

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Методичні рекомендації

**до розв'язування задач і вправ до теми
«Нітрогеновмісні сполуки аліфатичного ряду»**

для студентів хімічного факультету

Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2010

Рекомендовано до друку
кафедрою органічної хімії
Протокол № 80
від 21 грудня 2009 р.

Уклала Олександра Іванівна Муляк
Відповідальний за випуск: В. В. Карп'як
Редактор М.М.Мартиняк

Методичні рекомендації до розв'язування задач і вправ до теми «Нітрогеновмісні сполуки аліфатичного ряду»

для студентів хімічного факультету

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 2,2.
Тираж 50 прим. 2/8.

Видавничий центр Львівського національного університету
імені Івана Франка
79000 Львів, вул. Дорошенка, 41.

Вступ

Для систематичного вивчення та засвоєння розділу «Нітрогеновмісні сполуки аліфатичного ряду» з курсу «Органічна хімія» студентам запропоновано задачі та вправи для самостійної роботи, варіанти для контрольного опитування на такі теми: нітросполуки аліфатичного ряду; аліфатичні аміни; аліфатичні діазосполуки. Вони охоплюють основні положення програми курсу «Органічна хімія» з теми «Нітрогеновмісні сполуки аліфатичного ряду». До кожного розділу подано короткий вступ у формі запитань та відповідей, у якому висвітлено основні моменти теми і зазначено шляхи підходу до розв'язування задач та вправ.

Серед самостійних нітрогеновмісних функцій найважливішими є нітрогрупа й аміногрупа.

1. Нітросполуки

Нітросполуки є достатньо реакційноздатними. Їх можна широко використовувати в органічному синтезі, зокрема для одержання амінів, альдегідів і кетонів та їхніх оксимів, гідроксиламінів, карбонових кислот та їхніх похідних, ацилоїнів, а також для синтезу сполук з ускладненим карбоновим скелетом.

У нітрогрупі обидва атоми кисню рівноцінні, як і в карбоксилат-аніоні, а атом нітрогену додатно заряджений і чотириковалентний:



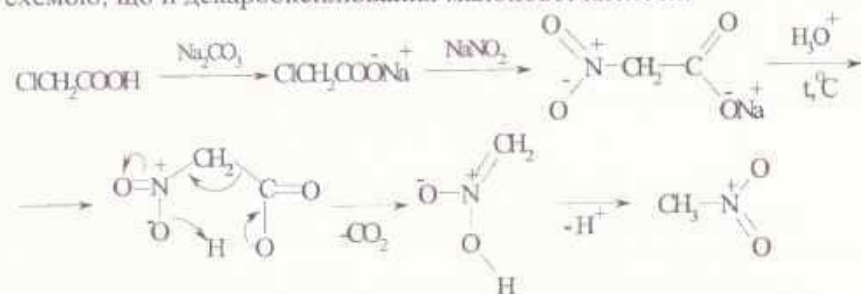
В ІЧ-спектрах нітросполук спостерігають сильні смуги поглинання в ділянці 1560 і 1350 cm^{-1} , що належать до валентних коливань нітрогруп.

Реакції нітросполук можуть відбуватись за участю нітрогрупи або нітрогрупи і α -водневих атомів СН-фрагмента.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Наведіть механізм синтезу нітрометану декарбокислюванням α -нітрооцтової кислоти.

Відповідь. Одним з найдавніше відомих у лабораторії методів синтезу нітрометану є запропонована Кольбе реакція декарбокислювання α -нітрооцтової кислоти, що відбувається за тією ж схемою, що й декарбокислювання маленової кислоти:



Приклад 2. Якими шляхами з відповідних аліфатичних нітросполук можна одержати: а) аміни; б) оксими; в) гідроксамові кислоти; г) нітролові кислоти; д) нітроспирти; ж) альдегіди і кетони; з) ацилоїни (α -гідроксикетони); и) нітрили; к) нітрозозаміщені карбонові кислоти та їх похідні:

Відповідь. а) одержання амінів:

1. Пропусканням сірководню через гарячий спиртовий розчин нітросполуки:



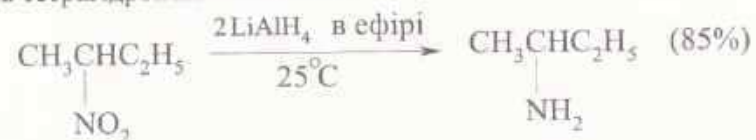
Відновлення залізом і хлоридною кислотою, що приводить до солі аміну:



3. Відновлення цинком і лугом, що дає змогу одержати вільний амін:



4. Первинні і вторинні аліфатичні нітросполуки відновлює до амінів тетрагідроалюмінат літію:



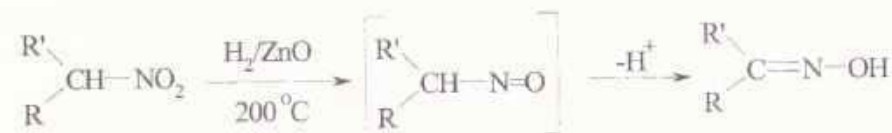
Відновлення третинних нітросполук відбувається неоднозначно.

2-Нітроспирти, естери 2-нітрокарбонових кислот та деякі інші сполуки, що містять по сусідству з нітрогрупою електроноакцепторні замісники, під дією тетрагідроалюмінату літію поряд з відновленням зазнають розщеплення карбонового скелета:



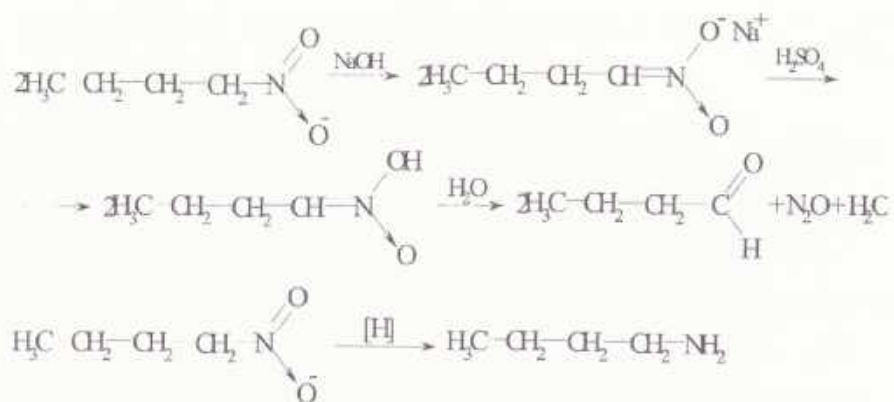
б) одержання оксимів.

У разі неповного відновлення нітрогрупи утворюється спочатку нітрозосполука, яка відразу зазнає ізомеризування в оксим відповідного альдегіду і кетону:



в) одержання гідроксамових кислот.

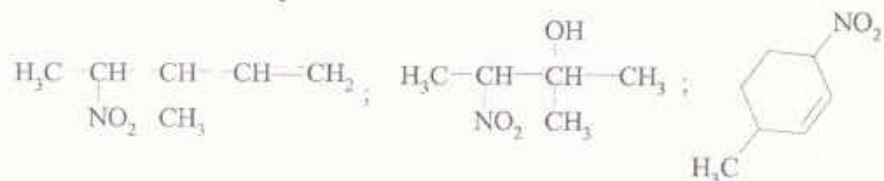
Нітрогрупа є дуже сильним акцептором електронів, тому атоми гідрогену, зв'язані з атомом карбону, що з'єднані з нітрогрупою, мають суттєву протонну рухливість: значення pK_a , що відображають кислотність CH -фрагмента, зв'язаного з нітрогрупою, для найпростіших нітросполук коливаються в межах 8–10. Завдяки цьому первинні і вторинні нітросполуки здатні розчинятися в лугах:



Задачі та вправи для самостійної роботи над темою “Нітросполуки аліфатичного ряду”

1. Напишіть структурні формули сполук: 3-нітро-2,4-диметилпентану; 2-нітробутену-2; циклогексиїнітротетрану; 4-нітропентену-2; 2-нітро-4,4-диметилпентану.

2. Назвіть сполуки:



3. Запропонуйте найраціональніший спосіб синтезу 2-нітробутану.

