

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**  
 федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального  
 образования  
**КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.П.  
 АСТАФЬЕВА**

(КГПУ им. В.П. Астафьева)

Факультет биологии, географии и химии  
 Кафедра химии

ДОПУСКАЮ К ЗАЩИТЕ  
 Зав. кафедрой химии

Л.М. Горностаев

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015 г.

Магистерская диссертация

**Реакция нитрования в школьном курсе химии. Изучение реакций  
 нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов**

Направление подготовки «Педагогическое образование»  
 Магистерская программа «Химическое образование»

Выполнил(а) студент(ка) 25М

Конюшкина Ирина Николаевна

Руководитель магистерской программы:  
 д.х.н., проф., зав. кафедрой химии  
Горностаев Леонид Михайлович

Научный руководитель:  
 к.х.н., доцент кафедры химии  
Лаврикова Татьяна Ильинична

Рецензент:  
 к.х.н., ст. преп. кафедры химии  
Кузнецова Анастасия Сергеевна

Дата защиты \_\_\_\_\_

Оценка \_\_\_\_\_

Красноярск  
 2015

## Реферат

магистерская диссертация Конюшкиной Ирины Николаевны

«Реакция нитрования в школьном курсе химии.

Изучение реакций нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов»

Данная работа посвящена изучению реакций нитрования в школьном курсе химии. Изучению реакций нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов.

Объём работы страниц, в тексте содержится 2 рисунка (спектра), 3 таблицы, использовано 25 литературных источников, в том числе 9 источников для разработки элективного курса.

Объект исследования – ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохиноны.

Цель исследования – изучение реакций нитрования в школьном курсе химии, а также изучение реакций нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов.

Строение полученных веществ подтверждены физико-химическими методами анализа: ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопией и масс-спектрометрией.

Данные методы выбраны с учетом их необходимости и достаточности для решения поставленных задач. Научная новизна и теоретическая значимость исследования заключается в том, что установлено, что в результате действия на 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинон нитрующей смесью в серной кислоте происходит не только реакция нитрования нафтохинонового ядра, но и реакция дебензилирования. Дебензилированием сопровождается и выдержка 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона в

серной кислоте без нитрующей смеси. Установлено, что 2-бензиламино-1,4-нафтохиноны превращаются в хинондиазид при обработке их нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте и в качестве побочного продукта образуется бензальдегид.

К работе прилагается методическая глава, содержащая предпрофильный элективный курс по химии для учащихся 9 классов на тему «Металлы».

## Содержание

Введение.....	5
Глава I. Литературный обзор .....	7
1.1. Изучение реакций нитрования в школьном курсе химии.....	7
1.2. Введение нитрогруппы в ароматические системы.....	13
1.3. Нитрующие системы.....	14
1.4. Примеры нитрования некоторых соединений ароматического ряда.....	16
1.5. Особенности нитрующей кислотной смеси.....	20
1.6. Нитрование азотсодержащих гетероциклов.....	24
1.7. Побочные реакции при нитровании.....	25
1.8. Синтез и биологическая активность нитронафтохинонов.....	29
Глава II. Обсуждение экспериментальных данных.....	33
Глава III. Экспериментальная часть.....	43
3.1. Синтез 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона.....	43
3.2. Нитрование 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона.....	44
3.3. Дебензилирование 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона при выдержке его в концентрированной серной кислоте.....	44
3.4. Синтез 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона.....	45
3.5. Нитрозирование 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона.....	45
Глава IV. Методическая глава.....	47
Выводы.....	67
Библиография.....	68
Приложение.....	72

## Введение

Актуальность темы хиноны и хиноидные соединения исследуются уже более 150 лет. Первые работы были в основном посвящены синтезу хиноидных красителей, благодаря которым, начиная с середины XIX века, произошел переворот в красильной промышленности.

В настоящее время интерес к этому классу соединений возрос в связи с тем, что на основе хиноидных соединений синтезируются лекарственные вещества, антибиотики, антиоксиданты. Среди хиноидных соединений известны противоопухолевые, противовирусные, противовоспалительные препараты, витамины. Многие хиноны встречаются среди природных соединений.

Реакции нитрования в ароматическом ряду приводят к образованию различных нитропроизводных, обладающих широким спектром применения.

Подобные соединения применяют в качестве взрывчатых веществ и в меньшей степени как компоненты ракетных топлив. Кроме того, нитросоединения – полупродукты в производстве синтетических красителей, полимеров, моющих препаратов и ингибиторов коррозии, флотационных агентов, пластификаторов и модификаторов полимеров, пигментов и пр. Они находят широкое применение в органическом синтезе и в качестве модельных соединений в теоретической органической химии.

Нитропроизводные хинонов, содержащие нитрогруппу в хиноидном цикле практически неизвестны. Вместе с тем подобные соединения перспективны для практического использования при получении, например, гетероциклических производных на их основе.

Исходя из актуальности проблемы, учитывая ее недостаточную теоретическую и методическую проработанность, а также острую потребность общеобразовательных учреждений, нами была определена тема

исследования: Реакция нитрования в школьном курсе химии. Изучение реакций нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов.

Объект исследования – ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохиноны.

Предмет исследования – реакция нитрования в школьном курсе химии. Изучение реакций нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов.

Цель исследования – изучение реакций нитрования в школьном курсе химии, а также изучение реакций нитрования ариламино- и бензиламино-1,4-нафтохинонов.

## I. Литературный обзор

Нитрование – введение нитрогруппы  $-\text{NO}_2$  в молекулу органического соединения. Продуктами реакции являются нитросоединения. В зависимости от того, с каким атомом связана нитрогруппа, различают С-, О- и N-нитросоединения.

Нитрование является одной из важнейших реакций органического синтеза и широко используется в лабораторной практике и производстве.

Нитрование может осуществляться как прямым, так и непрямым путем. К процессам прямого нитрования относят реакции замещения атома водорода на нитрогруппу или присоединение нитрующих агентов по кратной связи, к непрямому нитрованию – замену других атомов или групп атомов на нитрогруппу (например, галогенов, сульфогруппы)[1].

### 1.1. Изучение реакций нитрования в школьном курсе химии

С целью рассмотрения вопроса об изучении реакций нитрования в школьном курсе химии были проанализированы учебники по химии:

✓ Габриелян О.С. Химия. 9 класс, 2014г. Химия. 10 класс, 2014г. Химия 11 класс 2014г.

✓ Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия. Учебник для 9 класса, 2013г. Учебник для 10 класса, 2013г. Учебник для 11 класса, 2013г.

✓ Кузнецова Н.Е., Титова И.М., Гара Н.Н. Химия: 9 класс, 2011г. Химия: 10 класс: профильный уровень, 2011г. Химия: 11 класс: профильный уровень, 2011г.

✓ Журин А.А. Химия: 9 класс, 2012г. Химия: 10 класс, 2012г. Химия: 11 класс, 2012г.

✓ Нурахметов Н.Н. Химия. Учебник для 9 класса, 2008г. Учебник для 10 класса, 2008г. Учебник для 11 класса, 2008г.

Проанализировав данные учебники, можно сделать вывод, о том, что в школьном курсе химии реакции нитрования изучаются на 2 и 3 ступени обучения: начиная с 9 класса изучая курс органической химии.

Реакции нитрования изучаются в следующих темах:

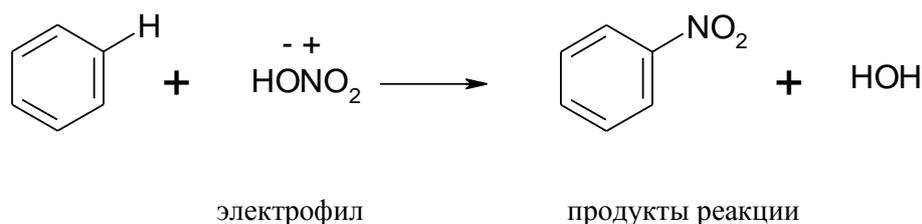
- ❖ Классификация органических реакций;
- ❖ Ароматические углеводороды (арены). Бензол;
- ❖ Фенолы;
- ❖ Гетероциклические соединения;
- ❖ Целлюлоза (образование сложных эфиров).

Например, в учебнике Кузнецовой Н.Е. «Химия 10 класс», 2011г. материал по реакциям нитрования объясняется так:

- в теме «Классификация органических реакций».

«Электрофильными называются реакции органических соединений с электрофильными реагентами (электрофилами), т. е. катионами или молекулами, которые имеют свободную орбиталь, готовую принять электроны для образования новой связи.

Примером такой реакции может служить реакция нитрования бензола:

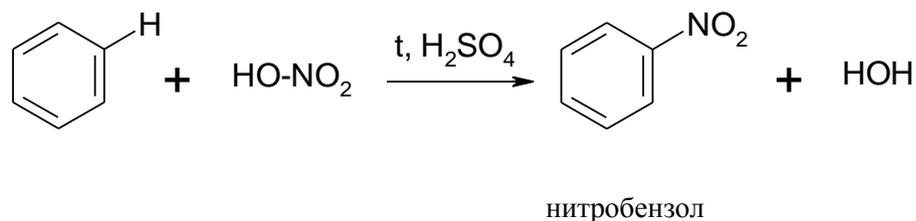


Эти же реакции могут быть включены и в другую классификацию по продуктам реакции».

- в теме «Ароматические углеводороды (арены). Бензол». Реакции нитрования рассматриваются при изучение химических свойств бензола следующим образом.

Нитрование

«При действии на бензол нитрующей смеси (концентрированные серная и азотная кислоты) и при нагревании происходит реакция замещения, нитро-группа  $\text{NO}_2$  замещает атом водорода в молекуле бензола:

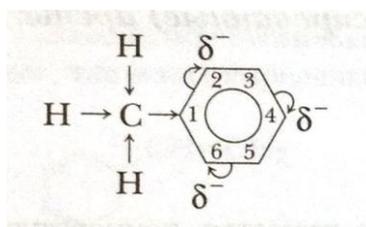


При этом образуется желтоватая тяжелая жидкость, нерастворимая в воде, с запахом горького миндаля — нитробензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , которая используется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

#### Особенности химических свойств гомологов бензола

Проблема. Опытным путем установлено, что гомологи бензола легче вступают в реакцию замещения, чем бензол. Почему? Очевидно, объяснение нужно искать во взаимном влиянии атомов в молекулах гомологов бензола. Рассмотрим это положение на примере толуола.

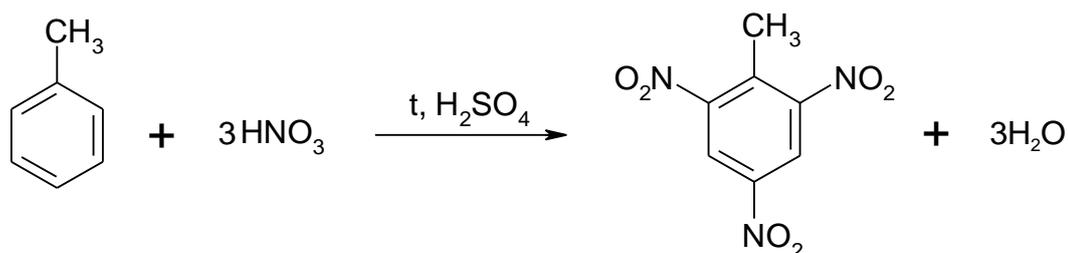
Метильная группа в молекуле толуола, как известно, является донором электронов, смещает электронную плотность от себя в сторону бензольного ядра:



В результате этого смещения нарушается равномерное распределение электронной плотности по всему бензольному ядру, увеличивается электронная плотность в положениях 2, 4, 6, и атомы водорода становятся

более подвижными и легко замещаются. Таким образом, большая реакционная способность бензольного ядра в положениях 2, 4, 6 объясняется влиянием радикала метила.

Толуол легче, чем бензол, вступает в реакцию нитрования.

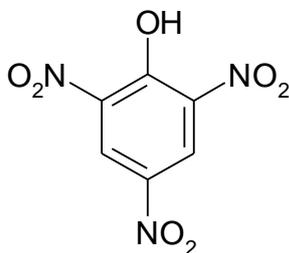


2,4,6-тринитротолуол

Тринитротолуол (тротил, или тол) — мощное взрывчатое вещество. На основании теории химического строения мы говорим, что влияние атомов в молекулах взаимно».

- в теме «Фенолы»

«В реакцию с фенолом могут вступать не только галогены. Аналогично и с большой легкостью протекает реакция фенола с азотной кислотой, где основным продуктом является 2,4,6-тринитрофенол, называемый пикриновой кислотой, -  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ :



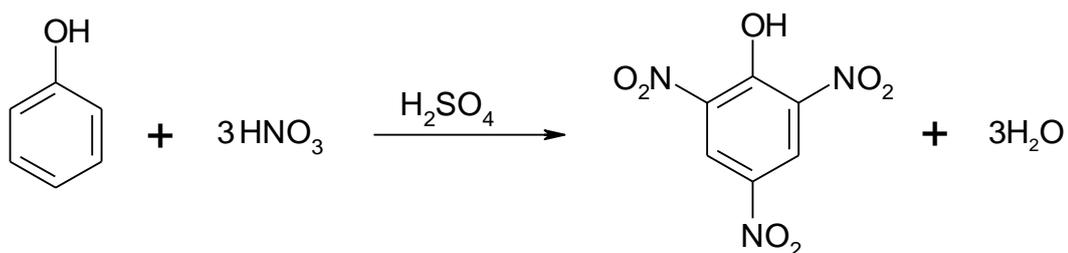
пикриновая кислота

Пикриновая кислота служит основой производства взрывчатых веществ и красителей.

Фенол – активное вещество, химические свойства которого обусловлены как функциональной группой – OH, так и бензольным кольцом радикала фенила, которые взаимно влияют друг на друга».

Итак, для фенола характерны реакции замещения:

Замещение водорода в бензольном кольце:



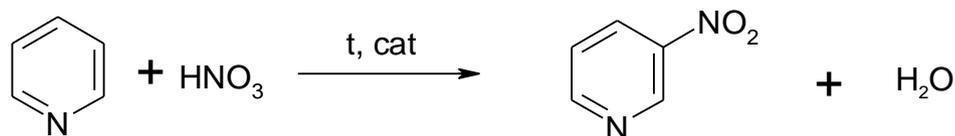
2,4,6-тринитрофенол

Условие реакции:  $3\text{HNO}_3$  концентрированная.

- в теме «Гетероциклические соединения»

«Пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  представляет собой бесцветную жидкость с  $t_{\text{кип}} = 115$  °С, хорошо растворимую в воде и органических растворителях, с характерным неприятным запахом. Он весьма *ядовит*, вдыхание его паров может привести к тяжелому поражению нервной системы.

По сравнению с бензолом пиридин менее реакционноспособен. Он с большим трудом вступает в *реакцию нитрования* с азотной кислотой образуя соединение — *нитропиридин*».



пиридин

нитропиридин

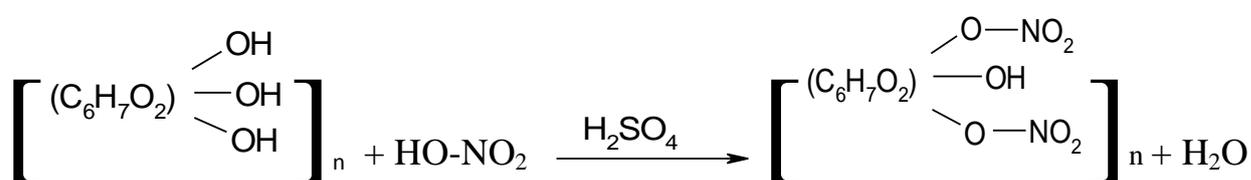
- в теме «Целлюлоза»

«Нитраты целлюлозы образуются в результате воздействия на целлюлозу концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. В зависимости от условий проведения реакции этерификации в ней могут участвовать как одна, так и две либо три гидроксильные группы элементарных звеньев:



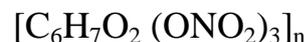
мононитрат целлюлозы

(нитронитроцеллюлоза)



Динитрат целлюлозы

(динитроцеллюлоза)



тринитрат целлюлозы

(тринитроцеллюлоза)

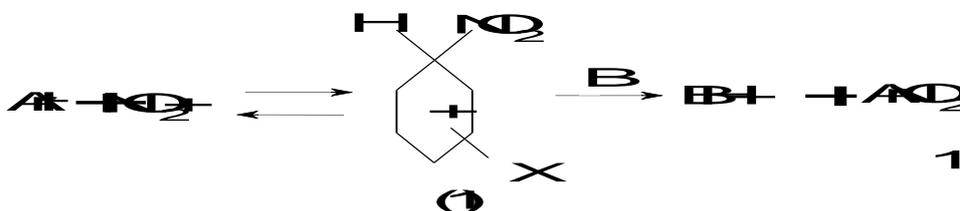
Нитраты целлюлозы имеют широкое применение.

