

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 19.11.2017 16:05:17

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943d14a4851fda56d089

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
2017 г

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С МАЛЫМИ ЦИКЛАМИ

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

Курск 2017

УДК 547 (075.8)

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор Ф.Ф.Ниязи

Гетероциклические соединения с малыми циклами:
методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работы по курсу «Химия гетероциклических соединений» для студентов направления подготовки 04.03.01, «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2017, 16 с. Библиогр.: 21 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств трех-, четырехчленных гетероциклических соединений цикла курса «Химия гетероциклических соединений» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 19.01.14 Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 1,0 Уч.-изд.л. 0,9 Тираж 100 экз. Заказ 24 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Краткие теоретические сведения	4
2 Тестовые задания.	8
3 Задания для самостоятельного решения.	17
Литература.	21

1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Трехчленные гетероциклические соединения. Трехчленные гетероциклы с одним гетероатомом могут быть предельными и непредельными. Представлены следующими формулами:

Не обладают ароматическими свойствами, являются напряженными структурами с тенденцией к раскрытию цикла. Схожи в реакциях с алициклическими соединениями. Но не образуют основания ониевого типа за счет неподеленной пары электронов гетероатома.

Азиридин – жидкость. Т.кип. 55-65 °С. Плотность 1,4130 г/см³

Оксиран бесцветный газ с эфирным запахом, т.кип. 10,7°С. Растворим в воде и органических растворителях.

Фосфирин – термически нестабильная жидкость, которая разлагается при 25°С в течение суток с выделением этилфосфина, этилена.

Тиран бесцветная жидкость с т.кип. 55-56°С. Плотность 1,4914 г/мл.

Способы получения.

1. Синтез Габриэля (1888 г) осуществляют отщеплением бромистого водорода от гидробромида 2-бромэтиламина в присутствии влажного оксида серебра.

2. Синтез Винкера осуществляют при взаимодействии этаноламина с серной кислотой с последующей обработкой образующейся соли щелочью.

3. Промышленным методом получения является взаимодействие дихлорэтана и аммиака в присутствии акцептора кислоты (гидроксида кальция). Выход до 64 %.

4. Используют реакцию циклоприсоединения карбена к связи С=N или нитрена к связи С=C непредельных соединений.

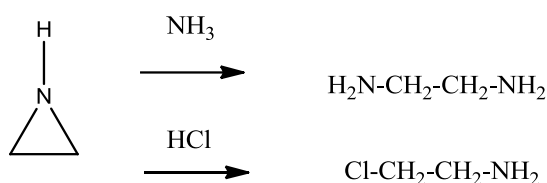
5. Оксиран получают окислением олефинов с помощью надкислот (надуксусная, надбензойная) или кислородом воздуха в присутствии серебра на инертном носителе при т 230-290°С (промышленный способ).

6. Тиран получают дегидрогалогенированием 2-галогенэтантола в присутствии карбоната натрия, ацетата натрия.

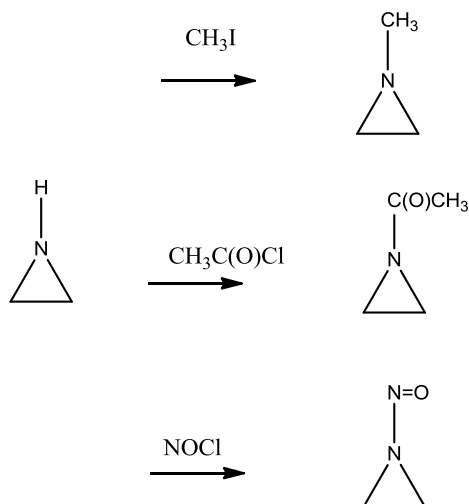
7. Тиран получают действием тиомочевины или тиамидов на производные оксирана.

8. Фосфин впервые получен в 1967 г взаимодействием 1,2-дихлорэтана с ионом фосфинида в безводном аммиаке.

