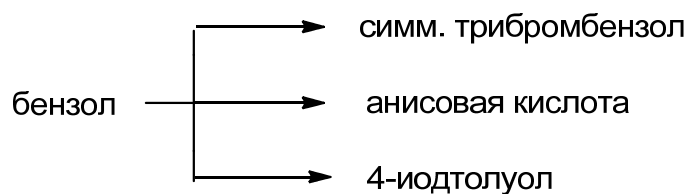
Задача 13.3

Осуществите синтез следующих соединений с использованием солей диазония и их химических превращений:

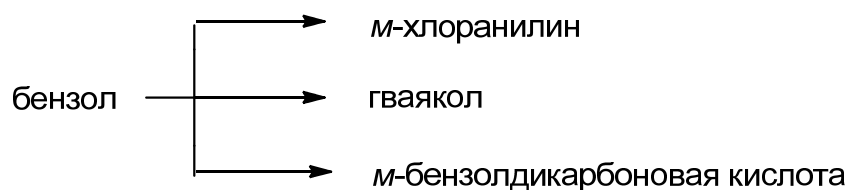
а)



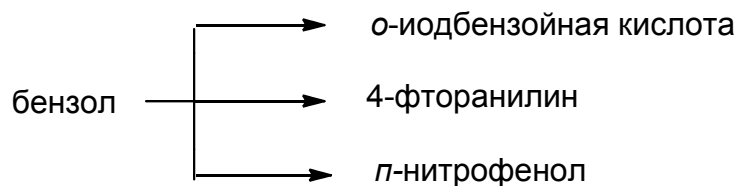
б)



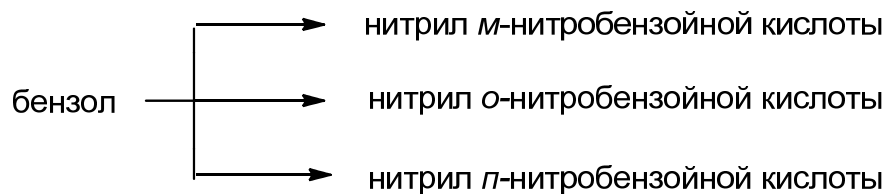
в)



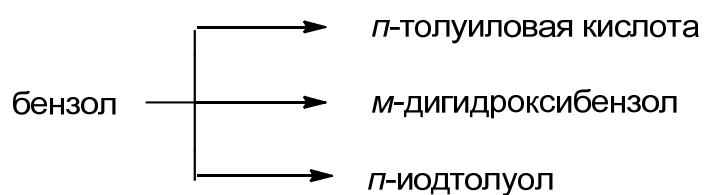
г)



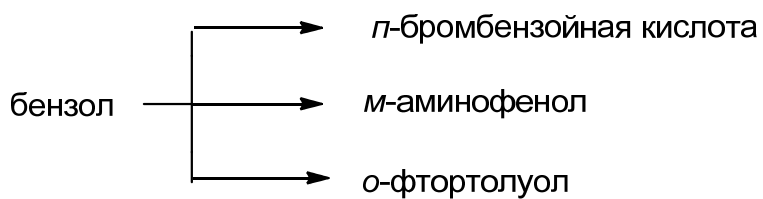
д)



е)



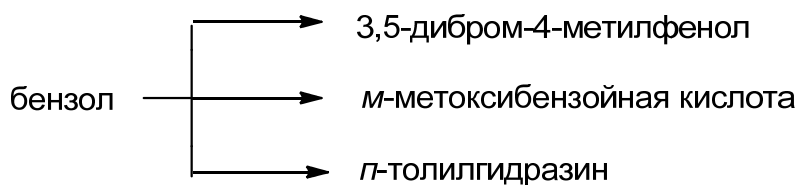
ж)



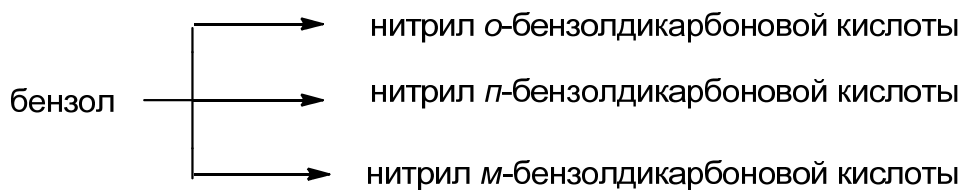
з)



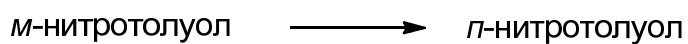
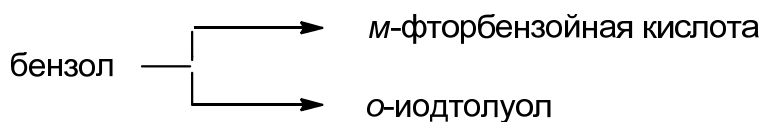
и)



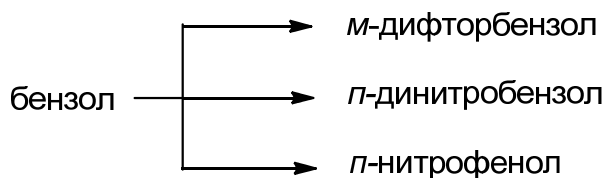
к)



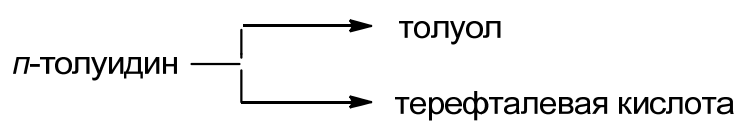
л)



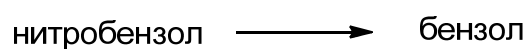
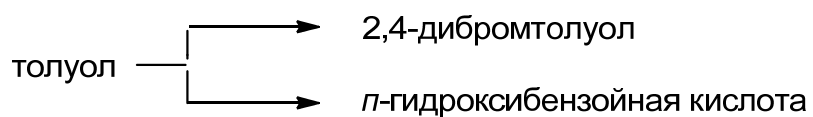
м)



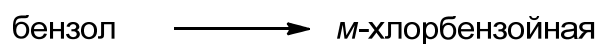
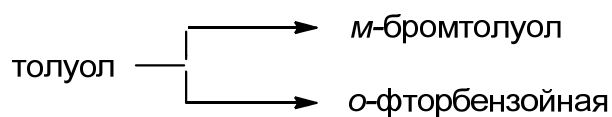
н)



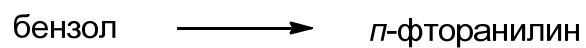
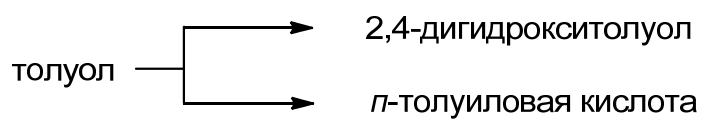
о)



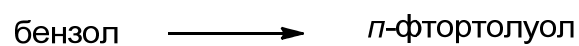
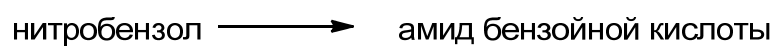
п)



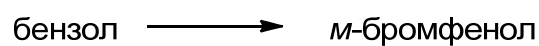
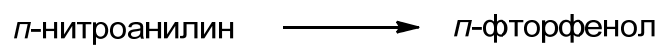
р)



с)



т)



у)

нитробензол \longrightarrow бензойная кислота

анилин \longrightarrow *п*-нитрофенол

бензол \longrightarrow 3,5-диодбензойная кислота

ф)

3-амино-5-нитротолуол \longrightarrow *м*-нитробензойная кислота

бензол $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{п-динитробензол} \\ \longrightarrow \text{п-фторбензойная кислота} \end{array} \right.$

х)

метоксибензол \longrightarrow *п*-метоксибензойная кислота

бензол \longrightarrow *м*-бромфенол

толуол \longrightarrow 4-иод-2-нитротолуол

ц)

п-нитроанилин \longrightarrow 1,2,4-трибромбензол

бензол \longrightarrow *м*-бромиодбензол

п-хлоранилин \longrightarrow 2-амино-4-хлорфенол

ч)

нитробензол \longrightarrow бензол

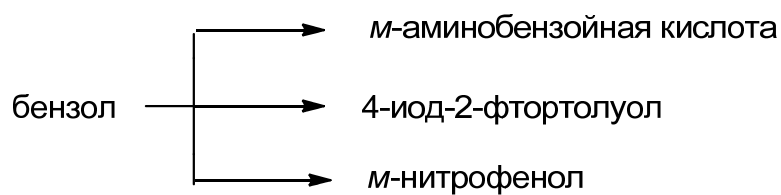
толуол $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{2,4-дибромтолуол} \\ \longrightarrow \text{п-гидроксибензойная кислота} \end{array} \right.$

ш)

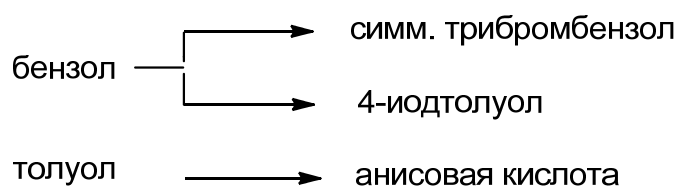
толуол $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{м-бромтолуол} \\ \longrightarrow \text{о-фторбензойная кислота} \end{array} \right.$

бензол \longrightarrow *м*-хлорфенол

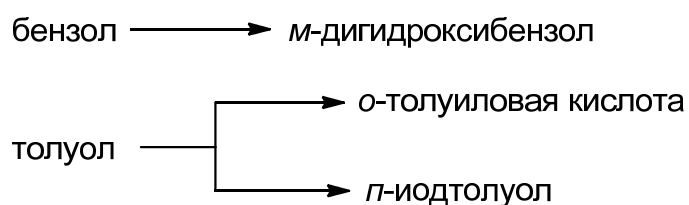
щ)



э)



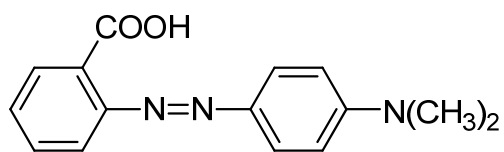
ю)



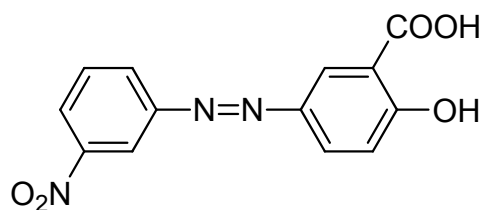
Задача 13.4

Получите следующие азокрасители реакцией азосочетания. Укажите диазо- и азосоставляющие, приведите механизм реакции. Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

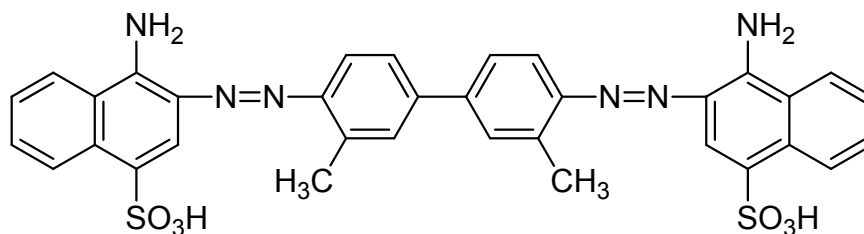
а)



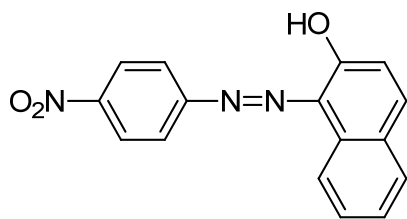
б)



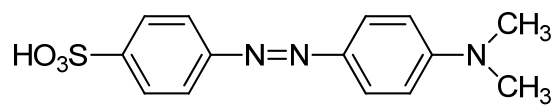
в)



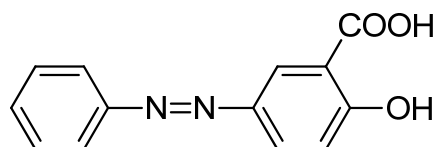
Г)



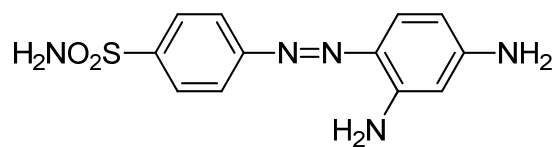
Д)



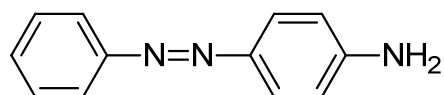
Е)



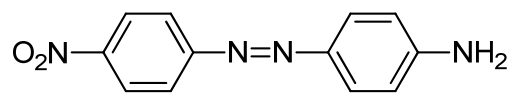
Ж)



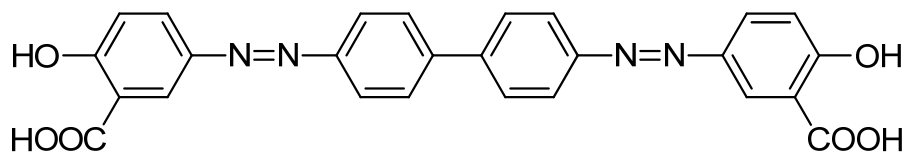
З)



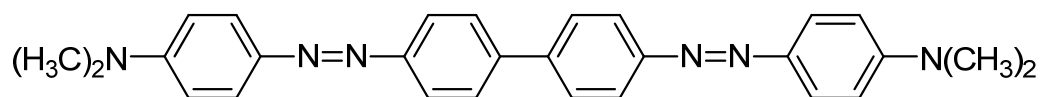
И)



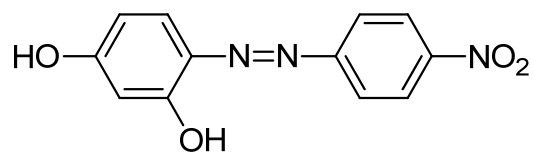
К)



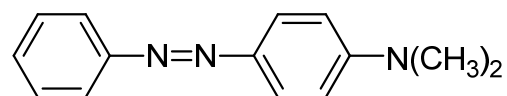
Л)



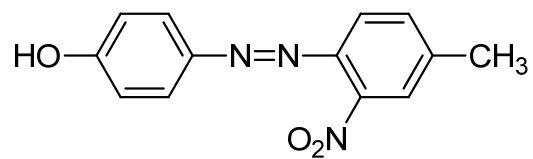
М)



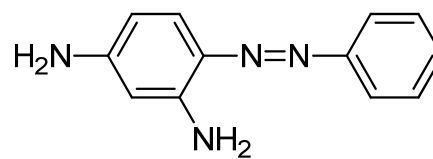
Н)



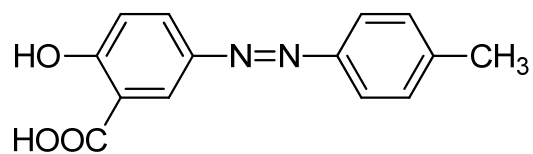
О)



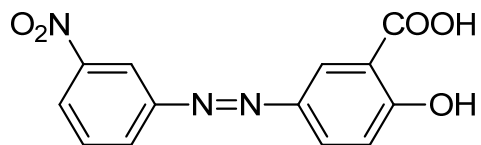
П)



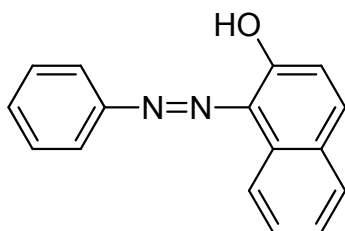
p)



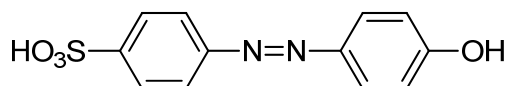
c)



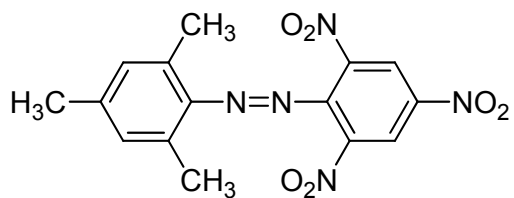
т)



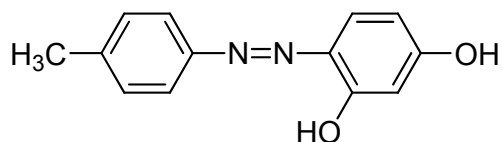
y)



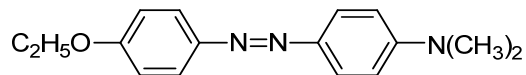
ф)



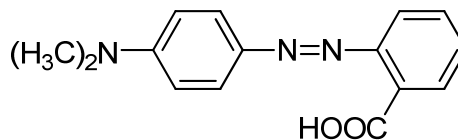
x)



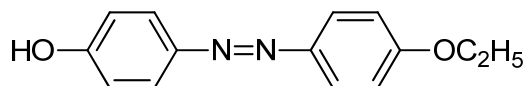
ц)



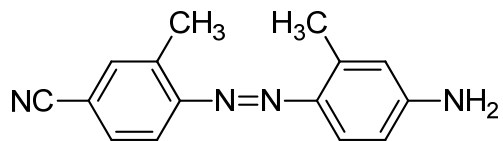
ч)



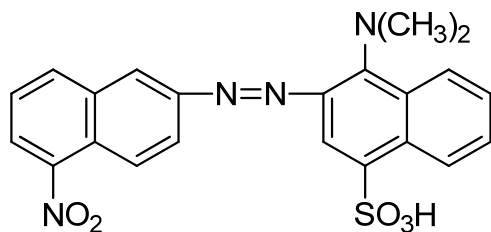
ш)



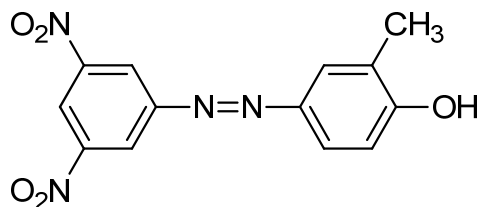
щ)



э)



ю)



Установление строения соединений

Задача 13.5

а) Вещество состава C_7H_9N при диазотировании, последующем нагревании в присутствии $CuCN$ и гидролизе дает карбоновую кислоту, при мононитровании которой образуется только один изомер. Установите строение исходного соединения и напишите все реакции.

б) Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт. Напишите все реакции.

в) Вещество состава $C_{12}H_9BrN_2O$ обладает ярко-желтым цветом, растворяется в щелочах, а при его восстановлении ($Sn + HCl$) превращается в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет исходное соединение? Приведите схему его синтеза из бензола.

г) Определите строение соединения $C_6H_5Br_2NO_3S$, которое после диазотирования и последующего нагревания со спиртом в присутствии ацетата натрия образует соединение $C_6H_4Br_2O_3S$. Последнее при обработке перегретым водяным паром в присутствии серной кислоты превращается в *m*-дибромбензол. Исходное вещество может быть получено из сульфаниловой кислоты с хорошим выходом.

д) Установите строение азокрасителя $C_{12}H_9N_3O_6S$, который при восстановлении образует сульфаниловую кислоту и вещество состава $C_6H_6N_2O_3$. Последнее после диазотирования и нагревания диазониевой соли с этиловым спиртом в слабощелочной среде превращается в *m*-нитрофенол. Приведите схемы реакций. Получите азокраситель из соответствующих диазо- и азосоставляющих.

е) Взаимодействие азосоединения с хлоридом олова (II) приводит к образованию смеси – 3-бром-4-аминотолуола и 4-амино-2-метилфенола. Какова структура исходного азосоединения? Получите его, исходя из ароматических углеводов.

ж) Установите строение соединения состава $C_7H_8N_2O_2$, если оно реагирует с кислотами, давая соли, и диазотируется. Диазосоединение в условиях реакции Зандмейера превращается в соединение состава $C_7H_6ClNO_2$, которое при окислении образует 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту.

з) Азосоединение светло-желтого цвета состава $C_{14}H_{14}N_2$ при действии олова в среде соляной кислоты образует *n*-толудин в качестве единственного продукта реакции. Установите структуру азосоединения. Можно ли это азосоединение получить реакцией азосочетания? Предложите его синтез.

и) Вещество состава C_7H_7Br подвергли окислению, затем нитрованию, далее – восстановлению и диазотированию. После обработки полученной соли диазония бромистым калием в присутствии $CuBr$ была получена 3,4-дибромбензойная кислота в качестве единственного продукта реакции. Определите строение исходного вещества и составьте уравнения всех указанных реакций.

к) Соединение состава $C_8H_{11}N$ при диазотировании и дальнейшем проведении реакции Шимана превращается в соединение состава C_8H_9F , которое при окислении дало соединение, растворимое в соде с выделением углекислого газа. При реакции последнего соединения с этанолом в кислой среде был получен этиловый эфир *n*-фторбензойной кислоты. Определите строение вещества $C_8H_{11}N$ и составьте уравнения всех указанных реакций.

л) Вещество состава $C_7H_7NO_2$ при действии диазотирующей смеси превращается в соединение $C_7H_5ClN_2O_2$, которое после нагревания с иодистым калием бурно выделяет азот и превращается в соединение $C_7H_5IO_2$, при нитровании которого в ядро получается один изомер. Определите структуру исходного вещества и составьте уравнения всех указанных реакций.

