

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 19.12.2024 10:16:53
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
проректор по учебной работе
О. Г. Локтионова
« 9 » 09 2020 г



**ПИРИДИН И БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА
ЕГО ОСНОВЕ**

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной
работы по курсу «Основы химии гетероциклических соединений» для
студентов направления подготовки 04.03.01

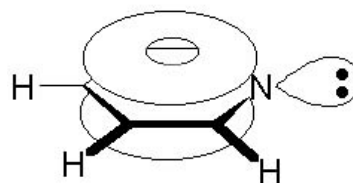
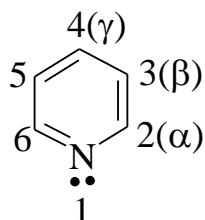
Курск 2020

СОДЕРЖАНИЕ

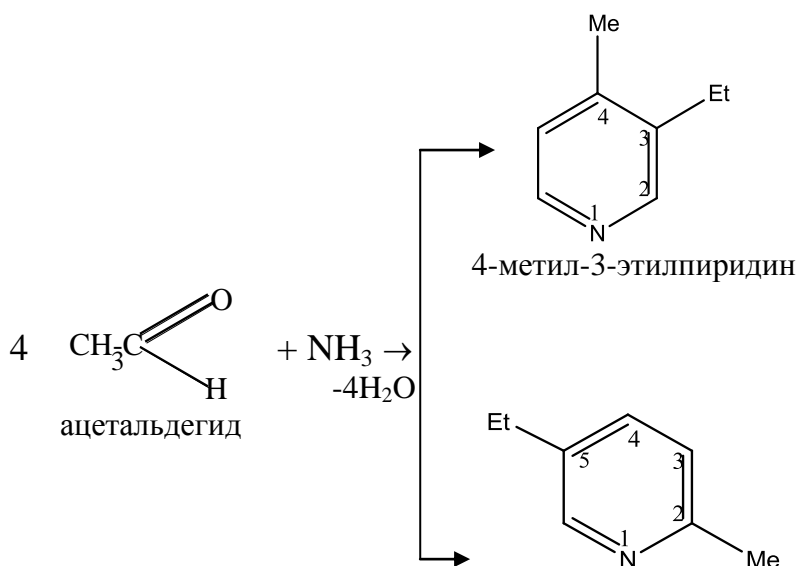
	с
1 Краткие теоретические сведения	4
2 Тестовые задания.	9
3 Задания для самостоятельного решения.	17
Литература.	21

1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

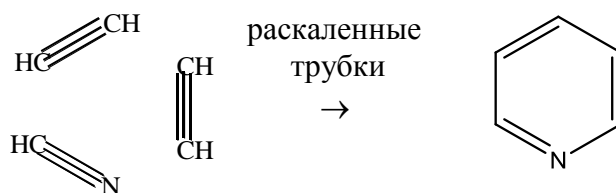
Пиридин – бесцветная жидкость с неприятным запахом, т.кип. 115°C , т.пл. $-42,7^{\circ}\text{C}$ хорошо растворима в воде - с водой смешивается в любых отношениях. Пиридин и его гомологи содержатся в каменноугольной смоле, которая и служит источником их получения. Пиридин $K_b=2,3 \times 10^{-9}$. Алифатические амины R_1R_2NH $K_b \sim 10^{-4}$. Пиридин является *более слабым основанием*.



Наиболее распространен метод получения пиридина и его гомологов – синтез **Ганча-Чичибабина**, заключающийся в конденсации карбонильных соединений с аммиаком.



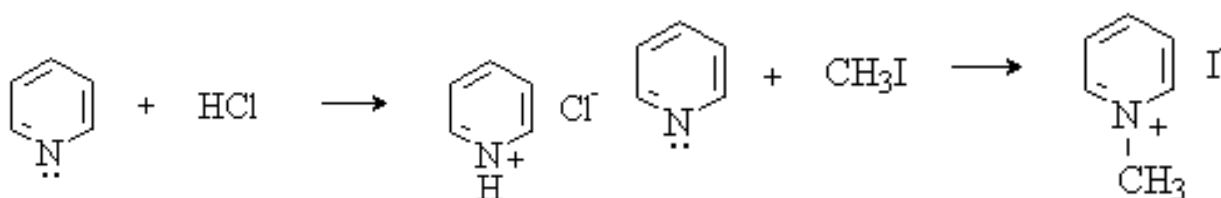
В настоящее время незамещенный пиридин получают из ацетилена.