Химические свойства. Азиридин обладает основностью ($pK_{\text{BH}^+} = 7,48$). Реакции, протекающие с раскрытием цикла, проходят под действием нуклеофильных агентов (аммиака, воды, аминов, галогеноводородов). Реакции проходят с кватернизацией атома азота с последующим разрывом связи C-N и образованием производных. Легче всего реакции проходят в присутствии протонной кислоты. В других случаях применяют кислоты Льюиса. Без применения кислот реакции практически не проходят.



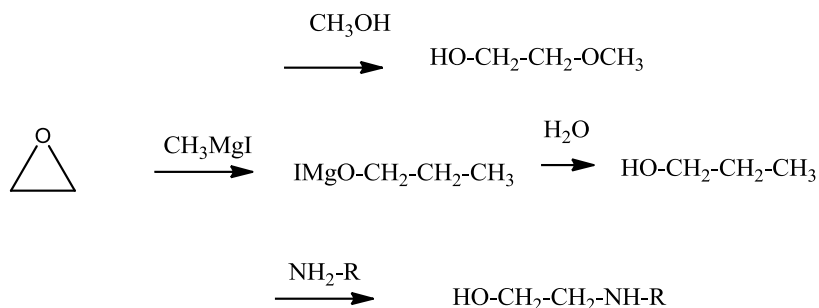
Реакции с сохранением цикла. Относят реакции алкилирования, ацилирования, нитрозирования. по атому азота кольца. Реакции хорошо протекают с соединениями, имеющими активный галоген (α -галогензамещенных кислот). Это обусловлено наличием неподеленной пары электронов на атоме азота. Реакции проводят в присутствии карбоната натрия, триэтиламина, пиридина.



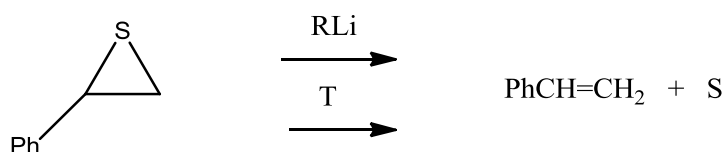
Оксиран вступает в реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения с раскрытием цикла аналогично азиридину. Реакции электрофильного присоединения проходят в присутствии кислоты с образованием промежуточного оксониевого иона.

Алкилирование и ацилирование оксиранов проходит с раскрытием цикла.

С магнийорганическими соединениями оксиран образует продукты присоединения, которые легко поддаются гидролизу с образованием соответствующих спиртов:



Во многих реакциях для тирана под действием нуклеофильных агентов (литийорганические соединения, магнийорганические соединения, трифенилфосфина) происходит раскрытие цикла с образованием олефинов и отщеплением серы, чем больше заместителей, тем легче происходит десульфирование:



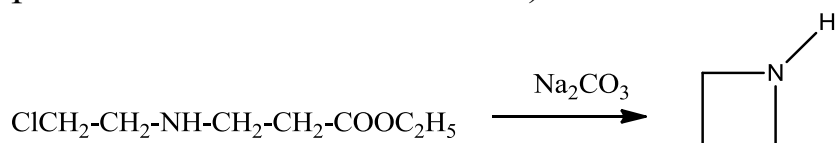
Четырехчленные гетероциклические соединения.

Азетидин – бесцветная жидкость с аммиачным запахом, т.кип. 63°C. Плотность 1,4287 г\мл. Хорошо растворима в воде, спирте.

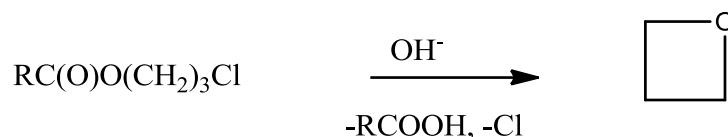
Оксетан – жидкость с т.кип. 47,8°C. Плотность 1,3897 г\мл. Хорошо растворима в воде, этаноле, эфире. Открыт в 1878 г.

Тиетан жидкость с т.кип. 94°C, плотность 1,5059 г\мл. Получен в 1916 г.