м) Вещество имеет состав C_7H_9N и следующие свойства: а) оно растворимо в кислотах с образованием солей; б) при действии нитрита натрия в кислой среде дает соль диазония; в) если полученную соль диазония обработать цианидом калия в присутствии $CuCN$, полученное вещество подвергнуть гидролизу, а затем окислить, то получится ароматическая двухосновная кислота, легко образующая ангидрид при нагревании. Определите структуру соединения C_7H_9N и составьте уравнения всех указанных реакций.

н) Ароматическое соединение, содержащее нитро- и аминогруппы, было продиазотировано и обработано азотистокислым калием в присутствии азотистокислон меди (I). После этого получилось соединение, имеющее совпадающую ориентацию заместителей и низкую реакционную способность в реакциях электрофильного замещения. Определите структурную формулу вещества и составьте уравнения всех указанных реакций.

о) Определите строение соединения $C_{13}H_{13}N$ желтого цвета, не растворимого в воде, но дающего соли с кислотами. При его восстановлении ($Sn + HCl$) образуются два продукта состава C_7H_9N и $C_6H_8N_2$. Вещество $C_6H_8N_2$ при окислении хромовой смесью дает *n*-бензохинон, а вещество C_7H_9N при диазотировании и последующем нагревании с водой образует *o*-крезол.

п) Азосоединение с молекулярной формулой $C_{12}H_{11}N_3O$ при восстановлении с помощью цинка в соляной кислоте дало *n*-фенилендиамин и *n*-аминофенол. Какую структуру имело исходное соединение? Как его получить, исходя из бензола?

р) Вещество А было получено прямым нитрованием толуола. После его окисления, восстановления, диазотирования и обработки соли диазония иодидом калия была получена одна из иодбензойных кислот. Определите структурную формулу вещества А, если известно, что полученная иодбензойная кислота при электрофильном замещении дает смесь двух изомеров.

с) Установите структурную формулу вещества состава $C_7H_7NO_2$, если известно, что оно не реагирует с $NaOH$, а при его восстановлении, последующем диазотировании продукта восстановления и нагревании полученного диазосоединения с этиловым спиртом образуется *m*-толилэтиловый эфир.

т) При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделился азот и образовались спирт $C_6H_{14}O$ и алкен C_6H_{12} . Алкен после реакции озонлиза дал уксусный альдегид и метилэтилкетон. Установите структуру исходного соединения.

у) Вещество состава $C_{12}H_9BrN_2O$ обладает ярко-желтым цветом, растворяется в щелочах, а при восстановлении превращается в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет исходное соединение? Приведите схему его синтеза из бензола.

ф) Установите строение соединения состава $C_7H_8N_2O_2$, если оно реагирует с кислотами, давая соли, и диазотируется. Диазосоединение в условиях реакции Зандмейера превращается в соединение состава $C_7H_6ClNO_2$, которое при окислении образует 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту.

х) Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuCl$ дает *o*-хлорбензиловый спирт. Составьте уравнения всех указанных реакций.

ц) Вещество состава C_7H_7Br подвергли окислению, затем нитрованию, далее – восстановлению и диазотированию. После обработки полученной соли диазония бромистым калием в присутствии $CuBr$ была получена 3,4-дибромбензойная кислота в качестве единственного продукта реакции. Определите строение исходного вещества и составьте уравнения всех указанных реакций.

ч) Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт. Составьте уравнения всех перечисленных реакций.

ш) Если диазотировать анилин при недостаточном количестве минеральной кислоты, то вместо прозрачного раствора соли диазония образуется ярко-желтый осадок. Каково строение этого соединения? Составьте уравнение его образования.

щ) Вещество А было получено прямым нитрованием толуола. После окисления соединения А, его восстановления, диазотирования и последующей обработки соли диазония иодидом калия была получена одна из иодбензойных кислот. Определите структурную формулу вещества А, если известно, что полученная иодбензойная кислота при электрофильном замещении дает один изомер.

э) Обработка азосоединения хлоридом олова (II) приводит к смеси 3-бром-4-аминотолуола и 4-амино-2-метилфенола. Какова структура исходного азосоединения? Получите его, исходя из ароматических углеводородов.

ю) Установите строение азокрасителя $C_{12}H_9N_3O_6S$, который при восстановлении образует сульфаниловую кислоту и вещество состава $C_6H_6N_2O_3$. Последнее после диазотирования и нагревания диазониевой соли с этиловым спиртом в слабощелочной среде превращается в м-нитрофенол. Приведите схемы реакций. Получите азокраситель из соответствующих диазо- и азосоставляющих.

Ответы к задачам раздела «Азо- и диазосоединения»

Номенклатура

Диазосоединения – общее название органических веществ, содержащих группировку из двух атомов азота, связанную с одним атомом углерода. Выделяют две группы диазосоединений: ароматические диазосоединения и диазоалканы.

Ароматические диазосоединения – класс органических соединений общей формулы ArN_2^+X^- , содержащий группировку из двух атомов азота ($-\text{N}_2$ или $-\text{N}_2^-$), связанную только с одним углеводородным радикалом. Ароматические диазосоединения существуют в виде катионов и нейтральных молекул.

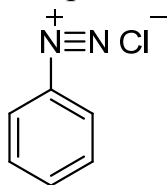
Фрагмент **X** может быть анионом сильной кислоты (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) или ковалентно связанной группой ($-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{CN}$, CH_3COO^- , I).

Если **X** – анион сильной кислоты, то соединения называются **солями арилдиазония**:

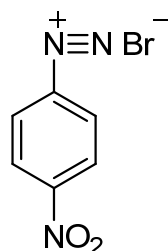


соль диазония

Например:



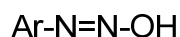
хлорид бензолдиазония
(хлористый бензолдиазоний)



бромид *p*-нитробензолдиазония
(бромистый *p*-нитробензолдиазоний)

Если **X** = OH , то такие соединения называют **арилдиазогидратами**.

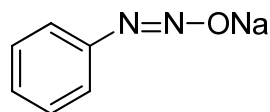
Например:



арилдиазогидрат

Если **X** = O^- или OMe (Me – одновалентный металл), то называют **арилдиазотатами**.

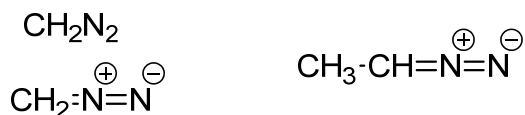
Например:



бензолдиазотат натрия

Для алифатических диазосоединений общая формула может быть представлена как $RR'CN_2$. Диазоалканы существуют в форме электронейтральных молекул. Простейшим представителем алифатических диазосоединений является диазометан.

Например:

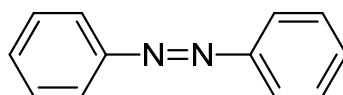


диазометан

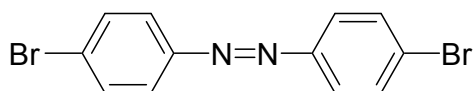
диазоэтан

Азосоединения – это вещества, в молекулах которых содержится группа $-\text{N}=\text{N}-$ (азогруппа), связанная с двумя углеводородными радикалами, чаще всего эти радикалы являются ароматическими.

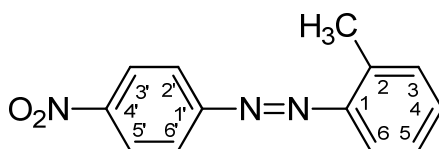
Простейшим азосоединением является азобензол:



Другие азосоединения называют как производные азобензола. Положение заместителей в кольцах обычно обозначают цифрами, причем для обозначения положений в разных кольцах используются цифры со штрихом, например:

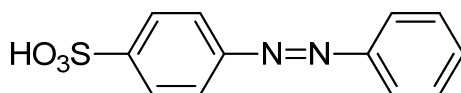


4,4'-дибромазобензол

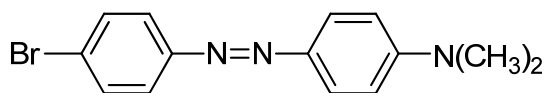


2-метил-4'-нитроазобензол

Более сложные азосоединения называют, рассматривая арилазо-группу $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-$ в качестве заместителя в соответствующем ароматическом соединении, например:



p-(фенилазо)бензолсульфокислота

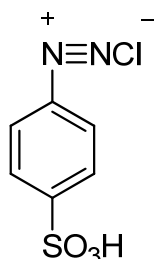


p-(*p*-бромфенилазо)-*N,N*-диметиланилин

Задача 13.1

Показан один из вариантов решения задачи.

ю) Структурная формула хлорида *p*-сульфобензолдiazония:

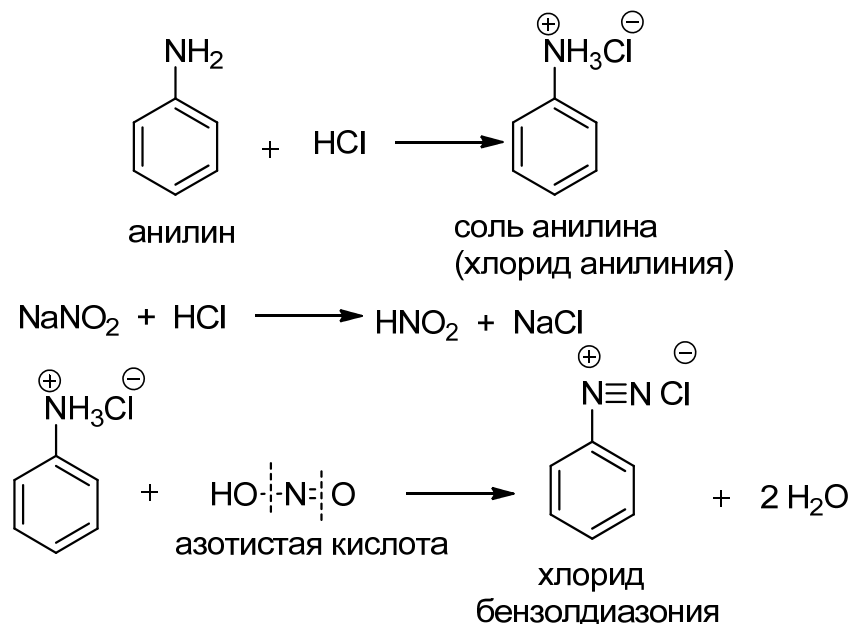


Задача 13.2

Получение солей диазония и их химические свойства

Соли диазония получают **реакцией диазотирования** первичных ароматических аминов, т. е. при действии на них азотистой кислоты. Так как азотистая кислота – неустойчивое соединение, то ее генерируют в присутствии амина взаимодействием нитрита натрия с минеральной кислотой, обычно соляной или серной. Нитрит натрия разлагается кислотой и выделяющаяся азотистая кислота HNO_2 сразу же взаимодействует с солью амина.

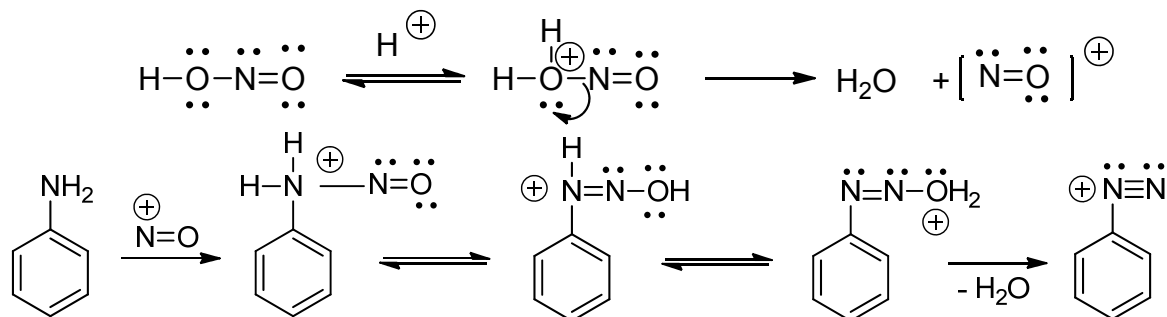
а)



Механизм реакции диазотирования

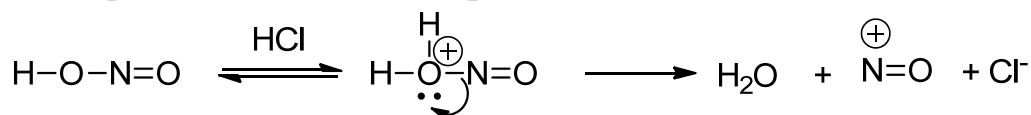
Диазотирующим агентом данной реакции является смесь соляной (или серной) кислоты и нитрита натрия, взаимодействие которых при-

водит к образованию реакционно-способного катиона NO^+ , участвующего во многих рассматриваемых реакциях:

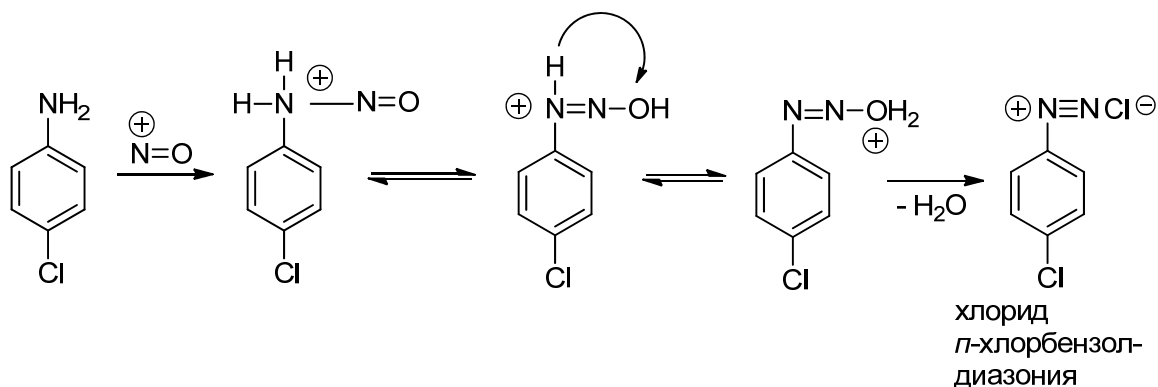


ю) механизм диазотирования *n*-хлоранилина

1) образование катиона нитрозония:



2) образование соли диазония:

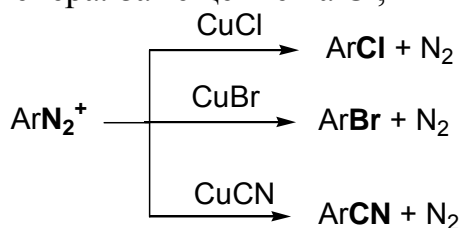


Для того, чтобы провести реакцию с использованием солей диазония, необходимо, во-первых, ввести нитрогруппу в ароматический углеводород, во-вторых, восстановить ее до аминогруппы и, в-третьих, провести реакцию диазотирования.

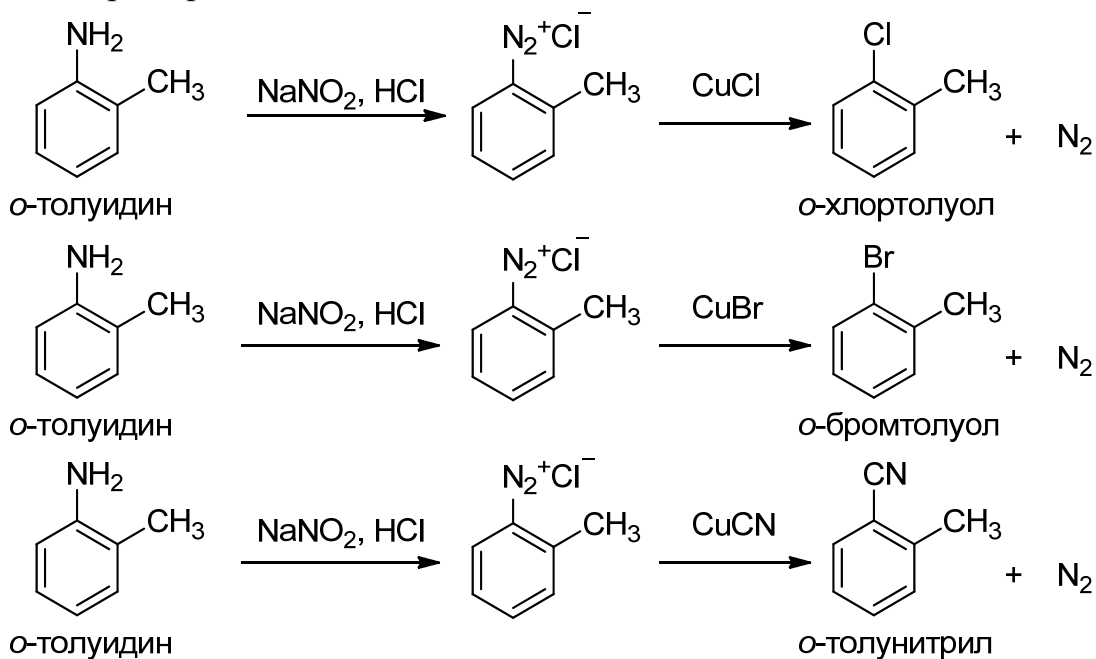
Далее полученную соль диазония необходимо использовать в реакции замещения.

Реакции, протекающие с выделением азота (реакции замещения)

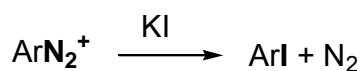
1. Реакция Зандмейера. Замещение на Cl, Br и CN:



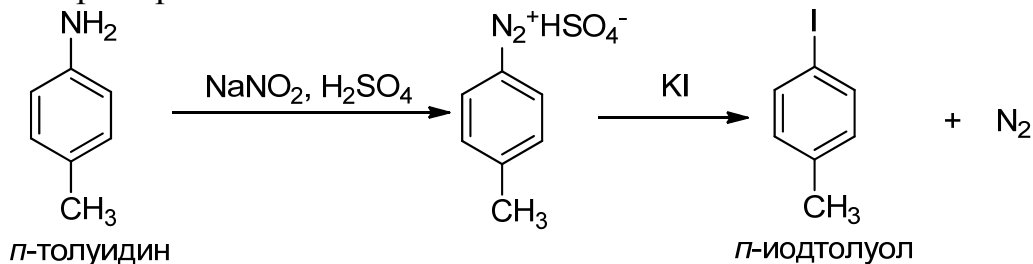
Например:



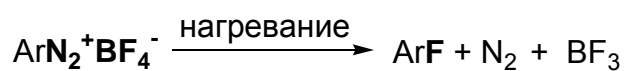
2. Замещение на I:



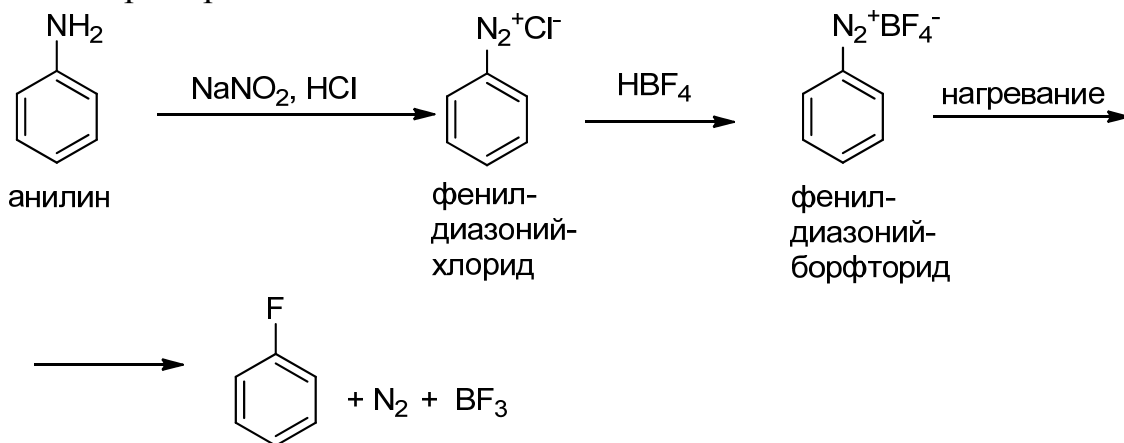
Например:



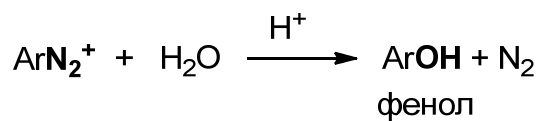
3. Замещение на F:



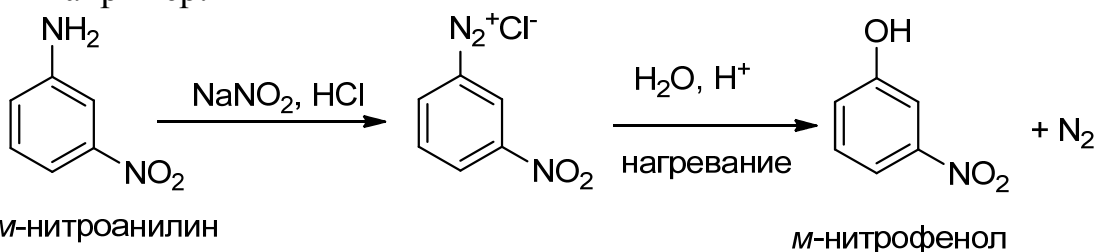
Например:



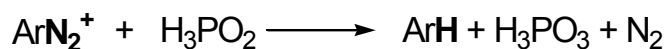
4. Замещение на OH:



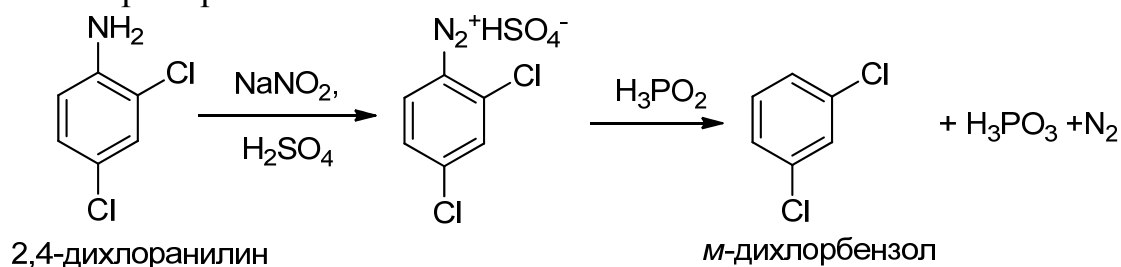
Например:



5. Замещение на H:



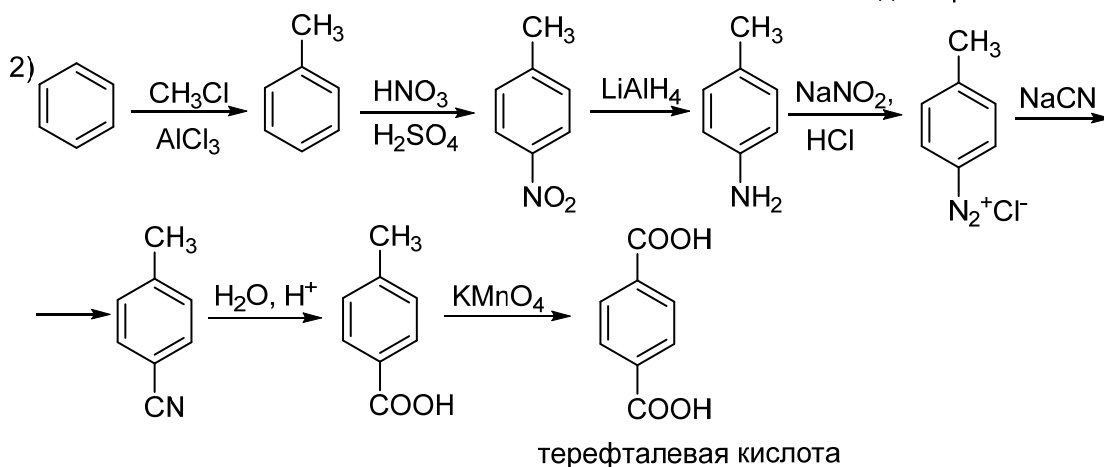
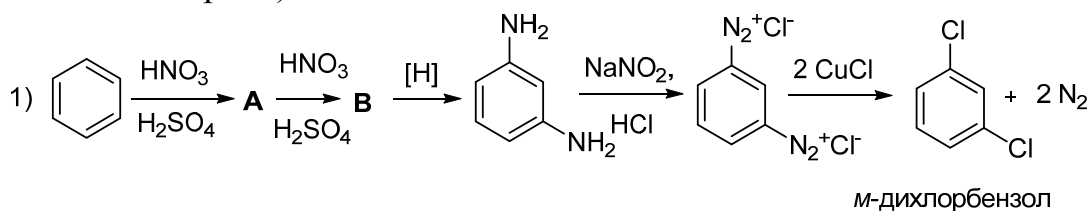
Например:

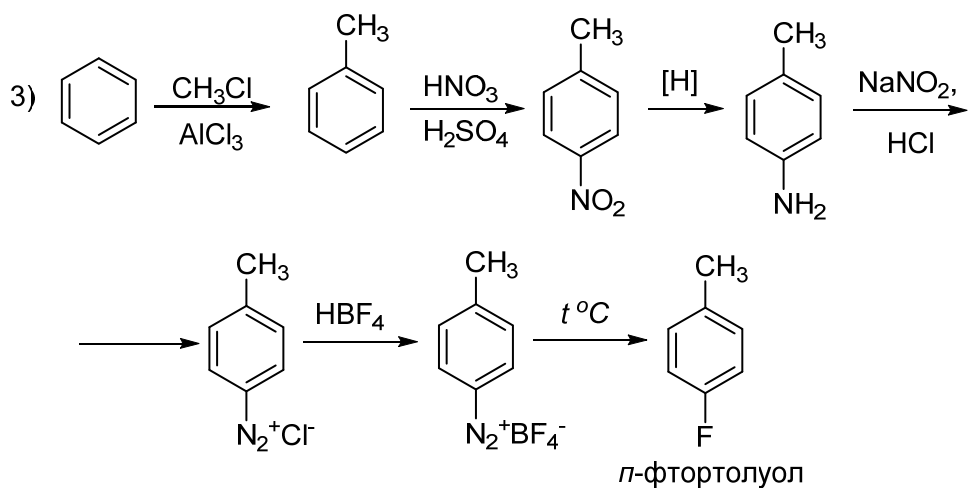


Задача 13.3

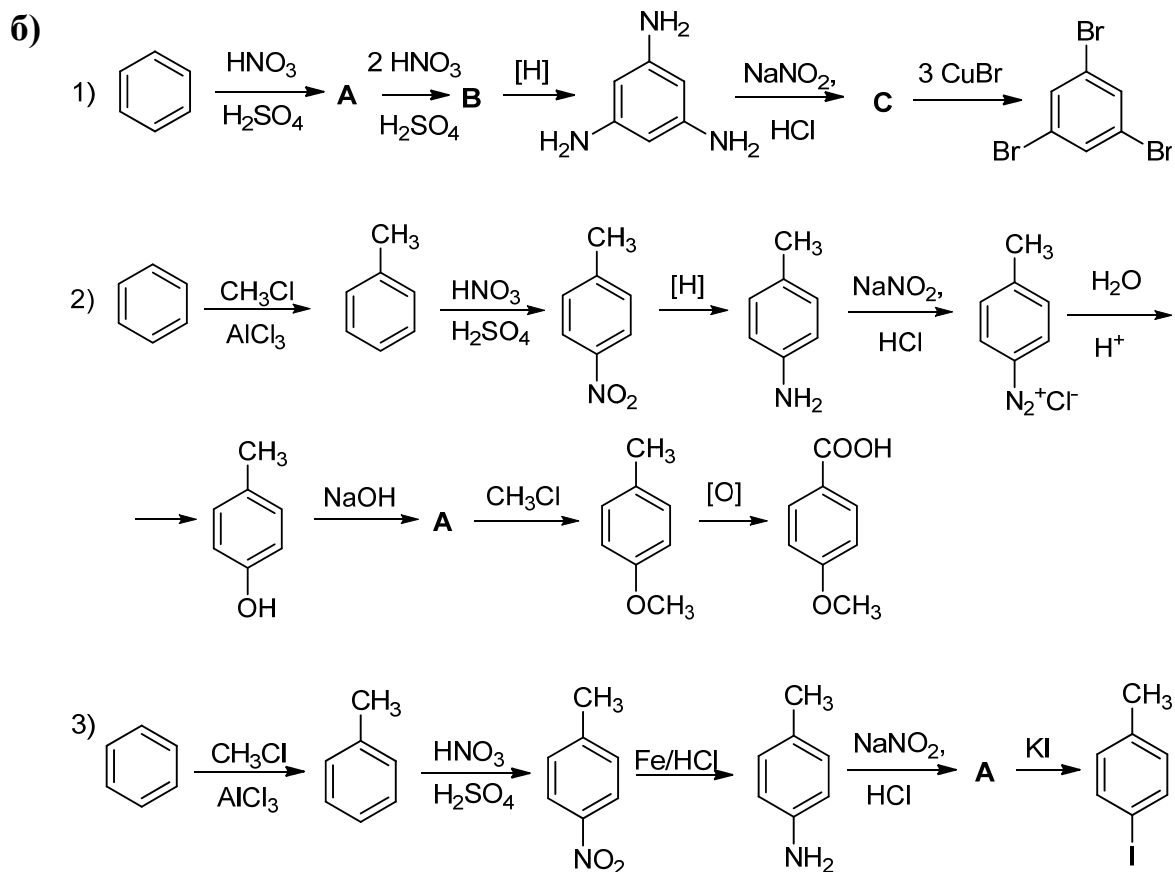
При выполнении задания необходимо знать влияние заместителя в ароматическом кольце на введение следующего заместителя (заместители 1-го и 2-го рода).

a)



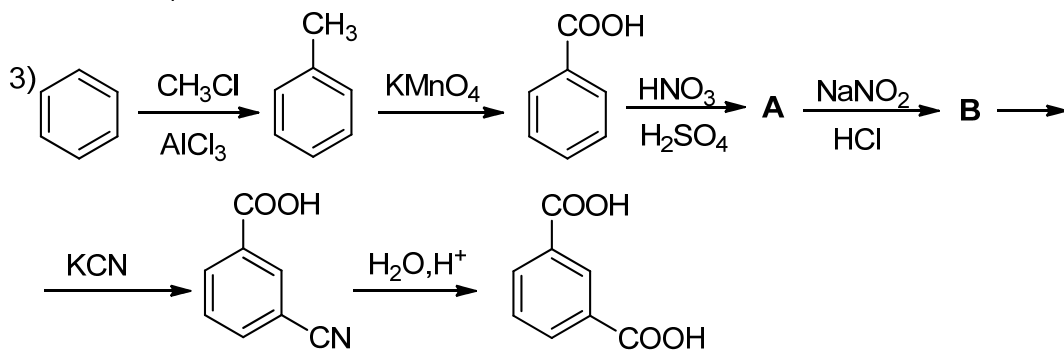
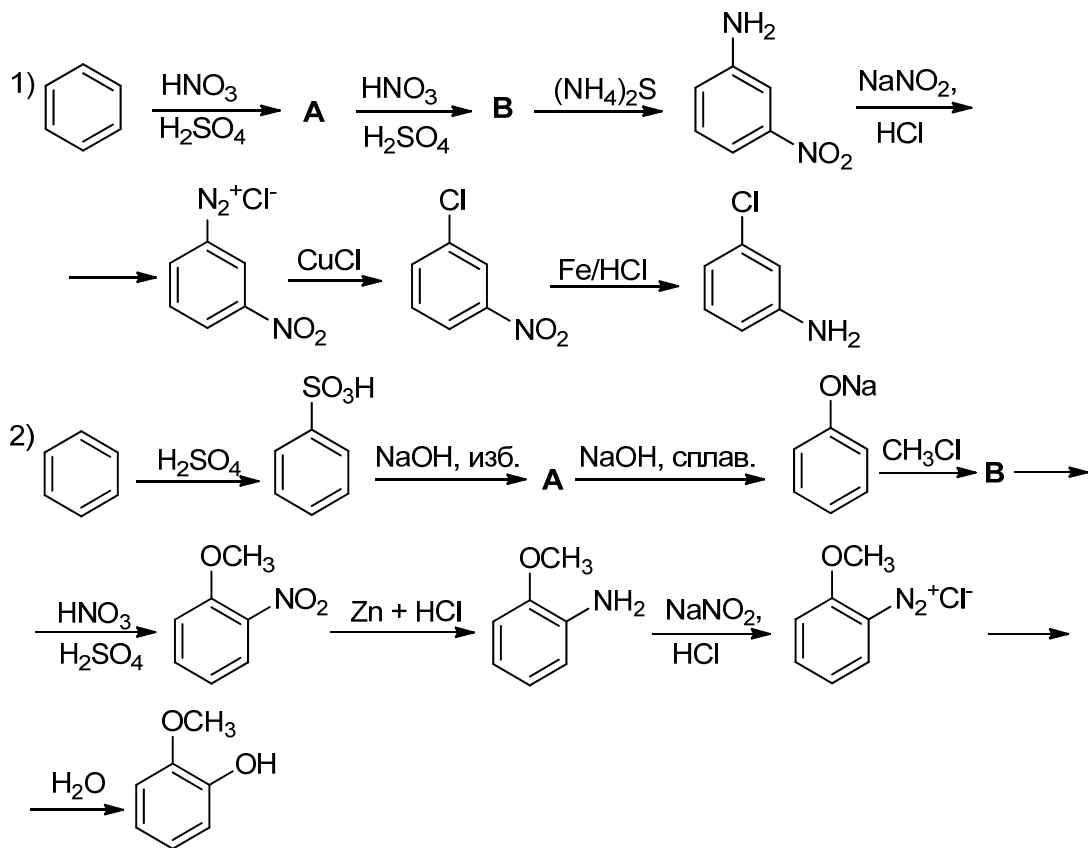


Показан один из вариантов решения задачи.

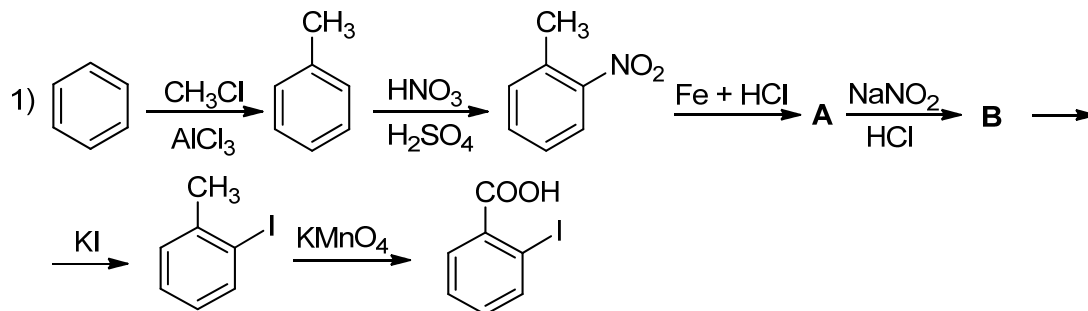


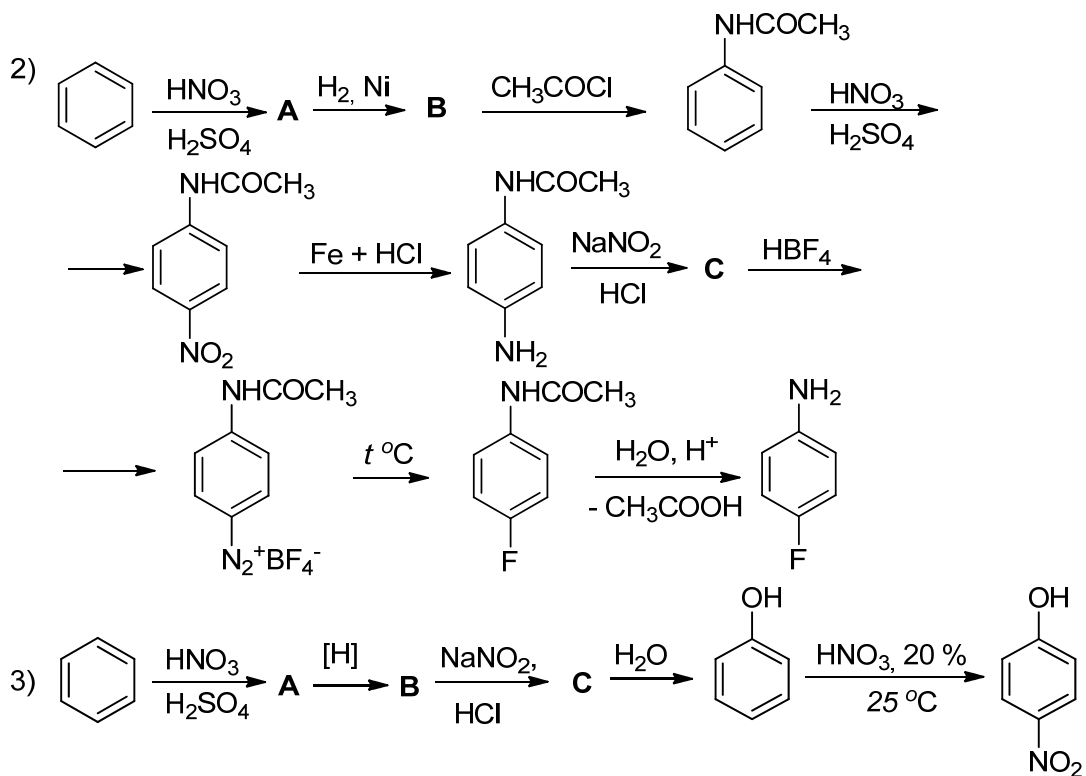
В цепочках 2 и 3 на стадии нитрования необходимо разделение орто- и пара-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.

В)



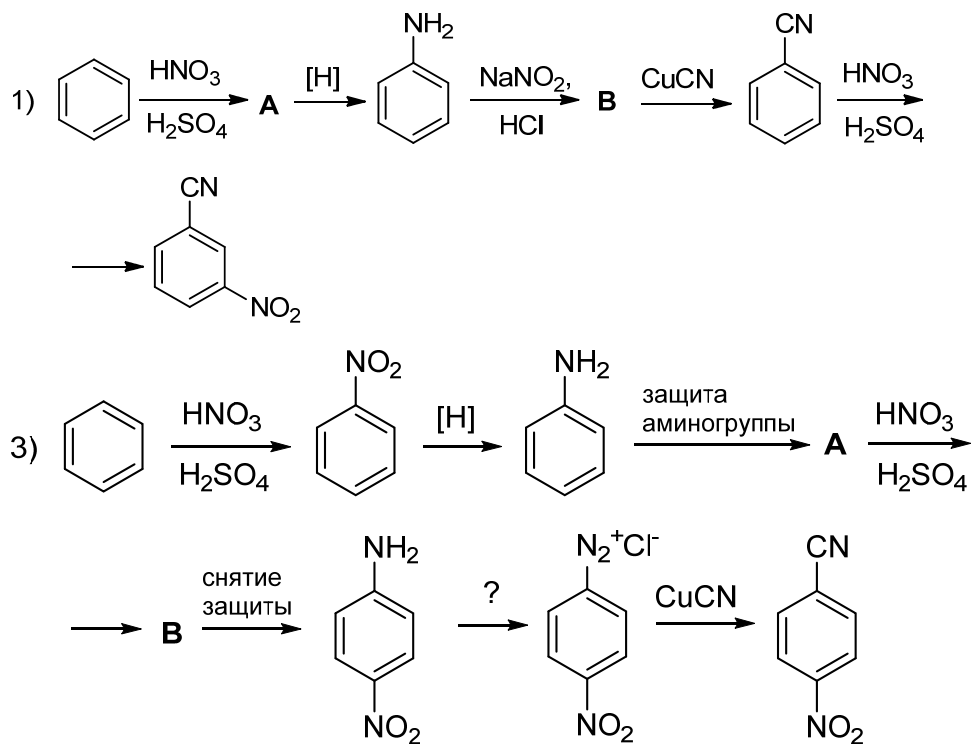
Г)



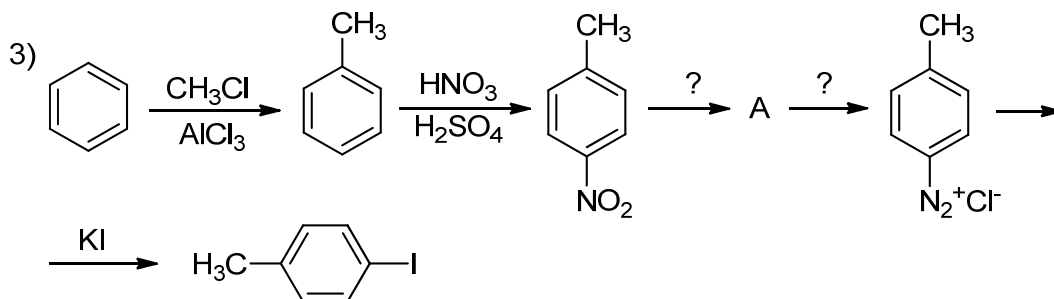
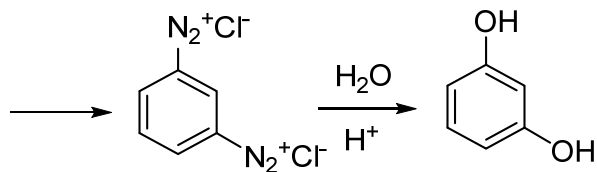
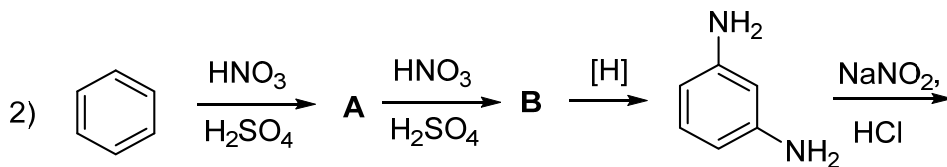
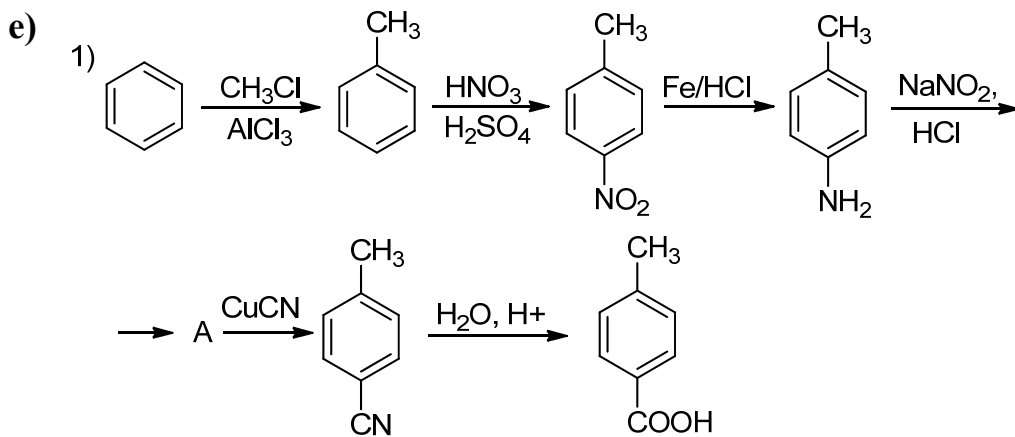


Показан один из вариантов решения задачи.