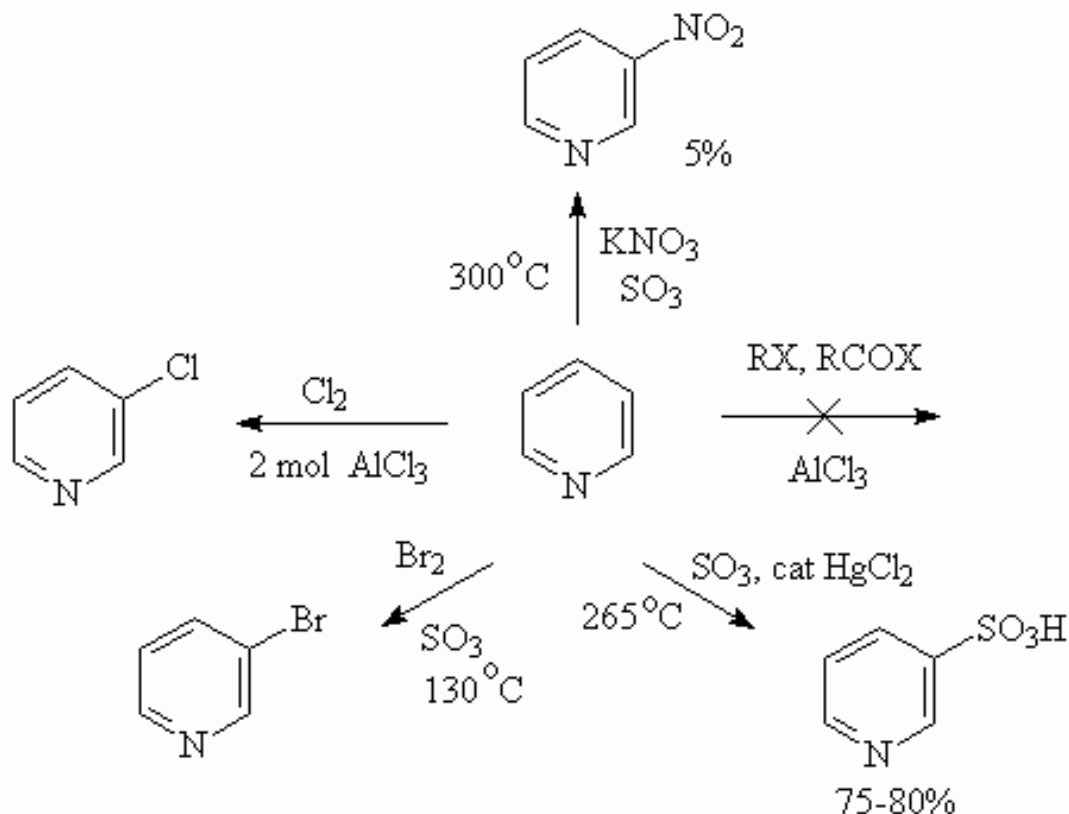
Химические свойства пиридина сходны со свойствами бензола. Проявляет ароматические свойства (более ярко выраженные, чем у

пятичленных гетероциклов), однако распределение электронной плотности в пиридине не вполне равномерное, он проявляет ненасыщенность в большей степени, чем бензол (но меньше, чем тиофен). Это вытекает из электронного строения пиридина. В кольце пиридина 3 двойные связи, 6 π -электронов, образующих ароматический секстет. Поэтому неподеленная пара электронов азота мало участвует в сопряжении с π -электронами кольца. Поскольку азот обладает более высокой электроотрицательностью, чем углерод, электронное облако кольца оттянуто к азоту, и пиридин имеет дипольный момент, направленный к азоту.

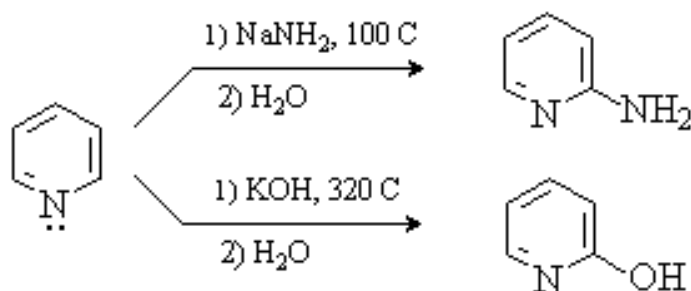
Образует соли с сильными минеральными кислотами (пиридиний хлорид) и комплексные соли с галоидальными алкилами (N-метилпиридиний иодид). Соли неустойчивы и изомеризуются с образованием 2(4)-метилпиридина.



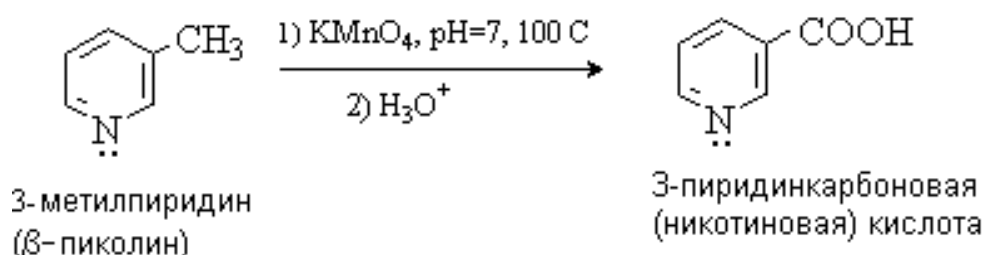
Реакции электрофильного замещения представлены ниже:



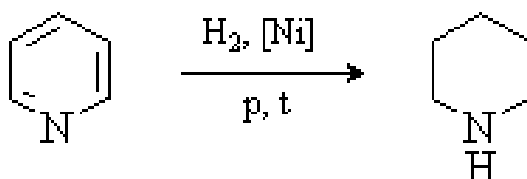
Вступает в реакции нуклеофильного замещения в α -положение гетероцикла.



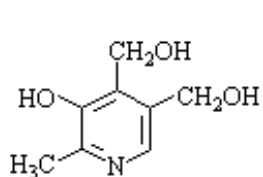
Окисление пиридина протекает с трудом, но алкилгомологи пиридина окисляются до пиридинкарбоновых кислот.