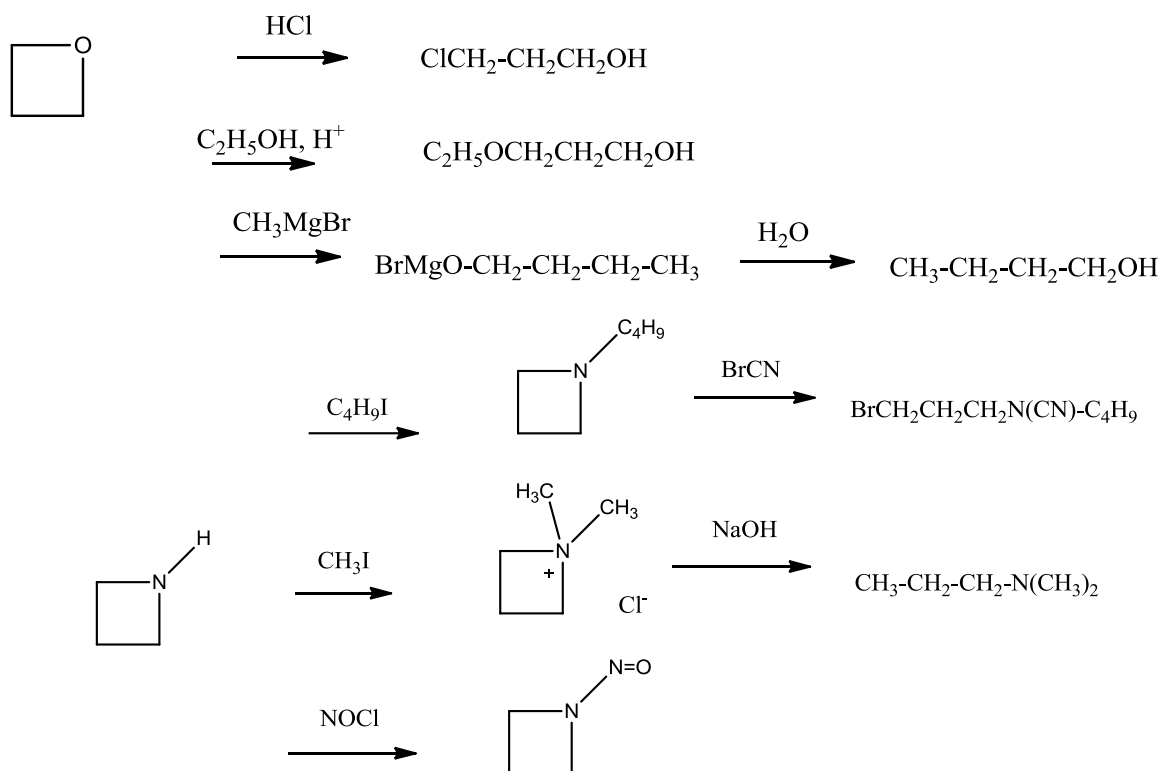
В 1967 г описан способ получения азетидина из N-(2-карбоксиэтил)-3-аминопропилхлорида циклизацией в присутствии соды (выход практически количественный):



Оксетан получают по реакции Вильямсона циклизацией γ -галогеногидринов или γ -галогенэфиров в присутствии концентрированной щелочи при нагревании:



Характерны реакции присоединения с разрывом кольца, причем в случае наличия алкильного заместителя при атоме углерода разрыв связи идет по метиленовому атому углерода и кислороду (азоту), а в случае фенильного заместителя по связи атом кислорода(азота) –фенилированный атом углерода.



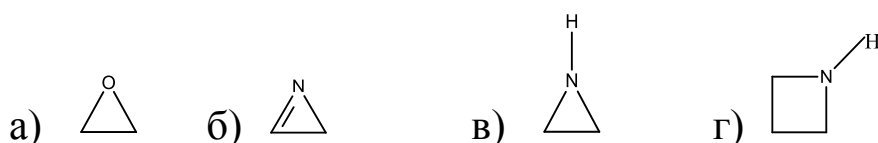
Азиридин несмотря на токсичность широко используется как биологически активный препарат, широко используется в качестве фармацевтических препаратов (потивоопухолевые препараты-тиофосфамид, бензотеф, фторбензотеф и др.). Является супермутагеном. Применяется как добавка к волокнам повышающей способность к окрашиванию. В качестве компонента жидкого топлива, ракетного топлива. Добавляют в бумагу. Пестицид.