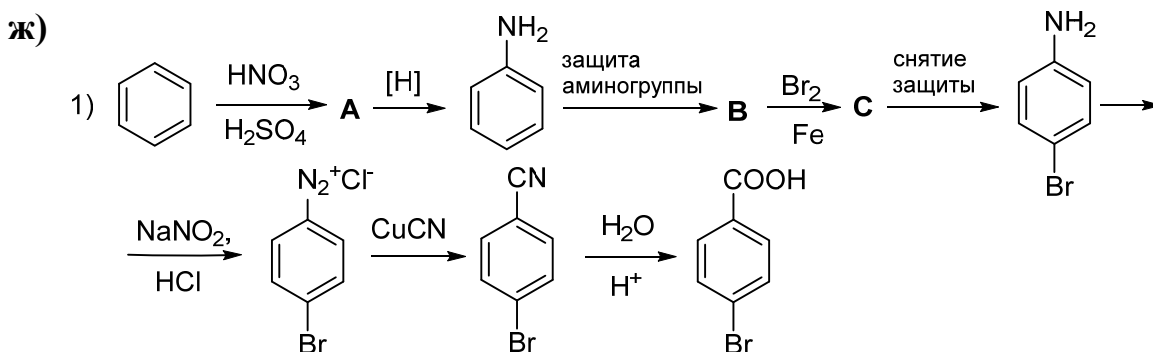
д)

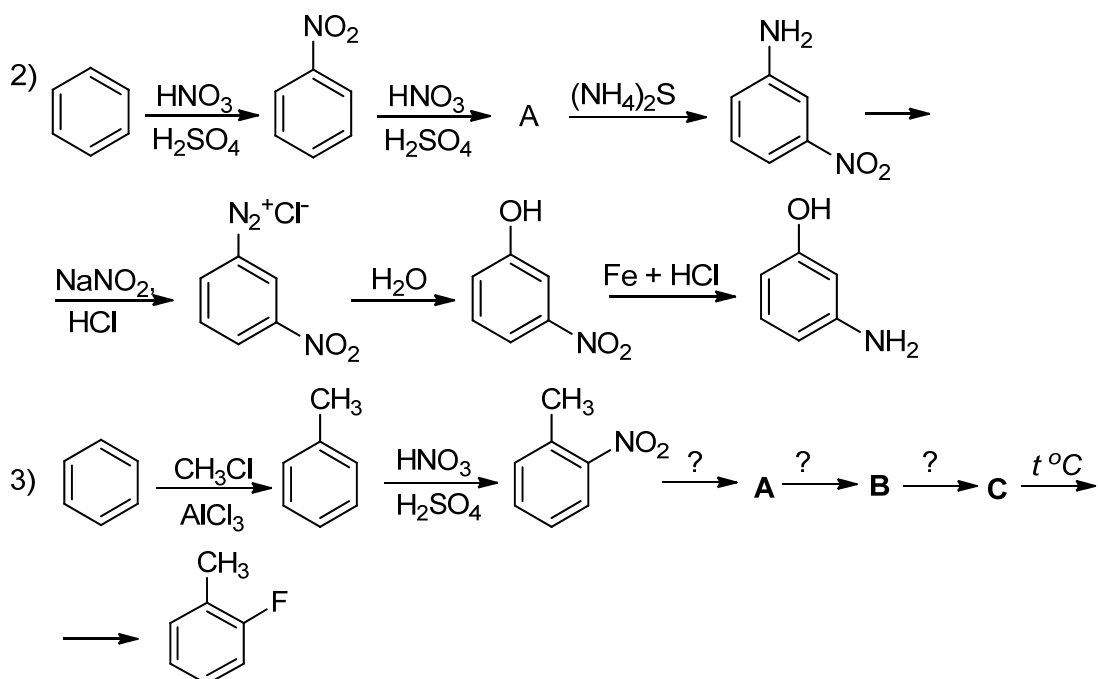


Показан один из вариантов решения задачи.

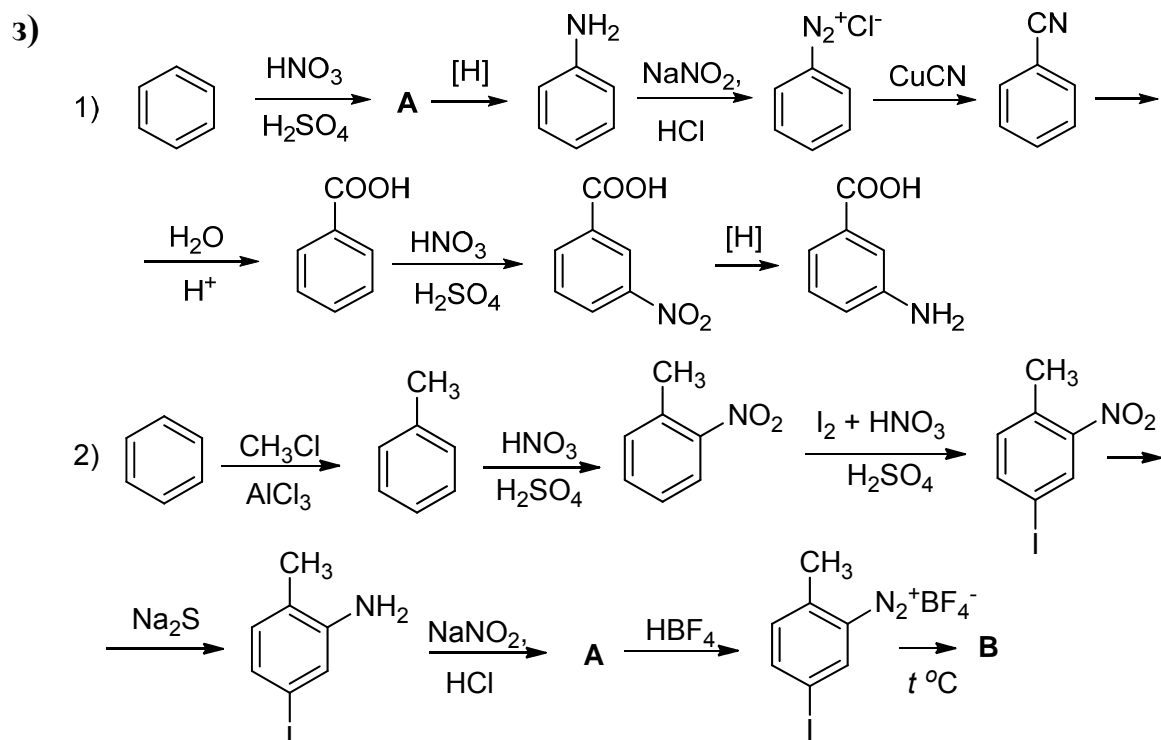


На второй стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.

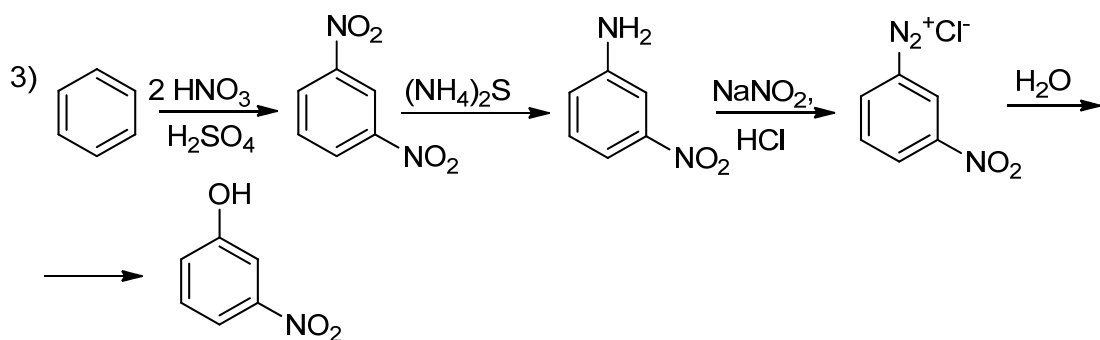




Показан один из вариантов решения задачи. На второй стадии в цепочке 3 необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров.

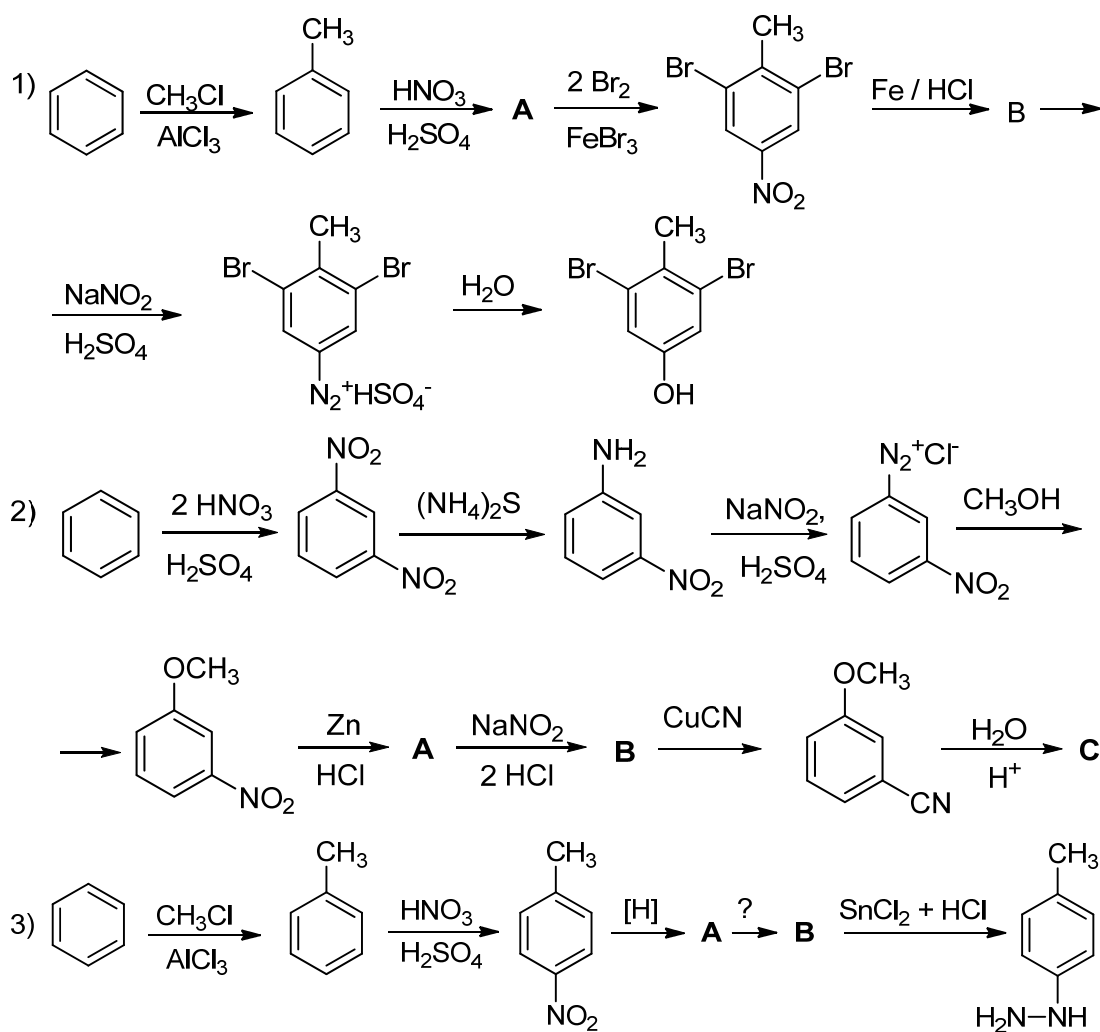


В цепочке 2 на второй стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров; на третьей стадии – иодирование по Тронову–Новикову.



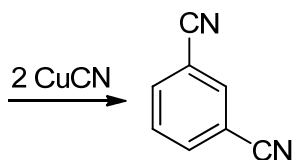
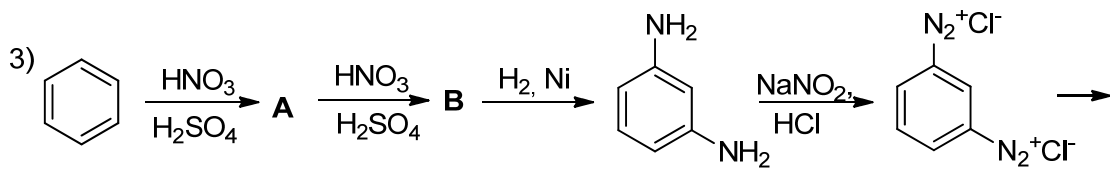
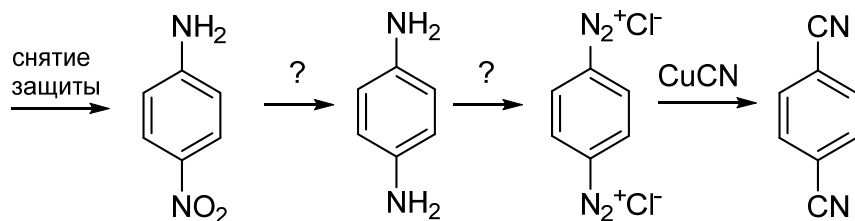
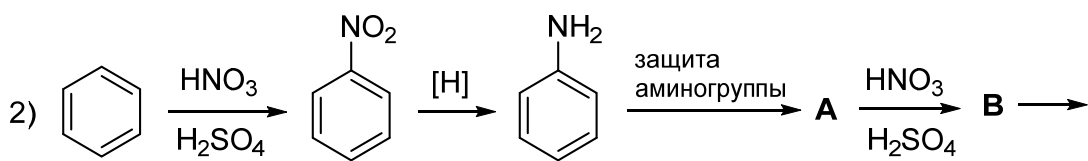
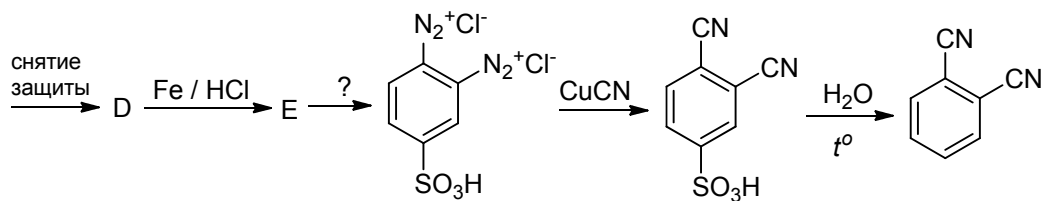
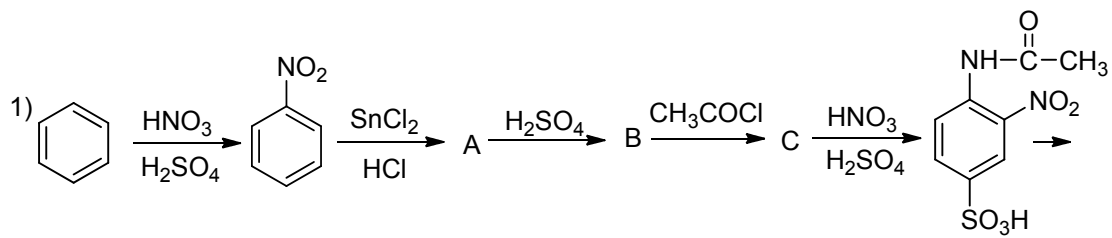
Показан один из вариантов решения задачи.

и)



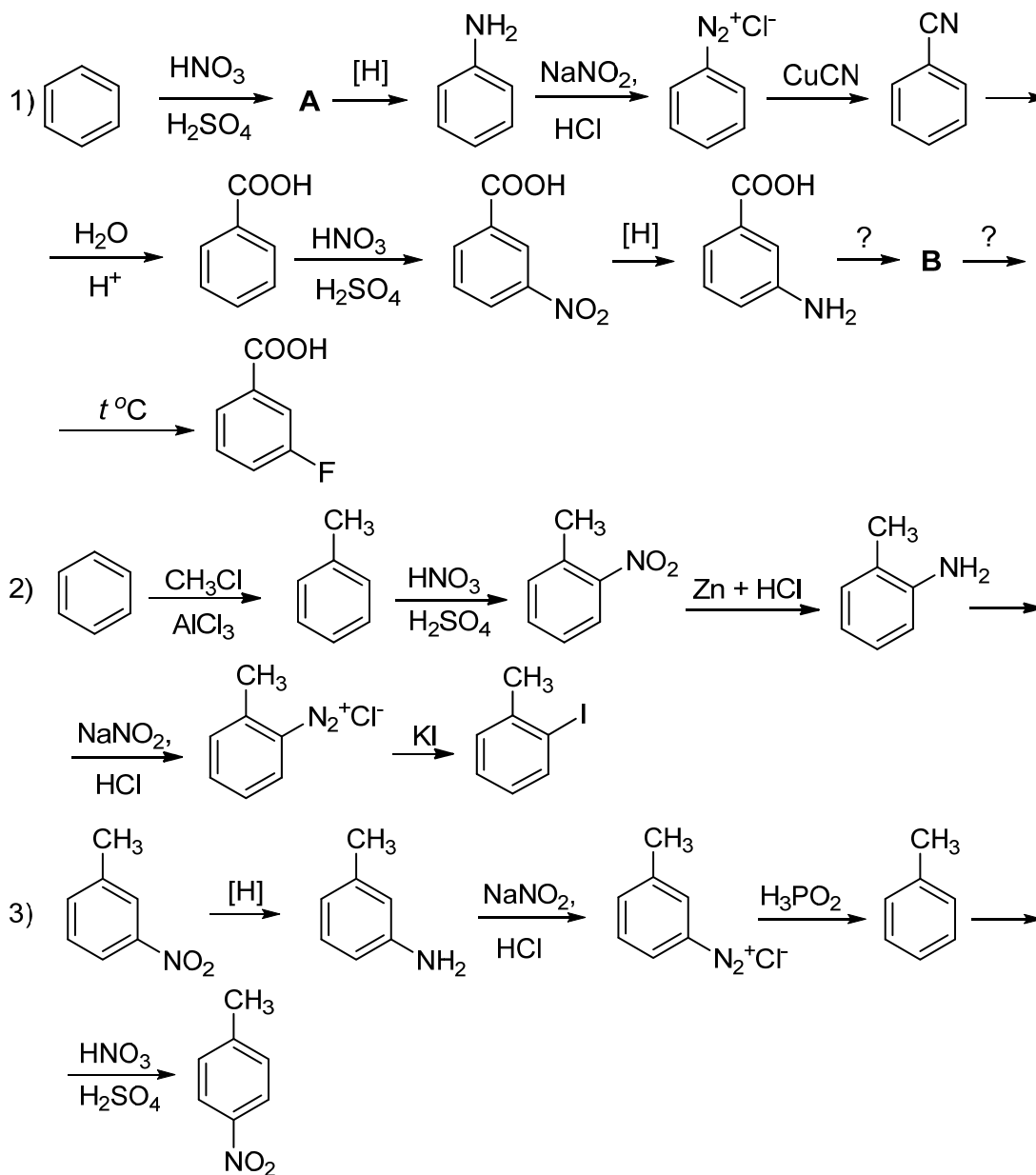
Показан один из вариантов решения задачи.

к)



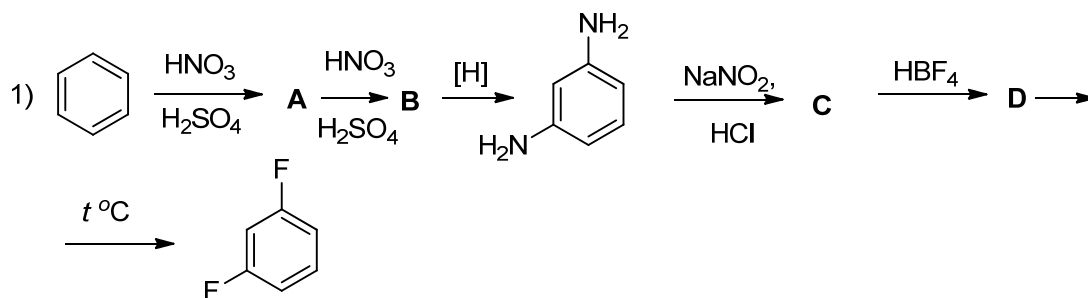
Показан один из вариантов решения задачи.