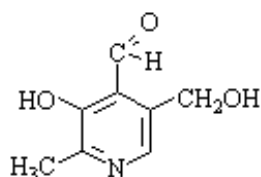
Восстановление пиридина приводит к пиперидину.



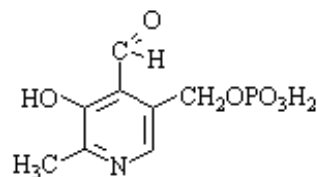
К биологически активным соединениям, включающим пиридиновый цикл относят никотиновую кислоту, витамины группы В₆, НАД⁺, алкалоиды.



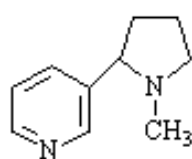
пиридоксин



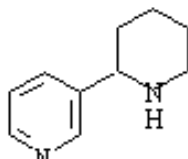
пиридоксаль



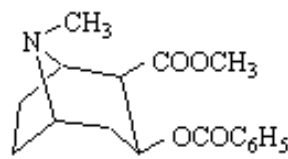
пиридоксальфосфат



никотин



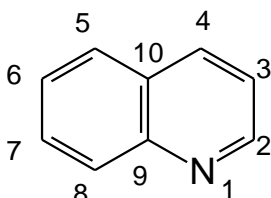
анабазин



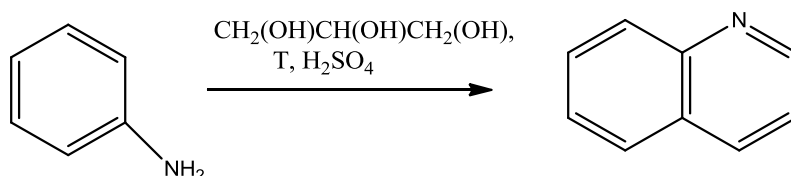
кокаин

Хинолин – гетероциклическое соединение, в котором бензольное

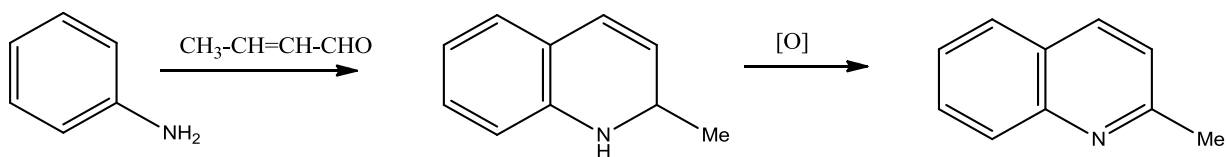
кольцо аннелировано с пиридиновым через атомы углерода. Хинолин – стабильная, малорастворимая в воде, жидкость с неприятным запахом. Его температура кипения 237°C, а плавления -16°C. Первоначально был выделен из каменноугольной смолы.



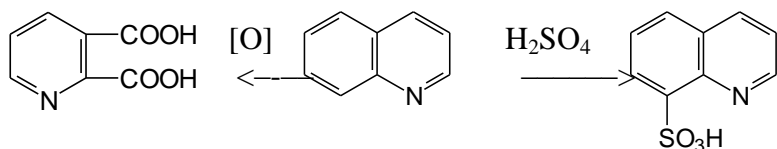
Наиболее распространен метод получения хинолина по Скраупу, конденсацией глицерина и анилина в концентрированной серной кислоте, с последующим восстановлением дегидрохинолина в хинолин действием нитробензола.



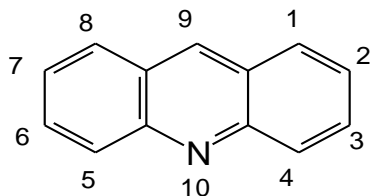
Синтез хинолина по Кнорру включает конденсацию анилина с ацетоуксусным эфиром в сильнокислой среде. Производные хинолина получают по Пфитцингеру: конденсацией изатина или изатиновой кислоты с карбонильными соединениями, содержащими α-метиленовую группу. Распространен синтез хинолина по Дебнеру-Миллеру:



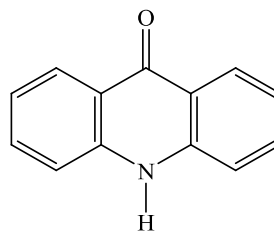
По химическим свойствам напоминает пиридин. Реакции электрофильного замещения, в основном, проходят в положения 5 и 8 гетероцикла. Реакции нуклеофильного замещения проходят в положение 2 гетероциклической системы.



Акридин – (дibenzo[b,e]пиридин) открыт в 1870 г (Г. Каро, К. Гребс).