Оксиран и его производные служат для получения в промышленности этиленгликоля, сложных эфиров (пластификаторы). В производстве этаноламинов (эмульгаторы). Эпоксидные смолы.

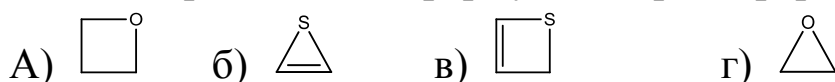
Тираны и его производные применяют в качестве инсектицидов и фунгицидов, добавки к смазочным маслам, для придания несминаемости тканей за счет дисульфидных мостиков, каучукообразных полимеров.

2 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Из приведенных формул выберите формулу азиридина



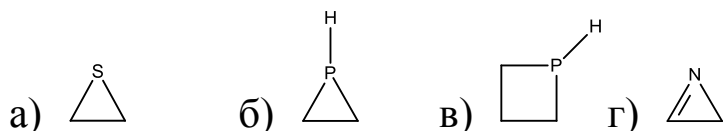
2. Из приведенных формул выберите формулу оксирана



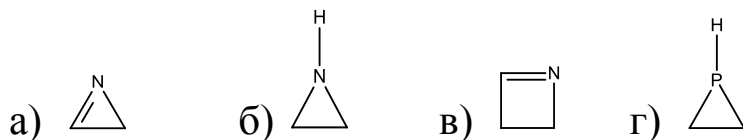
3. Из приведенных формул выберите формулу тирана



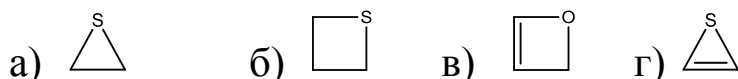
4. Из приведенных формул выберите формулу фосфирана



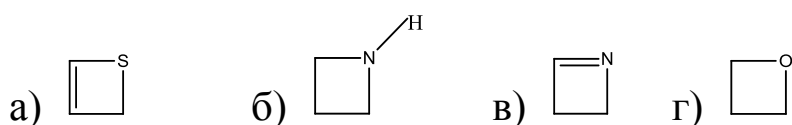
5. Из приведенных формул выберите формулу 1-азирина



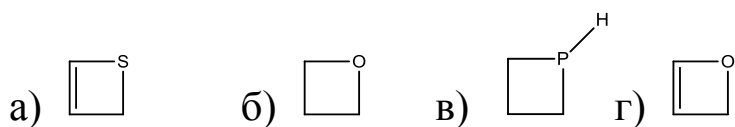
6. Из приведенных формул выберите формулу тиирена



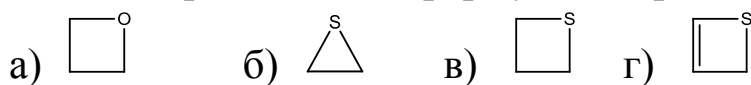
7. Из приведенных формул выберите формулу азетидина



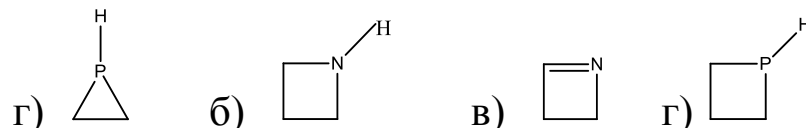
8. Из приведенных формул выберите формулу оксетана



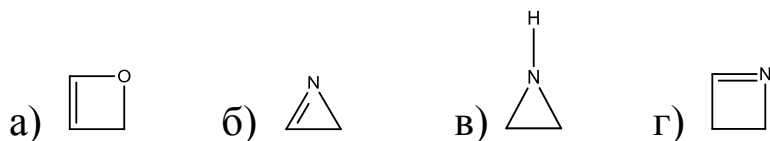
9. Из приведенных формул выберите формулу тиетана