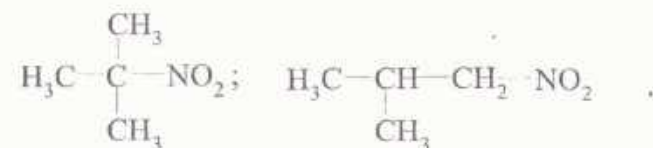
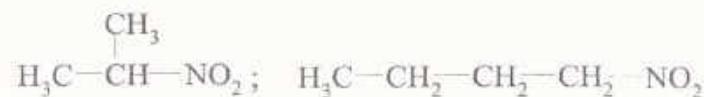
4. Поясніть, чому 1-йодпропан реагує з нітритом срібла в естері переважно з утворенням відповідної нітросполуки, 2-йодпропан за тих самих умов – з утворенням ізопропілового естеру нітритної кислоти. За допомогою яких реакцій можна розпізнати ці ізомери?

5. Напишіть схему перетворення ацетилену на такі нітросполуки:

1) 2-нітропропан; 2) 1,4-динітробутан; 3) 1-нітробутан.

6. За допомогою яких реакцій можна перетворити: а) 3-нітропентан на 3-пентанон; б) 1-нітробутан на бутанову кислоту? Яку з цих реакцій використовують у промисловості для синтезу гідроксиламіну?

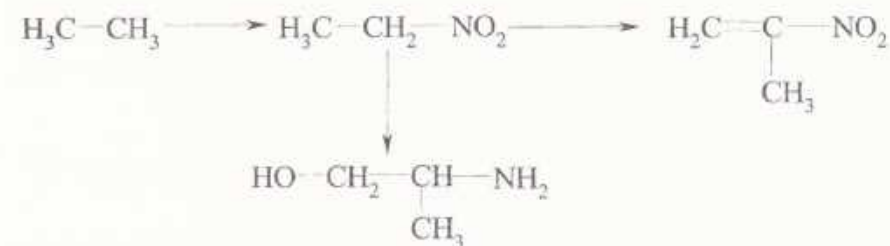
7. Які з наведених нижче сполук є псевдокислотами?



Доведіть це відповідними реакціями. Розгляньте поняття таутомерії та мезомерії.

8. Які продукти утворюються під час взаємодії 2-нітропропану з формальдегідом у лужному середовищі?

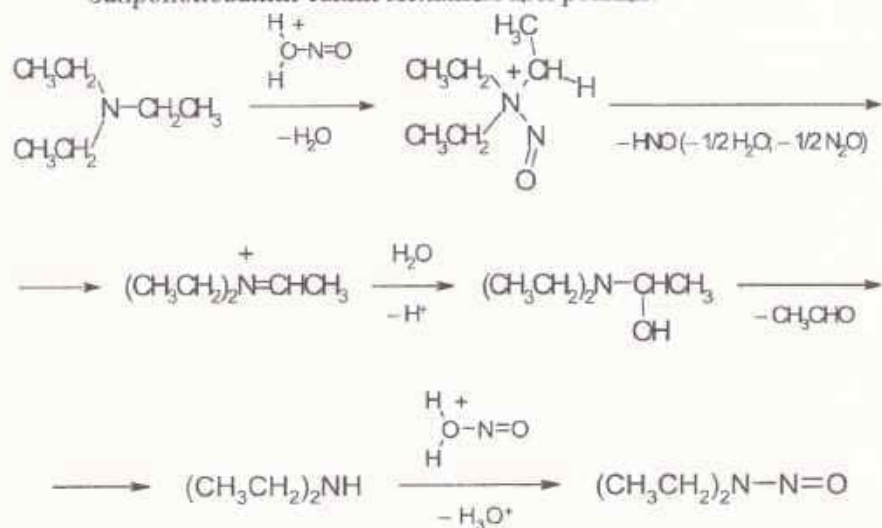
9. Напишіть схему перетворень:



Наведіть умови та механізми реакцій.

