

Нитросоединения.

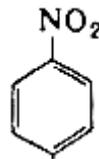
Нитросоединения – это вещества, в которых алкильный или ароматический радикал связан с нитрогруппой $-\text{NO}_2$.

Азот в нитрогруппе связан с двумя атомами кислорода, причём одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму. Нитрогруппа обладает сильным электроакцепторным эффектом – оттягивает на себя электронную плотность от соседних атомов: $\text{CH}_3^{\delta+}-\text{CH}_2-\text{NO}_2^{\delta-}$

Нитросоединения подразделяются на алифатические (жирные) и ароматические. Простейший представитель алифатических нитросоединений – нитрометан CH_3-NO_2 :

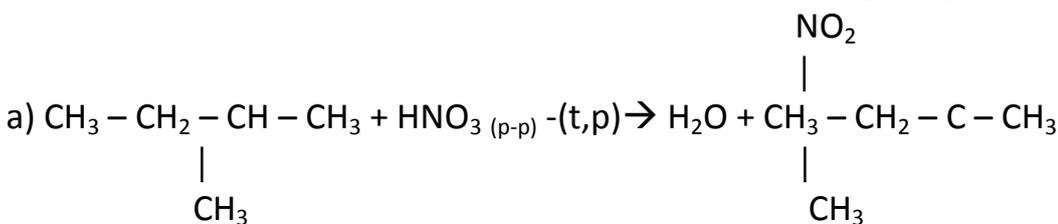


Простейшее ароматическое нитросоединение – нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$:

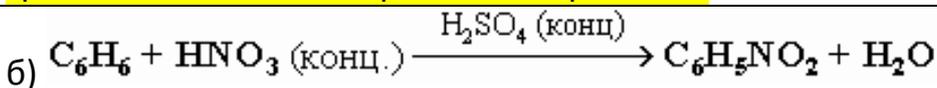


Получение нитросоединений:

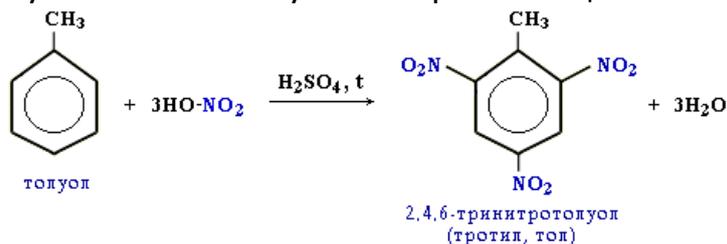
1. Нитрование алканов и ароматических углеводородов:



(реакция Коновалова- протекает избирательно:
третичный атом С > вторичный > первичный)



При нитровании толуола может получиться трёхзамещённая молекула:



2. Замещение галогена на нитрогруппу: взаимодействие AgNO_2 с алкилгалогенидами. $\text{R-Br} + \text{AgNO}_2 \rightarrow \text{AgBr} \downarrow + \text{R-NO}_2$

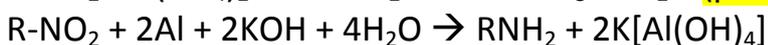
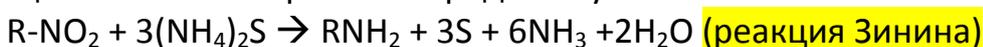
Свойства нитросоединений.

В реакциях восстановления нитросоединения превращаются в амины.

1. Гидрирование водородом: $\text{R-NO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{-t} \text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Восстановление в растворе:

а) в щелочной и нейтральной среде получают амины:



б) в кислой среде (железо, олово или цинк в соляной кислоте) получают соли аминов:



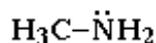
(Zn, Sn)

АМИНЫ

Амины – органические производные аммиака NH_3 , в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы:



Простейший представитель – **метиламин**:



Строение

Атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому молекула имеет форму тетраэдра.

Также атом азота имеет два неспаренных электрона, что обуславливает свойства аминов как органических оснований.

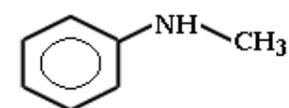
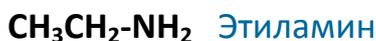
КЛАССИФИКАЦИЯ АМИНОВ.

По количеству и типу радикалов, связанных с атомом азота:

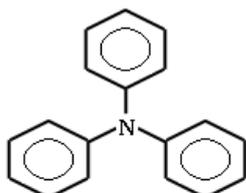
АМИНЫ	Первичные амины	Вторичные амины	Третичные амины
Алифатические	CH_3-NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Триметиламин
Ароматические	 Фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	 Трифениламин

НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ.