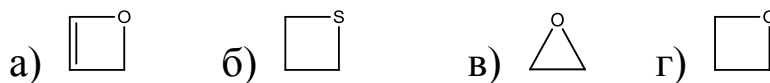
10. Из приведенных формул выберите формулу фосфетана



11. Из приведенных формул выберите формулу 1-азетидина



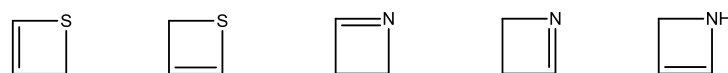
12. Из приведенных формул выберите формулу 2-оксета



13. Из приведенных формул выберите формулу 2-тиета

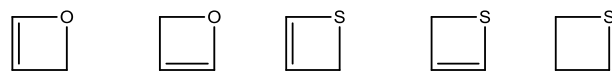


14. Сколько разных веществ изображено следующими формулами:



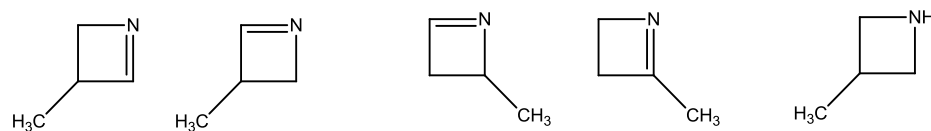
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5

15. Сколько разных веществ изображено следующими формулами:



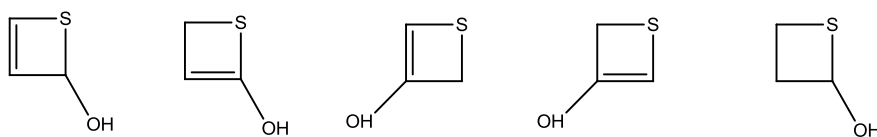
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5

16. Сколько разных веществ изображено следующими формулами:



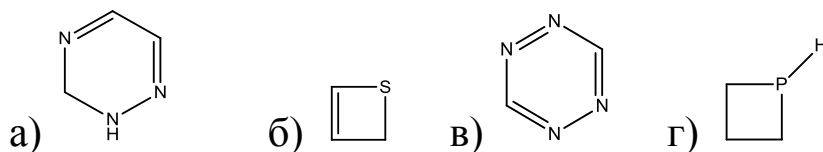
а) 1; б) 2; в) 3; г) 4

17. Сколько разных веществ изображено следующими формулами:

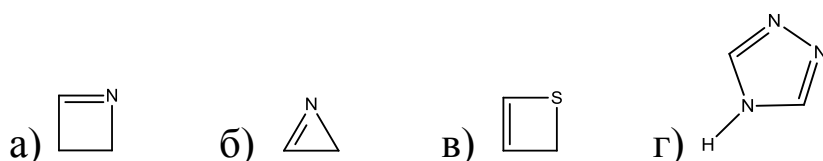


а) 2; б) 3; в) 4; г) 5

18. Какое вещество проявляет ароматические свойства?



19. Какое вещество проявляет ароматические свойства?



20. Из приведенных утверждений выберите верное:

- а) трехчленные гетероциклы могут быть только предельными;
- б) трехчленные гетероциклы могут быть только непредельными;
- в) трехчленные гетероциклы могут быть предельными и непредельными;
- г) трехчленные гетероциклы являются ароматическими системами.

21. Из приведенных утверждений выберите верное:

- а) трехчленные гетероциклы являются напряженными структурами с постоянной тенденцией к раскрытию цикла;
- б) трехчленные гетероциклы являются напряженными структурами с отсутствием тенденции к раскрытию цикла;
- в) трехчленные гетероциклы являются ароматическими системами;
- г) у трехчленных гетероциклов напряжение циклов больше чем в четырехчленных гетероциклов.

22. Из приведенных утверждений выберите верное:

- а) у трехчленных гетероциклов напряжение циклов больше чем в четырехчленных гетероциклов;

- б) у четырехчленных гетероциклов напряжение циклов больше чем в трехчленных гетероциклов;
- в) четырехчленные гетероциклы являются напряженными структурами без тенденции к раскрытию цикла;
- г) четырехчленные гетероциклы могут быть только непредельными.