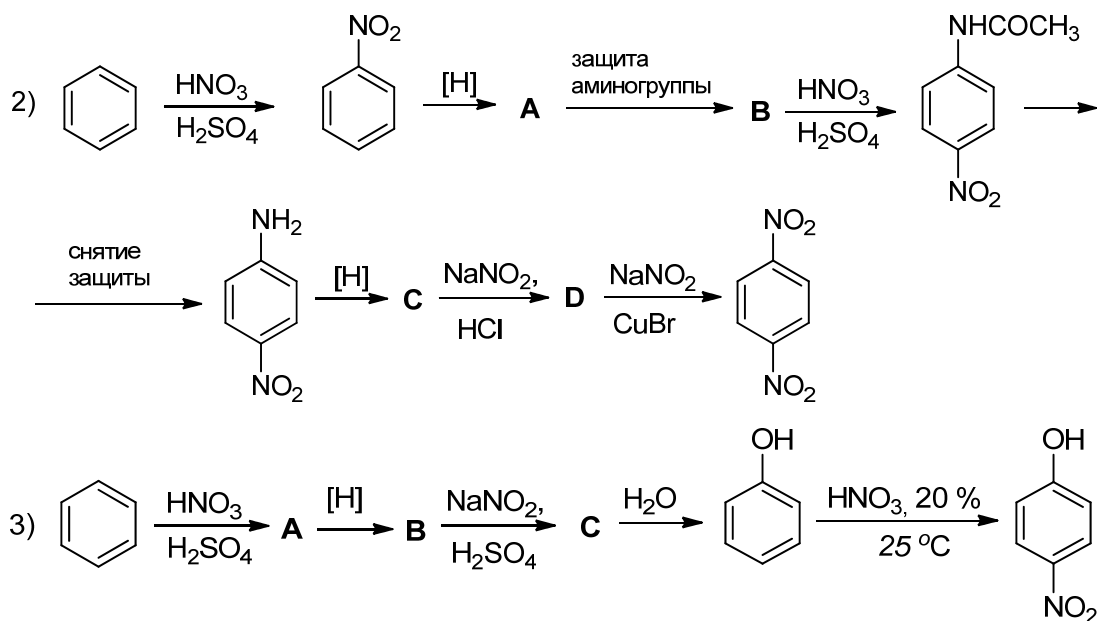
л)



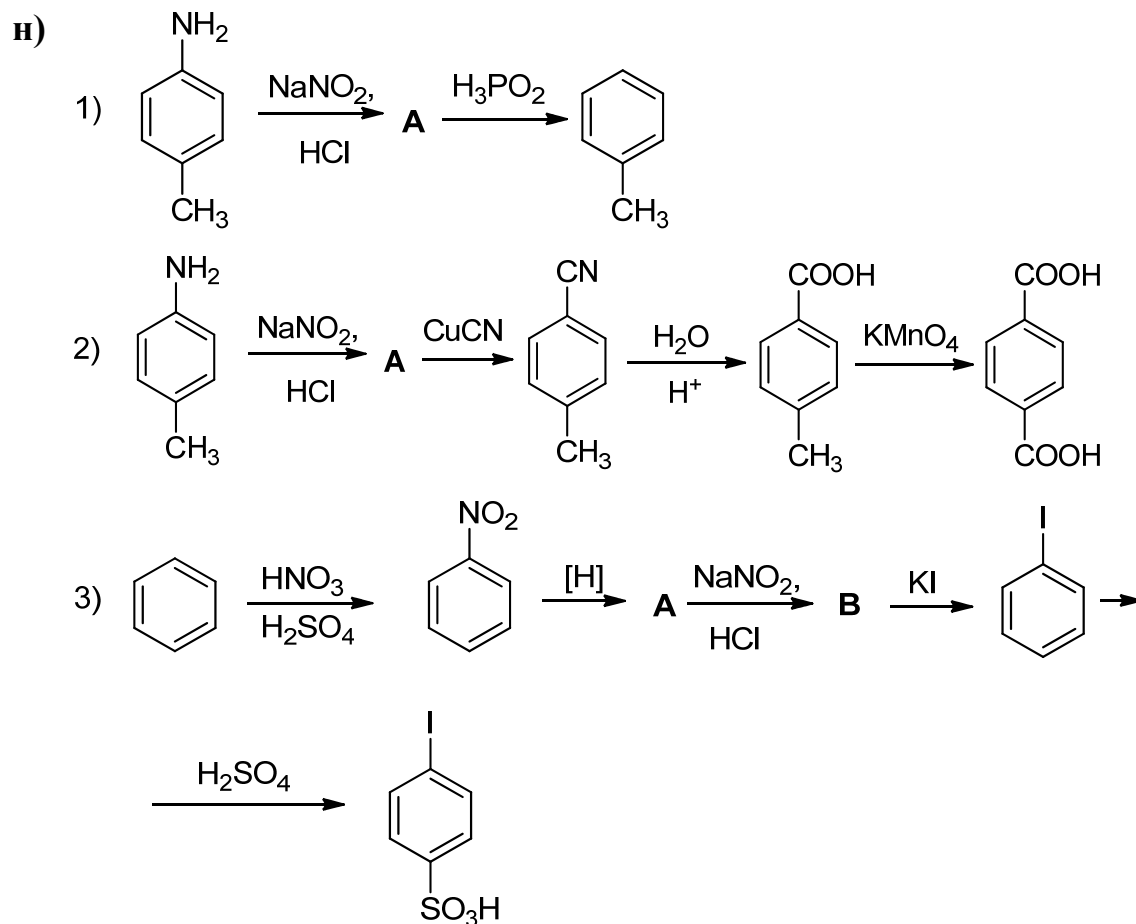
В цепочке 2 на второй стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.

м)

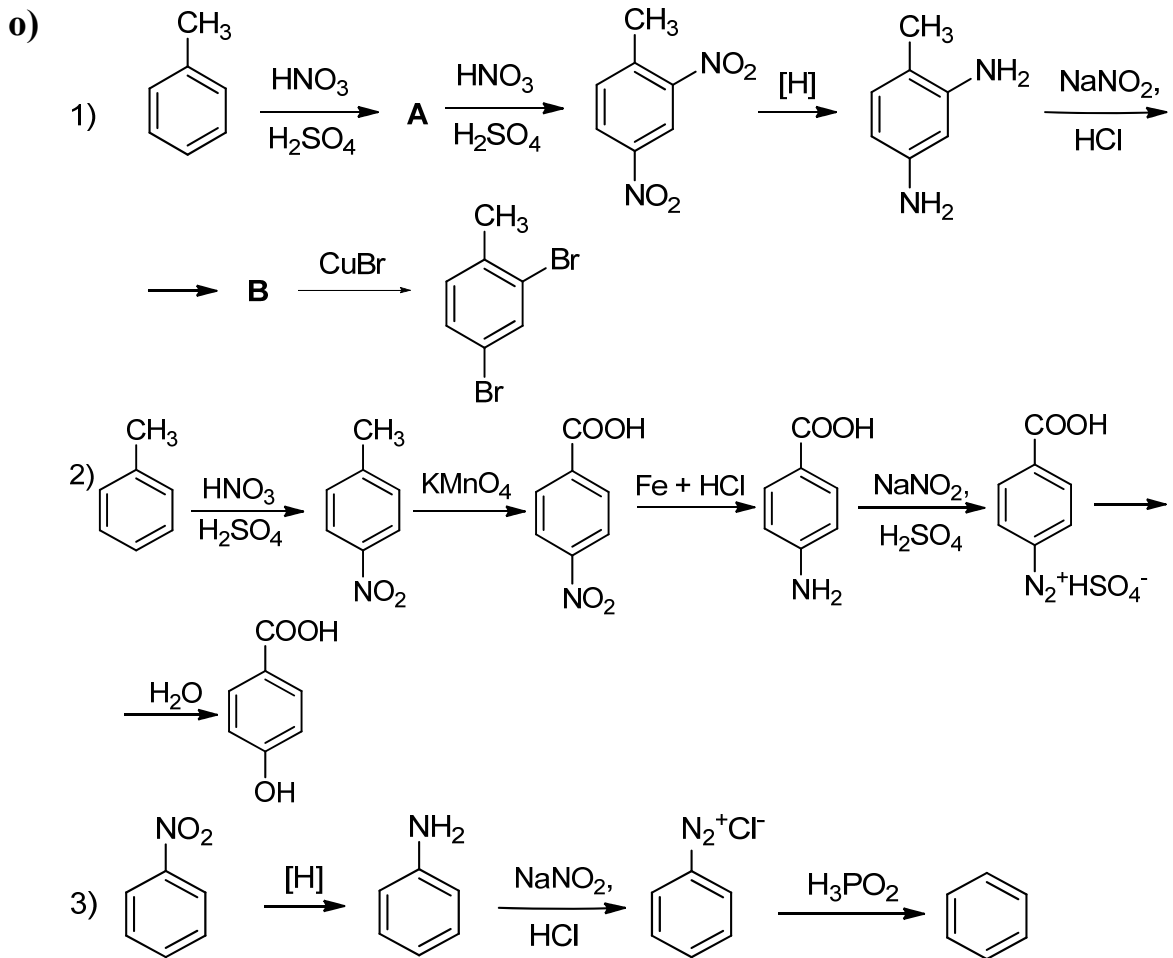




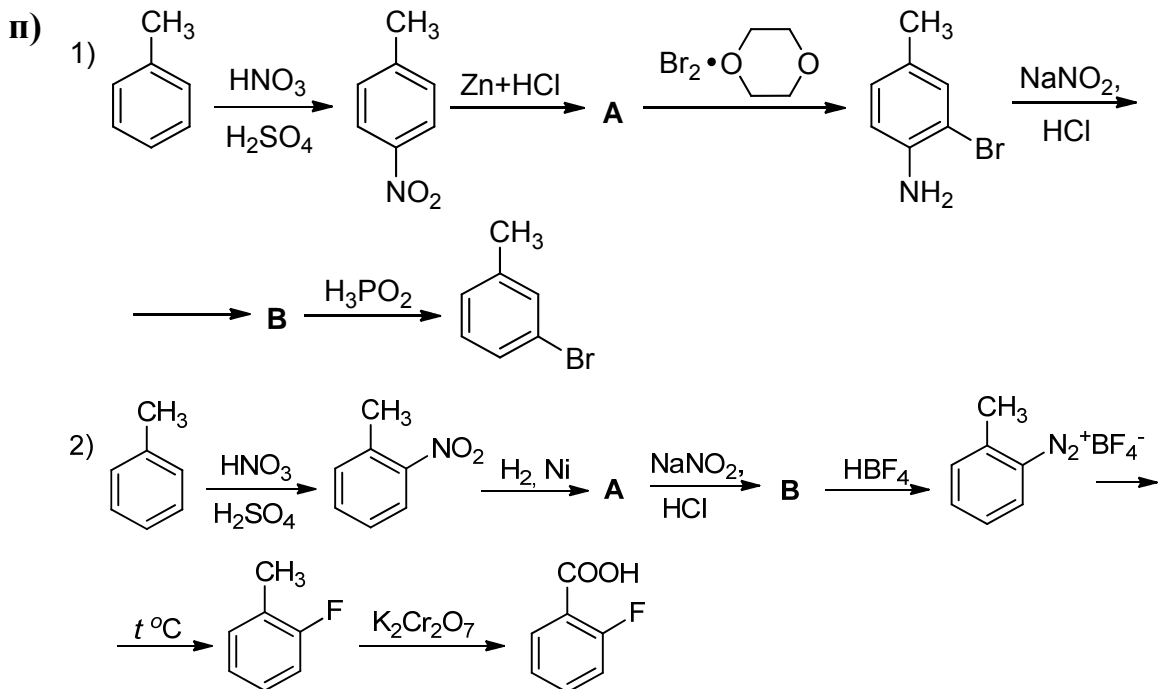
Показан один из вариантов решения задачи.

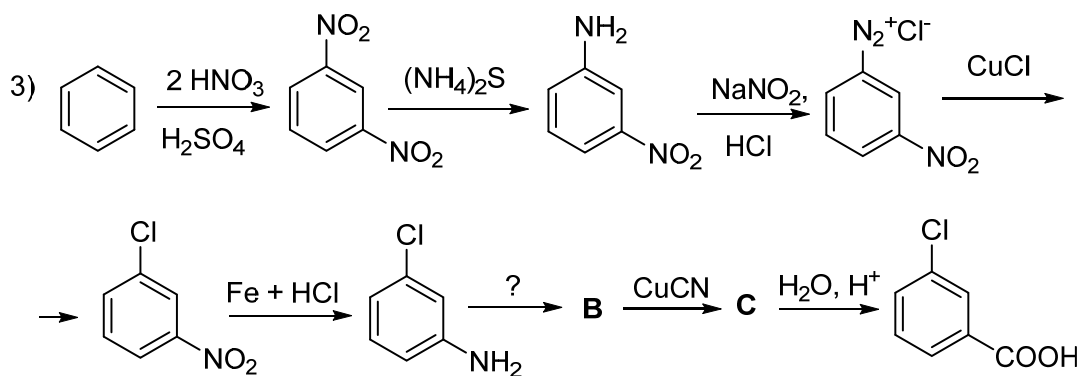


Показан один из вариантов решения задачи.

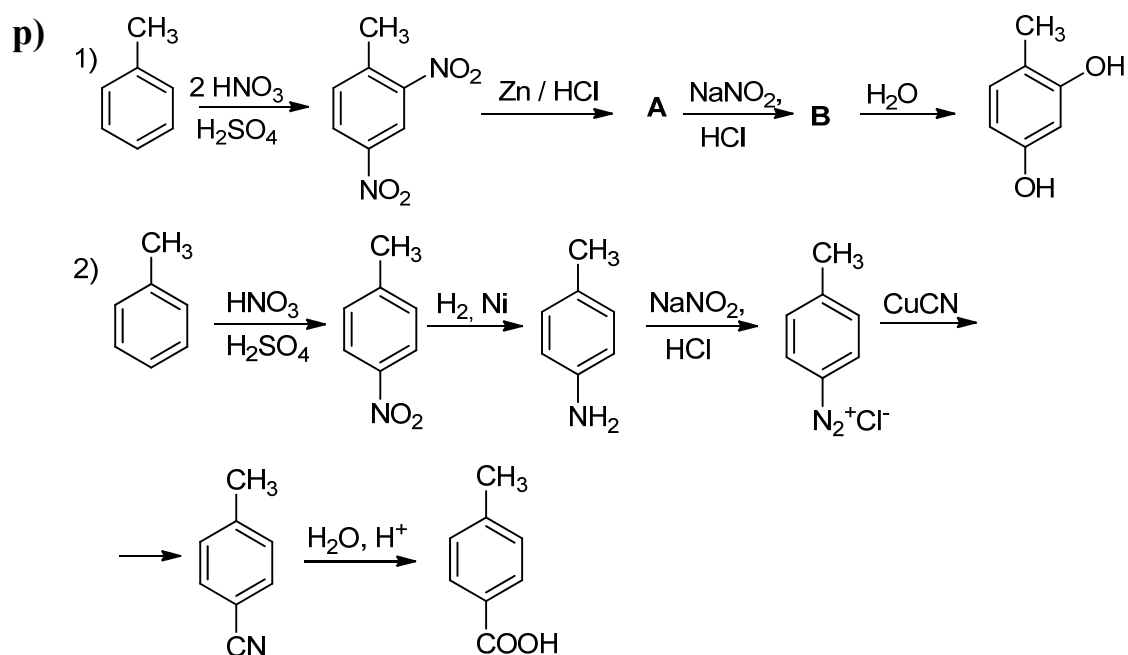


Показан один из вариантов решения задачи.

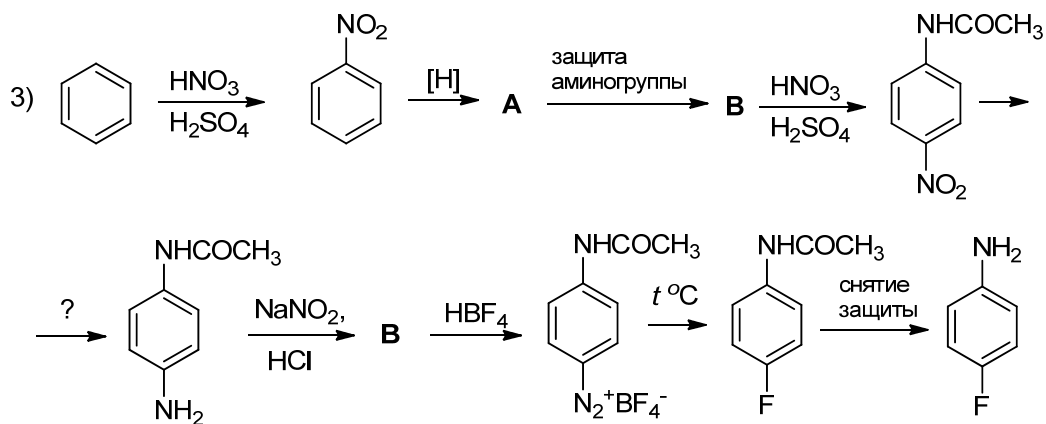




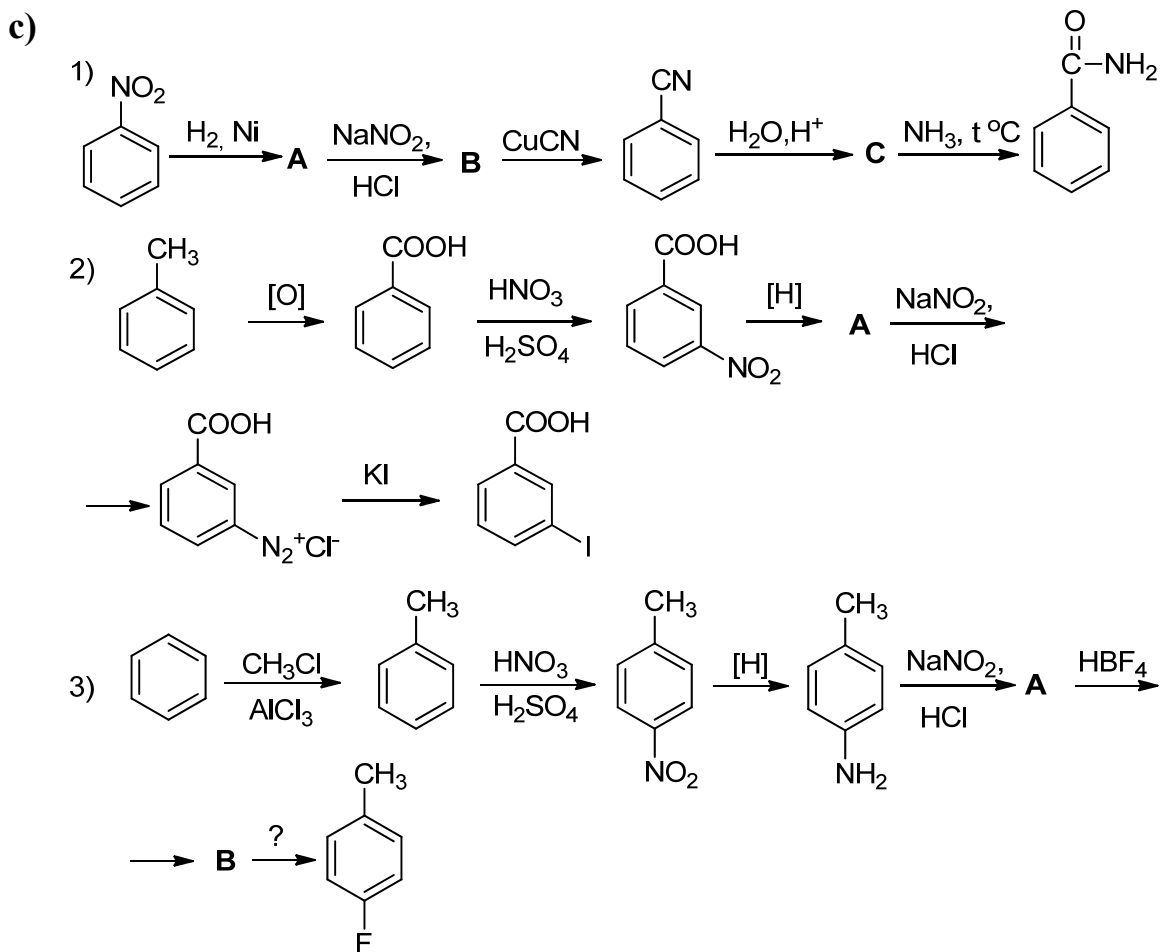
В цепочке 2 на первой стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.