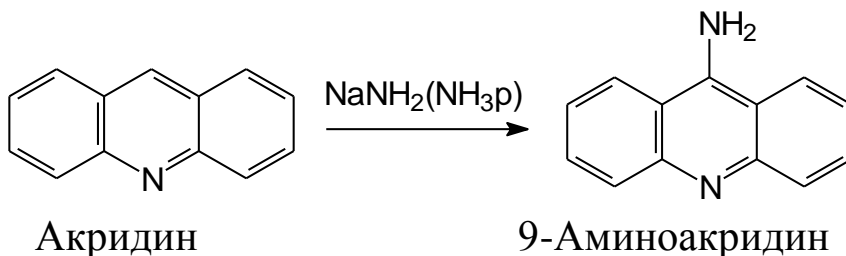


Акридин

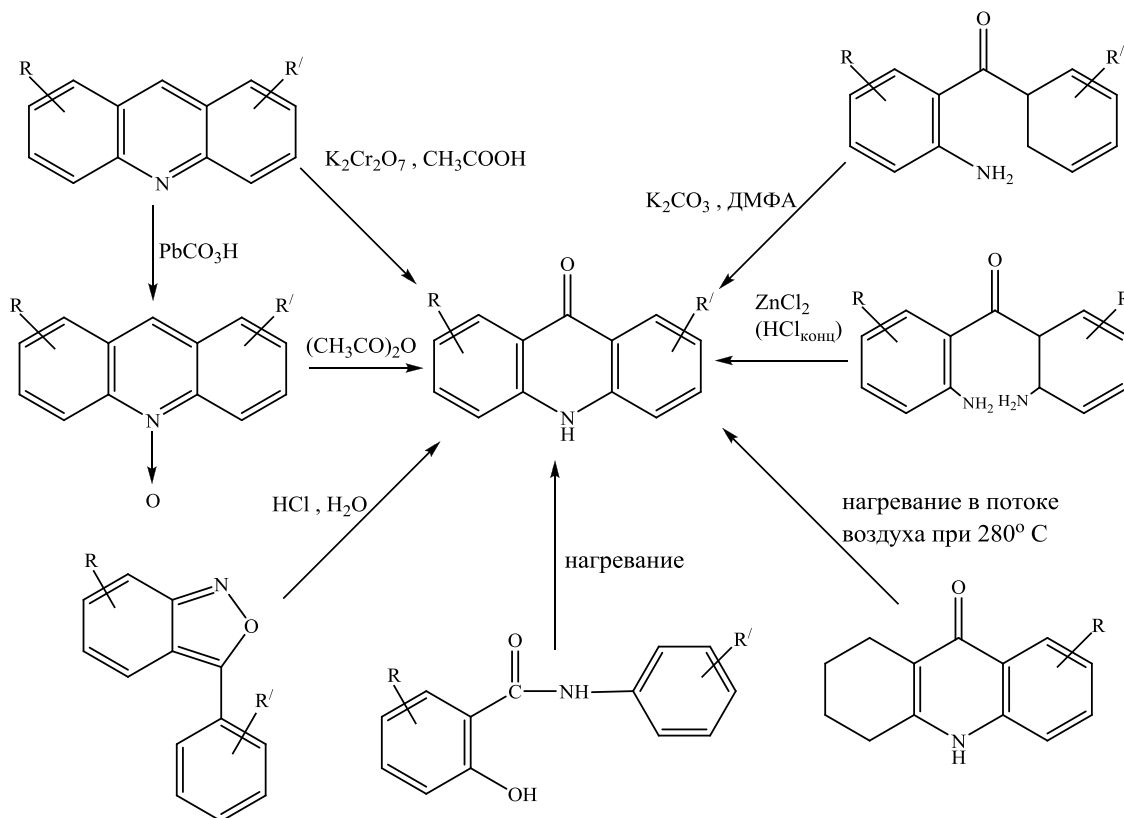


Акридон-9

Является ароматическим соединением, проявляет слабые основные свойства и образует соли с сильными кислотами, алкилгалогенидами. Наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения в положении 9 гетероцикла.



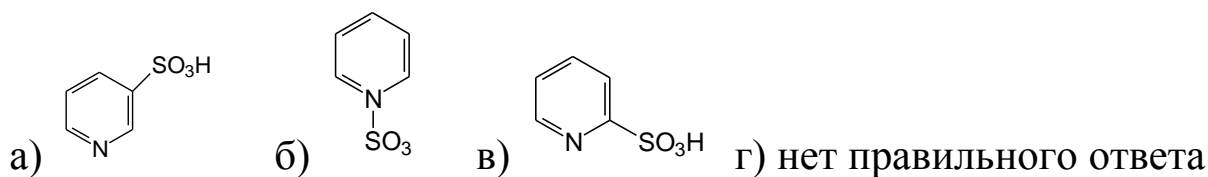
Наиболее распространен акридон-9, получение которого представлено на схеме:



Производные акридина, акридона-9 находят применение в качестве фармацевтических препаратов (риванол, трипафлавин, септофлавин, акрихин, амсакрин и др.). Широко применяют в качестве красителей основного характера для хлопка и целлюлозных материалов (хризанилин, реонин, индантреновый красный и др.). Вследствие сильной флуоресценции нашли применение в аналитической химии.

2 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

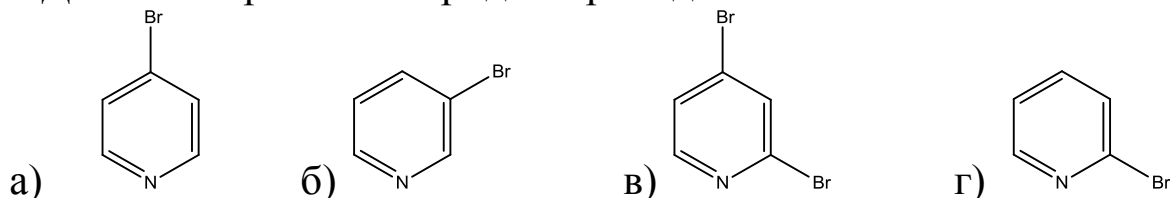
1 Действие олеума на пиридин приводит к получению