1. В большинстве случаев названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса **амин**. Различные радикалы перечисляются в алфавитном порядке. При наличии одинаковых радикалов используют приставки **ди** и **три**.



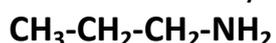
Метилфениламин

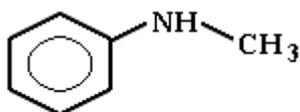


Трифениламин

2. Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы **-NH₂**.

В этом случае аминогруппа указывается в названии приставкой **амино-**:





N-метиланилин

Для смешанных аминов, содержащих алкильные и ароматические радикалы, за основу названия обычно берется название первого представителя ароматических аминов **анилин**.

Символ **N-** ставится перед названием алкильного радикала, чтобы показать, что этот радикал связан с атомом азота, а не является заместителем в бензольном кольце.

ИЗОМЕРИЯ АМИНОВ

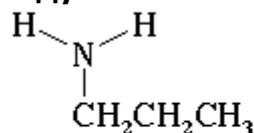
1) углеродного скелета, начиная с $C_4H_9NH_2$:



2) положения аминогруппы, начиная с $C_3H_7NH_2$:

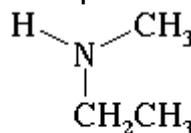


3) изомерия между типами аминов – первичный, вторичный, третичный:



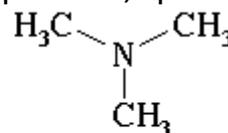
Пропиламин

(первичный амин)



Метилэтиламин

(вторичный амин)

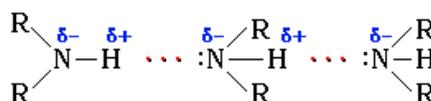


Триметиламин

(третичный амин)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ.

Первичные и вторичные амины образуют **слабые межмолекулярные водородные связи**:



Ассоциация аминов

Это объясняет относительно более высокую температуру кипения аминов по сравнению с алканами с близкой молекулярной массой. Например:

Пропиламин (M=59)

t кип = 49°C

Бутан (M=58)

t кип = -0,5°C

Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N-H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов:

Триэтиламин

t кип = 89 °C

n-Гексиламин

t кип = 133 °C

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения, т.к. **в спиртах водородная связь более прочная**:

Метиламин

t кип = -6 °C

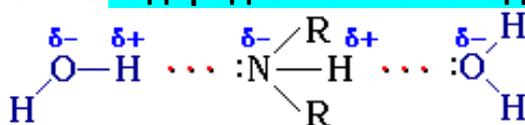
Метанол

t кип = +64,5 °C

При обычной температуре только низшие алифатические амины CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие – твердые вещества без запаха.

Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины способны к образованию водородных связей с водой:

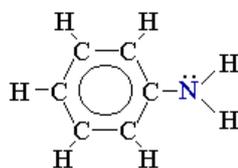


Гидратация аминов

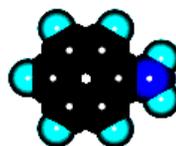
Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде.

С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

Анилин: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ – важнейший из ароматических аминов:



структурная формула



модель молекулы

Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

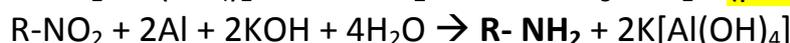
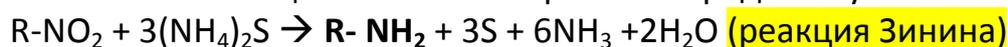
Анилин - бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом. На воздухе окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ.

1. Первичные амины можно получить восстановлением нитросоединений.

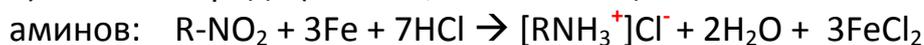
а) Гидрирование водородом: $\text{R-NO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{-t} \text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

б) Восстановление: в щелочной и нейтральной среде получают амины:

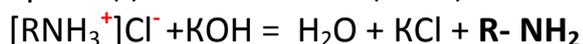


Восстановлением нитробензола получают анилин.

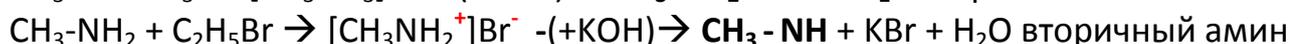
в) в кислой среде (железо, олово или цинк в соляной кислоте) получают соли аминов:



Амины из раствора выделяют с помощью щелочи:

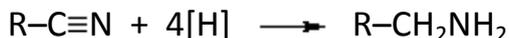


2. Алкилирование аммиака и аминов. При взаимодействии аммиака с алкилгалогенидами происходит образование соли первичного амина, из которой действием щелочи можно выделить сам первичный амин. Этот амин способен взаимодействовать с новой порцией галогеналкана с образованием вторичного амина:

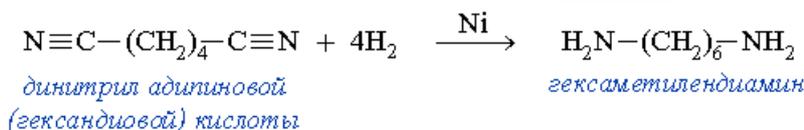


Возможно дальнейшее алкилирование до третичного амина.