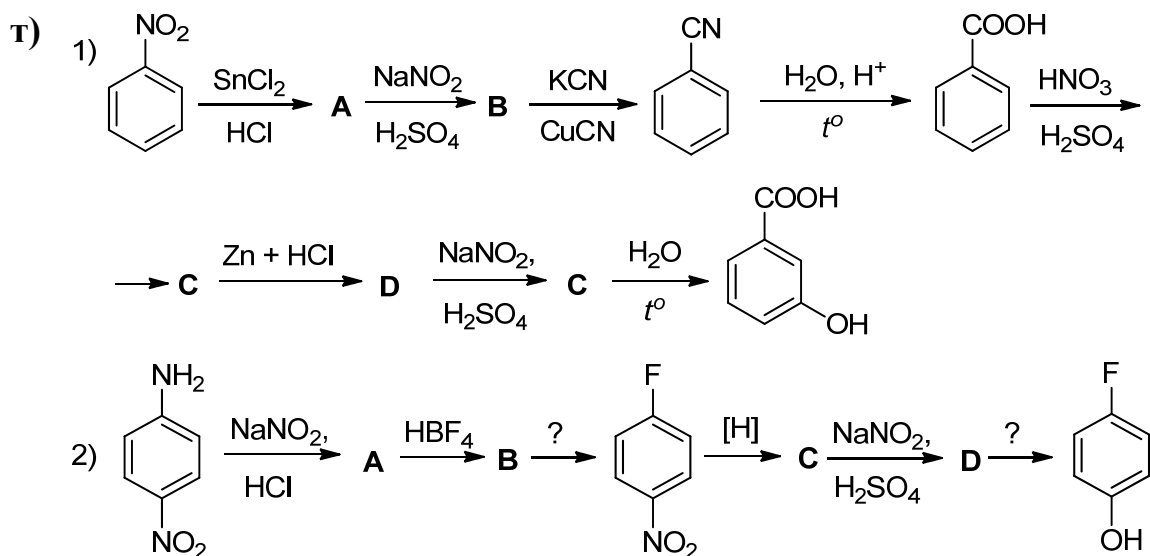
В цепочке 2 на первой стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров.

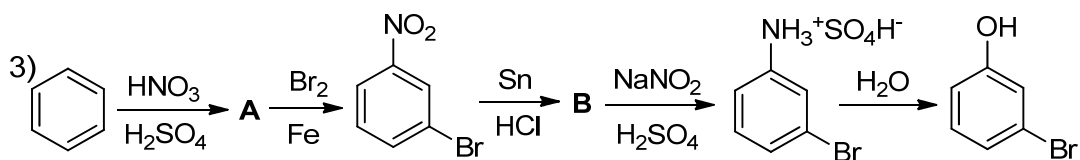


Показан один из вариантов решения задачи.

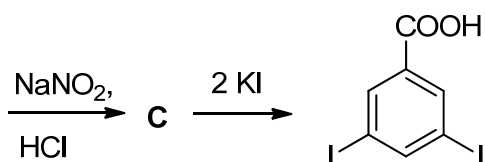
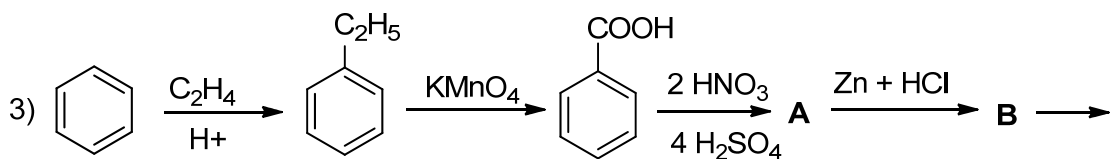
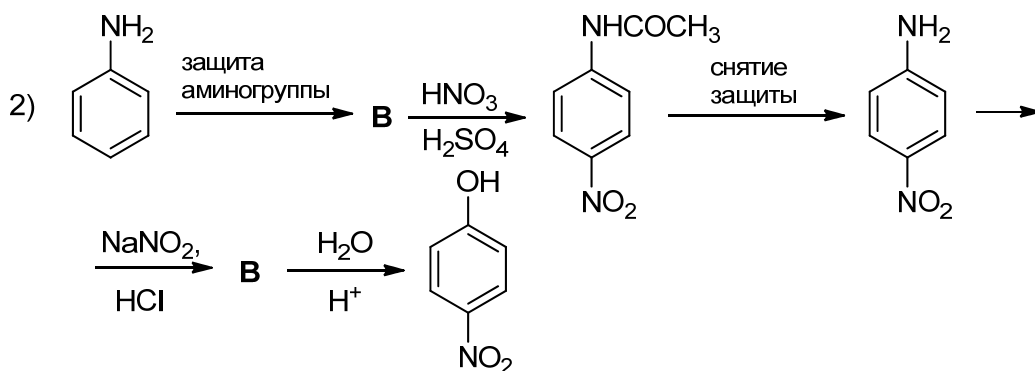
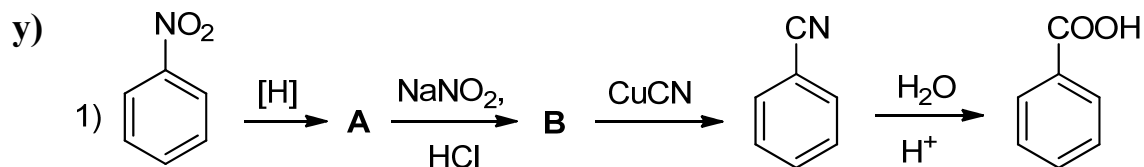


В цепочке 3 на второй стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.

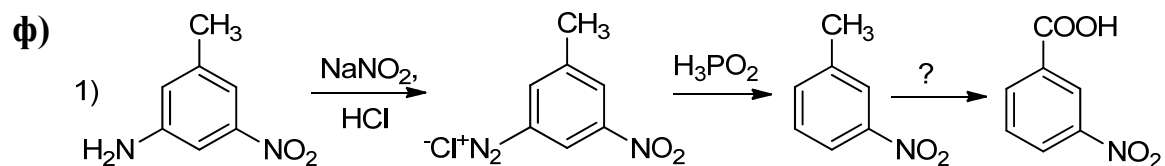


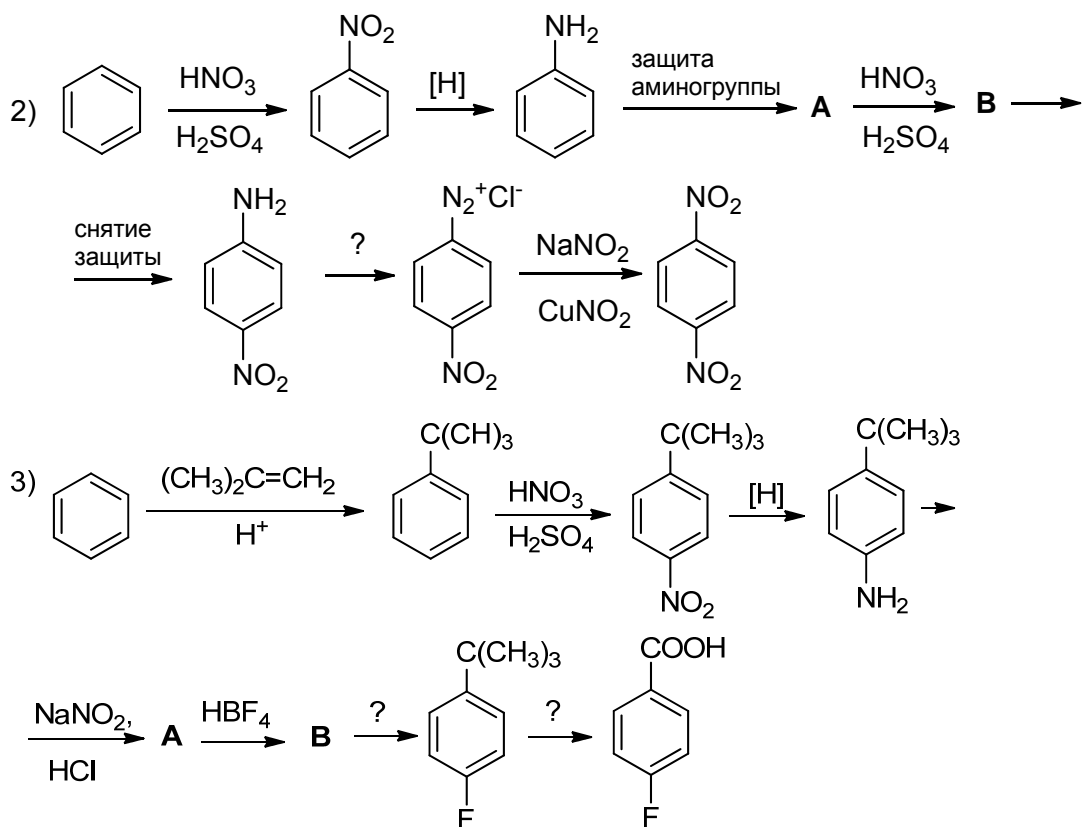


Показан один из вариантов решения задачи.

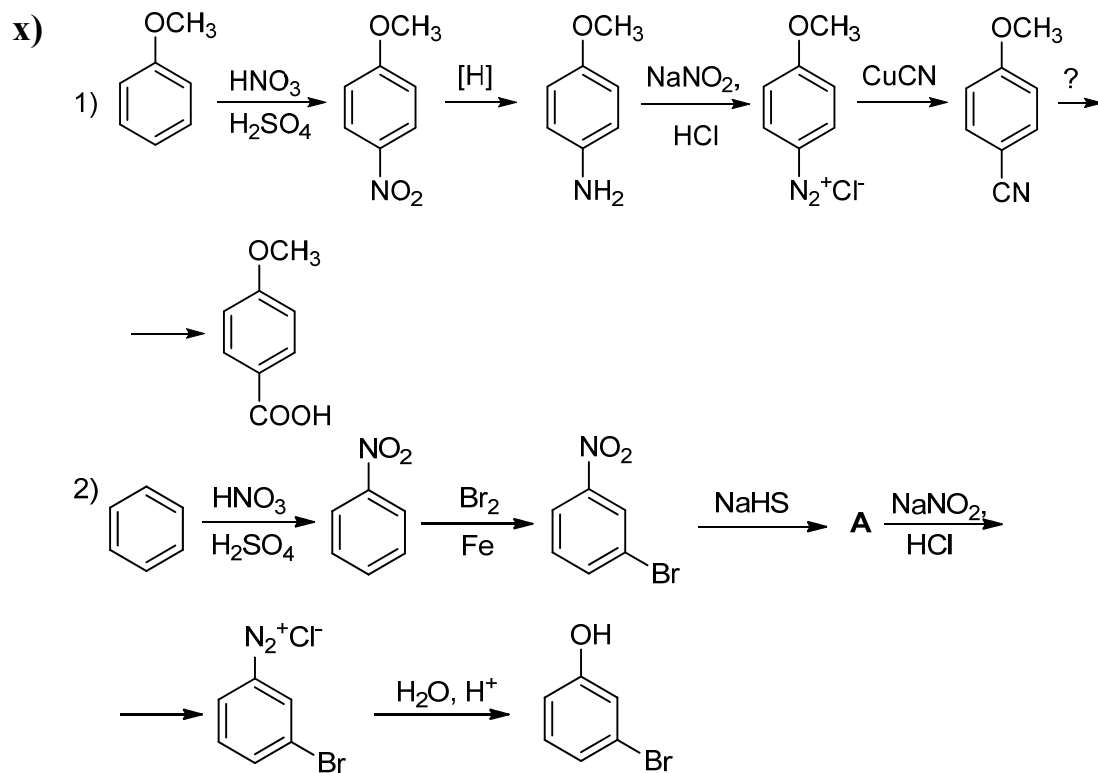


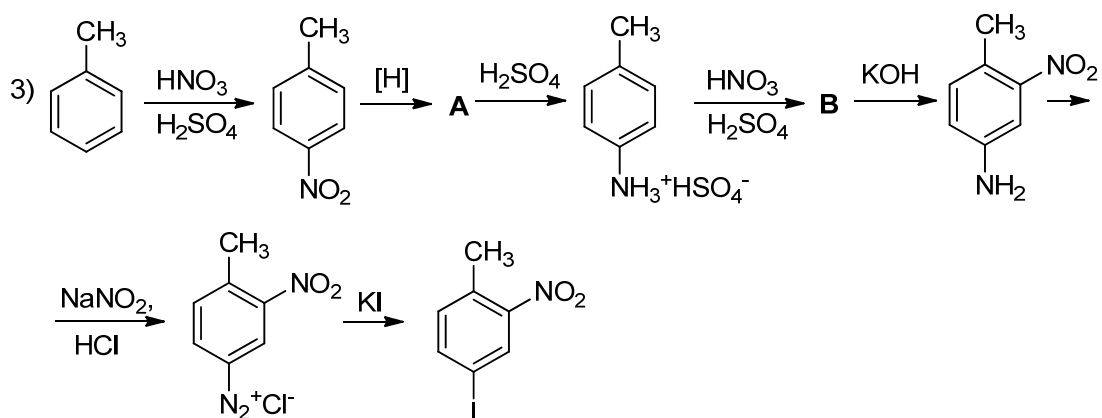
Показан один из вариантов решения задачи.





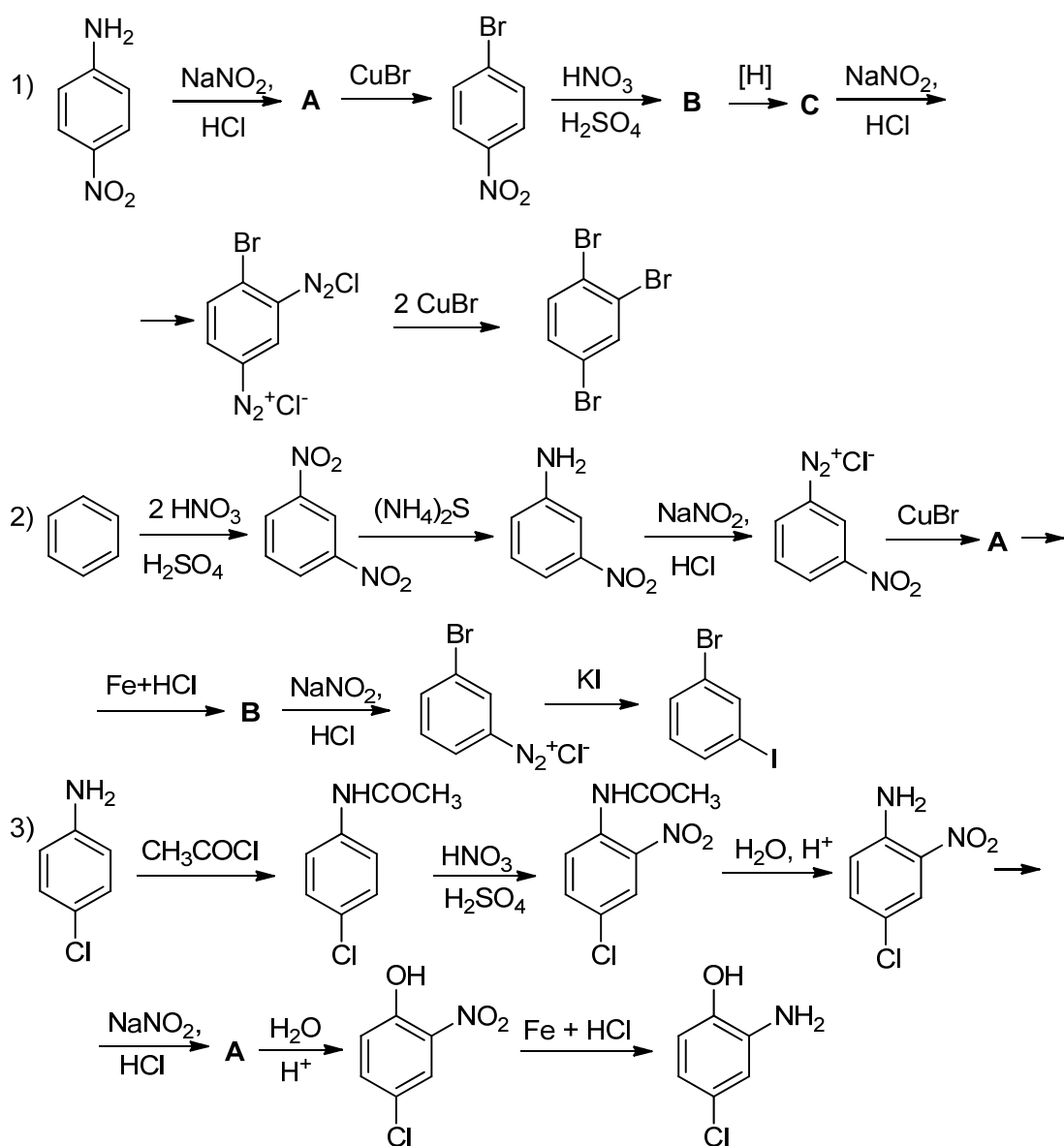
Показан один из вариантов решения задачи.



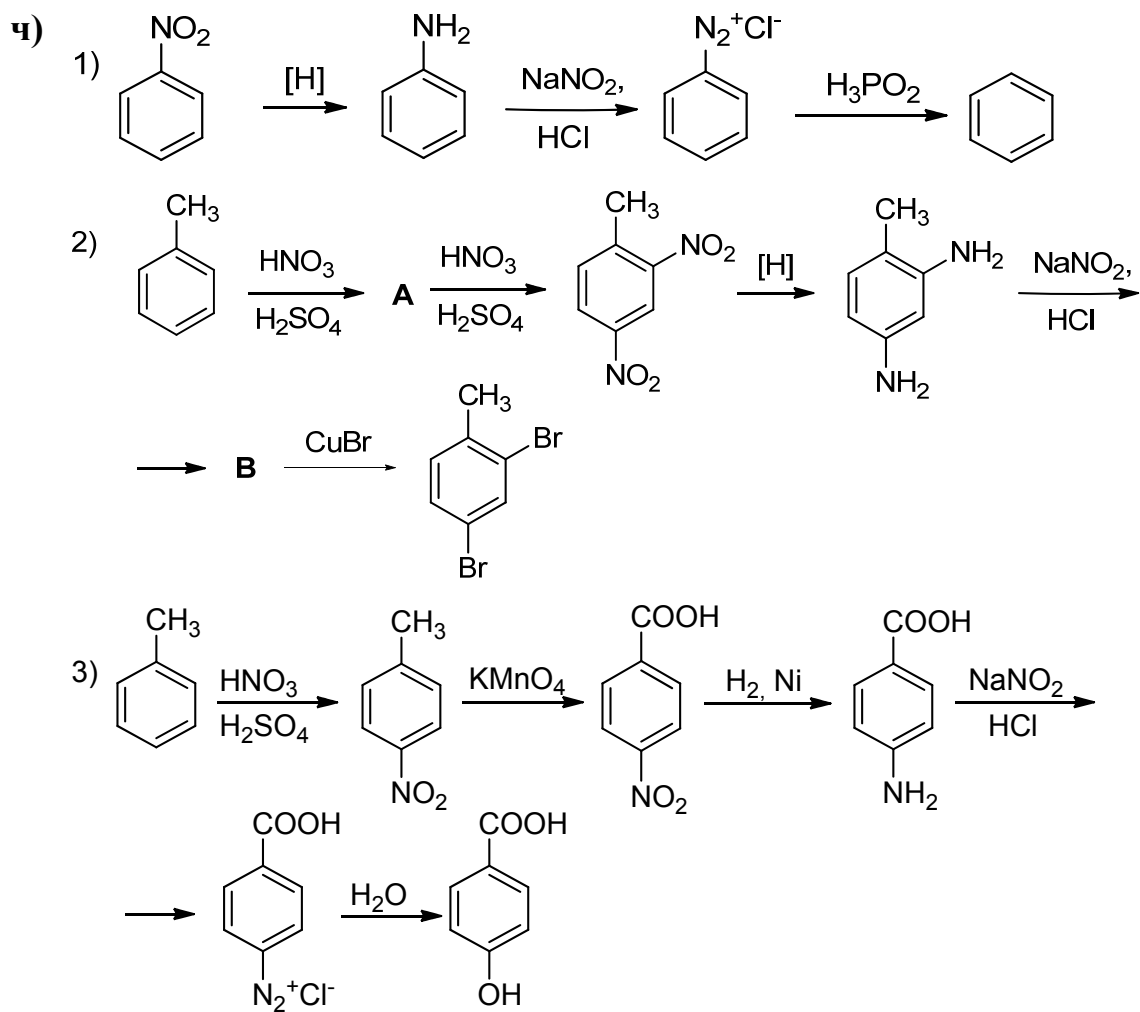


Показан один из вариантов выполнения задачи.