Смесь нитратов с разной степенью этерификации называется пироксилином. Пироксилин является взрывчатым веществом, основой бездымного пороха. Менее глубоко нитрованная целлюлоза (колоксилин) является сырьем для получения нитролаков (огнеопасны!). Из динитрата целлюлозы с камфорой получали целлулоид одну из первых пластмасс, которая шла на изготовление игрушек, киноленты, галантерейных изделий».

Выбор учебника Кузнецовой Н.Е. «Химия 10 класс» обосновывается тем, что в нем подробно и доступным химическим языком изложен материал по реакциям нитрования, чем в остальных проанализированных учебниках.

## 1.2. Введение нитрогруппы в ароматические системы

Замещение атома водорода в ароматическом ядре на нитрогруппу долгое время служило объектом внимания теоретиков, так как, во-первых, введение нитрогруппы значительно дезактивирует ядро к дальнейшему замещению и, во-вторых, оказалось, что проведение реакции в резко различающихся условиях дает очень близкие соотношения изомерных нитросоединений. Эта реакция имеет громадное значение для получения ароматических нитросоединений. Данные о роли нона нитрония  $\text{NO}_2^+$  как эффективного электрофила при самых разных условиях и о влиянии заместителей на ход дальнейшего замещения в замещенных ароматических соединениях многократно обсуждались [2]. Реакция протекает по схеме  $\text{S}_{\text{E}}2$  (уравнение 1) с участием интермедиата Уиланда (1), скорость определяющей является первая стадия, если только скорость второй стадии не снижена из-за очень сильных пространственных взаимодействий. В случае соединений с достаточно высокой реакционной способностью скоростью определяющей стадией может быть также взаимная диффузия ионов нитрония и молекул субстрата [1].



Ароматические нитросоединения чаще всего получают с помощью реагентов, способных образовывать ион нитрония  $\text{NO}_2^+$ . Эти реагенты довольно разнообразны, а условия реакций меняются в зависимости от характера нитруемых ароматических соединений. Помимо обычно

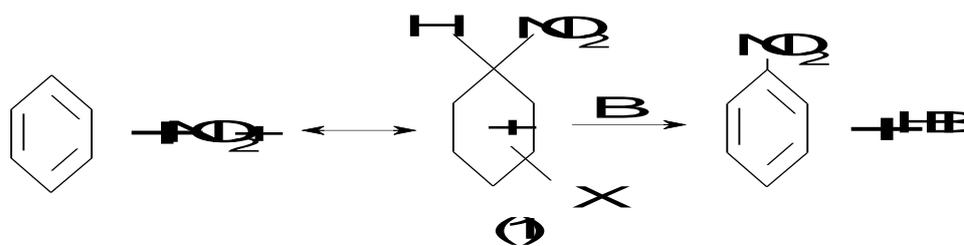
используемой для получения  $\text{NO}_2^+$  смеси серной и азотной кислот (так называемой нитрующей смеси), реагентами, нитрующей частицей в которых, как полагают, служит ион нитрония, являются также фторборат и другие соли нитрония, эфиры азотной кислоты,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  и нитраты металлов в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или кислот Льюиса.

На первый взгляд аналогичным образом должна вести себя и азотная кислота в уксусном ангидриде. Однако образующийся при этом ацетилнитрат действует до некоторой степени аномально. Более того, неизвестно, что является фактической нитрующей частицей в смеси азотная кислота — уксусный ангидрид, возможно, что протонированный ацетилнитрат, а не ион нитрония.

Другие, менее общие способы введения нитрогруппы в ароматические системы включают окисление нитрозо- и аминсоединений, замещение иона диазония, перегруппировку нитраминов, нуклеофильное замещение при действии ариланионов на эфиры азотной кислоты или другие подходящие реагенты, такие, как  $\text{N}_2\text{O}_4$  и тетранитрометан, а также свободнорадикальные процессы с участием  $-\text{NO}_2$ . Эти приемы чаще всего используются для того, чтобы обойти проблемы ориентации; кроме того, чувствительность некоторых ароматических систем к окислению в обычных нитрующих средах заставляет использовать и другие методы получения нитроароматических соединений.

### 1.3. Нитрующие системы

Согласно общепринятым представлениям, нитрование ароматических соединений является типичной реакцией электрофильного замещения под действием иона нитрония  $\text{NO}_2^+$ :



Образование  $\delta$ -комплекса (2) — ионный бимолекулярный процесс, зависящий как от собственной реакционной способности ароматического соединения, так и от эффектов сольватации. Соотношение образующихся продуктов подчиняется обычным правилам ориентации при электрофильном замещении, а сильная сольватация иона нитрония замедляет скорость нитрования. Скорость образования  $\delta$ -комплекса слишком велика, чтобы эта стадия могла определять скорость реакции. Поскольку потеря протона  $\delta$ -комплексом также происходит очень быстро, и поэтому даже частично не может определять скорость процесса, то первичный изотопный эффект при нитровании не наблюдается.

К настоящему времени достаточно изучены три нитрующие системы, и можно утверждать, что существуют по крайней мере три различных электрофильных нитрующих агента:

- Комплекс фторсодержащих солей нитрония, в частности фторборат нитрония в сульфолане, который действует как сольватированная ионная пара.
- Азотная кислота в уксусном ангидриде, образующая при реакции с ним ацетилнитрат, протонированная форма которого и является нитрующим агентом.
- Азотная кислота в концентрированной серной кислоте — нитрующая кислотная смесь, которая в протонной среде с высокой диэлектрической проницаемостью приводит к образованию сольватированного иона нитрония.

То, что эти три системы содержат различные нитрующие частицы, доказывает их различное поведение по отношению как к самому субстрату, так и к положению, в котором идет нитрование.

#### **1.4. Примеры нитрования некоторых соединений ароматического ряда**

При нитровании сильноактивированных замещенных ароматических соединений, таких, как анизол и другие эфиры, амины и N-ариламыды, заместители которых содержат легко поляризуемые p-электроны, соотношение изомеров в значительной степени определяется условиями нитрования. Если нитрование ароматических производных такого типа проводится нитрующей кислотной смесью, среди продуктов реакции преобладают пара-изомеры, тогда как при нитровании в уксусном ангидриде образуются в основном орто-изомеры, их содержание превышает 67%, т. е. статистически предсказанное количество.

N-Нитроамины при обработке серной или соляной кислотами могут перегруппировываться в анилины, содержащие NO<sub>2</sub> - группу в кольце. Такие перегруппировки, как правило, идут в орто-положение обработка фенилнитрамина 74%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при —20 °С дает о-нитроанилин с выходом 95% [3]. Ингольд и Джонс[4] показали что нитрование смесью азотной и, 85%-ной серной кислот идет не через N-нитромины, а, приводит к прямому нитрованию в кольцо, причем выходы пара- и мета-нитросоединений составляют соответственно 59 и 34%. Нитрование в орто-положение в этих условиях так же, как и в протонной среде, затруднено (выход орто-изомера 6%).

При нитровании фенолов также в зависимости от условий реакции наблюдаются значительные изменения в распределении изомеров. Нитрование в водной среде (0,5 М раствор в азотной кислоте и 1,75 М раствор в серной кислоте) дает о-нитрофенол с выходом 73%, тогда как при

нитровании в уксусной кислоте (3,2 М раствор в азотной кислоте) выход о-нитрофенола составляет только 44%.

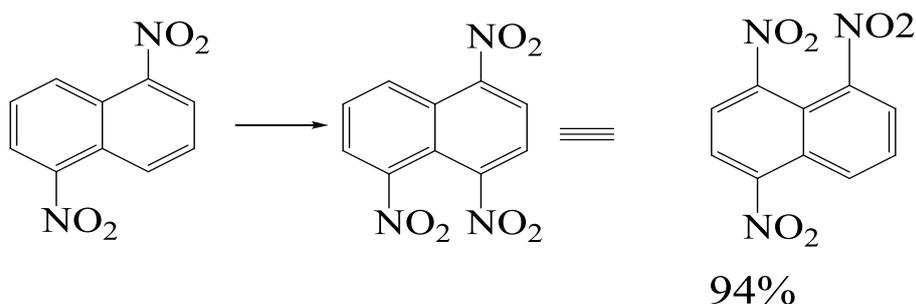
Для соединений, содержащих мета-ориентанты, типично высокое соотношение орто- и пара-изомеров. Из табл. 1 [5] видно, что высокие выходы орто-нитросоединений обусловлены наличием заместителей, ориентирующих преимущественно в мета-положение.

Таблица 1

Распределение изомеров для ароматических соединений, содержащих мета-ориентанты[5]

	Изомеры, %			Литература
	орто	пара	мета	
$C_6H_5NO_2$	6,4	0,3	93,2	40,а
$C_6H_5CN$	17,1	2,2	80,7	40,б
$C_6H_5CO_2H$	18,5	1,3	80,2	40,а
$C_6H_5CHO$	19	9	72	40,в
$C_6H_5CONH_2$	27	<3	70	40,г
$C_6H_5CO_2C_2H_5$	28,3	3,3	68,4	40,а

Подобное, но не идентичное явление наблюдалось при нитровании нитрующей кислотной смесью 1-нитронафталина и особенно 1,5-динитронафталина[6]. 1-Нитронафталин дает избыток 1,8-изомера по сравнению с 1,5-изомером (67:33). 1,5-Динитронафталин дает 94% 1,4,5-тринитронафталина и только 6% 1,3,5-тринитросоединения:



Влияние растворителя видно на примере реакции нитрования нитронафталинов [6]. При нитровании 1-нитронафталина переход от нитрующей кислотной смеси к 70%-ной азотной кислоте (т. е. кислоте обычной концентрации) вызывает небольшое увеличение выхода 1,5-динитронафталина (от 33 до 41%). В случае 1,5-динитронафталина соотношение 1,3,5- и 1,4,5-тринитропроизводного при переходе от нитрующей кислотной смеси к 70%-ной азотной кислоте меняется более заметно (от 6:94 до 58:42). При нитровании 92,5%-ной водной азотной кислотой выходы продуктов нитрования такие же, как и при использовании нитрующей кислотной смеси. Это заставляет предположить, что дымящая азотная кислота и кислотная смесь содержат одну и ту же нитрующую частицу — «свободный» ион нитрония, способный координироваться с атомами заместителя основного характера. Концентрированная  $\text{HNO}_3$  содержит большее количество воды, и в этом случае в качестве нитрующего агента выступает ион нитрацидия  $\text{H}_2\text{ONO}_2^+$ , менее способный к координации с атомом азота нитронафталина.

Соотношение орто- и пара-изомеров оказывается близким к величине, предсказываемой статистически. Измениться оно может под влиянием пространственных факторов и природы растворителя.

Из-за влияния растворителя, а также пространственных и электронных эффектов идентификация активного нитрующего агента при нитровании затруднительна. С уверенностью можно считать только, что в концентрированной серной кислоте активным нитрующим агентом является

ион нитрония. Ингольд [4] предполагает наличие целого ряда носителей иона нитрония:  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONO}_2$ . Разумеется, этот список можно продолжить. Ориентация при нитровании, однако, зависит от нитрующего агента в меньшей степени, чем от других факторов.

При добавлении к азотной кислоте уксусного ангидрида или серной кислоты образуется более мощный нитрующий агент, который можно использовать, при более низких температурах, что позволяет избежать побочных окислительных процессов. Так, *n*-кумол нитруется в серной кислоте при  $-15^\circ\text{C}$  за 2 ч.

Сам бензол нитруется смесью серной и азотной кислот, количество применяемой для этой цели серной кислоты невелико, но температуры заметно выше комнатной ( $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ). Так как реакция нитрования бензола экзотермична, то необходимая температура легко достигается без подогрева. В некоторых (немногочисленных) случаях необходимо [7] охлаждение, чтобы предотвратить образование динитропроизводного, выход которого может быть значительным, если температура превышает  $60^\circ\text{C}$ .

Как температура, так и содержание воды в кислотной смеси оказывают заметное влияние на реакцию нитрования дезактивированных ароматических соединений. Серная кислота так же, как и селеновая и хлорная кислоты, может вызывать полное превращение азотной кислоты в ион нитрония:



Бисульфат-ион, однако, не способствует такому полному превращению. Поскольку обычная концентрированная азотная кислота содержит 30% воды, чтобы компенсировать протонизацию воды, требуется большой избыток серной кислоты. По этой же причине чаще применяется дымящая азотная кислота ( $\approx 90\%$ -ная, содержащая тем не менее только 70

мол.%  $\text{HNO}_3$ ). Так, ион N,N-диметиланилина нитруется 70%-ной азотной кислотой в присутствии большого избытка серной кислоты (800 мол.%) при 10°C за 2,5 ч, тогда как нитробензол нитруется при 95°C за 30 мин дымящей азотной кислотой в меньшем количестве серной кислоты (300 мол.%). Еще чаще для уменьшения содержания воды используется олеум. Так, для получения симметричного тринитробензола из м-динитробензола [5] используются олеум и дымящая (90%) азотная кислота при 110 °C.

Использование в качестве источника азотной кислоты нитрата калия в серной кислоте позволяет исключить азотную кислоту, содержащую воду, но эта система может быть менее активной. Тем не менее нитрат калия (350 мол.%) в серной кислоте (1200 мол.%) может с успехом использоваться для получения динитропроизводных в реакции с калиевой солью *n*-хлорбензолсульфо кислоты (20 ч при 145 °C).

### **1.5. Особенности нитрующей кислотной смеси**

При использовании в качестве нитрующей среды кислотной смеси были обнаружены некоторые особенности. Многие реакции нитрования в ней являются гетерогенными, несмотря на то, что, как правило, большинство ароматических соединений хорошо растворимы по отдельности и в концентрированной серной, и в азотной кислотах. В молекулу дуrolа (1,2,4,5-тетраметилбензол), который легко растворяется в серной кислоте, невозможно с помощью нитрующей кислотной смеси ввести одну нитрогруппу, в результате реакции образуется только динитропроизводное[7]. Предполагают, что вначале образуется мононитродурол, но растворимость его в кислотной смеси намного выше, и он очень быстро нитруется до динитродурол. Это объяснение можно считать вполне приемлемым, поскольку растворимость нитродурол в кислотной смеси в 30 раз выше, чем у незамещенного дуrolа. Гексафтор-*m*-ксилол и его нитропроизводное имеют почти такую же растворимость, как

дурол и нитродурол. Хорошая растворяющая способность дымящей азотной кислоты позволяет предположить, что гетерогенного характера нитрования можно избежать, если использовать в качестве растворителя азотную кислоту и добавлять серную кислоту лишь в таком количестве, чтобы ее было достаточно только для достижения необходимой концентрации иона нитрония. Черонис[7] еще в 1961 г. писал о целесообразности использования для получения производных углеводов такого прекрасного нитрующего агента, как 100%-ная азотная кислота. В значительной степени успех этого метода, по-видимому, зависит от превосходной растворяющей способности 100%-ной азотной кислоты.

Высокая кислотность серной кислоты, вызывающая протонирование ароматического субстрата, может также способствовать дезактивации ароматического соединения и тем самым сильно затруднять процесс нитрования[7]. Степень дезактивации ароматических субстратов в серной кислоте как растворителе можно оценить из следующего факта: нитрование нитробензола в нитрующей кислотной смеси протекает эффективно при 95°C и лишь очень слабо — начиная с 60°C. Тем не менее нитробензол можно пронитровать уже при комнатной температуре, если к раствору нитросоединения в нитроглицерине добавить стехиометрическое количество серной кислоты[5].

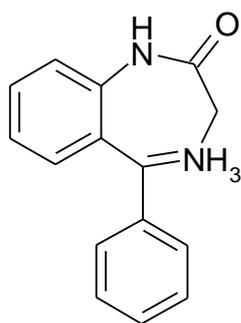
Гиллеспи и Нортон[7] определили скорости нитрования нитробензола и других дезактивированных ароматических соединений в серной кислоте, содержащей различные количества воды, а также определили соответствующие функции кислотности Гаммета  $H_0$ .