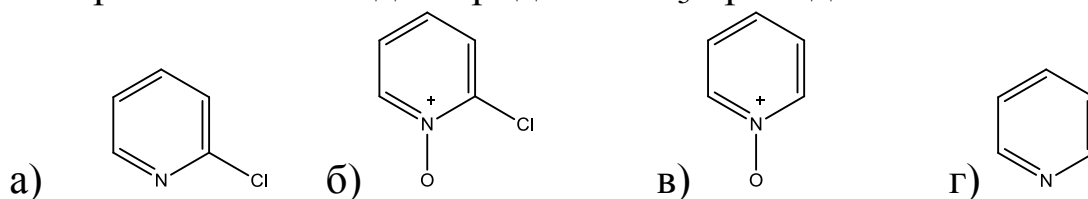
2 Действие соляной кислоты на пиридин приводит к

- а) 2-хлорпиридину б) пиридиный хлорид
в) смоле г) 3-хлорпиридину

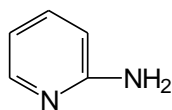
3 Действие брома на пиридин приводит к



4 Обработка N-оксида пиридина PCl_5 приводит к



5 Качественной реакцией на 2-аминопиридин



является действие

- а) HNO_3 , б) HNO_2 , в) H_2SO_4 , г) $HNO_3 + HNO_2$

6 Атомы углерода и азота в молекуле пиридина находятся в состоянии

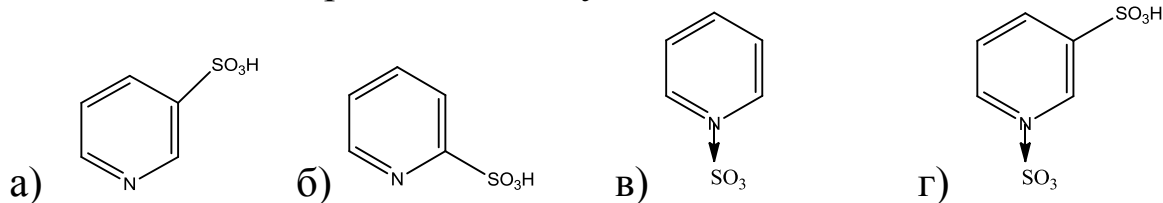
а) sp^3 -гибридизации

б) sp -гибридизации

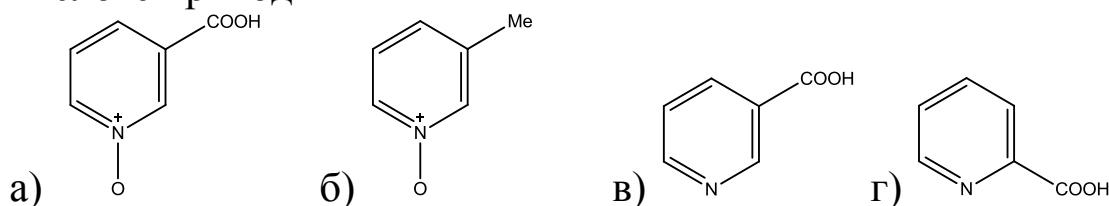
в) sp^2 -гибридизации

г) sp^3 -, sp^2 -гибридизации

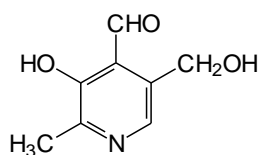
7 Действие SO_3 приводит к получению



8 Обработка 3-метилпиридина пероксидом водорода в надуксусной кислоте приводит к



9 При добавлении раствора хлорида железа (III) к соединению



образуется окрашивание:

а) фиолетовое, б) желтое, в) черное, г) синее

10 Пиридин относят к

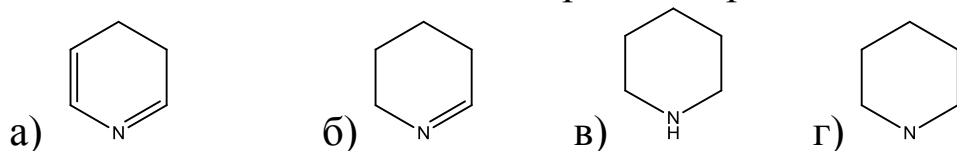
а) π -избыточным системам

б) π -дефицитным системам

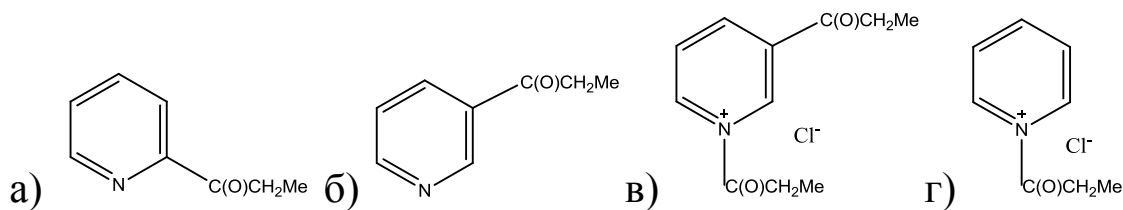
в) ненасыщенным системам

г) неароматическим системам

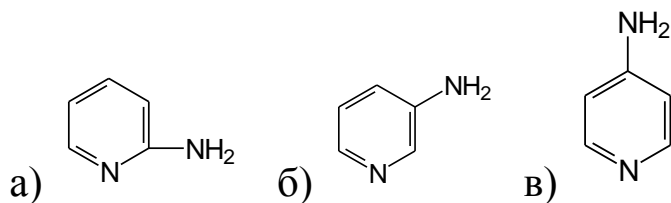
11 Полное восстановление пиридина приводит к