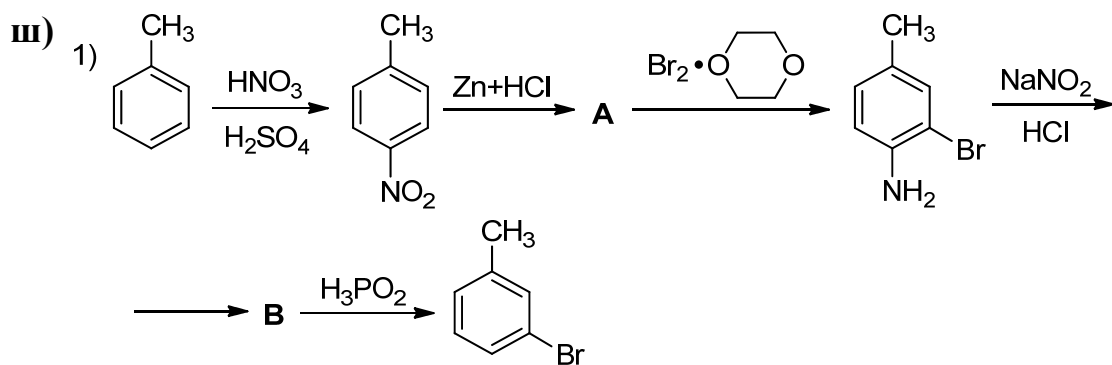
II)

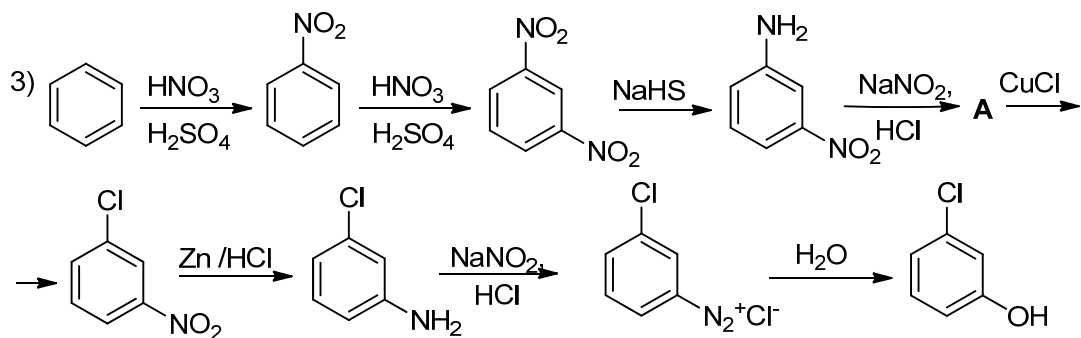
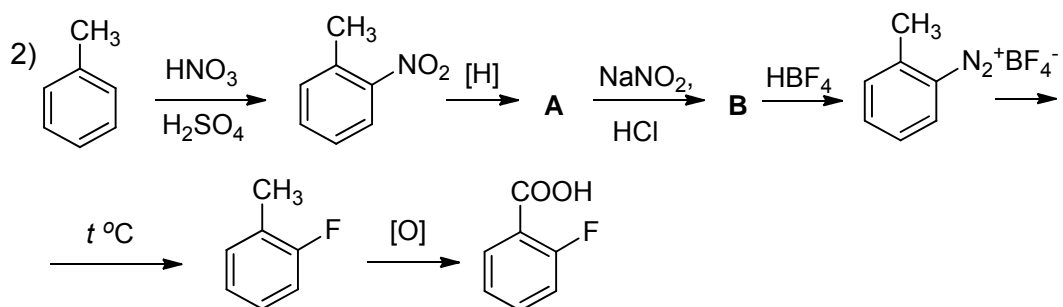


Показан один из вариантов решения задачи.



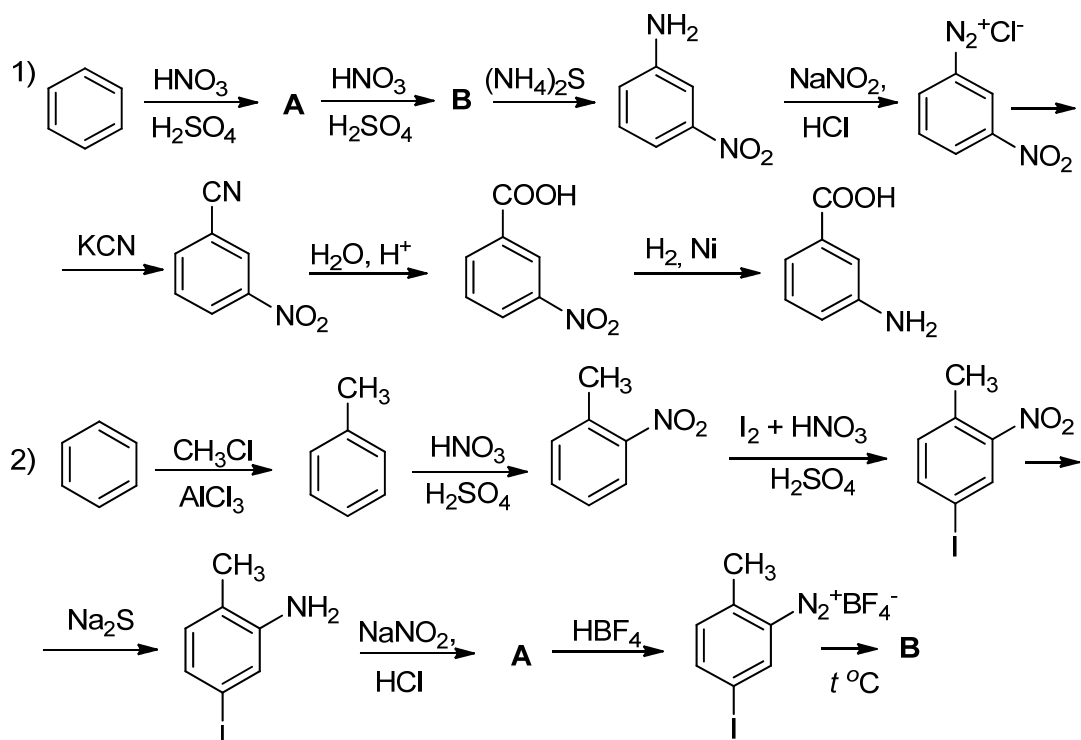
В цепочке 3 на первой стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.



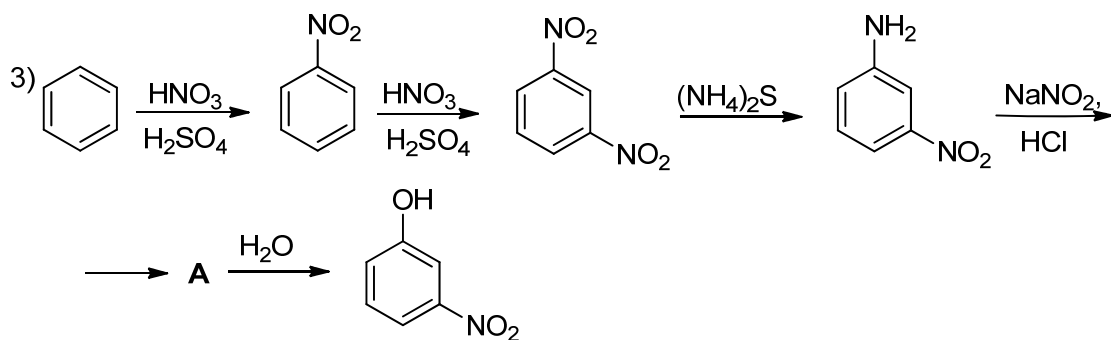


В цепочке 3 на первой стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.

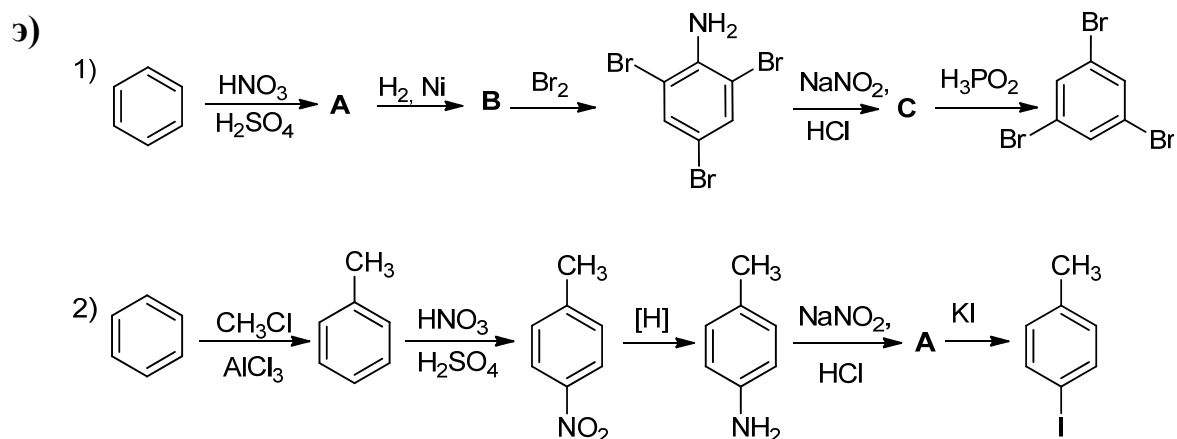
ш)



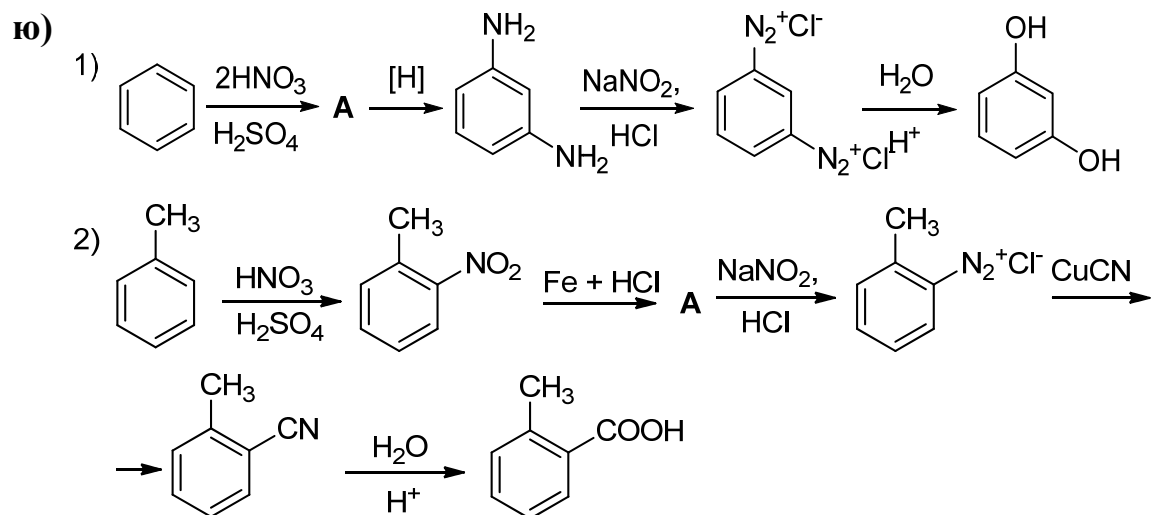
В цепочке 2 на второй стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров; на третьей стадии – иодирование по Тронову–Новикову.

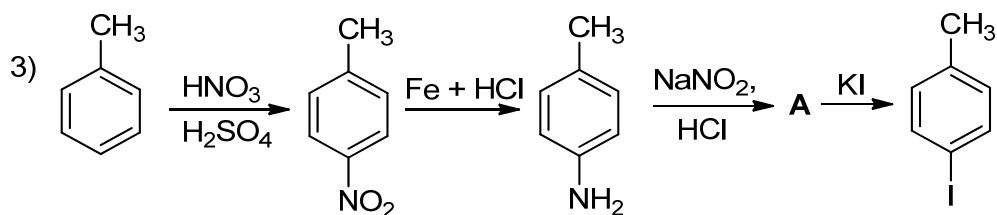


Показан один из вариантов решения задачи.



В цепочке 2 на второй стадии необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. В цепочке 3 на первой стадии разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.



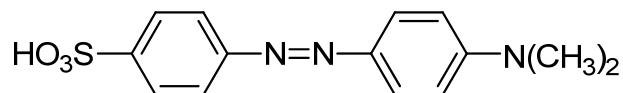


В цепочках 1 и 3 на стадии нитрования необходимо разделение *орто*- и *пара*-изомеров. Показан один из вариантов решения задачи.

Задача 13.4

Азокрасители обычно получают путем взаимодействия солей диазония с фенолами или ароматическими аминами – реакцией азосочетания. Азокрасители – соединения, которые интенсивно окрашены. В зависимости от структуры молекулы они могут быть окрашены в интенсивно желтый, оранжевый, красный, синий и зеленый цвет. Примерно половина используемых в промышленности красителей являются азокрасителями, так же как и многие индикаторы, используемые в аналитической химии.

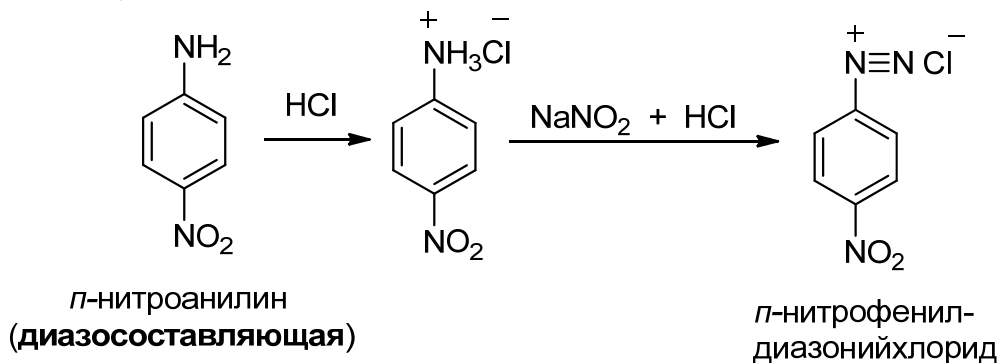
Например:



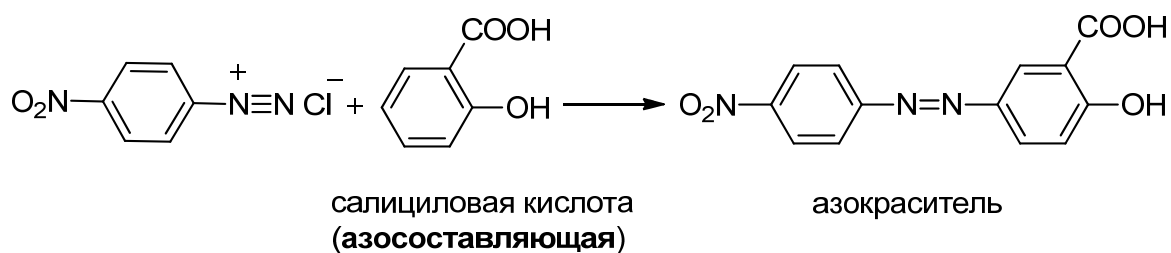
метилоранжевый
(гелиантин)

Исходный для получения азокрасителей первичный ароматический амин, который путем диазотирования превращают в диазосоединение, называется **диазосоставляющей**, а фенол или амин, вводимый в азосочетание, – **азосоставляющей** красителя. Используя различные комбинации диазосоставляющих и азосоставляющих, получают множество азокрасителей различных цветов и назначений. Для примера можно привести полную схему синтеза оранжевого красителя для шерсти и шелка, взяв в качестве диазосоставляющей *п*-нитроанилин и в качестве азосоставляющей – салициловую кислоту:

1. Получение соли диазония из диазосоставляющей:



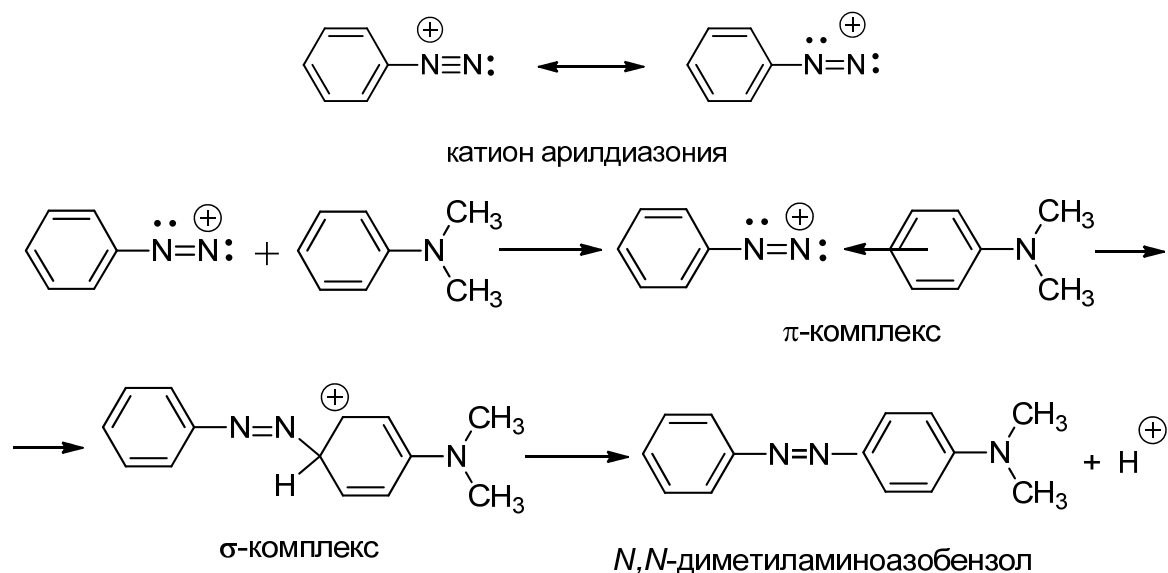
2. Реакция азосочетания:



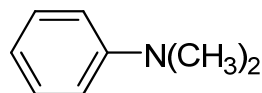
Замещение происходит в *para*-положение к активирующей группе из-за объемного электрофила. Если *para*-положение занято, то реакция идет по *ortho*-положению. Сочетание с фенолами проводят в слабощелочном растворе, а с аминами – в слабокислом.

Механизм реакции азосочетания

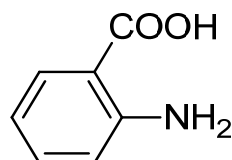
Реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения и протекает через образование π - и σ -комплексов. Роль электрофила выполняет катион арилдiazония.