23. Из приведенных утверждений выберите верное

- а) раскрытие цикла азиридина под действием нуклеофильных агентов никогда не сопровождается перегруппировками;
- б) раскрытие цикла азетидина под действием нуклеофильных агентов никогда не сопровождается перегруппировками;
- в) реакции с раскрытием цикла азиридина под действием нуклеофильных агентов проходят с протонированием атома азота кольца;
- г) азиридин склонен к полимеризации при УФ-облучении

24 Из приведенных утверждений выберите неверный ответ

- а) при действии на азиридин избытка галогеналкана образуются устойчивые четвертичные соли азиридиния по атому азота;
- б) наиболее характерна реакция ацилирования для азетидина по сравнению с азиридином;
- в) реакцию ацилирования для азиридина проводят в присутствии акцептора протонов;
- г) для азиридина не характерны реакции алкилирования

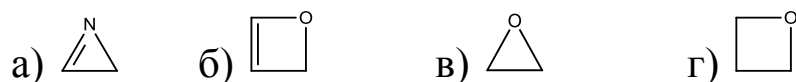
25 Из приведенных ответов выберите верный

- а) реакции ацилирования и алкилирования протекают по атому азота в азиридине;
- б) алкилирование азиридина обычно проводят в кислой среде;
- в) при действии на азиридин избытка галогеналкана образуются неустойчивые четвертичные соли азиридиния по атому азота;
- г) при действии на азиридин избытка галогеналкана не образуются четвертичные соли азиридиния по атому азота

26 При циклизации β-хлорэтанола в щелочной среде получают



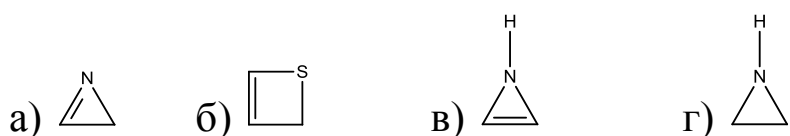
27 При циклизации γ-хлорпропанола в щелочной среде получают



28 При окислении этена кислородом воздуха при T 300-400 °C в присутствии серебряного катализатора получают



29 При циклизации β-хлорэтиламина в щелочной среде получают

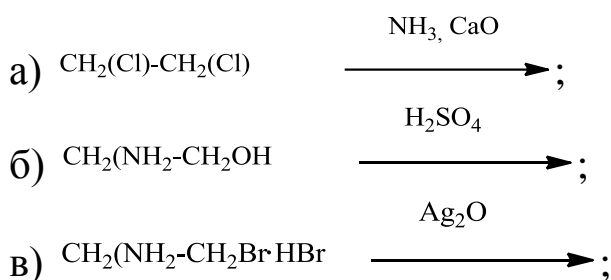


30 При взаимодействии 1,2-дихлорэтана с аммиаком в присутствии оксида кальция получают



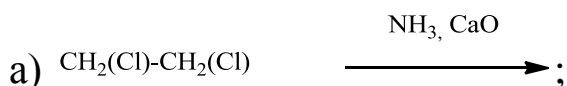
а) азетидитин; б) азиридин; в) 1-азирин; г) 1-азетидин

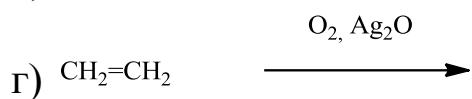
31 Синтез азиридина по Габриэлю проходит по схеме



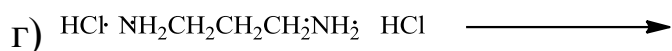
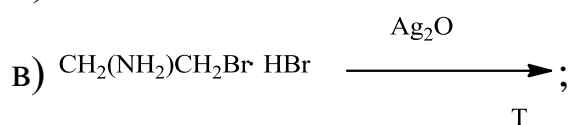
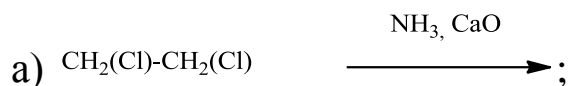
г) нет правильного ответа