12 Ацилирование хлорангидридом пропионовой кислоты пиридина в отсутствие растворителя приводит к



13 Действие амида натрия на пиридин приводит к



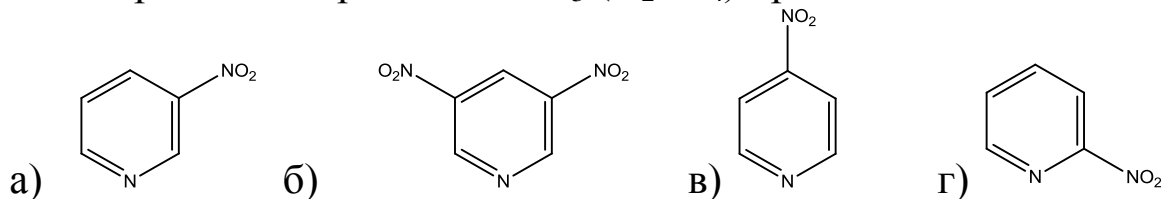
14 Пиридин является:

- а) слабой NH-кислотой, б) слабым NH-основанием
в) нейтральным соединением г) слабой кислотой и основанием

15 К π -дефицитным системам относят

- а) пиррол б) индол в) пиридин г) тиофен

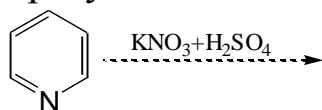
16 Нитрование пиридина KNO_3 (H_2SO_4) приводит к



17 При окислении 3-метилпиридина образуется:

- а) изоникотиновая кислота б) пиридин-4-карбоновая кислота
в) пиридин-3-карбоновая кислота г) пиридин-2-карбоновая кислота

18 По приведенной схеме образуется



- а) 2-нитропиридин б) 3-нитропиридин
в) 4-нитропиридин г) 2,3-динитропиридин

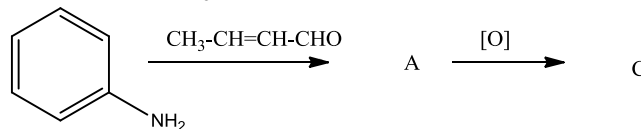
19 Водный раствор пиридина окрашивает лакмус в

- а) красный цвет б) синий цвет
в) не изменяет цвет г) желтый цвет

26 Взаимодействие N-ФАК с H_2SO_4 при нагревании дает:

- а) акридин б) акрид-9-тион в) акрид-9-он г) 9-тиоакридин

27 По приведенной схеме получают

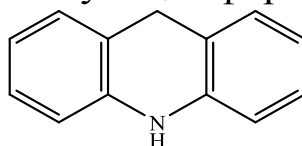


- а) хинолин б) 2-метилхинолин в) 3-метилхинолин
г) изохинолин

28 При ацилировании хинолина образуется:

- а) 2-ацилхинолин б) 3-ацилхинолин
в) 4-ацилхинолин г) N-ацилхинолин

29 Выберите название, соответствующее формуле



- а) 1,8-дигидроакридин б) 5H,10H-акридин
в) 9H,10H-пиридин г) 1,2-дигидропиридин

30 Выберите нуклеофильный реагент для получения 9-аминоакридина из акридина:

- а) NH_4OH/C_2H_5OH б) NH_3 (газ.) в) $NaNH_2$ г) HNO_2

31 Взаимодействием анилина и глицерина в присутствии серной кислоты и окислителей получают:

- а) хинолин б) 2-метилхинолин в) 3-метилхинолин г) изохинолин

32 При обработке хинолина KOH при $300^\circ C$ получают:

- а) 3-гидроксихинолин б) 2-гидроксихинолин в) 4-гидроксихинолин г) N-оксихинолин

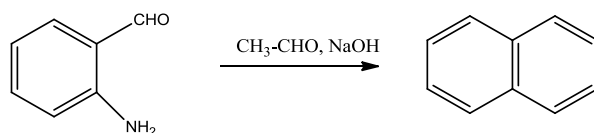
33 Акридин – это представитель:

- а) дибенз[a,d]пиридинов в) дибенз[b,c]пиридинов
б) дибенз[b,e]пиридинов г) дибенз[d,e]пиридинов

34. Акридин имеет:

- а) 6 π электронов
б) 10 π электронов
в) 14 π электронов
г) 18 π электронов

35 Как называют синтез хинолина, приведенный на схеме:

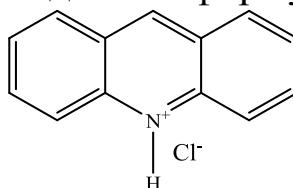


- а) Пфитцингера б) Скраупа в) Конрада-Лимпаху г) Фридлиндера

36 Сульфирование хинолина серной кислотой при 220°C приводит к

- а) хинолин-8-сульфокислоте
б) хинолин-6-сульфокислоте
в) хинолин-2-сульфокислоте
г) хинолин-4-сульфокислоте