Более низкие скорости нитрования, наблюдаемые при концентрации серной кислоты ниже 90%, вызваны просто неполным превращением азотной кислоты в ион нитрония. Понижение активности среды, содержащей менее 5% воды, происходит не непосредственно, а является отчасти следствием

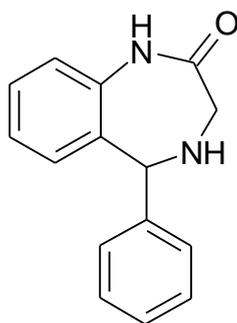
протонирования ароматического субстрата: так, бензойная кислота примерно в 20 раз более активна в 95%-ной серной кислоте, чем в 100%-ной. Бензолсульфокислота в аналогичных условиях изменяет свою активность в 7 раз, нитробензол и п-хлорнитробензол — в 4 раза [5]. Повидимому, снижение скоростей в более кислой 100%-ной серной кислоте можно в равной степени объяснить и протонированием заместителей, однако ион триметилфениламмония также способен замедлять скорость при переходе от 95%- к 100%-ной серной кислоте:  $k(95\% \text{H}_2\text{SO}_4)/k(100\% \text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5$ . По мнению Гиллесли и Нортона [7], в данном случае протонирование субстрата невозможно и наблюдаемое явление следует объяснить образованием водородной связи или энтропийными факторами. Возможность протонирования ароматического кольца ими не рассматривалась.

Лойер и др.[7] изучали также обмен протонами посредством протонирования кольца, а протодесульфирование является хорошо известным синтетическим приемом. Появление окрашивания при растворении антрацена в серной кислоте свидетельствует о протонировании кольца, и недавно с помощью метода ЯМР было показано, что в растворе антрацена в серной кислоте присутствует метиленовая группировка. Образование динитропроизводного дуурола под действием нитрующей кислотной смеси является следствием протонирования кольца дуурола, так как протонирование кольца дезактивированного нитродуурола менее вероятно и в результате последующее нитрование затруднено. Протонный обмен в случае дуурола очень облегчен и протекает в  $1,7 \cdot 10^6$  раз быстрее, чем у бензола[7].

Хорошо известно, что протонирование аминов способствует дезактивации и, следовательно, изменениям в ориентации. Однако этот эффект может быть сильно усложнен. Так, 1,3-дигидро-5-фенил-2Н-бензодиазепин-1,4-он-2 (3) нитруется нитратом калия в холодной концентрированной серной кислоте в положение 9.



(3)



(4)

Гидрированный продукт 1,3,4,5-тетрагидро-5-фенил-2Н-бензодиазепин-1,4-он-2 (4) не нитруется в этих условиях, здесь необходим более сильный реагент — смесь дымящей азотной и концентрированной серной кислот [6]. «Более сильный реагент» не только способствует нитрованию, но и меняет направление реакции с бензольного кольца бензодиазепина на фенильный заместитель, находящийся в положении 5, давая смесь мета- (32%) и пара-нитроизомеров (68%). Ни одно из простых объяснений этого явления не кажется очевидным, однако реакционная способность и ориентация соединений 3 и 4 должны зависеть от кислотности двух используемых нитрующих сред.

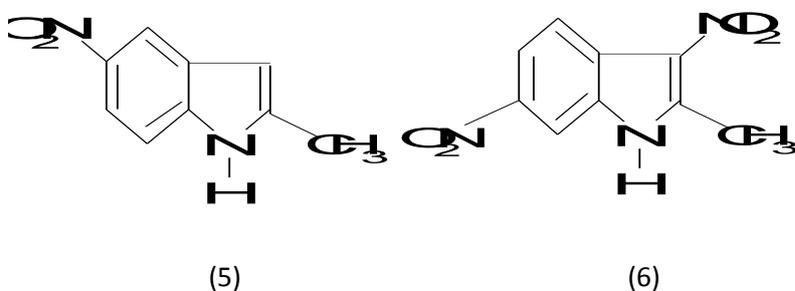
«Жесткость условий» введения нескольких нитрогрупп требует использования олеума, хотя присутствие  $\text{SO}_3$  вызывает замедление скорости нитрования нитробензола при концентрации серной кислоты ниже 100%. Поскольку с максимальной скоростью нитрование протекает в 95%-ной серной кислоте, обычно считают, что достаточно использовать один олеум, чтобы компенсировать содержание воды в азотной кислоте.

При жестком нитровании самое важное поддерживать температуру выше  $100^\circ\text{C}$ , особенно если желательно сократить продолжительность реакции. Наглядным примером служит введение двух нитрогрупп в бензойную кислоту. Если температуру последовательно повышать от 100 до  $145^\circ\text{C}$ , то 3,5-динитробензойную кислоту можно получить за 11 ч, тогда

как для достижения сопоставимых выходов при комнатной температуре необходимо 6 недель.

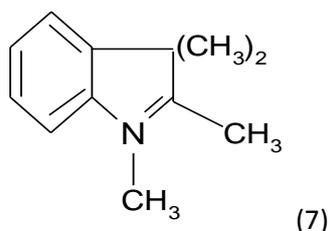
### 1.6. Нитрование азотсодержащих гетероциклов

Ориентация при нитровании азотсодержащих гетероциклов, как правило, сложна и зависит от кислотности нитрующей смеси. Можно привести несколько примеров. Хинолин нитруется кислотной смесью в положения 5 и 8, выходы продуктов примерно равны [5], однако при нитровании в уксусном ангидриде нитратами лития или меди образуется 7-нитрохинолин [6]. Нитрование 2-метилиндола [7] нитратом натрия в холодной концентрированной серной кислоте дает 5-нитро-2-метилиндол (5). В то же время концентрированная азотная кислота не оказывает на 5-метилиндол никакого действия, пока температуру не повышают до такой степени, чтобы началось окисление, вслед за этим идет нитрование в положение 3, а затем в положение 6, и в результате образуется соединение 6.



В обзоре Шофилда [6], посвященном нитрованию азотсодержащих гетероциклов, не дано объяснения столь различного поведения этих соединений. В опубликованной работе Ноланда [6] подробно говорится о нитровании индолов. Сообщаемые ниже факты свидетельствуют о том, что ониевые ионы не всегда являются мета-ориентантами и (Ридд [7] показал, что  $\text{NR}_3^+$ -группа может способствовать образованию до 38% пара-изомера при нитровании).

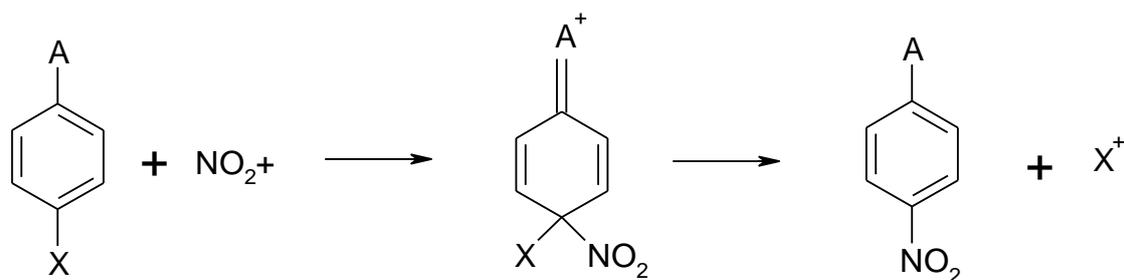
Ион трифенилоксония  $(C_6H_5)_3O^+$  способствует почти 100%-ному нитрованию в пара-положение, хотя его сернистый аналог  $(C_6H_5)_3S^+$  ориентирует при нитровании в мета-положение [7]. Показано, что иммониевый ион 1,2,3,3-тетраметилиндолений (7) направляет нитрование исключительно в положение 5, т. е. в пара-положение.



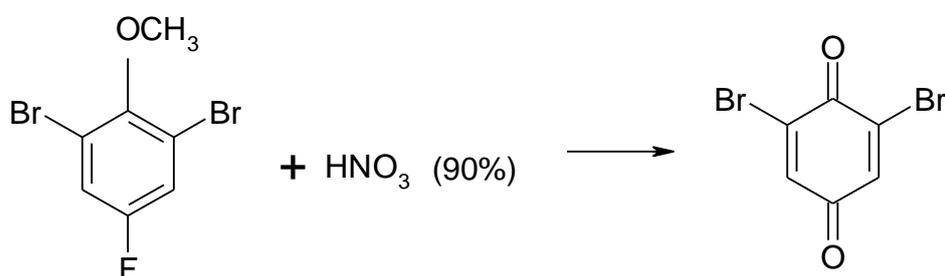
В таких же условиях (нитрат натрия в серной кислоте при 0—10 °С) 2,3,3-триметилиндоленин также нитруется в положение 5. Эти результаты подтверждают гипотезу Ноланда о том, что нитрование индолов в положение 5 в серной кислоте является следствием первоначальной протонизации положения 3 с образованием иона индолениния.

### 1.7. Побочные реакции при нитровании

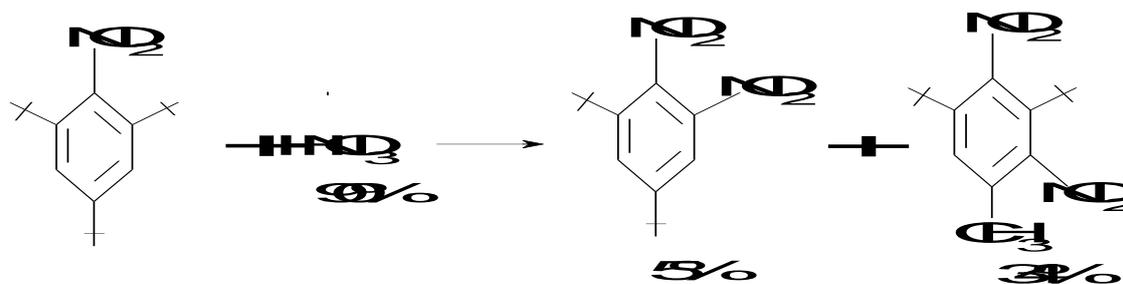
Нитрование почти всегда сопровождается побочными реакциями. При нитровании многих полиалкилированных бензолов происходит замена алкильных групп на нитрогруппу, а электрофильное замещение галогенов, сульфонильной, карбоксильной, ацильной и альдегидной групп хорошо известно и часто используется на практике. В случае фенолов, их эфиров, а также аминов может идти эффективное окисление. В опубликованном в 1947 г. обзоре [7] рассмотрено большое число реакций такого типа. Процесс замены заместителя в ядре аналогичен замещению протона. Замещаемая группа X занимает в этом случае активированное положение, т. е. орто- или пара-положение по отношению к электронодонорной группе:



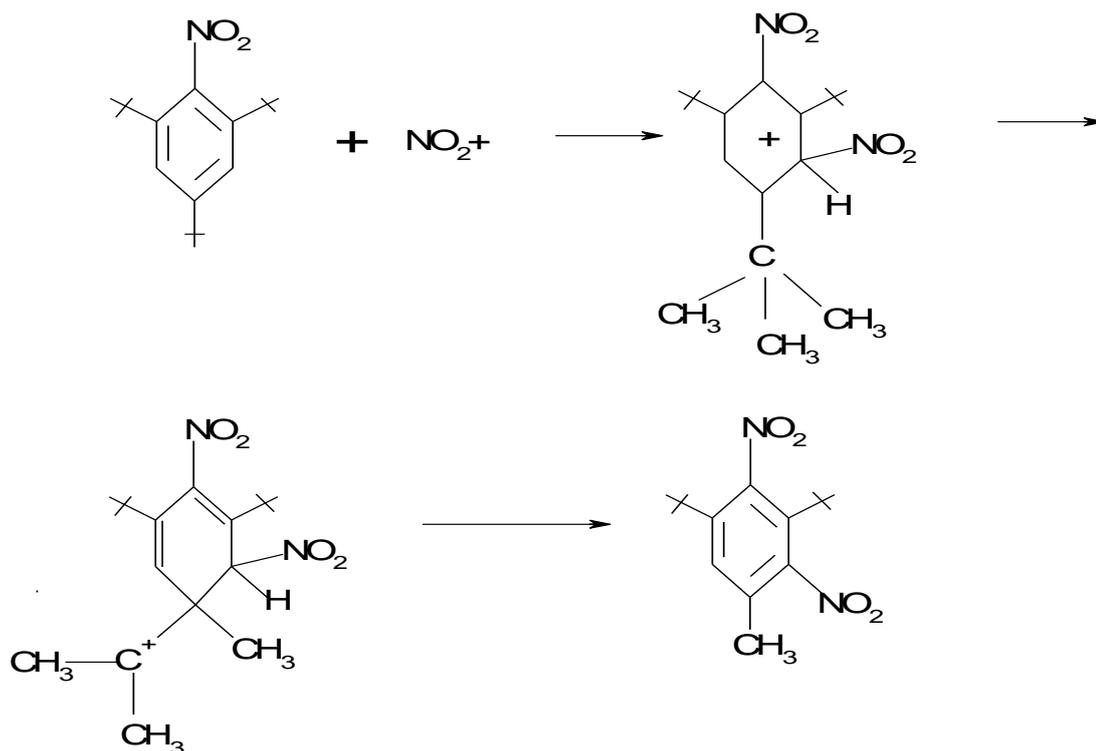
Легкость замены заместителя, как можно предположить, связана со стабильностью  $\text{X}^+$ . И действительно было найдено, что алкильные группы с разветвленной цепью гораздо легче, чем метильная и этильная, замещаются на нитрогруппу, так как вторичные и третичные ионы карбония устойчивее первичных. Замена галогена на нитрогруппу наиболее легко протекает в случае йода, а наиболее трудно — в случае хлора (соответственно легкости окисления галогенов до +1-валентного состояния). Так как образование положительного иона фтора невозможно, то при окислении до хинонов он теряется [7]:



Алкильные заместители в мета-положении в бензолах обычно не подвергаются замещению. Так, ни в 1,3,5-триизопропил, ни в три-трет-бутил бензолах алкильные группировки не замещаются на нитрогруппы, в то время как *p*-кумол дает около 8% *p*-нитротолуола [7], а *p*-диизопропилбензол - 56-83% *p*-нитрокумола. Одна нитрогруппа, введенная в симметричный три-трет-бутилбензол, дезактивирует оставшиеся незанятыми положения, поэтому при последующем нитровании образуется 5% продукта замещения и 34% продукта «перегруппировки» в результате потери одной изопропильной группы:



Последовательность процессов представлена следующим уравнением [7]



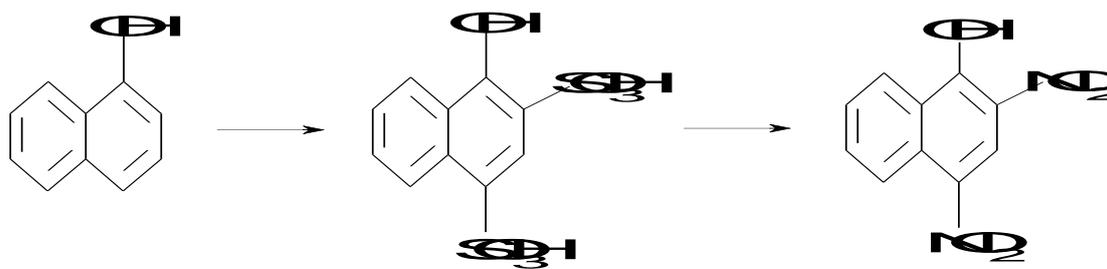
Очень легко протекает замещение силильных группировок; так, *n*-бис-(триметилсилил) бензол при нитровании азотной кислотой в уксусном ангидриде дает с выходом 80% триметил-*p*-нитрофенилсилан [7]. В сильных кислотах также происходит замена силильных групп на протоны. Чтобы избежать этого при нитровании, рекомендуется использовать нитрат меди в уксусном ангидриде [7].

Обычно при нитровании кислотной смесью наблюдается больше побочных реакций, чем при нитровании азотной кислотой в уксусном ангидриде, хотя и в последнем случае они не исключены. Например, при нитровании *p*-диизопропилбензола в кислотной смеси продукт замещения

алкильной группы на нитрогруппу образуется с выходом 83%, а при использовании азотной кислоты в уксусном ангидриде выход п-нитрокумола составляет только 59% при нитровании фторборатом нитрония в сульфолане выход п-кумола (56%) почти такой же. Азотная кислота в уксусном ангидриде может использоваться и для введения ацетоксильной группировки, так, о-ксилол дает 43% диметилфенилацетата, а м-ксилол — только 4% эфира.

Использование более низких температур также снижает вероятность протекания побочных процессов. При 5—10°C она нитруется кислотной смесью обычным образом и дает 3-нитро-4-диметиламинобензойную кислоту, тогда как при 60—70°C образуется сложная смесь продуктов, содержащая п-нитродиметиланилин [8]. Однако в фенольных альдегидах даже и при низких температурах карбонильная группа замещается нитрогруппой: пиперонал, ванилин и анисовый альдегид при нитровании (0 °C) дают около 30% продуктов такого рода замещения [8].