32 Синтез азиридина по Венкеру проходит по схеме

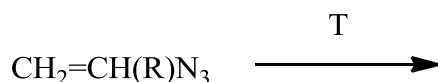




33 Азетидин получают по схеме



34 В результате пиролиза винилазида получают



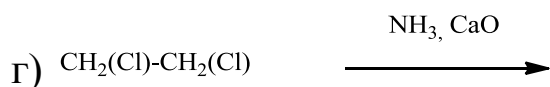
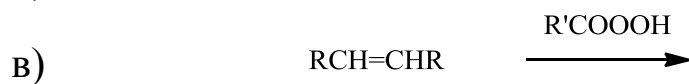
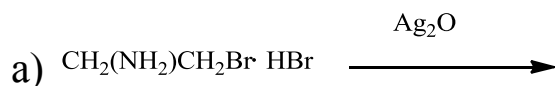
а) 1-азирин; б) азиридин; в) 1-азетидин; г) азетин

35 При окислении замещенных олефинов надкислотами приводит к выделению производных

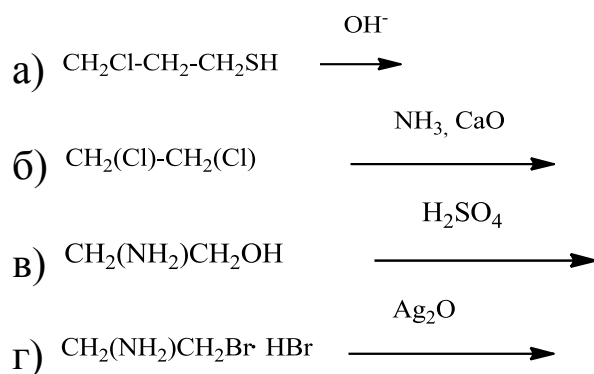


а) оксетана; б) оксирана; в) 2-оксета; г) азетина

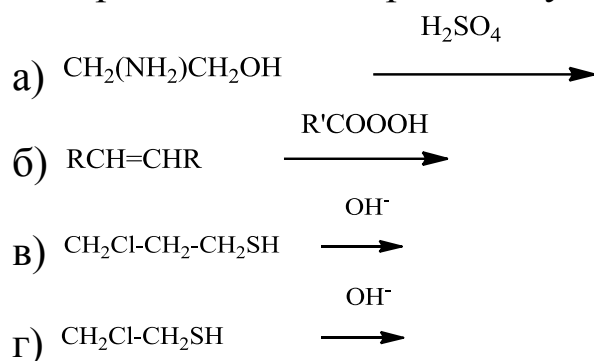
36 Производные оксирана получают по схеме



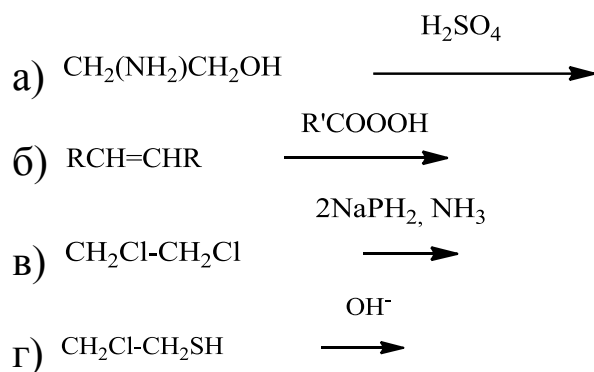
37 Производные тиетана получают по схеме