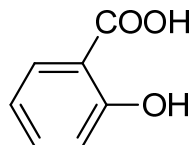
а) азосоставляющая



дiazосоставляющая



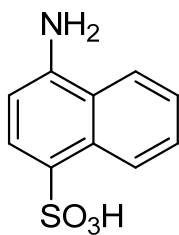
б) азосоставляющая



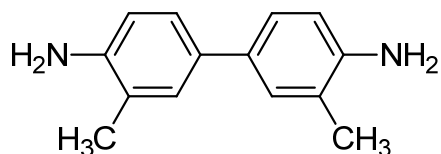
дiazосоставляющая



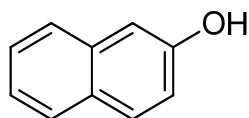
в) азосоставляющая



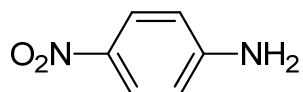
дiazосоставляющая



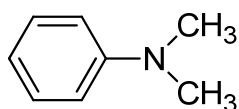
г) азосоставляющая



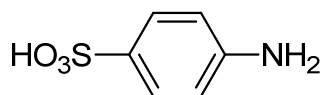
дiazосоставляющая



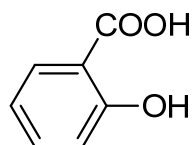
д) азосоставляющая



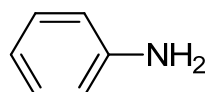
дiazосоставляющая



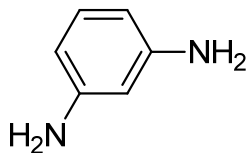
е) азосоставляющая



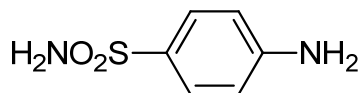
дiazосоставляющая



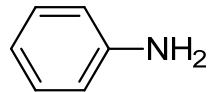
ж) азосоставляющая



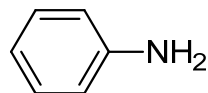
дiazосоставляющая



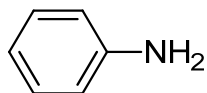
з) азосоставляющая



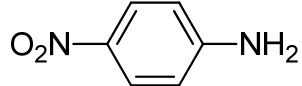
дiazосоставляющая



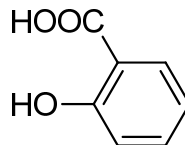
и) азосоставляющая



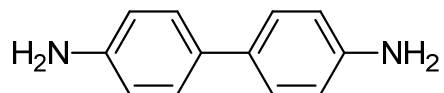
дiazосоставляющая



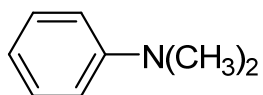
к) азосоставляющая



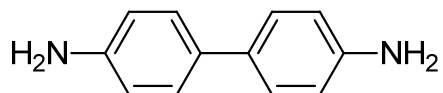
дiazосоставляющая



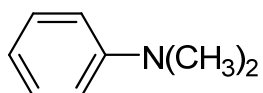
л) азосоставляющая



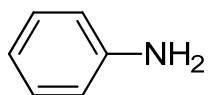
дiazосоставляющая



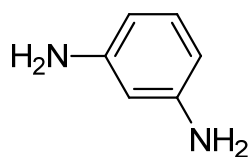
н) азосоставляющая



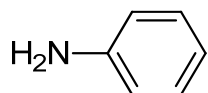
дiazосоставляющая



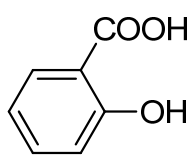
п) азосоставляющая



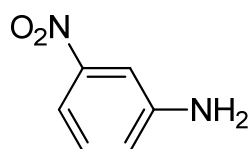
дiazосоставляющая



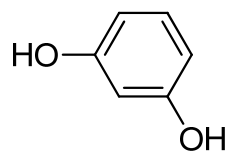
с) азосоставляющая



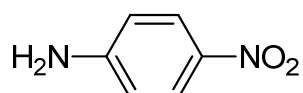
дiazосоставляющая



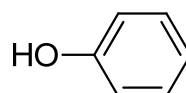
м) азосоставляющая



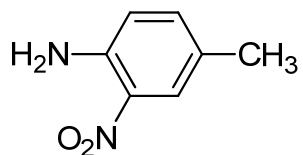
дiazосоставляющая



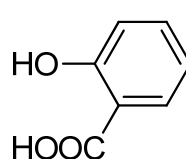
о) азосоставляющая



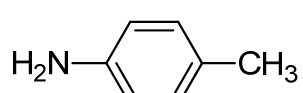
дiazосоставляющая



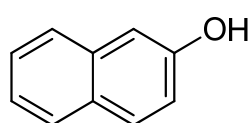
р) азосоставляющая



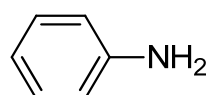
дiazосоставляющая



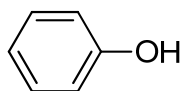
т) азосоставляющая



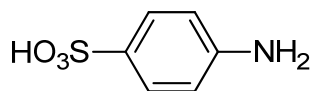
дiazосоставляющая



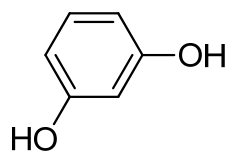
у) азосоставляющая



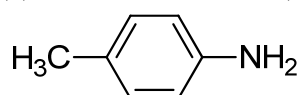
дiazосоставляющая



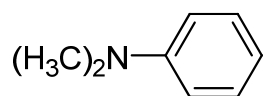
х) азосоставляющая



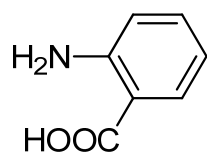
дiazосоставляющая



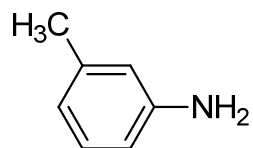
ч) азосоставляющая



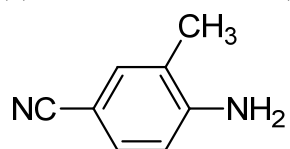
дiazосоставляющая



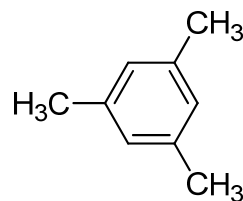
щ) азосоставляющая



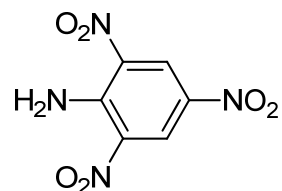
дiazосоставляющая



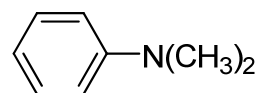
ф) азосоставляющая



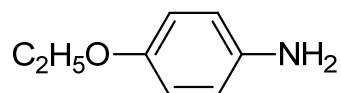
дiazосоставляющая



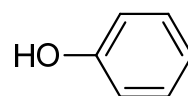
ц) азосоставляющая



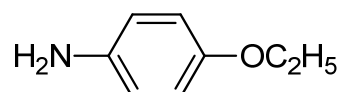
дiazосоставляющая



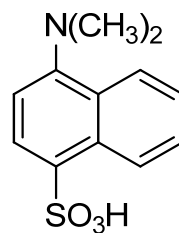
ш) азосоставляющая



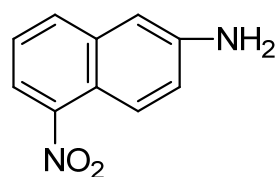
дiazосоставляющая



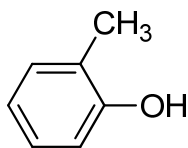
э) азосоставляющая



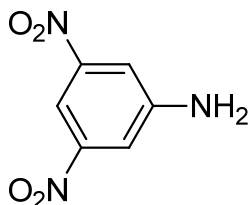
дiazосоставляющая



ю) азосоставляющая



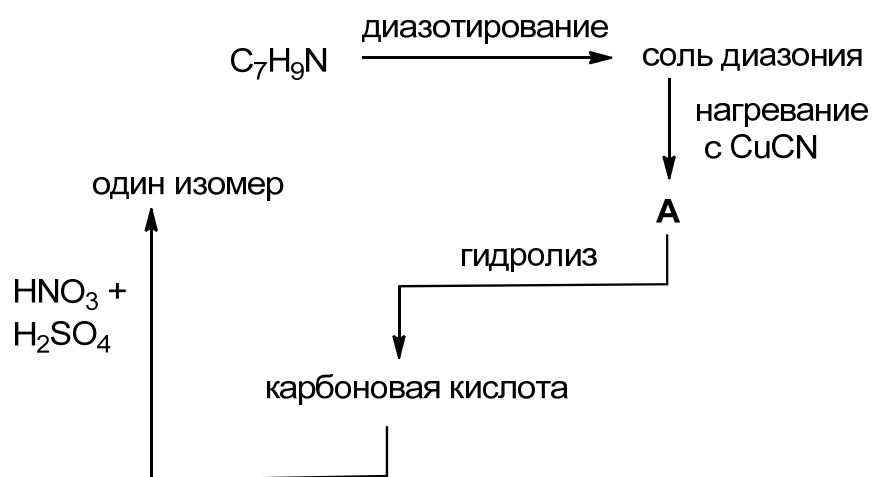
дiazосоставляющая



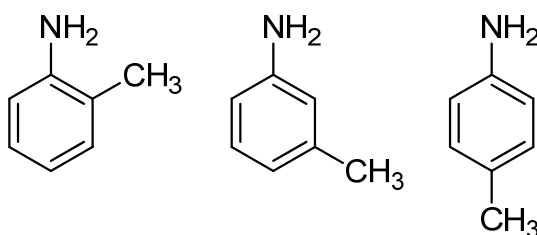
Установление строения соединений

Задача 13.5

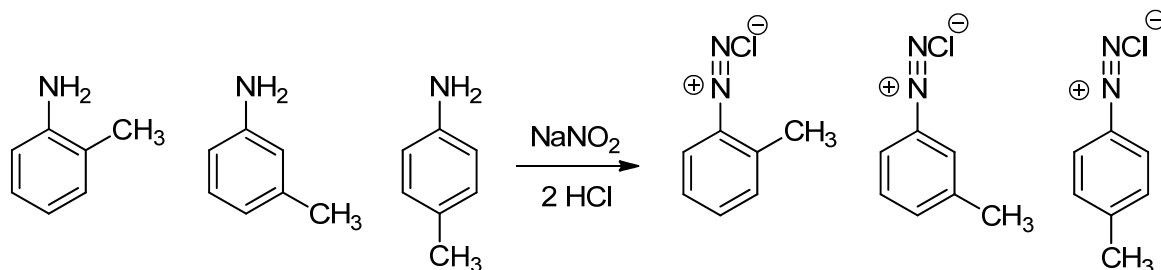
а) C_7H_9N



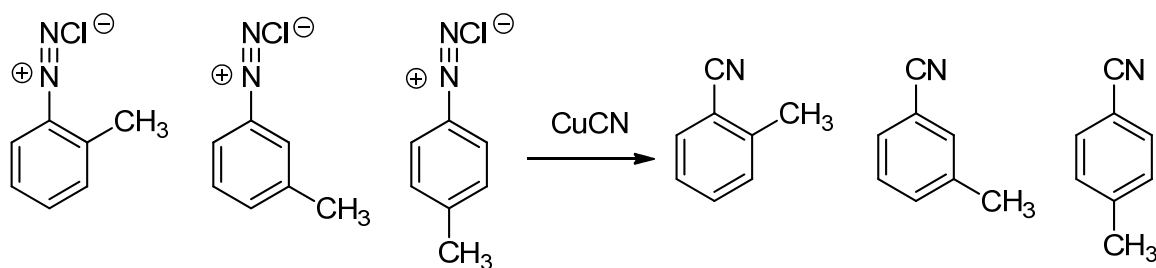
Поскольку получается соль диазония, которая далее вступает в реакции, значит, вещество C_7H_9N является ароматическим амином. Соль диазония можно получить из амина, следовательно, данное вещество содержит бензольное кольцо, CH_3 - и NH_2 -группы. В этом случае возможны три варианта:



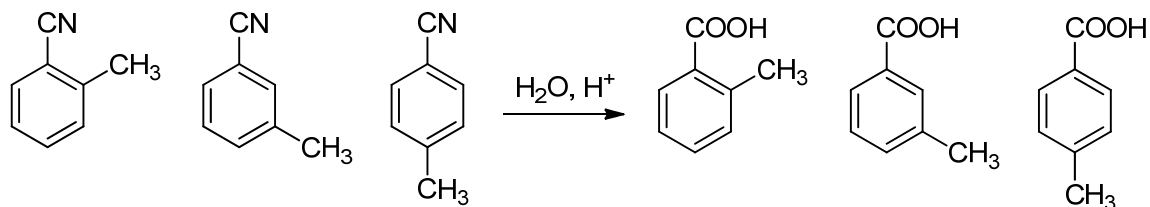
Если продиазотировать предполагаемые амины, то получатся соответствующие соли диазония:



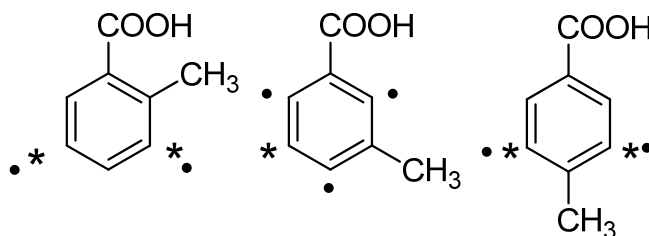
После взаимодействия солей диазония с CuCN (реакция Зандмейера) получатся соответствующие изомерные нитрилы толуиловых кислот:



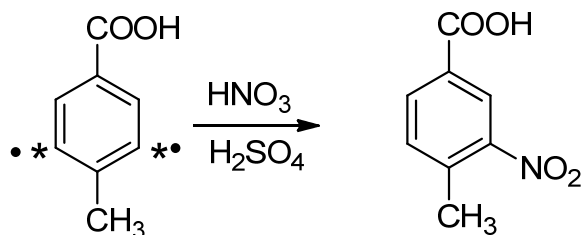
В результате гидролиза нитрилов толуиловых кислот получатся изомеры кислот:



Из условия задачи следует, что после нитрования кислоты должен получиться один изомер, поэтому следует проанализировать все изомерные метилбензойные кислоты:



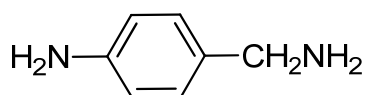
В результате получаем, что только *p*-толуиловая кислота даёт при нитровании один изомер:



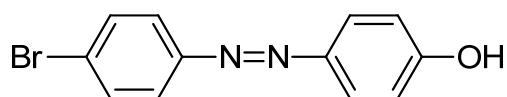
3-нитро-4-метилбензойная кислота

Ответ: Соединение $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ – это *p*-толуидин.

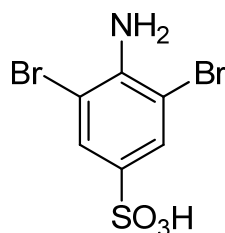
б)



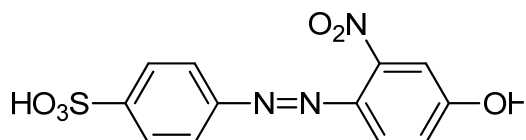
в)



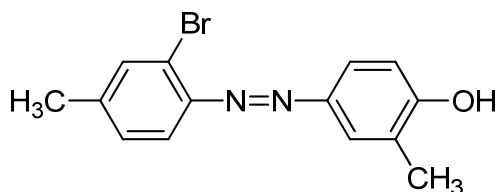
г)



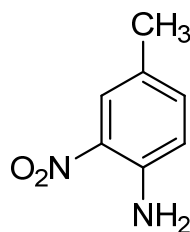
д)



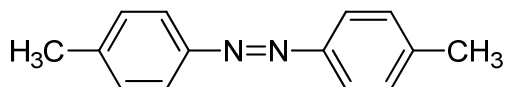
е)



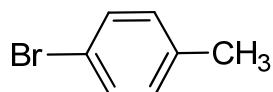
ж)



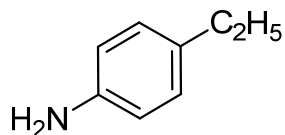
з)



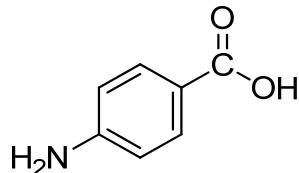
и)

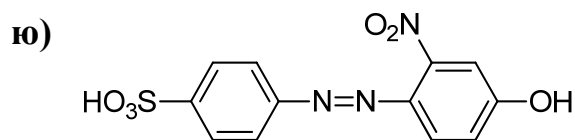
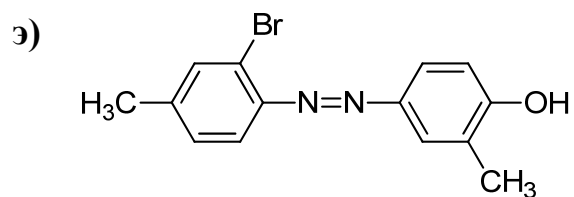
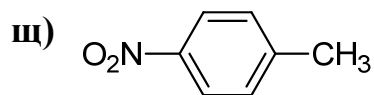
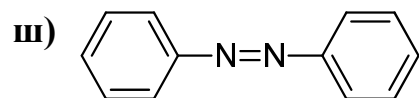
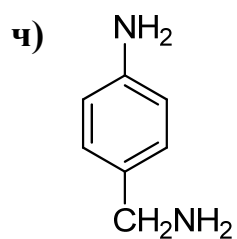
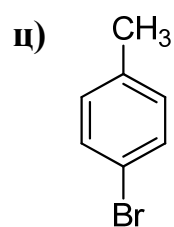
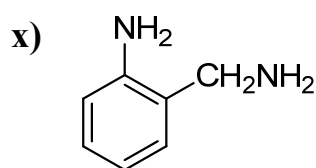
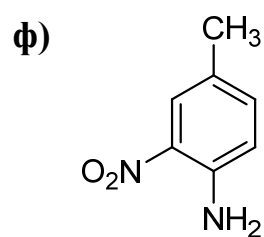
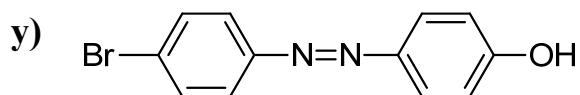
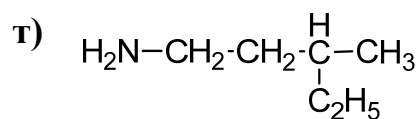
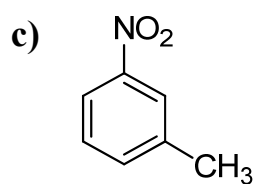
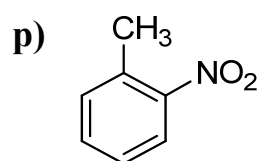
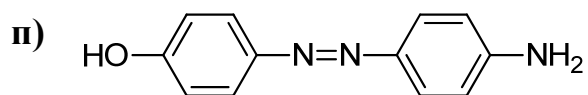
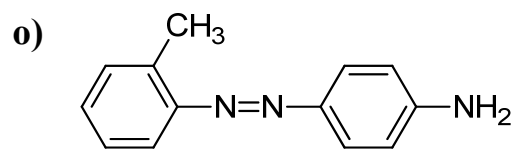
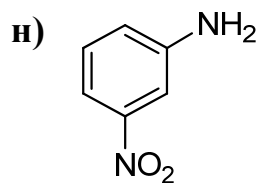
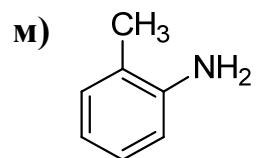


к)



л)





ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дорогие друзья! Вы завершаете изучение дисциплины «Органическая химия». Очень надеемся, что задачки с ответами помогли вам ориентироваться в проблемах органического синтеза и находить верные решения, облегчили подготовку к контрольным работам и коллоквиумам, способствовали развитию логического мышления.

Мы благодарны вам и всем предыдущим поколениям студентов за неоценимую помощь в совершенствовании задачников. Благодаря вашему творческому и критическому подходу к выполнению заданий были обнаружены ошибки, неточности и несоответствия в условиях и решениях отдельных задач, досадные опечатки.

Надеемся на продолжение сотрудничества и с благодарностью примем все ваши замечания.

Авторы будут признательны коллегам за замечания и предложения по содержанию и совершенствованию данного задачника и других учебных пособий, изданных нами ранее.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петров А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – Москва : Издательство «Альянс», 2012. – 624 с.
2. Потапов В.М. Задачи и упражнения по органической химии / В.М. Потапов, С.Н. Татаринчик, А.В. Аверина. – Москва : Мир, 1989. – 224 с.
3. Вопросы и задачи по органической химии / под ред. Н.Н. Суворова. – Москва : Высшая школа, 1988. – 255 с.
4. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – Москва : Мир, 1974. – 1134 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. Том 1 / А. Терней. – Москва : Мир, 1981. – 678 с.

ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДОВАННАЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основная литература

1. Щербина А.Э. Органическая химия. Основной курс : учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич. – Минск : Новое знание ; Москва : Инфра-М, 2014. – 808 с. : ил.
2. Петров А.А. Органическая химия : учебник / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко ; под ред. М.Д. Стадничука. – 5-е изд., перераб. и доп. – Москва : Альянс, 2012. – 623 с. : ил.
3. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, М. Бойд. – Москва : Мир, 1974. – 1132 с.
4. Терней А. Современная органическая химия. Том 1 / А. Терней. – Москва : Мир, 1981. – 678 с.
5. Тимощенко Л.В. Гетероциклические соединения: учебное пособие. / Л.В. Тимощенко, Т.А. Сарычева. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 86 с. 1 компьютерный файл (pdf; 2.5 МВ). – Томск : Изд-во ТПУ, 2013. – Заглавие с титульного экрана. – Доступ из корпоративной сети ТПУ. – Системные требования: Adobe Reader. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2013/m343.pdf>
6. Сарычева Т.А.. Фторуглеводороды, краун-эфир и алкилфосфаты. Избранные главы из курса «Органическая химия». / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 29 с. – 1 компьютерный файл (pdf; 409 КВ). – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – Заглавие с титульного экрана. – Электронная версия печатной публикации. – Доступ из корпоративной сети ТПУ. – Системные требования: Adobe Reader. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2011/m329.pdf>

Дополнительная литература

1. Сарычева Т.А., Тимощенко Л.В. Сетевой электронный учебник по органической химии, Части 1, 2. 3. 2010 г. Режим доступа:
<http://mdl.lcg.tpu.ru:82/course/view.php?id=44>
<http://mdl.lcg.tpu.ru:82/course/view.php?id=43>
<http://mdl.lcg.tpu.ru:82/course/view.php?id=42>
2. Смит В.А. Основы современного органического синтеза : учебное пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – 3-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с. : ил.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии : пер. с англ. / П. Сайкс. – Москва : Химия, 1991. – 446 с. : ил.
4. Сарычева Т.А. Сборник задач по органической химии с решениями. Часть 1. Алифатические и ароматические углеводороды / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.К. Чайковский. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 198 с. – 1 компьютерный файл (pdf; 6.0 МВ). – 2015. – Заглавие с титульного экрана. – Доступ из корпоративной сети ТПУ. – Системные требования: Adobe Reader. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2016/m031.pdf>.
5. Сарычева Т.А. Сборник задач по органической химии с решениями. Часть 2. Галоген- и кислородсодержащие соединения / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.В. Штрыкова. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 197 с. – 1 компьютерный файл (pdf; 3.4 МВ). – 2015. – Заглавие с титульного экрана. – Доступ из корпоративной сети ТПУ. – Системные требования: Adobe Reader. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2016/m032.pdf>

Информационное обеспечение

Для усвоения учебного материала используются следующие образовательные ресурсы:

1. Сайт электронных учебников и пособий по химии, в том числе по органической химии и органическому синтезу: <http://www.rushim.ru/books/books.htm>
2. Образовательный портал по органической химии, где приведены последние достижения в области органического синтеза с ссылками на оригинальные работы: <http://www.organic-chemistry.org/>
3. Поисковая база с доступом к полнотекстовым статьям по органической химии и органическому синтезу: <http://organicworldwide.net>
4. Сайт преподавателя на www.tpu.ru

Учебное издание

САРЫЧЕВА Тамара Александровна
ТИМОЩЕНКО Лариса Владимировна
ШТРЫКОВА Виктория Викторовна
ЮСУБОВА Роза Явидовна

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ

Часть 3

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Задачник

Научный редактор
доктор химических наук, профессор
В.Д. Филимонов

Корректурa *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 04.02.2020. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 6,16. Уч.-изд. л. 5,58.
Заказ 20-20. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