Известным приемом, описанным в учебниках, является использование сульфонильной группы для блокирования определенного положения в кольце и ориентации электрофильного замещения в желаемом направлении. Именно этот метод используется при синтезе 2,6-динитроанилина из п-хлорбензолсульфокислоты. Однако эта процедура не всегда бывает успешной, так как одновременно, особенно в случае фенолов, может происходить замена сульфогруппы на галоген или нитрогруппу. Электроотрицательные группировки в феноле стабилизируют молекулу и препятствуют ее окислению концентрированной азотной кислотой. Использование сульфопроизводных при нитровании полезно и для других целей. Так, пикриновую кислоту можно синтезировать нитрованием 2,4-фенилдисульфокислоты; сульфирование используют также как предварительную стадию при введении двух нитрогрупп в нафтол-1:

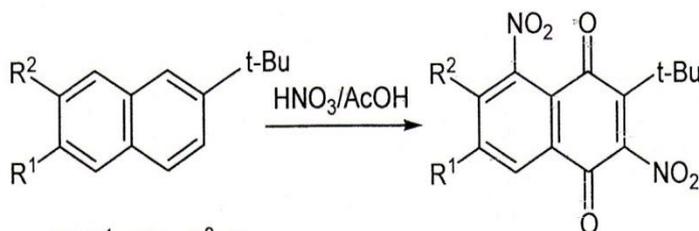


### 1.8. Синтез и биологическая активность нитронафтохинонов

К настоящему времени, в литературе не сообщалось о выделении из природных объектов нафтохинонов, содержащих нитрогруппу в хиноидном ядре [8-10], однако получение и свойства синтетических нитронафтохинонов впервые были описаны еще в конце XIX века [9].

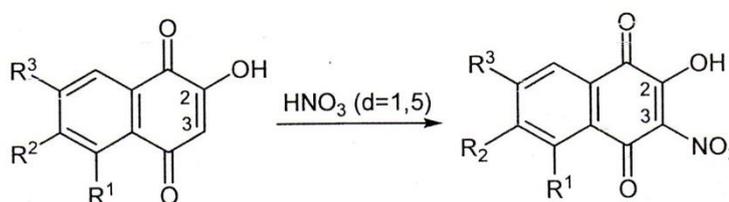
Наиболее простым подходом к синтезу нитронафтохинонов является нитрование доступных замещенных нафталинов с их одновременным окислением в производные 1,4-нафтохинона. Однако, в литературе нами найдены только единичные работы канадских химиков, которые изучали окислительное нитрование 2,6- и 2,7-ди-трет-бутилнафталинов **8** и **9**, протекающее под действием смеси крепкой азотной и уксусной кислот при температуре 100°C (Схема 1) [12, 13]. В обоих случаях выходы нитрохинонов **10**, **11** не превышали 20-25%. По-видимому, данный подход применим только для нафталинов, имеющих электронодонорные заместители, устойчивые к окисляющему действию концентрированной азотной кислоты.

Схема 1



Более продуктивным методом для получения гидроксинитронафтохинонов является нитрование относительно доступных замещенных производных 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (лаусона) концентрированной азотной кислотой ( $d=1.5$ ), либо смесью  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Используя этот подход, химики английской фирмы Wellcome синтезировали свыше двадцати производных 3-нитролаусона с различными заместителями и изучили их противоаллергенные свойства (Схема 2) [14]. Нитрование производных лаусона проводили в растворе хлороформа при комнатной, либо пониженной температуре.

Схема 2



**12**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (лаусон)

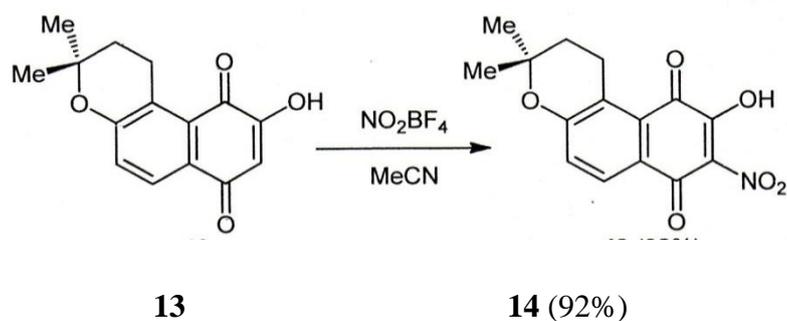
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{F}, \text{Br}, \text{MeO}, \text{EtO}, \text{Ph}$  (43-97%)

Выходы гидроксинитронафтохинонов колебались в интервале 43-97%. Во всех случаях нитрогруппа вступала в положение 3 нафтохиноидного ядра. Этот путь позволяет получать индивидуальные соединения с хорошими выходами. Недостатком данного метода является применение дымящей азотной кислоты, что не позволяет синтезировать соединения, содержащие легко окисляющиеся группы или группы, неустойчивые в кислой среде. Кроме того, исходные замещенные 2-гидрокси-1,4-нафтохиноны не являются легкодоступными соединениями, а их синтез осуществляется в несколько стадий.

В работе [15], посвященной синтезу бинафтохинонов, проявляющих активность против ВИЧ, был описан более эффективный метод получения несимметричного 2-гидрокси-3-нитронафтохинона **14** с отличными выходами (92%) (Схема 3). Он заключается в использовании коммерчески

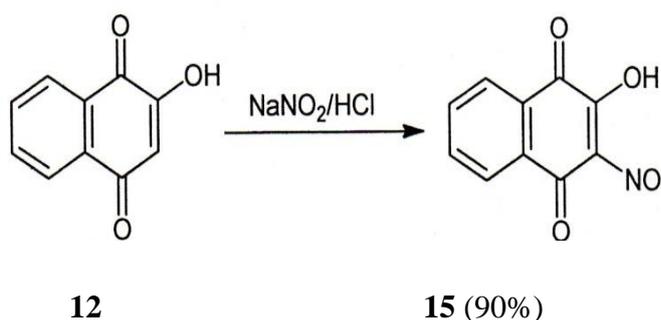
доступного мягкого нитрующего реагента - тетрафторбората нитрония, который позволяет нитровать природный хинон **13**, несущий пирановый цикл, неустойчивый к действию кислот.

### Схема 3



Помимо реакций нитрования, в литературе недавно была описана реакция нитрозирования лаусона **12** [16], протекающая при пониженной температуре с выходом -90% (Схема 4). Образовавшийся в ходе реакции 2-гидрокси-3-нитрознаптохинон **15** затем восстанавливали в аминанаптохинон.

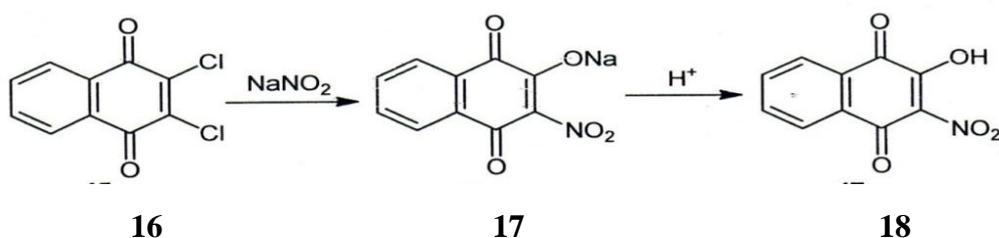
### Схема 4



Немецкими химиками была впервые открыта реакция нуклеофильного замещения атомов хлора в 2,3-дихлор-1,4-наптохиноне **16** под действием нитрита натрия в смеси этанол-вода (Схема 5) [17]. Было установлено, что реакция приводит к натриевой соли 2-гидрокси-3-нитро-1,4-наптохинона **17**,

которая при подкислении легко может быть конвертирована в 2-гидрокси-3-нитро-1,4-нафтохинон **18** [18]. Образование натриевой соли свидетельствует о кислом характере (гидроксильной группы в положении 3 в 2-гидрокси-3-нитро-1,4-нафтохиноне).

### Схема 5



Удивительно, но эти работы не получили дальнейшего развития, хотя замещение атомов хлора протекает в сравнительно мягких условиях, исходные соединения доступны и продукты реакции получаются с высоким выходом. Возможно, это связано с тем, что для несимметричных 2,3-дихлорнафтохинонов, имеющих заместители в ароматическом цикле, образуются трудноразделимые смеси изомерных нитронафтохинонов.

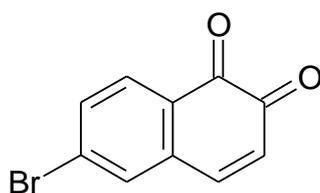
## II. Обсуждение результатов

Нафтохиноны пригодны для получения различных веществ, перспективных для практического использования.

Например, 6-бром-1,2-нафтохинон (бонафтон) применяется в качестве противовирусного средства[19]. Витамин К и его синтетические аналоги так же применяются в медицине[20].

*Бонафтон (Bonaphthonum).*

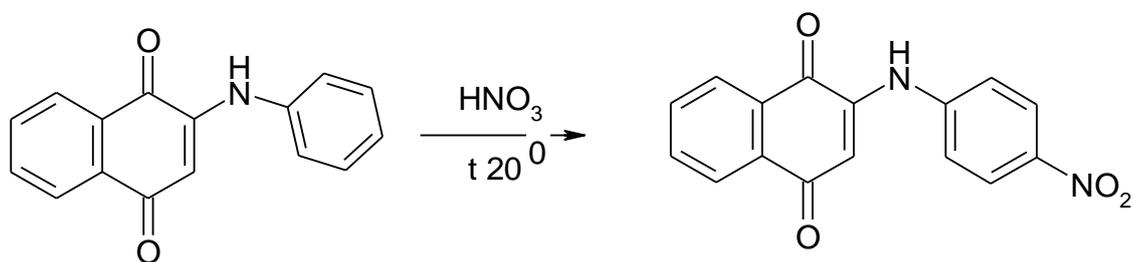
6-Бром-1,2-нафтохинон:



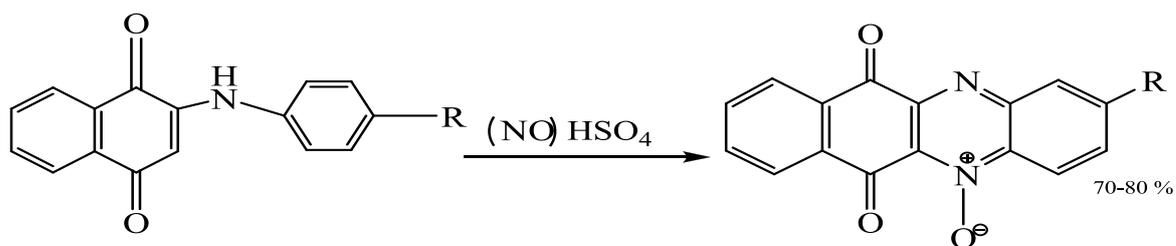
Красновато-оранжевый кристаллический порошок. Практически нерастворим в воде.

Обладает противовирусной активностью в отношении вируса простого герпеса и некоторых аденовирусов[19].

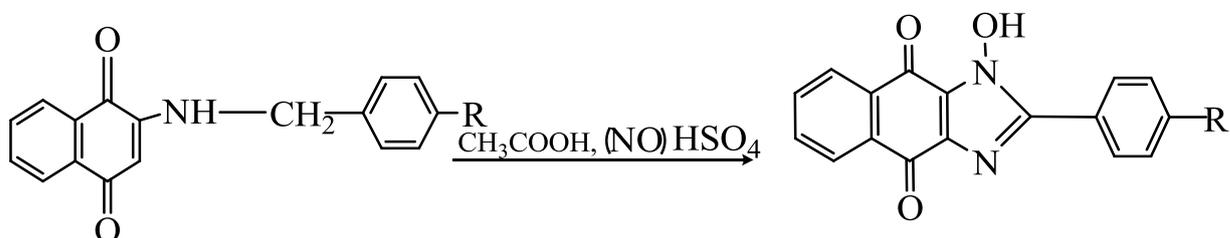
Если в хиноидном фрагменте производных 1,4-нафтохинона присутствует ариламиногруппа, то нитрование таких производных протекает в более мягких условиях, причем нитрогруппа вступает в ариламиногруппу[25]:



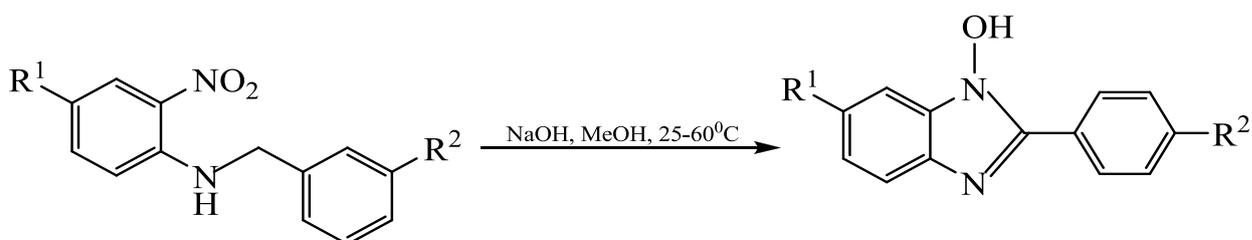
Иначе реагируют 2-ариламино-1,4-нафтохиноны с нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте. Взаимодействие таких хинонов с  $(\text{NO})\text{HSO}_4$  сопровождается выделением оксидов азота и образованием бензофеназин-N-оксидов[22]:



2-бензиламино-1,4-нафтохиноны также своеобразно реагируют с нитрующей смесью в уксусной кислоте. В ходе этой реакции тоже выделяются оксиды азота, а продуктами реакции являются 1-гидрокси-2-арилнафто-[2,3- $\alpha$ ] имидазол-4,9-дионы[22]:



Известно, что 2-бензиламинонитроарены в результате основно-катализируемой циклизации превращаются в N-гидроксиимидазолы[22].



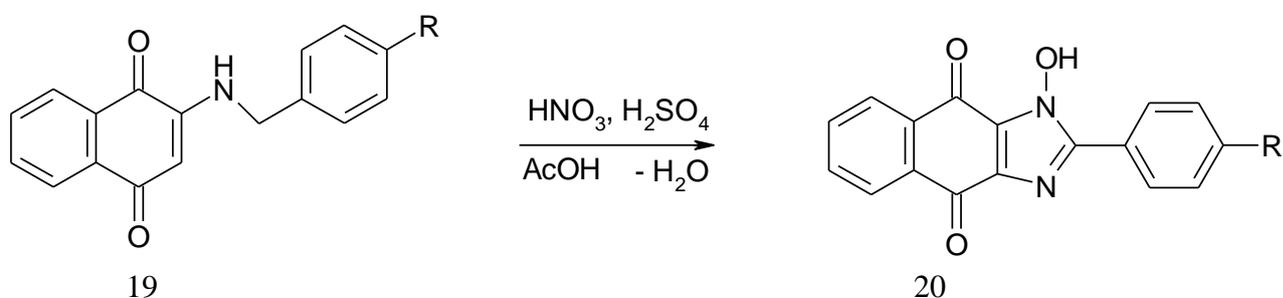
Перспективны для практического использования производные нафтохинонов, конденсированные с гетероциклическими фрагментами.

Гетероциклические хиноидные соединения, в молекулах которых имеется конденсированный имидазольный цикл, обладают различными видами биологической активности. Например, производные бензиимидазолдионов проявляют противораковую активность[21].

Нафто[2,3-d]имидазол-4,9-дионы представляют интерес как бактериостатические вещества.

В настоящее время возрос интерес к конденсированным N-гидроксиимидазолам, поскольку они тоже проявляют различные виды биологической активности. Так, производные N-гидроксибензимидазолов контролируют активность распространенных микробов, уменьшая их рост и сопротивление к действию антибиотиков и окислителей[22].

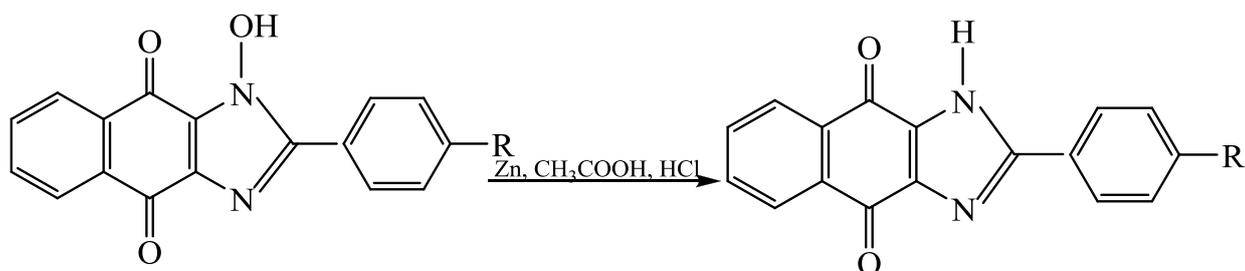
Ранее на кафедре химии КГПУ был разработан способ получения 1-гидрокси-2-арил-1H-нафто[2,3-d]имидазол-4,9-дионов реакцией 2-бензиламино-1,4-нафтохинонов с азотной кислотой[22].



Было найдено, что 2-бензиламино-1,4-нафтохиноны (19) при обработке нитрующей смесью в уксусной кислоте превращаются в 1-гидрокси-2-арил-1H-нафто[2,3-d]имидазол-4,9-дионы (гидроксиимидазолы) (20).

Эти вещества являются первыми представителями конденсированных хиноидных гидроксиимидазолов. Строение гидроксиимидазолов подтверждено физико-химическими методами.

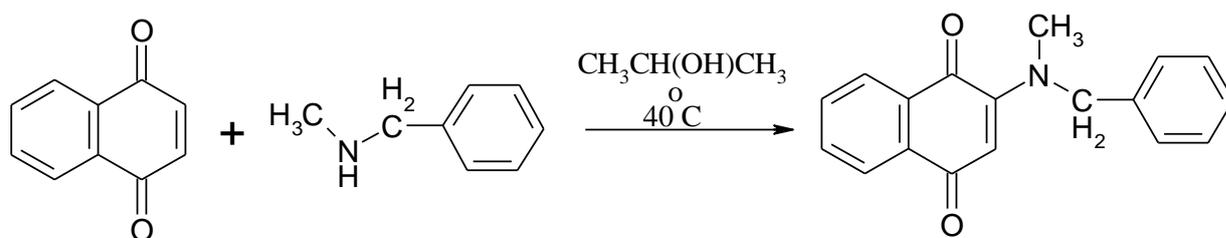
Доступность этих соединений открывает простой путь к 2-арил-1H-нафто[2,3-d]имидазол-4,9-дионам.



В связи с этим представлялось интересным изучить отношение некоторых N-замещенных-2-бензиламино-1,4-нафтохинонов к нитрующим и нитрозирующим реагентам.

В частности, нами синтезирован 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинон(21) и изучена реакция его нитрования.

Синтез вещества (21) осуществлялся по следующей схеме:

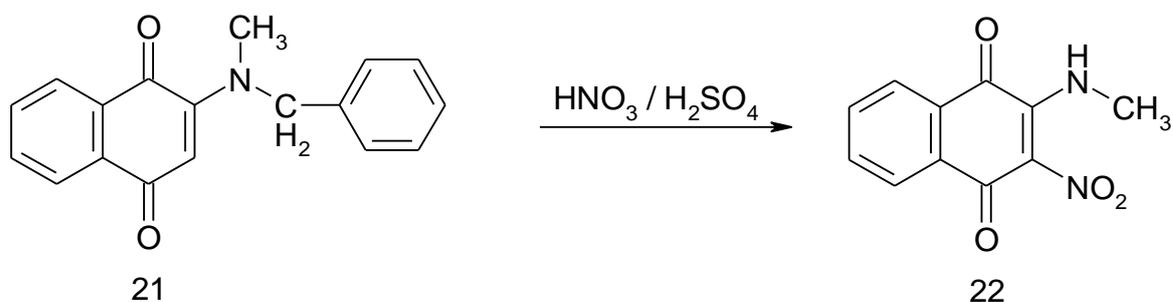


21

Смесь исходных веществ, растворенных в изопропиловом спирте перемешивали при  $t \approx 40^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, охлаждали, отфильтровывали. Полученный продукт нитровали.

Установлено, что продукт (21) под действием нитрующей смеси в концентрированной серной кислоте при  $t = 0-5^\circ\text{C}$  превращался достаточно быстро в новое вещество, структура которого была определена физико — химическими методами.

Интерпретация ПМР-спектра привела нас к предположению, что продуктом реакции является 2-метиламино-3-нитро-1,4- нафтохинон(22).



На рисунке 1 представлен ПМР спектр 2-метиламино-3-нитро-1,4-нафтохинона(22).

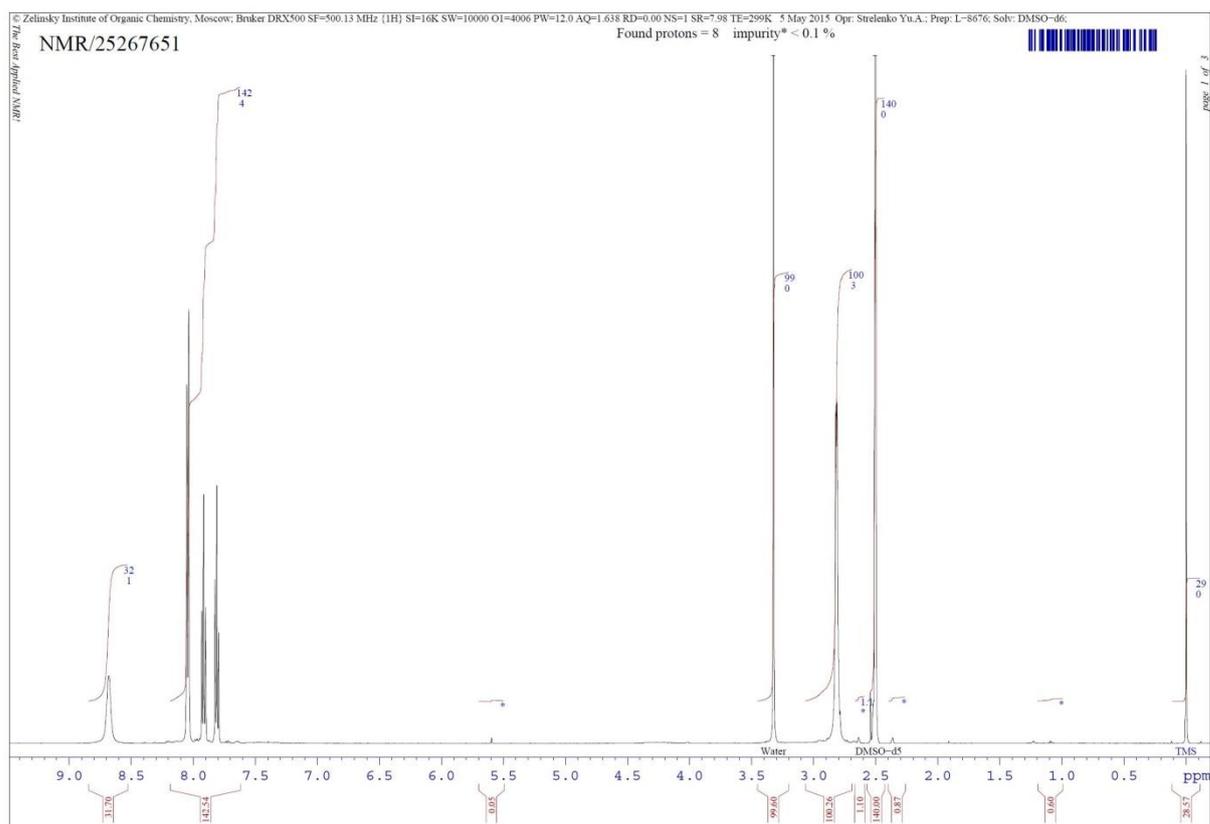
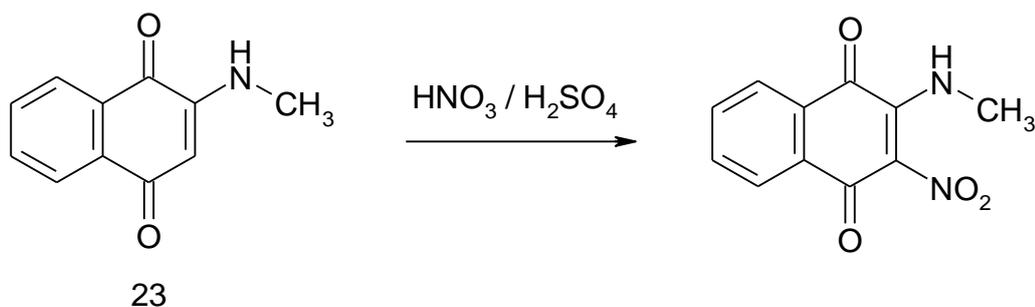


Рис 1. ЯМР<sup>1</sup>Н спектр 2-метиламино-3-нитро-1,4- нафтохинона(22).

На спектре ЯМР<sup>1</sup>Н в области 2.80м.д. находится сигнал протонов метильной группы, в интервале от 7.8 до 8.05 м.д. находится сигнал четырех протонов бензольного кольца, в слабом поле, в области 8.68 м.д. наблюдается сигнал протона, связанного с атомом N.

Ранее этот же продукт был получен при нитровании 2-метиламино-1,4-нафтохинона(23) [23].

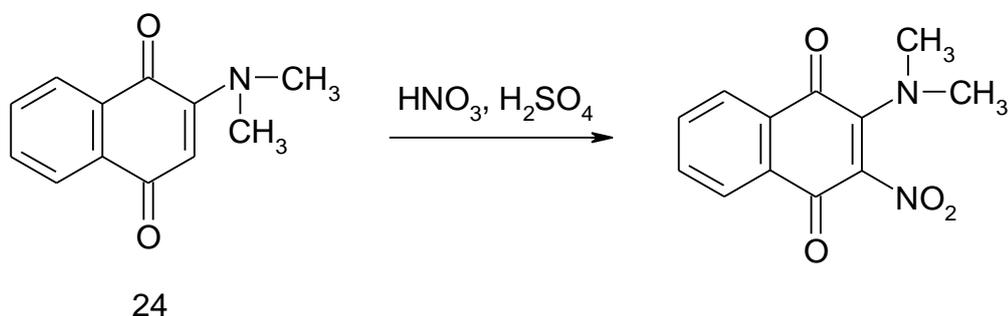


Нитрование проводили нитрующей смесью в конц серной кислоте.

К охлажденному до 5°C раствору 1.87 г (0.01 моль) 2-метиламино-1,4-нафтохинона (23) в 30 мл 94%-ной серной кислоты в течение 5 мин прибавляли нитрующую смесь, приготовленную из 1.6 мл 60%-ной азотной и 2.4 мл 94%-ной серной кислот, перемешивали 30 мин, реакционную смесь выливали в 150 г воды со льдом. Оранжевый осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали. Выход 2.1 г (92%), т.пл. 234°C.

Данный продукт полностью идентичен веществу, которое было получено нами в результате нитрования 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона.

Характерно, что в цитируемой работе [23] описано нитрование 2-диметиламино-1,4-нафтохинона до 2-диметиламино-3-нитро-1,4-нафтохинона, при этом диметиламиногруппа остается неизменной.



2-Диметиламино-3-нитро-1,4-нафтохинон. Раствор 0.8 г (0.004 моль) 2-диметиламино-1,4-нафтохинона (24) в 15 мл 94%-ной серной кислоты охлаждали до 5°C и прибавляли 1.5 мл нитрующей смеси, приготовленной

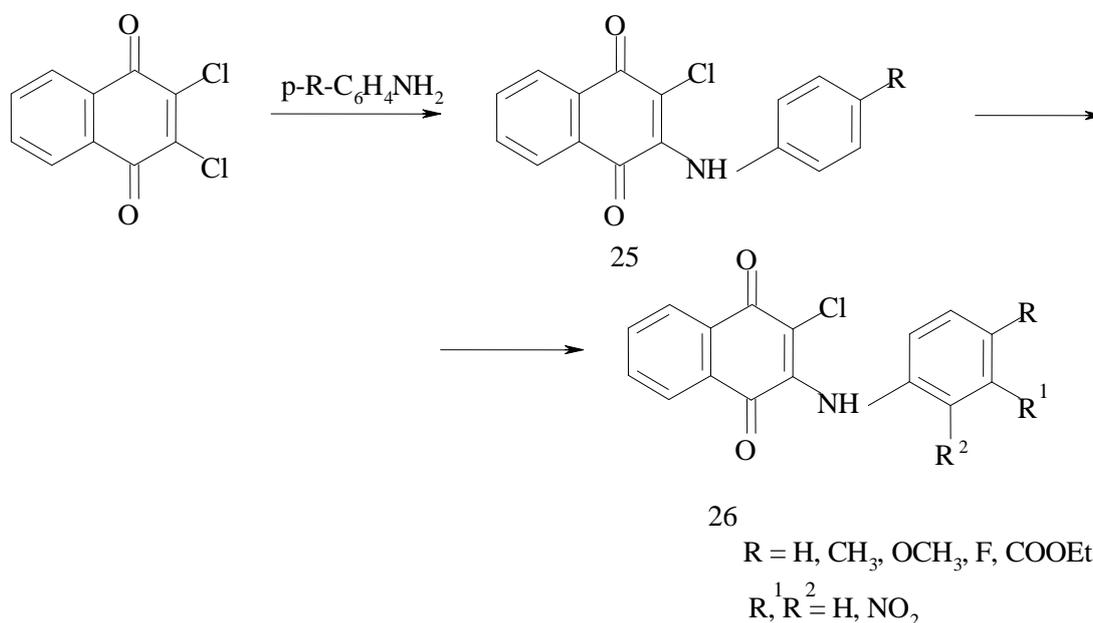
из 0.6 мл 60%-ной азотной и 0.9 мл 94%-ной серной кислот, перемешивали 20 мин, реакционную смесь выливали в воду со льдом. Оранжевый осадок отфильтровывали, промывали этанолом. Выход 0.75 г (76%), т.пл. 151°C.

Таким образом, нитрование исследуемого нами продукта 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона(21) сопровождается дебензилированием.

При выдержке 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона(21) в концентрированной серной кислоте без нитрующей смеси так же наблюдалось его дебензилирование, что приводило к 2-метиламино-1,4-нафтохинону(22).

Механизм процесса нитрования 2-метилбензиламинонафтохинона в концентрированной серной кислоте требует дальнейших исследований.

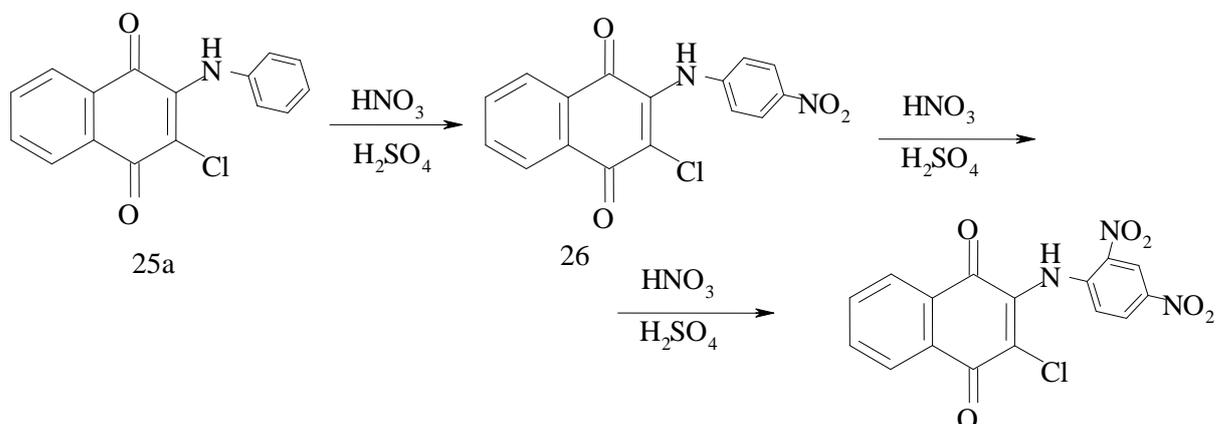
Реакциям отношения 2-ариламино-1,4-нафтохинонов к азотной кислоте посвящена работа [24]. В работе [24] исследовано нитрование 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов(25) нитрующей смесью.



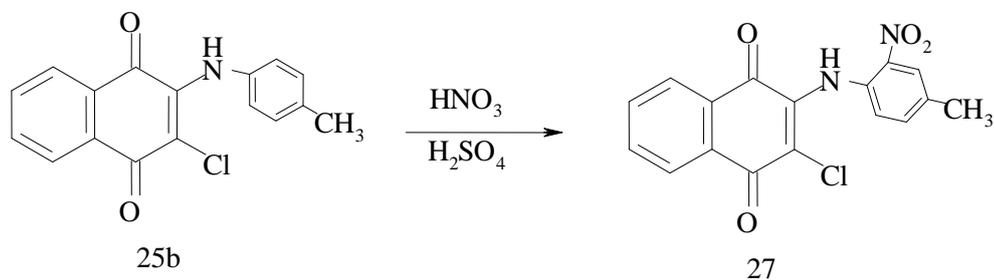
Из данных цитируемой работы видно, что реакция нитрования нитрующей смесью приводит к образованию производных, содержащих одну или две нитрогруппы в ароматическом кольце. Однако, не совсем понятно,

чем обусловлена ориентация при реакции замещения атома водорода на нитрогруппу при наличии различных заместителей.

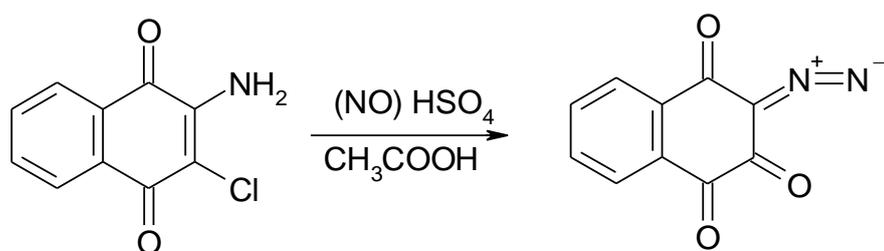
Так, в случае незамещенного 2-анилино-3-хлор-1,4-нафтохинона(25a) наблюдается последовательное образование 4-нитро- и 2,4-динитропроизводных(26-27):



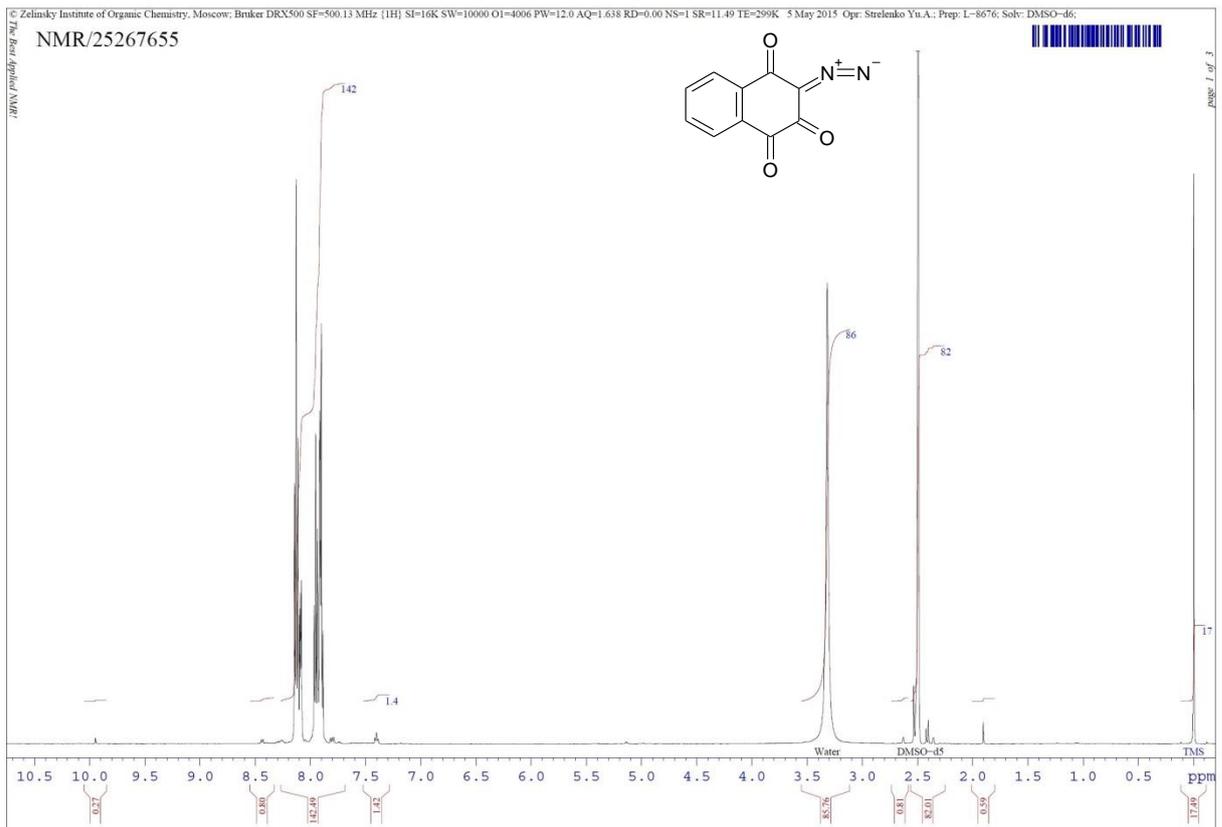
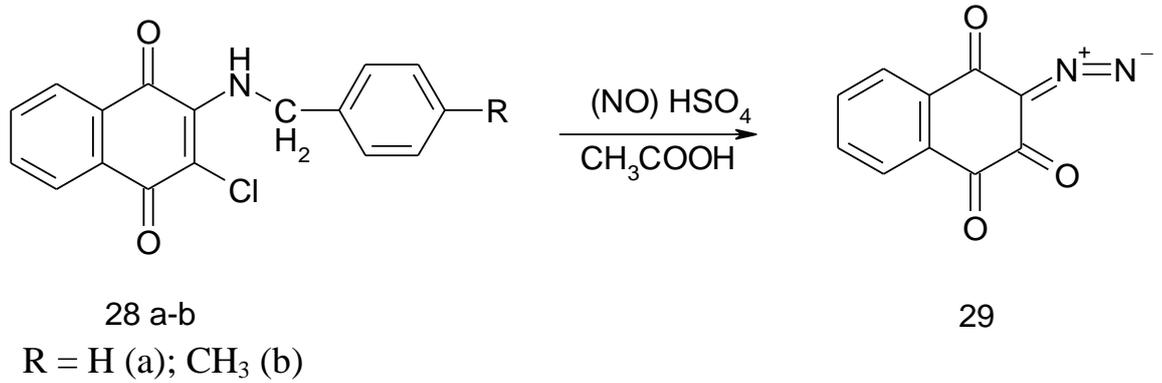
В то время как, в случае 2-(4-метилфениламино)-3-хлор-1,4-нафтохинона(25b), в котором пара-положение занято метильной группой, образуется соответствующее 2-нитро-4-метил-производное(27):



Известно, что 2-амино-1-хлор-нафтохинон при обработке нитрозилсерной кислотой превращается в 2,3-нафтохинондиазид.

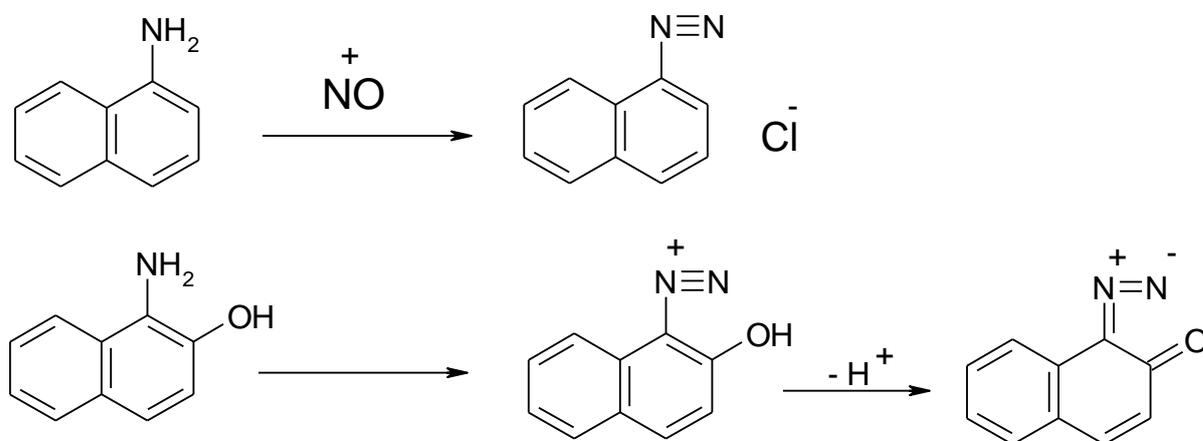


Нами также установлено, что 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохиноны(28) при обработке нитрозилсерной кислотой превращаются в 2,3-нафтохинондиазид(29), то есть данная реакция тоже сопровождается дебензилированием. ПМР-спектр полученного продукта подтверждает указанное строение соединения (29).



На спектре имеются сигнал четырех протонов бензольного кольца, в области 8.13 м.д. находятся сигналы протонов Н<sup>5</sup> и Н<sup>8</sup>, в интервале от 7.89 до 7.97 м.д. наблюдается сигнал протонов Н<sup>6</sup> и Н<sup>7</sup>.

При проведении реакции амина (28б) с нитрозилсерной кислотой в отдельном эксперименте в качестве побочного продукта был выделен с выходом ~ 70% бензальдегид, что может свидетельствовать о дебензилировании вещества (28б), и последующем окислении бензильного спирта нитрозилсерной кислотой.



Структура продуктов, изученных нами реакций, подтверждена физико — химическими методами исследований.

### III. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500МГц), растворители – ДМСО-*d*<sub>5</sub> и CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Молярные массы синтезированных соединений подтверждены масс-спектрометрически на приборе Finnigan MAT 8200. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius.

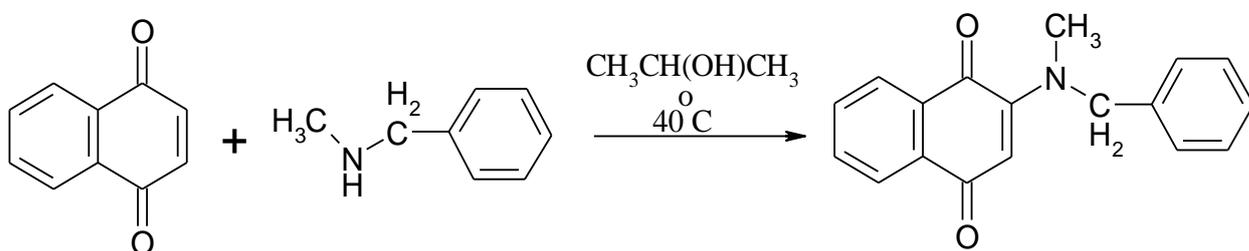
#### 3.1. Синтез 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона

15,8г 1,4-нафтохинона растворили в 50 мл изопропилового спирта, добавляли при перемешивании 15 мл N-метилбензиламина растворенного в 25 мл 2-пропанола. Смесь разогревалась ≈ 40 °С, перемешиваем в течение 1 часа. Затем оставили охлаждаться ≈ 10 часов. После отфильтровали осадок, промыли на фильтре 30 мл 2-пропанола, а затем 20 мл этанола.

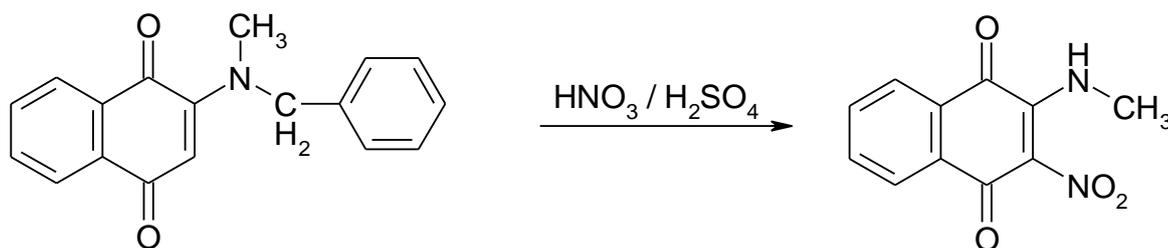
Выход чистого продукта 10г(94%) т.пл.230-234°С.

Найдено, %: С 77.89; Н 5.11; N 4.33. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>.

Вычислено, %: С 77.58; Н 5.42; N 5.05. M 277.



### 3.2. Нитрование 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона



К охлажденному до 5°C раствору 0,77 г (0.01 моль) 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинон в 7 мл серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1,830 г/мл, 94%), в течение 15 мин медленно прибавляли 1,5 мл нитрующую смесь, перемешивали 3 часа и оставили на ночь. Реакционную смесь выливали в 150 г воды со льдом, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Загрузили в колонку 0,96 г вещества, растворенного в хлороформе. Элюент – хлороформ. Выделили из колонки 0,34г чистого вещества ярко – желтого цвета. Выход 0,96 г (92%), т.пл. 234°C.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 2.80 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.81 т (1H, H<sup>6(7)</sup> J 7.6 Гц), 7.92 т (1H, H<sup>7(6)</sup>, J 7.6 Гц), 8.05 д (2H, H<sup>5,8</sup>, J 7.6 Гц), 8.68 с (1H, NH).

Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 232 (18.0) [M<sup>+</sup>], 202 (14.5), 188 (5.1), 76 (83.9), 50 (57.4), 30 (100).

Найдено, %: С 57.08; Н 3.50; N 12.10. C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Вычислено, %: С 56.89; Н 3.44; N12.07.

### 3.3. Дебензилирование 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона при выдержке его в концентрированной серной кислоте

Для того что бы убедиться в каких условиях происходит дебензилирование, мы одновременно поставили два опыта.

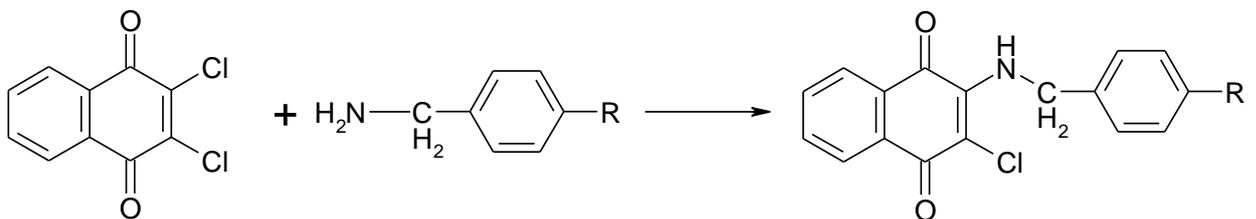
В 3-х мл охлажденной концентрированной серной кислоте растворили 0,27г 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинон. К первой порции в течение 5

минут медленно прибавляли нитрующей смеси. Другая порция перемешивалась без нитрующей смеси. Через 15 минут хроматографически было установлено что, в обеих порциях происходит дебензилирование исходного продукта и получается 2-метиламино-3-нитро-1,4-нафтохинон.

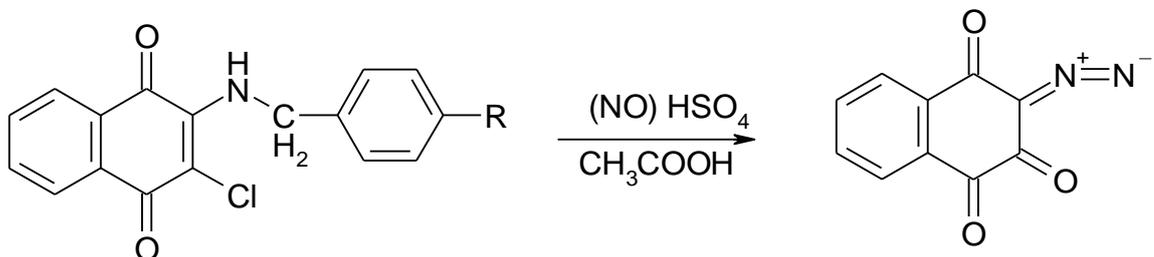
Убедились, что дебензилирование протекает и в отсутствие и в присутствии нитрующей смеси.

### 3.4. Синтез 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона

5г 2,3-дихлорнафтохинона растворили в 40 мл этилового спирта  $C_2H_5OH$ , прилили 5 мл N-метил-N-бензиламина, растворенного в 10 мл этанола. Смесь перемешивали при нагревании в течение  $\approx 2$  часов. На хроматограмме наблюдали 1 пятно с  $R_f$  ниже, чем у исходного соединения. Реакционную массу вылили в лёд с водой, отфильтровали спустя 30 мин и высушили. Масса полученного осадка 6,3г(96%), т.пл. 120-125°C.



### 3.5. Нитрозирование 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона



3г (0,01м) растворили в 50 мл уксусной кислоты  $CH_3COOH$ , к раствору в течение  $\approx 10$  мин прикапывали нитрозилсерную кислоту, состоящую из 2,5г  $NaNO_2$  и 15 мл серной кислоты. Затем выдерживали при  $\approx 40^0C$  и перемешивании  $\approx 2$  часа. Цвет раствора изменился от красного до

интенсивно красного, а затем до бледно желтого. Охладили, вылили на лёд, отфильтровали. Выход 1,7 г(93%) Фильтрат экстрагировали хлороформом (две порции). Вытяжку промыли водой, высушили  $\text{CaCl}_2$ , отогнали хлороформ, а затем бензальдегид. Выход:  $\approx 1,4\text{г}(90\%)$ (получено из двух опытов), т.пл.  $113\text{-}127^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.89 м (1H,  $H^{6(7)}$   $J$  7.6 Гц), 7.97 м (1H,  $H^{7(6)}$ ,  $J$  7.6 Гц), 8.13 м (2H,  $H^{5,8}$ ,  $J$  7.6 Гц).

Методическая глава  
Предпрофильный элективный курс  
ПО ХИМИИ  
для учащихся 9 классов  
«Металлы»

## Общие сведения об элективном курсе

Элективный курс (от лат. *electus* – избирательный) – это обязательный курс по выбору учащегося. Такие курсы опробованы в современной образовательной практике в рамках предпрофильной подготовки в 8–9-х классах и в профильном обучении в 10–11-х классах средней школы [2].

Целью факультативных занятий является «углубление знаний, развитие интересов, способностей и склонностей учащихся, их профессиональное самоопределение»[3]. Цели элективных курсов аналогичны и лишь конкретизируются в зависимости от направленности каждого курса.

Факультативные и элективные курсы объединяет отсутствие государственных стандартов и государственного итогового контроля по результатам их изучения (например, в форме ЕГЭ). Кроме того, большинство авторов элективных курсов не рекомендует использовать традиционную пятибалльную систему оценки на занятиях. Как известно, знания и умения учащихся на занятиях факультативов также не принято оценивать традиционной отметкой.

Содержательно и факультативные занятия, и элективные курсы могут далеко выходить за рамки школьных учебных предметов и не должны их дублировать. Сходство состоит и в том, что и факультативы, и элективы выбираются самими учащимися на основе их интересов и предпочтений.

Отличие элективных от факультативных курсов.

1. Факультативные курсы – это необязательные учебные занятия для всех учащихся, а элективные курсы – обязательный образовательный компонент для всех учеников девятых – одиннадцатых классов общеобразовательных школ, их выбирает каждый ученик.

2. У факультативных и элективных курсов – разная продолжительность. Факультативные курсы представлены программами, рассчитанными на весь учебный год (минимум – 34 ч). Элективный курс редко длится целый год, что особенно характерно для курсов

предпрофильной подготовки. Здесь рекомендуется применять программы в широком диапазоне продолжительности (от 6–8 до 34 ч), рассчитанные на один-два месяца, одну четверть или одно полугодие. Продолжительность элективных курсов профильного обучения может быть более длительной (до 68 ч). Таким образом, элективные курсы в отличие от факультативов могут быть краткосрочными.

3. Факультативные курсы, как правило, вынесены за основную сетку занятий и проводятся 7–8-ми уроками или даже в свободный от занятий день, например в субботу при пятидневной учебной неделе. Элективные же курсы в рамках школьного (реже регионального) компонента базисных планов входят в сетку часов и проводятся наравне с другими уроками.

В настоящее время не существует единой классификации элективных предпрофильных курсов. Выделяют три основных типа элективных курсов: предметные, межпредметные и ориентационные. Предметные элективные курсы построены на учебном материале одного учебного предмета, межпредметные – на учебном содержании 2–3 предметов, ориентационные призваны сориентировать ученика в мире профессий, помочь ему ответить на вопросы: «Какой я? Что я хочу? Что я могу?»

## Пояснительная записка к элективному курсу

Направленность курса - общеразвивающая и носит межпредметный характер. В тему «Металлы» следует включить информацию о роли металлов как биогенов и как загрязнителей природной среды, их положительном и отрицательном воздействии на организм человека, а также биологических проблемах, обусловленных промышленным получением металлов и их коррозией, использовании в народном хозяйстве металлов и их соединений, что позволит совершенствовать не только знания по неорганической химии, но и подготовку школьников к трудовой деятельности. Такие сведения важны для учащихся, особенно для тех, кто ориентирован на поступление в классы естественнонаучного профиля старшей школы.

Элективный курс рассчитан на 17 ч , 1 раз в неделю для 9 класса. Программой предусмотрено изучение теоретических вопросов, проведение лабораторного практикума, практикума экологической подготовки учащихся основной школы.

### Основные цели курса:

- вооружение учащихся знаниями о биологической роли и последствиях загрязнения окружающей среды металлами;
- создание условий для развития умения самостоятельно приобретать знания, используя различные источники информации;
- развитие внутренней мотивации обучения, повышение интереса к познанию химии.

### Основные задачи курса:

- ✓ Закрепить, систематизировать и расширить знания учащихся о металлах, их строении, общих свойствах.
- ✓ Сформировать представление о специфических свойствах металлов, их двойственной роли в природной среде, последствиях металлов или их соединений на биологические системы.

✓ Раскрыть причины и основные источники загрязнения окружающей среды металлами.

✓ Продолжить формирование умений анализировать ситуацию и делать прогнозы, выполнять опыты в соответствии с требованиями правил безопасности.

✓ Развивать общеучебные умения учащихся: осуществлять поиск информации в различных источниках, критически оценивать получаемую информацию, работать с научно-популярной и справочной литературой, сравнивать, выделять главное, обобщать, систематизировать материал, делать выводы;

✓ Продолжит формирование навыков исследовательской деятельности; развивать учебно-коммуникативные умения.

#### **Планируемый результат:**

- успешное и осознанное усвоение знаниями о биологической роли и последствиях загрязнения окружающей среды металлами.

- применение полученных знаний о металлах в дальнейшем выборе профессий.

- сформированность достаточного уровня умения проводить самостоятельный поиск информации с использованием различных источников, умения анализировать информацию, выделять главное, преобразовывать ее в различные формы.

- сформированность достаточного уровня деятельностно-коммуникативных умений: речевой компетентности, умения аргументировано отвечать на вопросы, умения представлять информацию.

### Учебно-тематический план

№ темы	Тема	Количество часов	
		Теория	Практика
1	Вводное занятие.	1	
2	Получение металлов	1	
3	Благородные металлы	1	
4	Коррозия металлов и способы защиты металлических изделий	1	1
5	Металлы в организме человека	2	1
6	Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами	2	
	Металлы как загрязнители воды. Ртуть. Свинец. Кадмий.	1	1
7	Конференция.	1	
8	Экскурсия «производство металлов»	2	
9	Заключительное занятие.  Подведение итогов.	2	
<b>Итого</b>	<b>17 часов</b>	<b>14</b>	<b>3</b>

## Содержание элективного курса

Тема 1 Вводное занятие (1 ч.) Цели и задачи спецкурса. Положение металлов в Периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева. Особенности строения атомов металлов, обуславливающих их физические, химические и биологические свойства. Закономерности, проявляющиеся в ряду металлов (в группах и периодах).

Тема 2 Получение металлов (1 ч.) природными соединения металлов. Понятия о самородных металлах, минералах, рудах. Получение металлов. Металлургия и её виды: пирогидро-электрометаллургия.

Тема 3 Благородные металлы (1 ч.) понятие «благородные металлы» истории развития производства, свойства, методах получения, а так же использование благородных металлов.

Тема 4 Коррозия металлов и способы защиты металлических изделий (2 ч.) Коррозия металлов. Явления химической коррозии. Виды коррозии. Коррозия в электролитах. Способы защиты металлов от коррозии.

Тема 5. Металлы в организме человека (3 ч.). Металлы в организме человека. Понятие о металлах – биогенах. Биологическая роль металлов. Токсическое действие металлов. Биологическая взаимозаменяемость. Лабораторная работа «Действие солей металлов на белок»

Тема 6 Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (4ч.) Понятие «тяжелые металлы» источники антропогенного поступления тяжелых металлов в природную среду. Металлы как загрязнители воды, ртуть, свинец, кадмий. Лабораторная работа по обнаружению железа, ртути, свинца, кадмия в воде.

Тема 7 (1ч.) конференция - презентация проектов

Тема 8 (2ч.) экскурсия «производство металлов»

Тема 9 (2ч.) итоговое занятие - решение различных заданий.

## Занятие 2

Тема: «Получение металлов»

Цель: 1.Познакомить обучающихся с природными соединениями металлов.

2. Сформировать понятия о самородных металлах, минералах, рудах.

3.Ознакомить с металлургией и её видами: пирогидро-электрометаллургией.

Задачи:

✓ обучающие: изучая тему отвечать на следующие вопросы:

1. Какие металлы встречаются в природе в самородном виде.

2.Какие металлы входят в состав минералов.

3. Какие бывают руды.

4. Как обогащают руды.

5. Какие процессы включает пирометаллургия.

✓ воспитательные: сформировать мировоззрение и воспитывать интерес к работе

✓ развивающие: продолжить развитие речи, памяти, мышления обучающихся через химические термины.

Тип урока: комбинированный

Ход урока

1.Какими металлами можно восстановить водород из раствора HCl?

2.Можно ли хранить в железной посуде растворы солей металлов?

Если можно, то соли каких металлов?

3.Какие ионы являются окислителями в молекулах азотной кислоты и концентрированной серной кислоты? Какие газообразные продукты при этом могут выделяться?

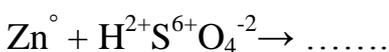
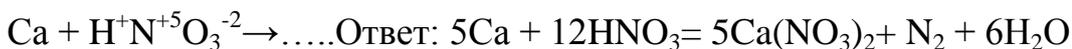
4.Какие химические реакции могут произойти, если кусочек Ca поместить в водный раствор хлорида алюминия? Составить уравнения реакций.

5. Какие из предложенных реакций возможны?



Указать причины, по которым реакции не идут.

Упражнение: написать продукты реакции и уравнивать



Природные соединения металлов

В природе металлы встречаются чаще всего в виде соединений (металлических руд). Объясняется это высокой химической активностью металлов.

«Могут ли металлы находиться в природе в свободном (или самородном) состоянии, т. е. в виде  $\text{M}^0$ ? Если могут, то, какие это металлы?»  
Обобщаем, что металлы могут встречаться в природе или в виде простого вещества (самородки) или в виде сложного вещества.

1. Благородные металлы — Au, Pt, встречаются в природе только в свободном виде.

2. Активные металлы (до Sn) встречаются только в виде соединений.

3. Некоторые металлы встречаются и в свободном виде и в виде соединений (Sn, Cu, Hg, Ag).

Чаще всего металлы в природе встречаются в виде солей неорганических кислот: хлоридов, нитратов, сульфатов, сульфидов, карбонатов, а так же оксидов.

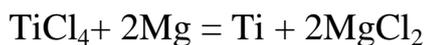
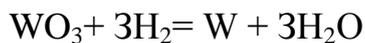
Какой основной химический процесс лежит в основе получения металлов?

Большинство металлов встречаются в природе в составе соединений, в которых металлы находятся в положительной степени окисления  $M^{+n}$ , значит для того чтобы их получить в виде  $M^0$ , необходимо провести процесс восстановления.

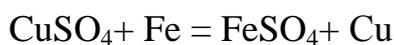
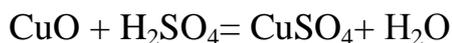
Получением металлов из их соединений занимается важнейшая отрасль промышленности, называемая *металлургией*.

Общие способы получения металлов:

**Пиromеталлургия** - (от греч. ру-огонь и металлургия), совокупность высокотемпературных процессов получения и рафинирования металлов и их сплавов. До конца 19 века металлы получали только с помощью пиromеталлургических процессов. В крупнейших по объему выпускаемой продукции производствах чугуна и стали используют только пиromеталлургические переделы. Примеры:



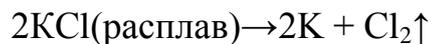
**Гидрометаллургия** — извлечение металлов из сырья с использованием химических реакций в водных растворах. Сырьем являются руды, рудные или химические концентраты (продукты механического обогащения или химической переработки руд), отходы других производств или самих гидрометаллургических процессов (это методы восстановления металлов из растворов их солей другими более активными металлами):



Этим способом получают следующие металлы: Ag, Au, Zn, Zn, Mo.

**Электрометаллургия** — область металлургии, охватывающая промышленные способы получения металлов и сплавов с помощью электрического тока. В Э. применяются электротермические и электрохимические процессы. Электротермические процессы используются для извлечения металлов из руд и концентратов, производства и рафинирования чёрных и цветных металлов и сплавов на их основе. В этих процессах электрическая энергия является источником технологического тепла. Электрохимические процессы распространены в производстве чёрных и цветных металлов на основе электролиза водных растворов и расплавленных сред. Здесь за счёт электрической энергии осуществляются окислительно-восстановительные реакции на границах раздела фаз при прохождении тока через электролиты.

Наиболее активные металлы получают электролизом расплавов их соединений:



Таким способом получают активные металлы (ЩМ, ЩЗМ, алюминий).

В каком виде встречаются в природе металлы? (Металлы в природе встречаются либо в самородном виде, либо в составе сложных веществ)

Чем занимается металлургия? (Металлургия занимается получением металлов и их сплавов)

Какие методы получения металлов мы сегодня узнали? (Сегодня мы узнали о пирометаллургии, гидрометаллургии и электрометаллургии).

## **Занятие 6**

**Тема: «Металлы как загрязнители воды».**

**Цель:** рассмотреть особенности металлов как загрязнителей гидросферы, разобрать токсические свойства ртути, свинца, кадмия

**Задачи:**

✓ обучающие: сформировать понятие о металлах как загрязнителей воды,

✓ воспитательные: сформировать мировоззрение и воспитывать интерес к такой экологической проблеме как загрязнение металлами воды.

✓ развивающие: продолжить развитие речи, памяти, мышления обучающихся через новые понятия, и выполнение лабораторных работ соблюдая технику безопасности.

Тип урока: комбинированный

Оборудование и реактивы: пробирки, штатив для пробирок,

Реагенты: тиоцианат аммония (20 г  $\text{NH}_4\text{CNS}$  растворить в дистиллированной воде и довести до 100 мл); Азотная кислота (конц.) Перекись водорода ( $w=5\%$ ) 0,5 мл хромата калия,

Загрязненная вода может при благоприятных условиях очиститься сама (естественное самоочищение). Существуют загрязнители, которые абсолютно чужды экосистемам (ксенобиотики), поэтому вред от них более существенен, последствия их воздействия на экосистему не предсказуемы.

Среди таких загрязнителей особое место занимают металлы. Во-первых, они являются одними из главных по объему выбросов в водоемы (в результате переработки, например, минеральных ресурсов). Во-вторых, многие металлы чрезвычайно токсичны для позвоночных уже в малых дозах (ртуть, свинец, кадмий, таллий), другие вызывают токсические эффекты в дозах больших, хотя и являются микроэлементами (например, медь, цинк).

- Что такое токсичность?

Токсичность – свойство химических веществ вызывать отравление (интоксикацию) организма.

- Степень токсичности того или иного элемента зависит от нескольких обстоятельств. Какие обстоятельства, определяющие степень токсичности элемента вы можете привести.

1. Токсичность зависит от формы, в которой присутствует элемент в живой природе.

2. В природе относительно безвредное вещество в результате биотрансформации может превратиться в токсичное.

3. Многие токсичные элементы, имеющие сходство с биогенными элементами могут включаться в круговорот биогенных элементов и конкурировать с ними.

4. Для многих токсикантов следует учитывать явление биологического накопления (кумуляирования) в пищевых цепях.

5. Токсичность некоторых элементов может проявляться лишь при определенных условиях.

Металлы – токсиканты в различных формах могут загрязнять все три области биосферы – воздух, воду и почву.

Наиболее активно металлы накапливаются в морской воде. Именно поэтому морепродукты способны концентрировать загрязнения до угрожающих здоровью человека уровней, вызывают тревогу и обуславливают проблему безопасности пищи.

Нахождение человека на самом конце пищевой цепи делает его особенно уязвимым к действию таких кумулятивных токсикантов.

Ионы различных металлов в организме влияют друг на друга.

Так, например, смесь, содержащая цинк и медь, в 5 раз более токсична, чем можно предполагать, суммируя их действия.

Кальций и стронций, бериллий и магний биохимически подменяют один другого из-за химического сродства.

Механизмы токсичности металлов могут быть различны. Нередко избыток одного металла – микроэлемента в организме животного или человека снижает содержание других важных элементов. Появление такого дисбаланса, в свою очередь, обуславливает развитие различных заболеваний. Кроме того, на поведение металлов – токсикантов влияет соленость, pH и температура воды. В водах, содержащих мало кислорода, токсичность многих ксенобиотиков усиливается.

Проблема токсичности металлов и их соединений в водных средах сложна и требует дальнейшего изучения.