38 Производные тирана получают по схеме



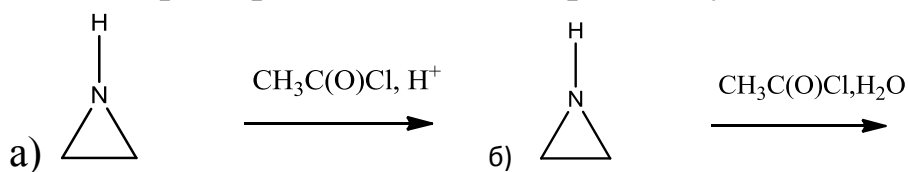
39 Фосфиран получают по схеме

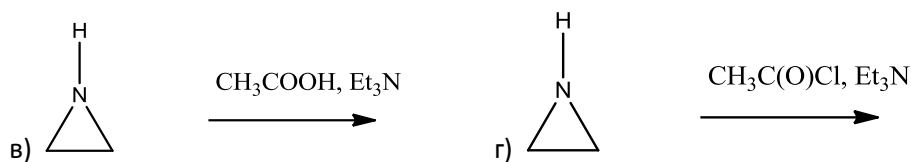


40 В результате нитрозирования 3-фенил-азетидина образуется

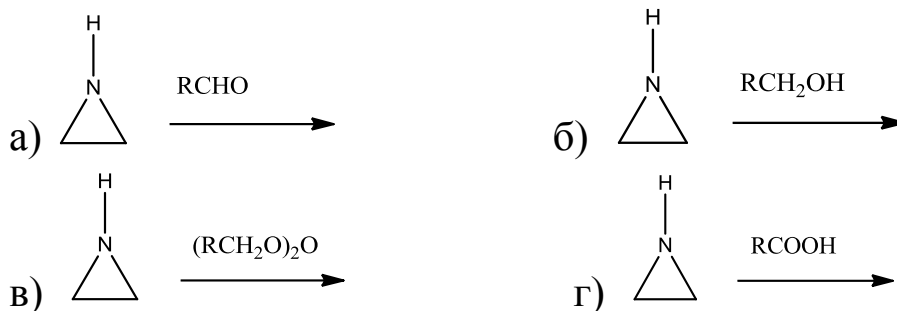
- а) 2-нитрозо-3-фенилазетидин; б) 1-нитрозо-3-фенилазетитидин;
в) *m*-нитрозофенилазетидин; г) 1-нитрозо-*p*-фенилнитро

41 Выберите реакцию, по которой получают N-ацетилазиридин

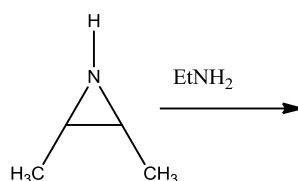




42 Выберите реакцию по которой получают замещенный N-метилолазиридин

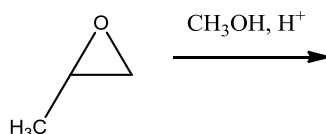


43 При действии этиламина на 2,3-диметилазиридин получают



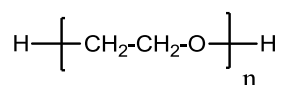
а) 1-амино-2-метиламиноазиридин; б) 1-амино-1,2-диметил-2-этиламиноазиридин; в) 1-амино-2,2-диметил-2-метиламиноазиридин; г) 1-амино-2-метил-2-этиламиноазиридин

44 При действии метанола на оксиран в присутствии кислоты получают



а) 2-метил-2-метоксиэтанол; б) 2-метил-1-метоксиэтанол; в) 1-метил-2-метоксиэтанол; 1-метил-1-метоксиэтанол

45 Полиэтиленоксид получают полимеризацией оксирана



а) при высоких температурах; б) в присутствии сильного основания; в) в присутствии сильной кислоты; г) под действием УФ облучения

Ответы 1в; 2г; 3а; 4б; 5а; 6г; 7б; 8б; 9в; 10г; 11б; 12а; 13г; 14б; 15б;
16г; 17в; 18в; 19г; 20в; 21а; 22б; 23в; 24г; 25а; 26в; 27г; 28в; 29г;
30б; 31в; 32б; 33г; 34а; 35б; 36в; 37а; 38г; 39в; 40б; 41г; 42а; 43б;
44в; 45б.

Литература

1. Дж. Джоуль, К. Миллс. Химия гетероциклических соединений
(Пер. с англ). М.: Мир. – 2009. – 728с.