3. Восстановление нитрилов с образованием первичных аминов:



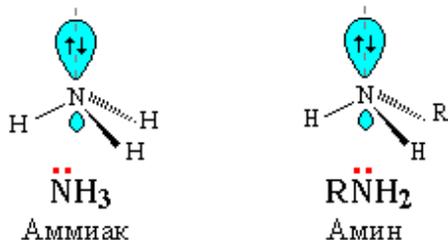
Этим способом в промышленности получают *гексаметилендиамин*, который используется в производстве полиамидного волокна *найлон*.



4. Взаимодействие аммиака со спиртами: $R-OH + NH_3 \text{ -(t,p)} \rightarrow R-NH_2 + H_2O$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ.

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства. Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподеленную пару электронов:

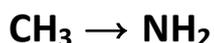


Поэтому амины и аммиак обладают свойствами **оснований**.

1. Основные свойства. Будучи производными аммиака, все амины обладают основными свойствами.

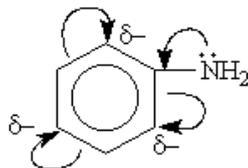
Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, а ароматические - более слабыми.

Это объясняется тем, что **радикалы CH_3^- , $C_2H_5^-$ и др. проявляют положительный индуктивный (+I) эффект и увеличивают электронную плотность** на атоме азота:



Это приводит к усилению основных свойств.

Фенильный радикал C_6H_5- проявляет *отрицательный мезомерный (-M) эффект* и уменьшает электронную плотность на атоме азота:

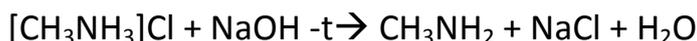


В водном растворе **амины обратимо реагируют с водой, при этом среда становится слабощелочная:** $R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons [R-NH_3]^+ + OH^-$

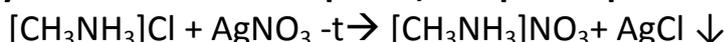
2. Амины реагируют с кислотами, образуя соли: $CH_3-NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3NH_3]HSO_4$
 $C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$

Соли аминов — твердые вещества без запаха, хорошо растворимые в воде, но не растворимые в органических растворителях (в отличие от аминов).

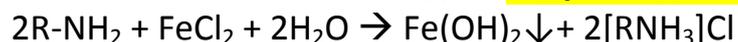
При действии щелочей на соли аминов выделяются свободные амины:



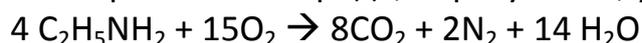
Соли аминов вступают в обменные реакции в растворе:



3. Амины способны осаждать **гидроксиды тяжелых металлов** из водных растворов:



4. Горение. Амины сгорают в кислороде, образуя азот, углекислый газ и воду:



5. Реакции с азотистой кислотой.

а) Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты **превращаются в спирты**: $R-NH_2 + NaNO_2 + HCl \rightarrow R-OH + N_2 + NaCl + H_2O$

б) Вторичные амины (алифатические и ароматические) дают нитрозосоединения — вещества с характерным запахом: $R_2NH + NaNO_2 + HCl \rightarrow R_2N-N=O + NaCl + H_2O$

Особенности свойств анилина:

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу.

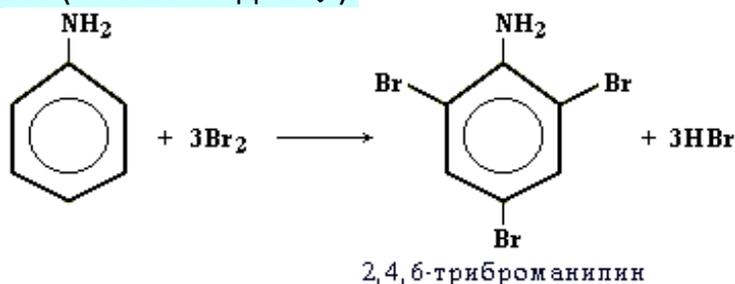
Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

- бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

- бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.

Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре).