Металлы «большой тройки» (ртуть, свинец, кадмий), представляющих наибольшую опасность для людей и окружающей среды.

### **Ртуть.**

Ртуть - один из лидеров металлов, представляющих наибольшую опасность для людей и окружающей среды.

Источники – производства связанные с обогащением руд, процессы электрохимического получения хлора, ртутные батареи, краски, пестициды, люминесцентные лампы.

Единственный жидкий металл, который испаряется и способен загрязнять сразу и почву, и воздух и воду.

Ртуть как токсикант водной среды:

- Воздействует на нервную систему морских млекопитающих. По пищевым цепям передается к человеку, вызывает тяжелые психические расстройства, врожденные уродства у детей, рак и т.д.
- Ртуть может с помощью микроорганизмов превращаться из малотоксичных форм в высокотоксичные. Наиболее опасны соединения ртути(II), особенно метильные формы ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ).
- Соединения ртути накапливаются в фито- и зоопланктоне, а затем в организме человека, в основном в жировых тканях.
- Ртуть медленно и неполностью выводится из отравленного организма позвоночных (большое время удержания).

### **Свинец.**

Свинец – является одним из изученных токсичных металлов. Мировое потребление 3 млн. тонн.

Источники: 40% - производство аккумуляторных батарей, 20% выхлопы автомобилей (антидетонирующие присадки к бензину)

(тетраэтилсвинца, тетраметилсвинца)); 12% в строительстве; 6% - покрытие кабелей.

Ранее использовали: краски: «желтый крон»  $PbCrO_4$ , сурик –  $Pb_2PbO_4$ , свинцовые белила -  $Pb(OH)_2 \times 2PbCO_3$ .

Свинец как токсикант:

- Неорганические соединения свинца нарушают обмен веществ и являются ингибиторами ферментов, у детей вызывают умственную отсталость, заболевания мозга
- Свинец может заменить кальций в костях, становясь постоянным источником отравления. При постоянном отравлении свинцом организма развивается болезнь сатурнизм.
- В природе соединения свинца могут подвергаться биотрансформациям.

### **Кадмий.**

Токсичнее свинца и отнесен Всемирной Организацией здравоохранения (ВОЗ) к числу наиболее опасных для здоровья человека веществ.

Используется: в гальванике, производстве полимеров, пигментов красок, серебряно-кадмиевых аккумуляторах.

Токсические свойства:

- Может замещать цинк в биохимических процессах организма и нарушать эти процессы;
- Влияет на кровяное давление, является причиной появления камней в почках (где он и накапливается), поражения нервной системы и т.д.
- Имеет большое время удержания в организме (ежедневно выводится из организма только 0,1% кадмия)
- Содержится в сигарете  $2 \times 10^{-9}$  г.

### ***Определение ионов железа.***

Реагенты: тиоцианат аммония (20 г  $\text{NH}_4\text{CNS}$  растворить в дистиллированной воде и довести до 100 мл);

Азотная кислота (конц.);

Перекись водорода ( $w=5\%$ )

Условия проведения реакции:  $\text{pH}<3$ , температура комнатная.

Налейте  $\frac{1}{2}$  пробирки исследуемой пробы воды. Прибавьте 1 каплю концентрированной азотной кислоты, затем 1-2 капли пероксида водорода. Добавьте 5-6 капель желтой кровяной соли (гексацианоферрат(II) калия). При наличии ионов железа раствор приобретает синюю (зеленовато-синюю) окраску.

Запишите результат. Напишите уравнения происходящих реакций.

### **Определение ионов свинца.**

Реагенты: хромат калия – 10%

- Условия проведения реакции:  $\text{pH}=7$ , температура комнатная, осадок нерастворим в воде, уксусной кислоте и аммиаке

Налейте  $\frac{1}{2}$  пробирки исследуемой пробы воды. Добавьте 0,5 мл хромата калия. Если выпадает желтый осадок, то содержание катионов свинца более 100 мг/л. Если наблюдается помутнение раствора, то концентрация катионов свинца более 20 мг/л, а при опалесценции – 0,1 мг/л.

Запишите результат. Напишите уравнения происходящих реакций.

### **Занятие 9**

Тема: «**Заключительное занятие**».

Цель урока: ознакомить обучающихся с производством металлов.

Тип урока: контрольно-учётный

Оборудование: раздаточный материал

Приложение № 1

Тест для проверки знаний

Вопрос	Варианты ответов
--------	------------------

<b>1 вариант</b>		
1	В химических реакциях металлы $Me^0$ выполняют роль	<p>А) окислителей;</p> <p>Б) восстановителей;</p> <p>В) окислителей и восстановителей .</p>
2	Неактивные металлы с водой...	<p>А) реагируют при нагревании;</p> <p>Б) не реагируют;</p> <p>В) реагируют при нормальных условиях</p>
3	К активным металлам относятся	<p>А) Cu, Ag, Hg, Pb;</p> <p>Б) Ca, Be, Na, Li;</p> <p>В) Ca, Na, Li, Ba..</p>
4	С кислородом воздуха легко взаимодействуют	<p>А) железо, цинк, медь;</p> <p>Б) золото, ртуть, платиновые металлы;</p> <p>В) калий, кальций, франций.</p>
5	Железо встречается в сплавах:	<p>а) бронза;</p> <p>б) серый чугун;</p> <p>в) латунь;</p> <p>г) все ответы верны</p>
<b>2 вариант</b>		
1	С водой с образованием растворимого гидроксида взаимодействует:	а) K; б) Zn; в) Pb; г) Ag.

2	.В электротехнике используют следующее физическое свойство меди и алюминия:	а) теплопроводность; б) ковкость; в) пластичность; г) электропроводность.
3	С раствором серной кислотой не будет взаимодействовать:	а) Cu; б) Fe; в) Al; г) Zn.
4	С хлороводородной кислотой взаимодействуют при н.у.	А) алюминий, кальций, железо; Б) серебро, магний, медь; В) цинк, ртуть, никель.
5	Способы получения металлов:	а) гидрометаллургия; б) пирометаллургия; в).электрометаллургия; г) все ответы верны.

**Ответы:** Правильный ответ: 1 вариант 1-Б, 2-Б, 3-В, 4-В, 5-Б,

2 вариант 1-А, 2-Г, 3-А, 4-А, 5-Г

Загадки:

1. Зайду в воду красно, выйду – черно? (*Железо*)
2. Первый слог – предлог известный, Слог второй трудней найти:  
Часть его составит цифра, К ней добавьте букву «Й». Чтобы  
целое узнать, Надо вам металл назвать. (*Натрий*)
3. К восьмой группе отнесен, в честь России назван он. (*Рутений*)
4. «Камнем» назван он людьми, но попробуйка возьми. (*Литий*)
5. Из него солдатик твой, не болеет он «чумой». (*Олово*)
6. По прозванию инвалид, но крепок в деле и на вид. (*Хром*)
7. Богатырем его не зря назвали, Друг железа, помощник стали.  
(*Титан*)
8. Металл красой своей пленил и первым в топку угодил. (*Медь*)

9. Металл зимой не прочен: чума здоровье точит. (Олово серое и белое)
10. «Живое серебро» и льется, и блестит, Охотно с золотом дружит. (Ртуть)
11. Не трудна загадка эта: «Что металл роднит с планетой»? (Уран)
12. Металл в солях – опора многих, А нас без них, не носят ноги. (Калий)

Назовите самый-самый металл

1. Самый блестящий (*Палладий, серебро*)
2. Самый тугоплавкий (*Вольфрам*)
3. Самый легкоплавкий (*Ртуть*)
4. Самый электропроводимый (*Серебро*)
5. Самый пластичный (*Золото*)
6. Самый мягкий (*Цезий*)
7. Самый твёрдый (*Хром*)
8. Самый легкий (*Литий*)
9. Самый тяжёлый (*Осмий*)

Ответьте на вопросы:

- ✓ Какой элемент вращается вокруг солнца? (Уран)
- ✓ Какой элемент всегда рад? (Радон)
- ✓ Самый распространенный в земной коре металл. (Алюминий)
- ✓ Металл, обнаруженный в упавших метеоритах. (Железо)

Задание 1. Напротив фраз, в которых сказано о металле как простом веществе, поставьте «пр», а напротив тех, где речь идёт о металле как химическом элементе, — «эл»

- 1) в состав ляписа входит серебро;
- 2) степень окисления галлия +3;
- 3) алюминий — лёгкий металл;
- 4) натрий «бежит» по воде;

- 5) галлий плавится в ладони;
- 6) электроотрицательность цезия меньше электроотрицательности кислорода.

Задание 2. Свойства металлов

Заполните пропуски нужными словами.

Радиус атомов металлов \_\_\_\_\_ радиуса атомов неметаллов. Во всех соединениях \_\_\_\_\_ металлов имеют \_\_\_\_\_ степени окисления. При комнатной температуре металлы находятся в \_\_\_\_\_ агрегатном состоянии, за исключением \_\_\_\_\_. Металлы обладают характерным \_\_\_\_\_. Они хорошо проводят \_\_\_\_\_ и \_\_\_\_\_. Самый тяжёлый металл - \_\_\_\_\_, самый лёгкий - \_\_\_\_\_ самый тугоплавкий - \_\_\_\_\_ самый легкоплавкий - \_\_\_\_\_.

## Выводы

1. Проведён анализ литературных источников по реакциям нитрования в ароматическом ряду и ряду хиноидных соединений.
2. Изучили отношение некоторых 2-бензиламино-1,4-нафтохинонов к нитрующим и нитрозирующим реагентам.
3. Доказали, что в результате реакции нитрования 2-N-метилбензиламино-1,4-нафтохинона образуется 2-метиламино-3-нитро-1,4-нафтохинон. Т.е реакция нитрования сопровождается дебензилированием.
4. Также идет дебензилирование исходного амина при выдержке его в концентрированной серной кислоте.
5. Установили, что 2-бензиламино-1,4-нафтохиноны превращаются в хинондиазид при обработке их нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте и в качестве побочного продукта образуется бензальдегид.
6. Структура полученных соединений доказана с помощью физико-химических методов анализа.
7. Разработан в рамках методической главы предпрофильный элективный курс для учащихся 9 классов по теме «Металлы».

## Библиография

1. Нитрование: Практикум / В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2007. 126 с.
2. Общая органическая химия./ Под ред. Д.Бартона и У.Д. Оллиса. Т.3. Азотсодержащие соединения./ Под ред. И.О. Сазерленда. – Пер. С англ./ Под ред. Н.К. Кочеткова и А.В. Бакиновского.- М.: Химия, 1982.-736с., ил пер. на р.я. изд-во “Химия” 1982.
3. а) Clager J., Hughes E. D., Ingold C. K., James A. T., Jones G. T., Roberts E., J. Chem. Soc., 1950, 2657.  
б) Hughes E. D., Jones G. T., J. Chem. Soc., 1950, 2678.
4. Holleman A. F., Hartogs J. S., van der Linden T., Chem. Ber., 44, 704 (1911).
5. Bunton C. A., Hughes E. D., Ingold C. K., Jacobs D. I. H., Jones M. H., Minkoff G. J., Reed R. I., J. Chem. Soc., 1950, 2628.
6. а) Holleman A. F., Chem. Rev., 1, 187 (1925).  
б) Wibaut J. P., van Strik R., Rec. Trav. Chim., 77, 317 (1958).  
в) Baker J. W., Moffitt W. G., J. Chem. Soc., 1931, 314.  
г) Cooper K. E., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1927, 836.
7. Ward E. R., Johnson C. D., Day L. A., J. Chem. Soc., 1959, 487.
8. Thomson R.H. Naturally occurring quinones. 2 nd ed. L.; N.Y.: Acad. Press, 1971. 734p.
9. Thomson R.H. Naturally occurring quinones. 3d ed. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1987. 732 p.
10. Thomson R.H. Naturally occurring quinones. 4 th ed. L.; N.Y.: Blackie Acad. And Professional, 1997. 746 p.
11. Ulrich H., Richter R. Die para-Chinone der Benzol- und Naphthalin-Reihe. - Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1977. 832 p. (Methoden der Organischen Chemie; Bd. 7/3a).

12. Erichomovitch L., Menard M., Chubb F.L., Pepin Y., Richer J.-C. Substitutions electrophiles en serie naphtalenique. III. Sur le di-t-butyl-2,7-naphtalene // *Canad. J. Chem.* 1966. Vol. 44. P. 2305-2313.
13. Richer J.-C., Baskevitch N., Erichomovitch L., Chubb F.L. Substitutions electrophiles en serie naphtalenique. V. Sur le di-t-butyl-2,6-naphtalene // *Canad. J. Chem.* 1968. Vol. 46. P. 3363-3366.
14. Buckle D.R., Cantello B.C.C., Smith H., Smith R.J., Spicer B.A. Synthesis and antiallergic activity of 2-hydroxy-3-nitro-1,4-naphthoquinones // *J. Med Chem.* 1977. Vol. 20, № 8. P. 1059-1064.
15. Min Yu., Malinakova H.C., Stagliano K.W. A new method for the synthesis of 2- hydroxy-3-nitro-1,4-naphtoquinones: application to regiospecific preparation of unsymmetrical nitrobiquinones // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71, № 17. P. 6648- 6651.
16. Oliveira C.G.T., Miranda F.F., Ferreira V.F., Freitas C.C., Rabello R.F., Carballido J.M., Correa L.C.D. Synthesis and antimicrobial evaluation of 3-hydrazino-naphthoquinones as analogs of lapachol // *J. Braz. Chem. Soc.* 2001. Vol. 12, № 3. P. 339-345.
17. Diehl T., Merz V. Uber derivate des  $\alpha$ -naphtochinons // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1878. Bd. 11. S. 1314-1325.
18. Kehrmann F. Uber die Einwirkung von Alkalinitrit auf die halogensubstituirten Chinone // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1888. Bd. 21. S. 1777-1783.
19. Бурбелло А.Т., Шабров А.В., Денисенко П.П. Современные лекарственные средства: Клинико — фармакологический справочник практического врача (3-е издание, переработанное и дополненное) — Спб.: Издательский Дом «Нева», 2006 — 896с.
20. Т. С. Морозкина, А. Г. Мойсеёнок. Витамины: Краткое рук. для врачей и студентов мед., фармацевт. и биол. специальностей.— Мн.: ООО "Асар", 2002.— 112 с.

21. Aly A.A., Hassan A.A., Brown A.B., El-Shaieb K.M., Bedair T.M.I. *J. Heterocyclic Chem.* 2011,43,787.
22. Горностаев Л.М., Вигант М.В., Каргина О.И., Кузнецова А.С., Халявина Ю.Г., Лаврикова Т.И. Синтез 1-гидрокси-2-арил-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионон реакцией 2-бензиламино-1,4-нафтохинонон с азотной кислотой //Журнал органической химии. 2013. Т. 49. № 9. С. 1369-1373.
23. Горностаев Л.М., Крюковская И.С., Лаврикова Т.И., Вигант М.В., Гатилов Ю.В. Синтез 2-амино(алкиламино)-3-нитро-1,4-нафтохинонон //Журнал органической химии. 2014. Т. 50. № 2. С. 217.
24. Win T., Yerushalmi S., Bittner S., *Synthesis*, 2005, No. 10, pp. 1631-1634.
25. Baltzer C., *Chemische Berichte*, 1881, Vol. 14, pp. 1899-1905.

### Библиографический список для элективного курса

1. Габриелян О.С. Теория и практика элективных курсов. Химия в школе, 2006, № 4, с. 2–4.
2. Девяткин В.В., Ляхова Ю.М. Химия для любознательных, или О чем не узнаешь на уроке. – Ярославль; академия холдинг, 2000.
3. Егоров А.С., Шацкая К.П., Иванченко Н.М..Репетитор по химии/Под ред. Егорова А.С. 14-е изд. Ростов н/Д: Феникс, 2007.-768с.
4. Иванова Ф.И, .Куприянов В.С. Химические элементы и жизнь.Изд.ЧГУ,2001
5. Программы элективных курсов. Химия. 8–9 классы. Предпрофильное обучение. Сост. Г.А.Шипарева. М.: Дрофа, 2006;
6. Профессиональная ориентация и профильное обучение: Учебно-методические материалы в помощь разработчикам элективных курсов. Сост. Т.В.Черникова. М.: АПК и ППРО, 2005;
7. Пекшева Н.П. Химия металлов. Учебное пособие. – Красноярск, 1987
8. Рипан Р., Четяну И. «Неорганическая химия (химия металлов). В 2-х томах» / Мир 1971.
9. Новиков Ю.В. Экология, окружающая среда и человек. – М.: ФАИР – Пресс, 2003

# Приложение