10. Напишіть, з якої нітросполуки і як можна добути такі речовини:

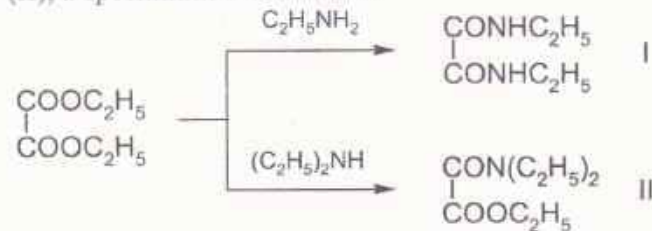
Запропонований такий механізм цієї реакції:



Приклад 3. Як за допомогою діетилоксалату відрізнити первинні, вторинні і третинні аміни?

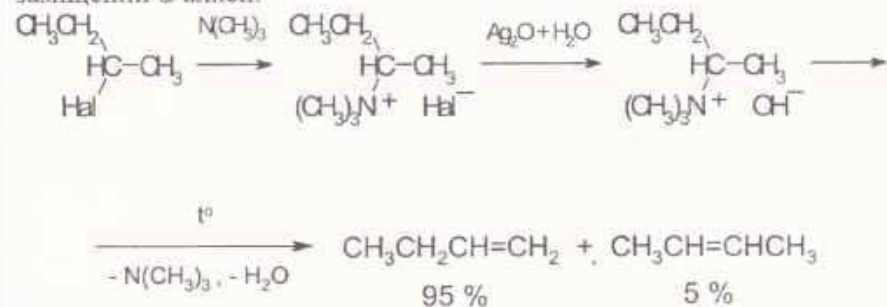
Відповідь. Естери карбонових кислот є м'якими ациловальними агентами щодо аміаку, а також первинних і вторинних амінів.

Реакція з діетилоксалатом дає змогу розрізнити первинні, вторинні та третинні аміни, а також розділити їхні суміші: під час обробки діетилоксалатом первинний амін дає розчинний у гарячій воді N, N' - діалкілоксамід (I), вторинний - розчинний лише в органічних розчинниках етиловий естер N-діалкілоксамінової кислоти (II), а третинний є незмінним.



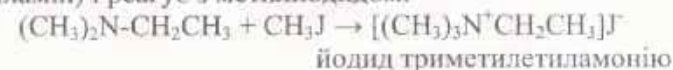
Приклад 4. Реакцією термічного розкладу четвертинних амонієвих солей (за Гофманом) одержать бутен-1 з відповідної четвертинної амонієвої основи.

Відповідь. Якщо внаслідок елімінування галогеноводню від алкілгалогенідів під дією основ можуть утворитися два алкени, то одержують переважно найбільш заміщений (правило Зайцева). Якщо ж з 2-галогеналкану одержати четвертинну амонію основу і піддати її термолізу, то основним продуктом реакції буде найменш заміщений α -алкен:



Приклад 5. Визначте будову сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, яка не взаємодіє з оцтовим ангідридом, розчиняється у кислотах і реагує тільки з однією молекулою метилйодиду.

Відповідь. Загальна формула, здатність реагувати з кислотами, метилйодидом дає змогу зачислити цю речовину до класу амінів. З оцтовим ангідридом не реагують третинні аміни, отже, сполука складу $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ має структурну формулу $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (диметилетиламін) і реагує з метилйодидом:



3. Аліфатичні діазосполуки

З діазосполук аліфатичного ряду найбільш стійкими є ті, які мають структуру біполярних іонів і не є солями діазонію. Прикладами можуть слугувати діазометан і діазооцтовий естер - сполуки загальної формули RCHN_2 .

Відповідно до сучасних уявлень, структури молекул діазометану і діазооцтового естеру можна зобразити так:

Зміст

Вступ	3
1. Нітросполуки	3
Приклади розв'язування задач.....	4
Задачі та вправи для самостійної роботи над темою "Нітросполуки аліфатичного ряду"	12
Задачі для контрольного опитування до теми "Нітросполуки аліфатичного ряду".....	15
2. Аліфатичні аміни.....	21
Приклади розв'язування вправ та задач.....	22
3. Аліфатичні діазосполуки	27
Задачі та вправи для самостійної роботи над темою "Аліфатичні аміни та діазосполуки"	32
Задачі для контрольного опитування до теми "Аліфатичні аміни та діазосполуки".....	35
Список літератури	43