37 Выберите название для приведенной формулы

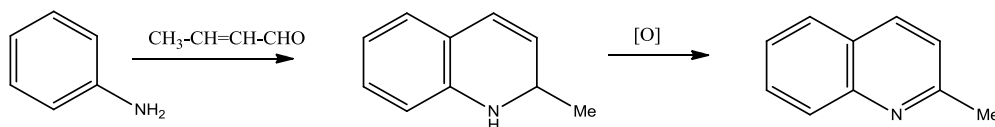


- а) акридиний хлорид
б) хлоракридин
в) 10-гидрохлоридакридин
г) акридона хлорид

38 Для акридинов наиболее характерны реакции:

- а) нуклеофильного присоединения
б) нуклеофильного замещения
в) электрофильного присоединения
г) электрофильного замещения

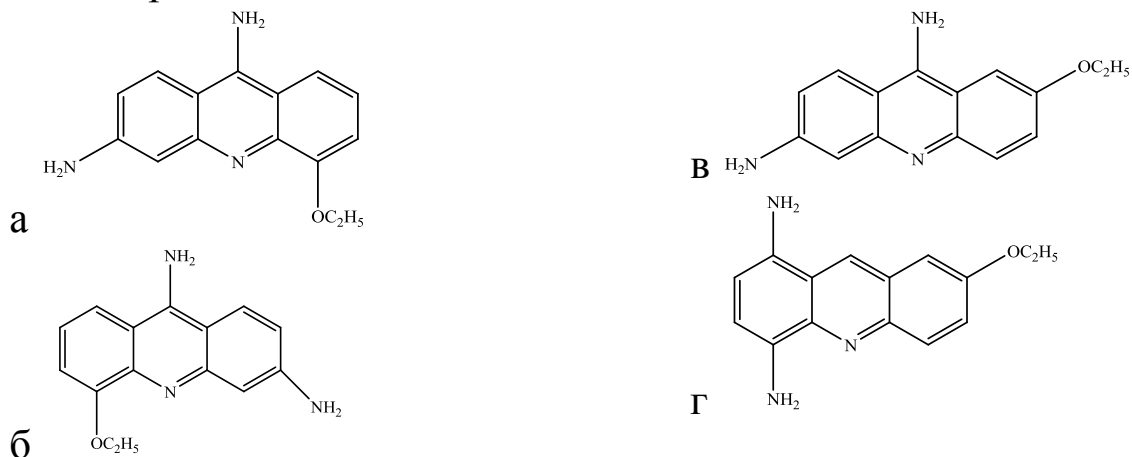
39 Как называют синтез хинолина, приведенный на схеме:



- а) Пфитцингера б) Скраупа в) Дебнера-Миллера г) Фридлиндера

40 Бромирование хинолина в четыреххлористом углероде приводит к
 а) 8-бромхинолину б) 3-бромхинолину
 в) 6-бромхинолину г) 5-бромхинолину

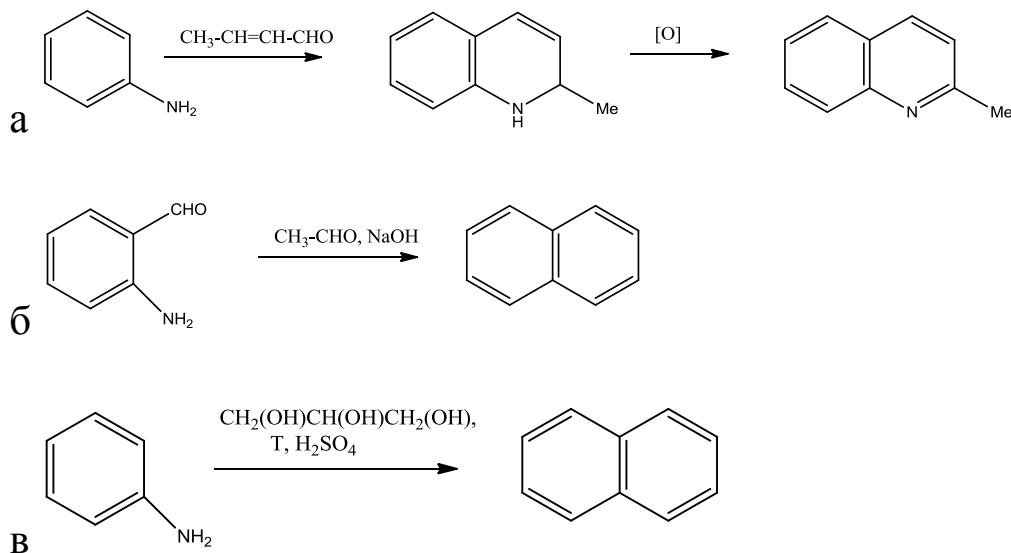
41 Выберите формулу, соответствующую названию 2-этокси-6,9-диаминоакридин:

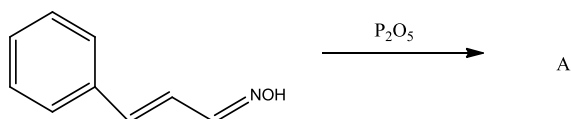


42 Реакции нуклеофильного замещения в акридине протекают:

- а) легко и ориентируются в положение 9
- б) легко и ориентируются в положение 5
- в) трудно и ориентируются в положение 9
- г) трудно и ориентируются в положение 5

43 Из предложенных методов получения акридинов выберите синтез по Скраупу:





- а) хинолин б) изохинолин в) акридин г) метилхинолин

50 При окислении хинолина надуксусной кислотой получают

- а) N-оксид хинолина б) хинолиновую кислоту
в) 2-гидроксихинолин г) пиридин-3-карбоновую кислоту.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

- 1 Сравните основные свойства пиридина, хинолина и акридина.
- 2 В каких условиях проводят бромирование пиридина? Ответ обоснуйте и напишите уравнения реакции.
- 3 Объясните, почему нитрование и сульфирование пиридина проводят в более жестких условиях по сравнению с бензолом, тиофеном. Напишите соответствующие реакции.
- 4 Напишите схему превращений исходя из пиридина, приводящей к 4-нитропиридину.
- 5 Какие продукты реакции получают при действии концентрированной соляной кислоты на пиридин. Напишите реакцию.
- 6 Укажите условия проведения реакций галогенирования пиридина. Напишите соответствующие реакции.
- 7 Какой продукт будет выделен при обработке PCl_5 N-оксида пиридина. Напишите уравнение реакции.
- 8 Получите из пиридина 2-аминопиридин и с помощью качественной реакции докажете его структуру. Напишите уравнения реакций.

- 9 Какие продукты можно получить при обработке пиридина SO_3 , а также смесью $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Напишите уравнения реакций. Назовите продукты реакций.
- 11 Исходя из 3-метилпиридина получите N-оксид-3-метилпиридин, а далее пиридин-3-карбоновую кислоту и амид пиридин-3-карбоновой кислоты. Напишите уравнения реакций.
- 12 Напишите реакцию ацилирования пиридина хлорангидридом пропановой кислоты. Назовите продукт. Можно ли провести ацилирование по атомам углерода и в каких условиях?
- 13 Объясните, почему лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет в пиридине?
- 14 Напишите реакцию взаимодействия ацетилхлорида с пиридином в присутствии кислоты Льюиса, а также с хлорангидридом уксусной кислоты в отсутствие растворителя. Назовите продукты реакции.
- 15 Объясните, почему реакции электрофильного замещения в пиридине протекают в положение 3 гетероцикла.
- 16 Где находит применение пиридин триоксид? Напишите соответствующие реакции.
- 17 Напишите структурные формулы хинолина и изохинолина и взаимодействие их с йодистым метилом, ацетилхлоридом. Назовите продукты реакции.
- 18 Используя хинолин получите хинолин-5-сульфо кислоту и хинолин-8 сульфокислоту. Напишите соответствующие реакции и укажите условия их проведения.

19 Объясните, почему реакции нуклеофильного замещения в хинолине проходят в положение 2 гетероцикла. Напишите реакцию получения 2-гидроксихинолина. В каких условиях можно получить N-оксихинолин?

20 Какой продукт можно выделить при взаимодействии анилина и глицерина в присутствии серной кислоты и окислителей. Напишите соответствующие уравнения реакции.

21 Из хинолина получите пиридин-3-карбоновую кислоту. Напишите соответствующие реакции.

22 В каких условиях проводят бромирование хинолина для введения атома брома в пиридиновый цикл? В бензольный цикл? Напишите соответствующие реакции.

23 Исходя из 3-хлорхинолина получите 3-метоксихинолин, 3-гидразинокхинолин, 3-аминокхинолин и продукт его ацилирования уксусным ангидридом. Напишите соответствующие реакции.

24 Напишите реакции взаимодействия хинолина с перманганатом калия в щелочной среде; надуксусной кислотой; едким натром.

25 Напишите реакции взаимодействия 9-хлоракридина с аммиаком, анилином, тиофенолом, фенилгидразином. Назовите продукты реакции.

26 Напишите продукты восстановления хинолина и акридина при частичном и полном восстановлении. Напишите соответствующие реакции и назовите продукты реакции.

27 Из акридона-9 получите 9-хлоракридин и обработайте его метилатом натрия при нагревании. Какой продукт образуется? Напишите схемы превращений.

28 Приведите хотя бы один метод получения акридина, акридона-9. Можно ли из акридина получить акридон-9? Напишите соответствующие реакции.

29 Влияют ли электроноакцепторные заместители в бензольном кольце на реакционную способность галогена в положении 9 акридина в реакциях нуклеофильного замещения. Напишите соответствующие реакции нуклеофильного замещения хлора на аммиак в 3-нитро-9-хлоракридине и 9-хлоракридин-4-сульфокислоты.

30 Исходя из 5-метилакридона-9 получите 5-метилакрид-9-он-10-уксусную кислоту. Какой продукт можно получить при кипячении последнего продукта с гидразингидратом?

Литература

1. Джилкрест Т. Химия гетероциклических соединений [Текст]: / Т. Джилкрест // Перевод с англ. – М: Мир. – 1996. – 464 с.
2. Джоуль Дж. Основы химии гетероциклических соединений [Текст]: / Дж. Джоуль, Г. Смит // Перевод с англ. – М: Мир. – 1975. – 399 с.
3. Катрицкий А. Химия гетероциклических соединений [Текст]: / А. Катрицкий, Дж. Лаговская // Перевод с англ. – М: Ин. литература. – 1963. – 288 с.
4. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов. Т.3. – М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2013. – 338 с.
5. Джоуль Дж., Миллс К. [Текст]: Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. - 728 с.
6. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов [Текст]: /А.Ф.Пожарский/ - М.: Химия, 1985. – 280 с.