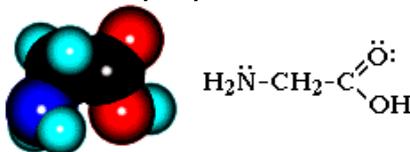
Качественная реакция на анилин: реагирует с бромной водой с образованием **2,4,6-триброманилина** (белый осадок ↓).



АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты — органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы **-COOH** и аминогруппы **-NH₂**.

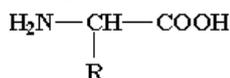
Простейший представитель — аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (*глицин*)

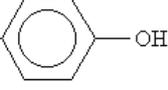


Все природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

1) алифатические предельные аминокислоты (глицин, аланин)	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ аланин
2) серосодержащие аминокислоты (цистеин)	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})-\text{COOH}$ цистеин
3) аминокислоты с алифатической гидроксильной группой (серин)	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{COOH}$ серин
4) ароматические аминокислоты (фенилаланин, тирозин)	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$ фенилаланин
5) аминокислоты с двумя карбоксильными группами (глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота)	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-\text{COOH}$ глутаминовая кислота
6) аминокислоты с двумя аминогруппами (лизин)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ лизин

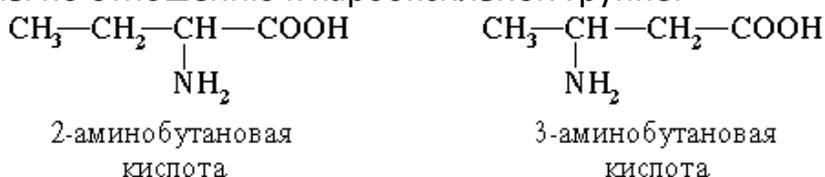
Некоторые важнейшие α-аминокислоты



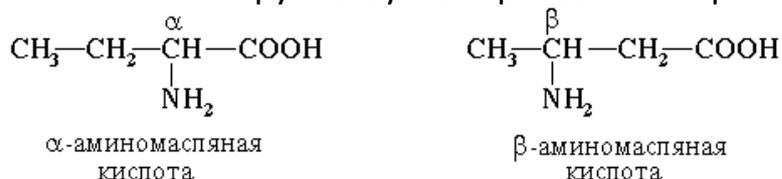
Название	—R
Глицин	—H
Аланин	—CH ₃
Цистеин	—CH ₂ —SH
Серин	—CH ₂ —OH
Фенилаланин	—CH ₂ —C ₆ H ₅
Тирозин	—CH ₂ —  —OH
Глутаминовая кислота	—CH ₂ —CH ₂ —COOH
Лизин	—(CH ₂) ₄ —NH ₂

Номенклатура аминокислот

По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки **амино-** и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе:

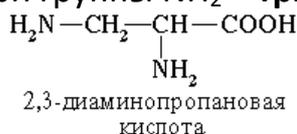


Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка **амино-** с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита. Пример:

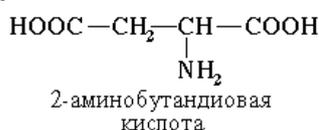


Для α -аминокислот $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия.

Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка **диамино-**, три группы NH_2 – **триамино-** и т.д.



Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом **-диовая** или **-триовая кислота**:

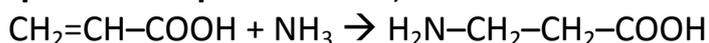


ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ.

1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:



2. Присоединение аммиака к α,β -непредельным кислотам с образованием β -аминокислот (**против правила Марковникова**):



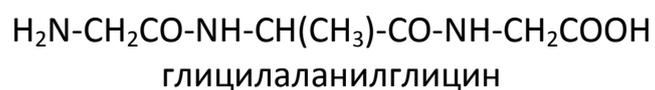
3. Восстановление нитрозамещенных карбоновых кислот (применяется обычно для получения ароматических аминокислот): $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ.

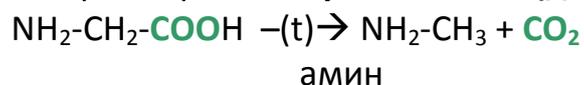
Физические свойства

Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. При рас-

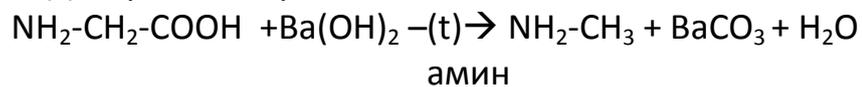
Из трех молекул α -аминокислот (глицин+аланин+глицин) можно получить **три-пептид**:



6. При нагревании **разлагаются (декарбоксилирование)**:



7. Декарбоксилирование с помощью щелочи:



8. С азотистой кислотой:

