

Азотовмісні сполуки. Нітропохідні. Аміни. Амінокислоти

ПЛАН

- 1) Будова та хімічні властивості нітропохідних.
- 2) Аміни жирного і ароматичних рядів.
- 3) Властивості амінів. Способи їх одержання
- 4) Поняття про азо- і діазосполуки.
- 5) Будова амінокислот.
- 6) Характерні властивості амінокислот.
- 7) Значення амінокислот.

НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ

До нітрогеновмісних сполук належать сполуки, які містять у своєму складі C-N зв'язок. Їх поділяють на:

Нітросполуки $R-NO_2$

Нітрозосполуки $R-N=O$

Гідроксиламіни $R-NH-OH$

Аміни $R-NH_2$

Гідразини $R-NH-NH_2$

Азосполуки $R-N=N-R'$

Найбільше практичне значення мають нітросполуки й аміни.

НІТРОСПОЛУКИ — похідні вуглеводнів, які містять одну або кілька **нітрогруп** —NO_2 . Залежно від природи вуглеводневого радикалу, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють аліфатичні та ароматичні нітропохідні. За розміщенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюгу нітропохідні підрозділяють на первинні, вторинні й третинні.

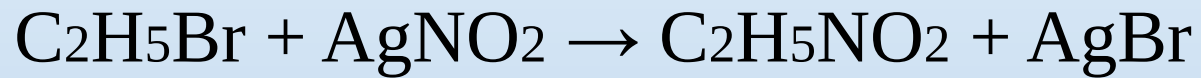
Назви нітропохідних утворюють додаванням префіксу **нітро-** до назви відповідного вуглеводню із зазначенням положення нітрогрупи у вуглецевому ланцюгу



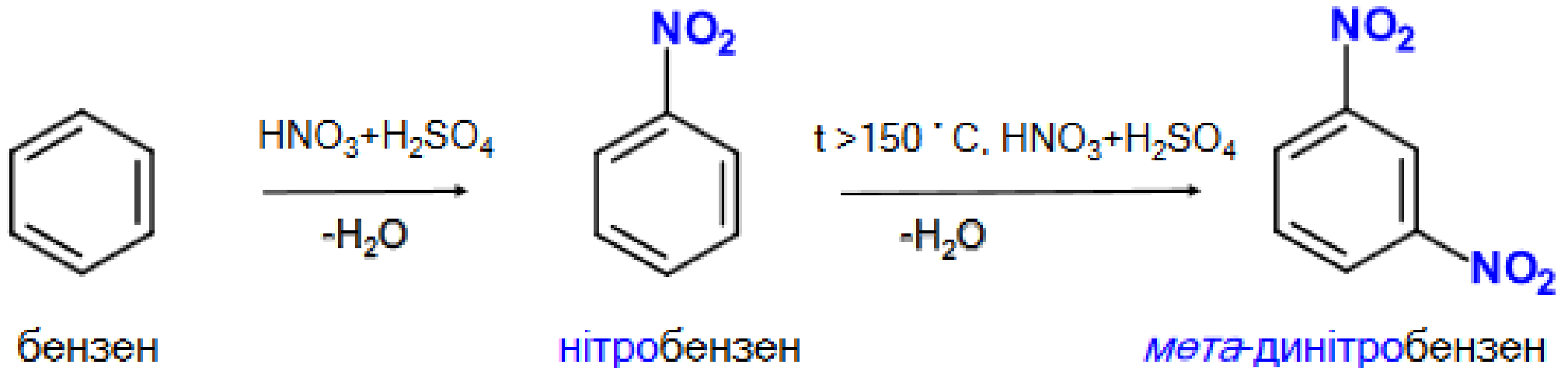
Методи одержання

1. Нітрування алканів – див. тему АЛКАНИ (реакція Коновалова)

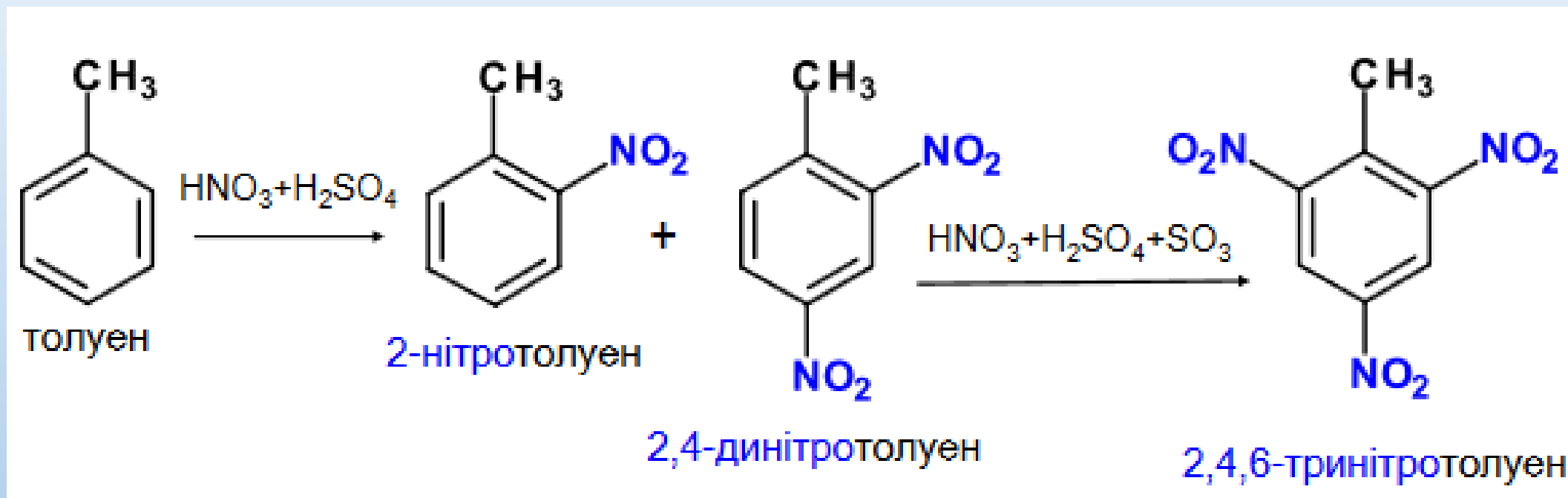
2. Нітрування алкілгалогенідів (В. Мейєр, 1872 р.):



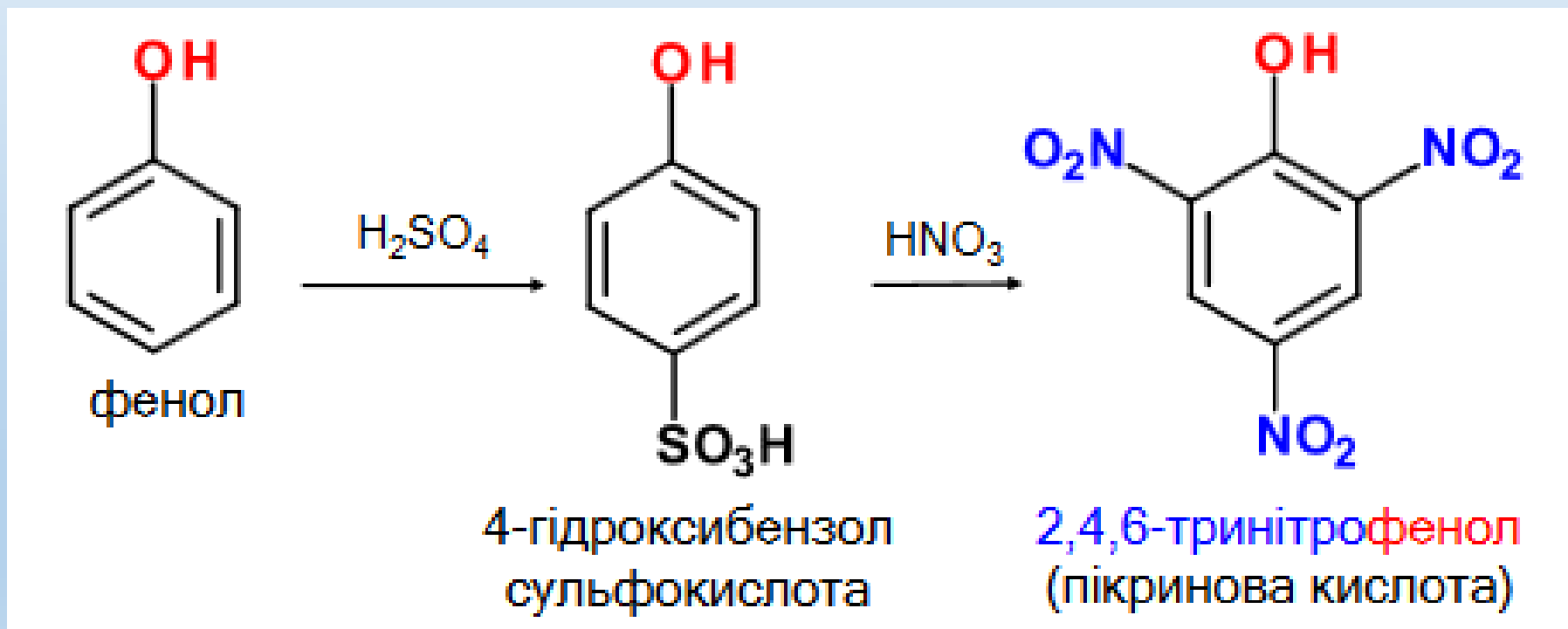
3. Нітрування бензену. Нітросполуки з нітрогрупи в ядрі отримують нітруванням ароматичних вуглеводнів сумішшю нітратної та сірчаної кислот (нітрит суміш)



4. **Нітрування толуену.** Тринітротолуен (тринітротолуол, ТНТ, тротил, тол) — хімічна речовина з формулою $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, тверда речовина жовтого кольору, що найбільш відома як потужний вибуховий матеріал зі зручними для використання властивостями



5. *Нітрування фенолу.* Пікринова кислота - тринітрофенол, 2,4,6-тринітрофенол, жовті кристали ($pK_a=0,38$) малорозчинні у воді, краще — в органічних розчинниках, сульфатній кислоті. Пікринова кислота широко використовують у фармацевтичному аналізі, як індикатор для колориметричного виявлення білків і амінокислот; вона є одним із групових реагентів, який застосовують для одержання алкалоїдів; застосовується у виробництві азобарвників



НОМЕНКЛАТУРА

Аліфатичні нітросполуки

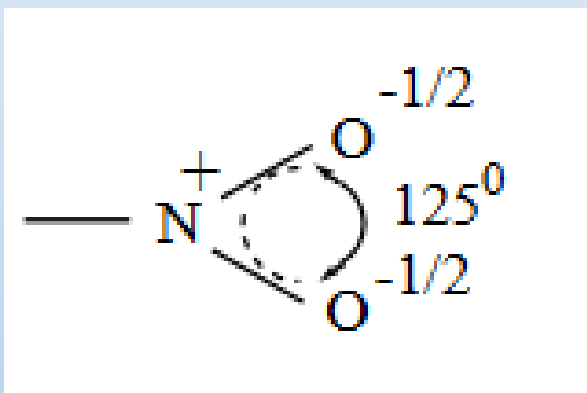
Формула	Номенклатура ІUPAC
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	Нітрометан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	Нітроетан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	1-Нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітропропан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	1-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-нітропропан

Фізичні властивості

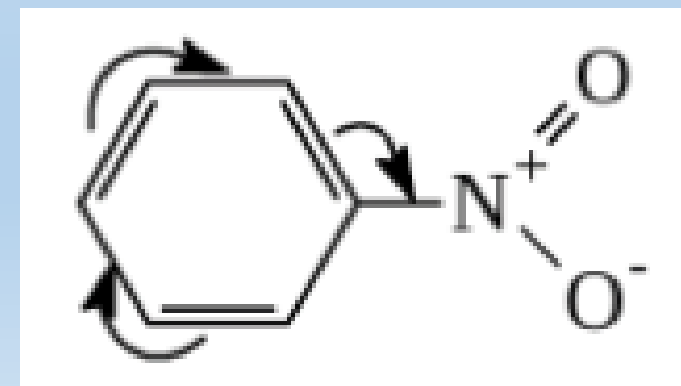
Нітросполуки аліфатичного ряду – висококиплячі, малорозчинні у воді, сильнополярні рідини або кристалічні речовини.

Будова нітрогрупи

Унаслідок спряження 4π-електронної системи в нітрогрупі (NO₂) обидва зв'язки N-O вирівнюються й обидва атоми оксигену стають рівноцінними:

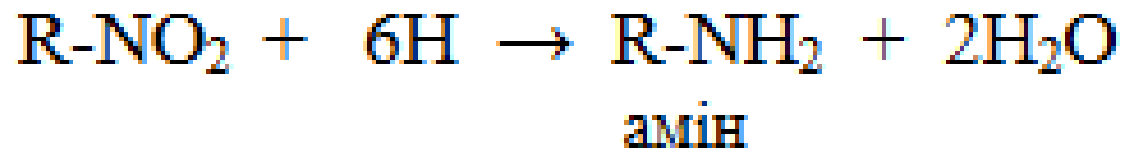


Нітрогрупа має сильно виражений електроноакцепторний характер і надає значний вплив на атоми і групи, що знаходяться по відношенню до неї. **В ароматичних сполуках** вона мета- орієтант

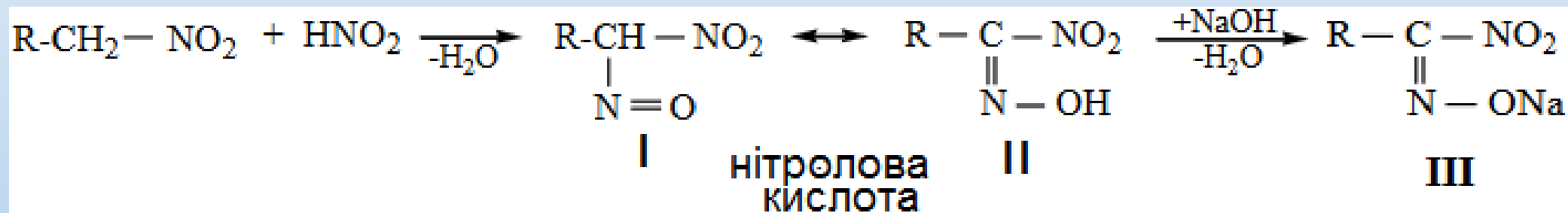


Хімічні властивості

1. Відновлення нітросполук:

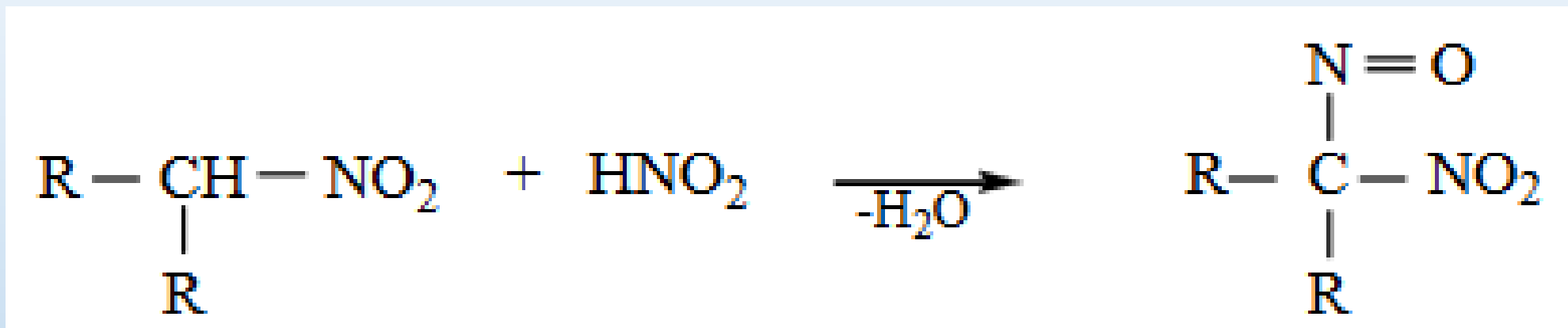


2. Реакції з нітритною кислотою. Первинні нітроалкани утворюють нітролові кислоти, які утворюють солі червоного кольору й здатні до таутомерії

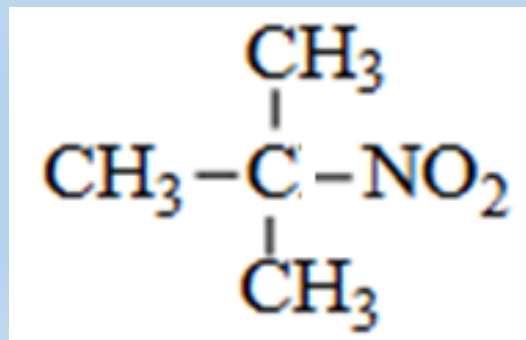


Підвищена рухливість α -атомів Гідрогену приводить до того, що первинні та вторинні Нітросполуки існують у 2-х таутомерних формах: **нітроформи** (нейтральної) **I** та **аци-форми (кислотної) II**. Аци-форма характеризується кислотними властивостями і реагує з лугами, утворюючи солеподібні сполуки **III**

Вторинні нітросполуки утворюють псевдонітроли, що нездатні до таутомерії, розчини яких синього або зеленого кольору:

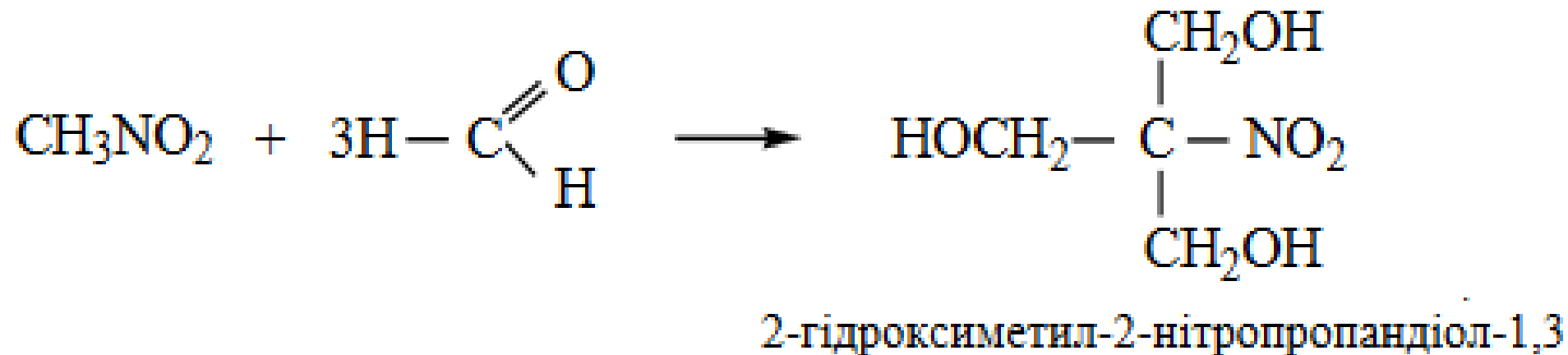
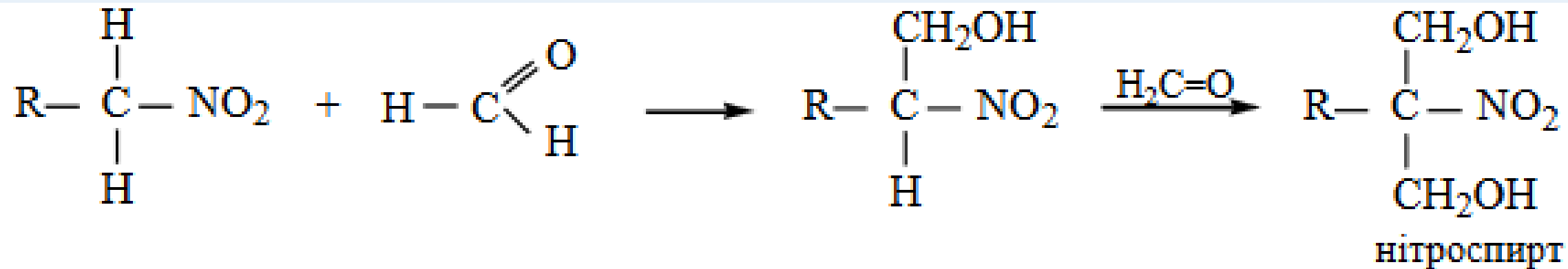


Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують, тому що не мають рухливого атома гідрогену в α -положенні.

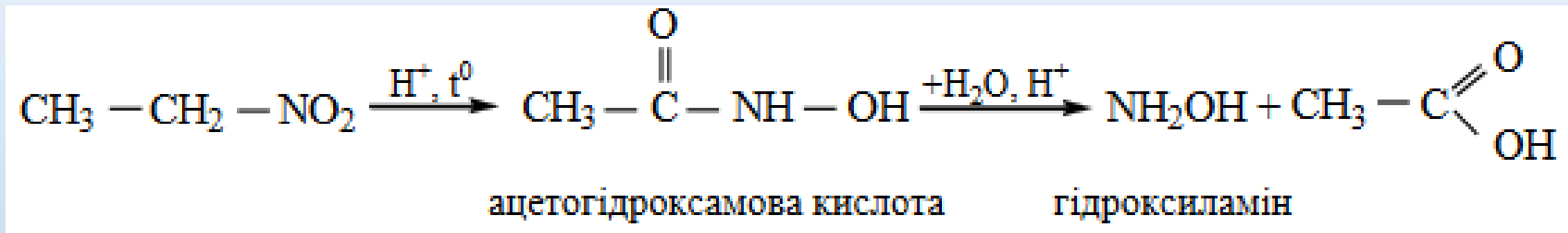


2-Метил-2-нітропропан

3. **Взаємодія з альдегідами або кетонами.** Під час взаємодії нітросполук з альдегідами, утворюються *нітроспирти*:



4. Дія сильних кислот (80–90 % H₂SO₄). Первинні нітроалкани утворюють у кислому середовищі карбонові кислоти й гідроксиламін (промисловий метод отримання гідроксиламіну):



Нітросполуки використовують для виробництва вибухових і миючих речовин розчинників.

АМІНИ

П Л А Н

1. Загальні уявлення, класифікація, будова номенклатура, ізомерія.
2. Властивості.
3. Застосування та одержання.

Аміни, органічні сполуки, утворені заміщенням атомів Гідрогену в углеводневій молекулі залишками амоніаку.

Аміни, клас нітрогеновмісних органічних сполук, утворені заміщенням атомів Гідрогену в амоніаку NH_3 на органічні радикали R.

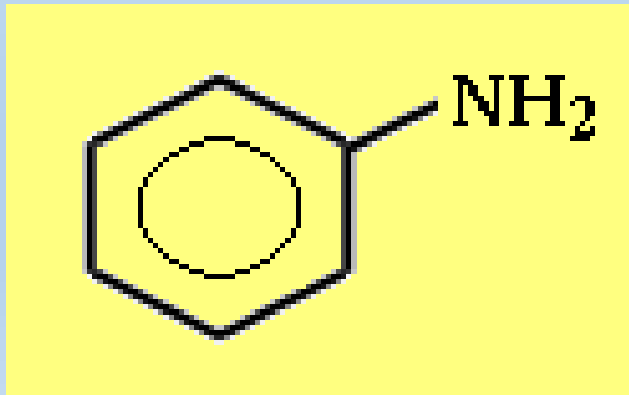
Функціональна група амінів – аміногрупа —NH_2

КЛАСИФІКАЦІЯ

I. За кількістю радикалів розрізняють:

1)Первинні $R-NH_2$, наприклад:

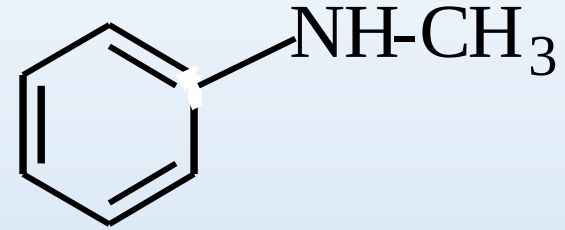
CH_3-NH_2 - метиламін;



феніламін

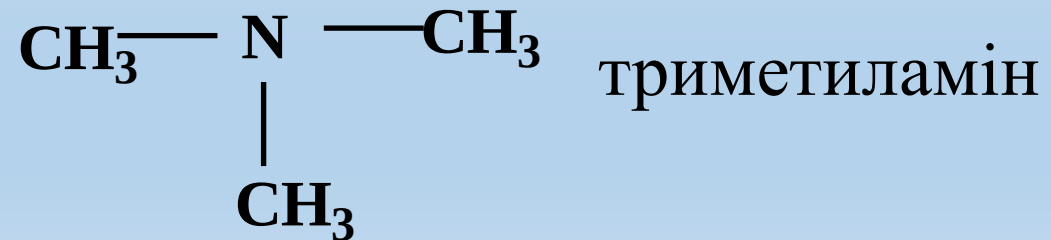
2)Вторинні R–NH–R, наприклад:

$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ - метиламін;

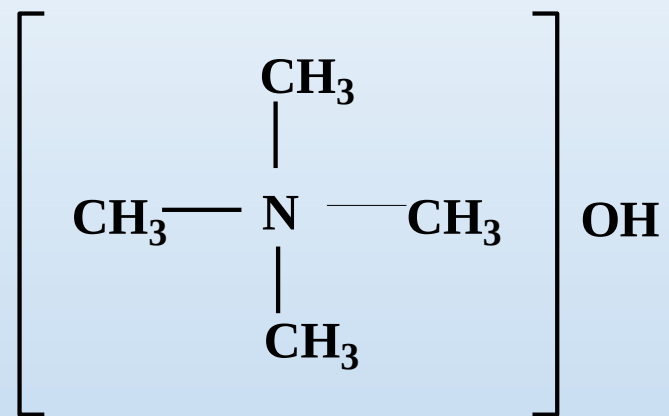


метилфеніламін;

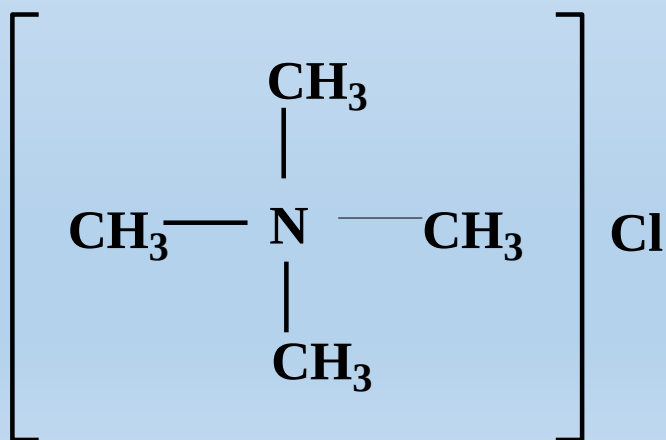
3)Третинні $\begin{array}{c} \text{R} \text{ — } \text{N} \text{ — } \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$, наприклад:



4) Четвертинні основи або солі, похідні гідроксидамонію (NH_4OH),
наприклад:

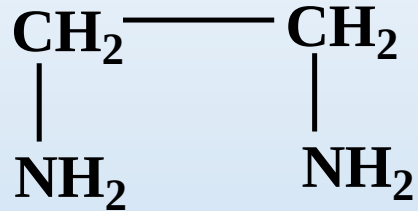


гідроксид тетраметиламонію



хлорид тетраметиламонію

II. За кількістю аміногруп: моноаміни, діаміни, триаміни і т.п.

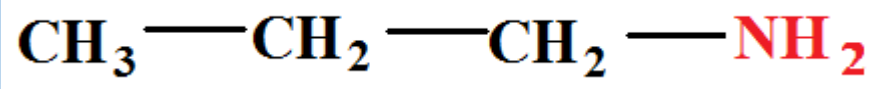


етилендіамін або
1,2 - етандіамін

III. За характером радикалу: насичені, ненасичені, ароматичні і т.п.

ІЗОМЕРІЯ

1. Структурна (вуглецевого ланцюга);
2. Положення функціональної групи:



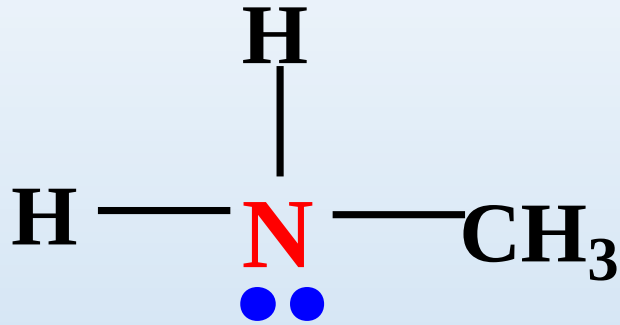
1-амінопропан



метилетиламін

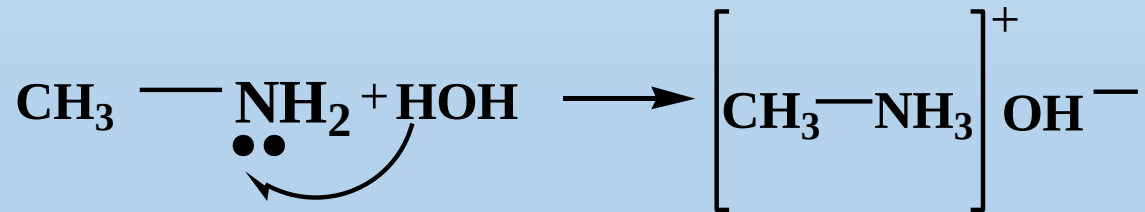
ВЛАСТИВОСТІ

ХІМІЧНІ



Для амінів характерні **основні властивості**, які обумовлені наявністю неподільної електронної пари на атомі Нітрогену

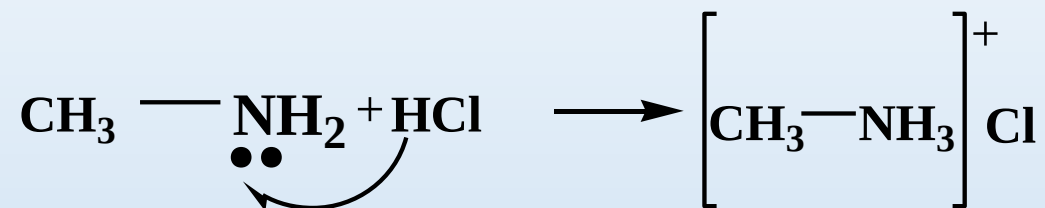
1. Аміни – як *органічні основи* при взаємодії з водою утворюють гідроксиди:



метиламін

гідроксид метиламонію

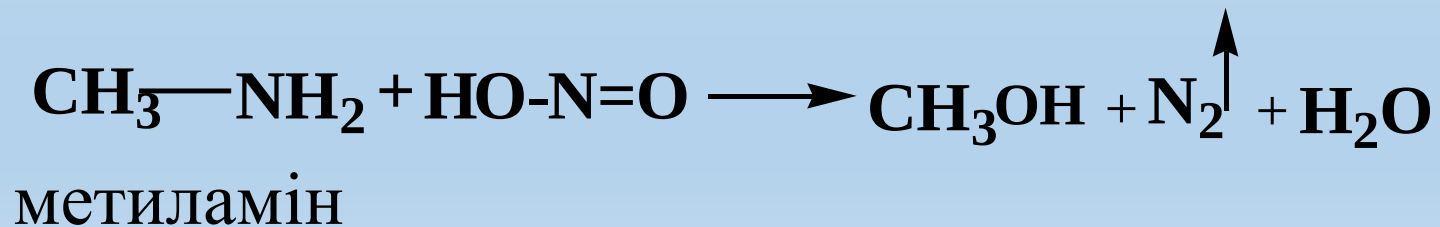
2. Як *органічні основи аміни* при взаємодії з кислотами утворюють солі:



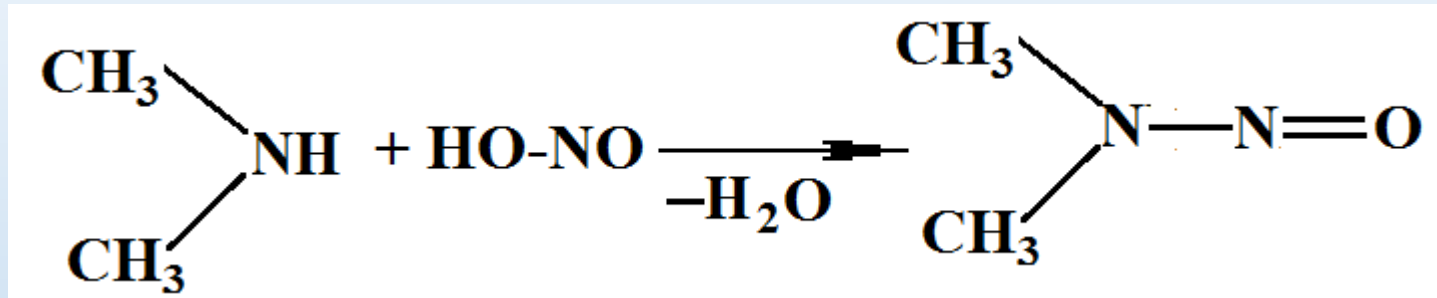
хлорид метиламіну

3. Дія нітритної кислоти :

Первинні аміни при дії нітритної кислоти утворюють спирти та виділяється вільний азот:



Вторинні аміни при дії нітритної кислоти утворюють важкорозчинні жовті сполуки **нітрозоаміни**:



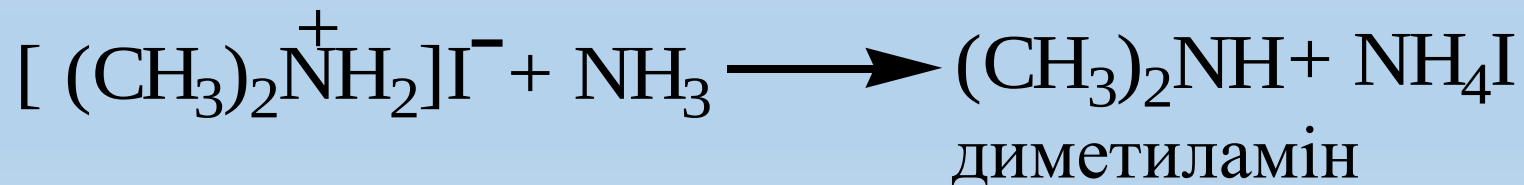
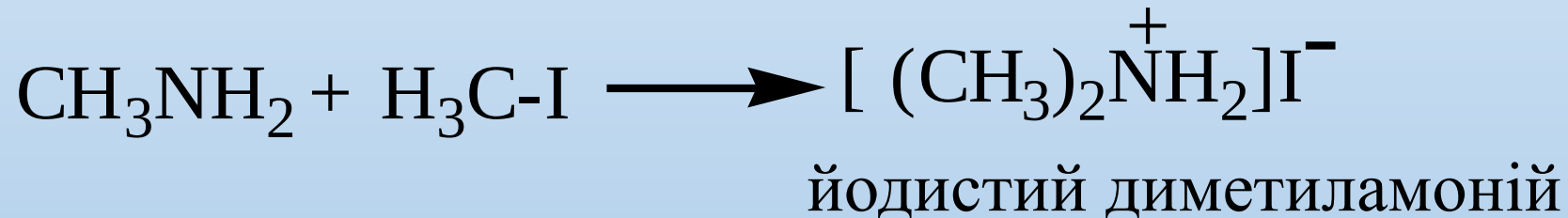
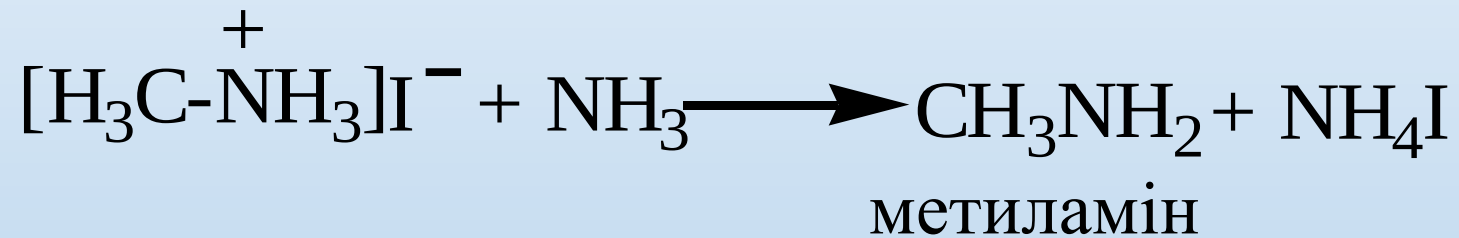
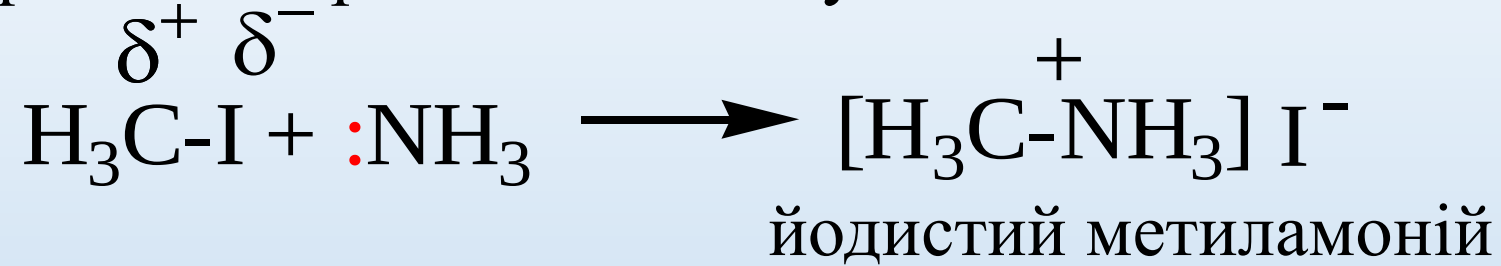
нітрозодиметиламін
(сильний канцероген)

Нітрозогрупа - **N = O**

Третинні аміни жирного ряду при дії нітритної кислоти не змінюються.

Способи добування.

Алкилування аміаку (реакція Гофмана) - галогеналкіл нагрівають із розчином аміаку



Закінчити дома самостійно!

Окремі представники:

М е т и л а м і н CH_3NH_2 — найпростіший амін жирного ряду. Він має запах аміаку. Зустрічається як продукт розкладання алкалоїдів і білків.

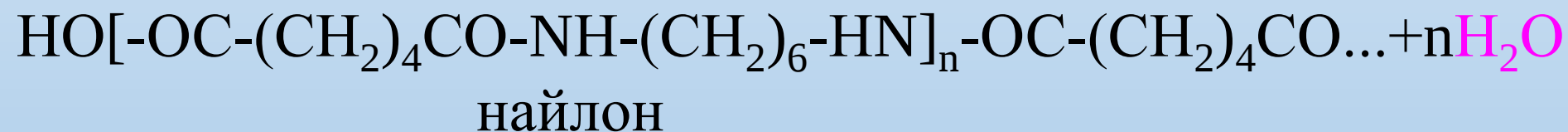
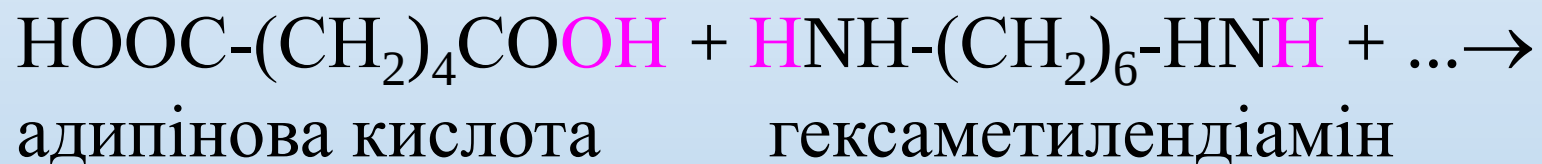
Диметиламін $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ і *триметиламін* $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ зустрічається в розсолі оселедців.

Тетраметилендіамін, або путресцин,
 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4 \text{NH}_2$

Пентаметилендіамін, або кадаверин,
 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5 \text{NH}_2$

Ці діаміни
отрути,
були
знайдені і
виділені з
трупів

Найбільше практичне значення має гексаметилендіамін, з якого при поліконденсації з адипіновою кислотою одержують поліамідну смолу *найлон*, що йде на виготовлення штучного волокна:

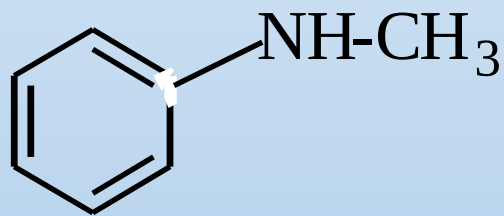


АМІНИ АРОМАТИЧНОГО РЯДУ

Класифікують як і аміни аліфатичного ряду на первинні, вторинні та третинні.

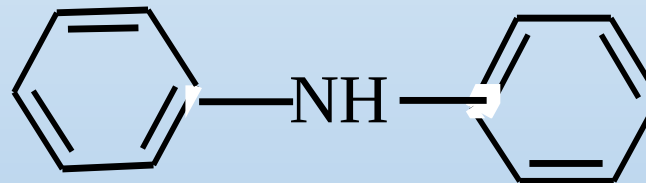
У залежності від типу радикалів вторинні і третинні класифікують:

жирноароматичні



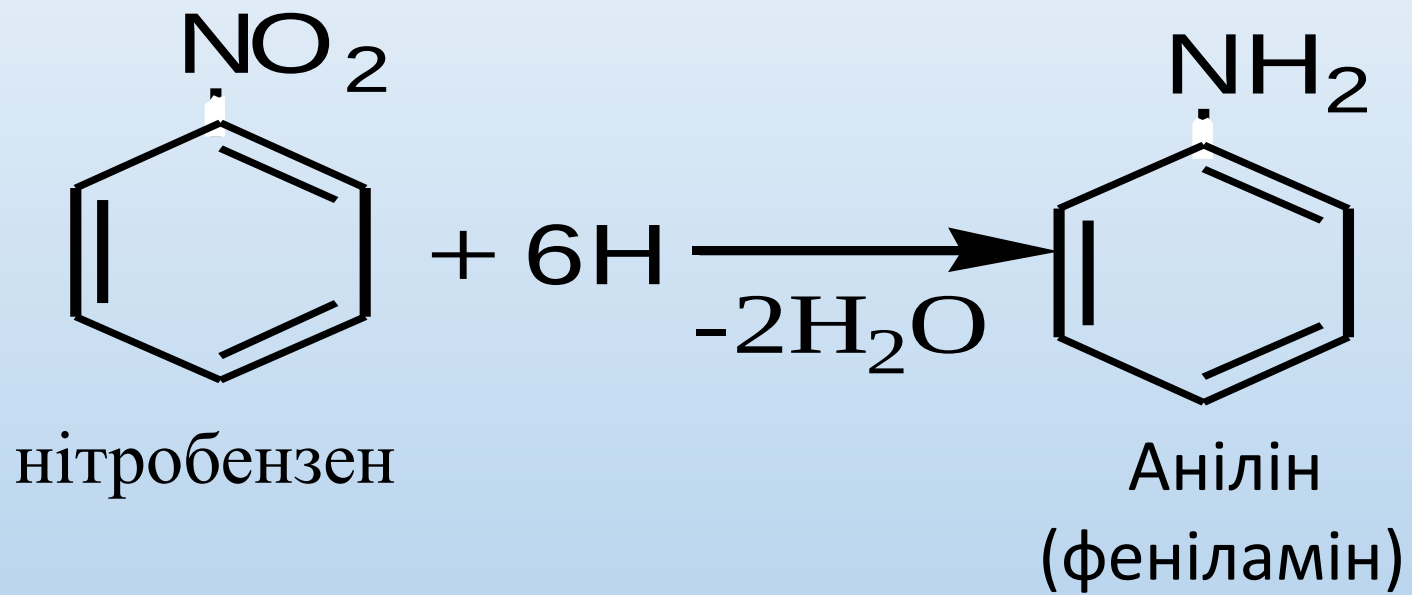
метилфеніламін

ароматичні



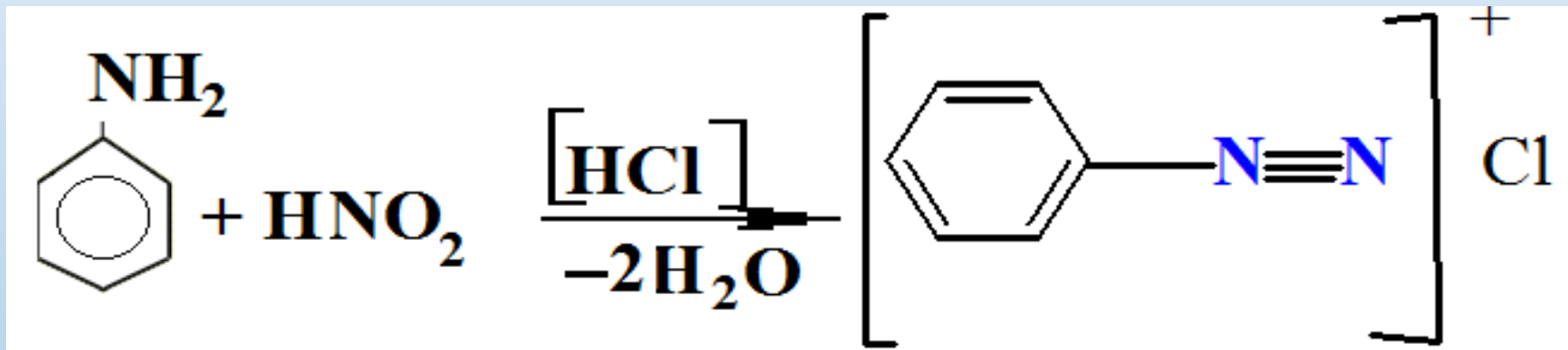
дифеніламін

Одержання ароматичних амінів – відновленням
нітросполук за реакцією Зініна:



ВЛАСТИВОСТІ

У реакції з нітритною кислотою *ароматичні аміни* утворюють солі **діазонію (діазосполуки)**, які використовують при синтезі численних *анілінових барвників*. Ця реакція відрізняє первинні ароматичні аміни від первинних аліфатичних амінів.



хлористий фенілдіазоній

Ароматичними діазосполуками називають органічні речовини, молекули яких містять **азогрупу** —N=N—

Склад ароматичних діазосполук можна виразити загальною формулою

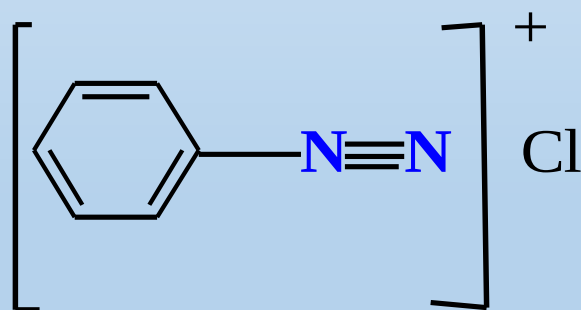
$\text{Ar—N}_2\text{—X}$, де **Ar** — ароматичний радикал,

X — Cl, Br, SO_3H , NO_3 , OH, CH_3COO та інші залишки. Найважливішими з ароматичних діазосполук є солі діазонію.

Солі діазонію мають загальну формулу $[\text{Ar—N}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$

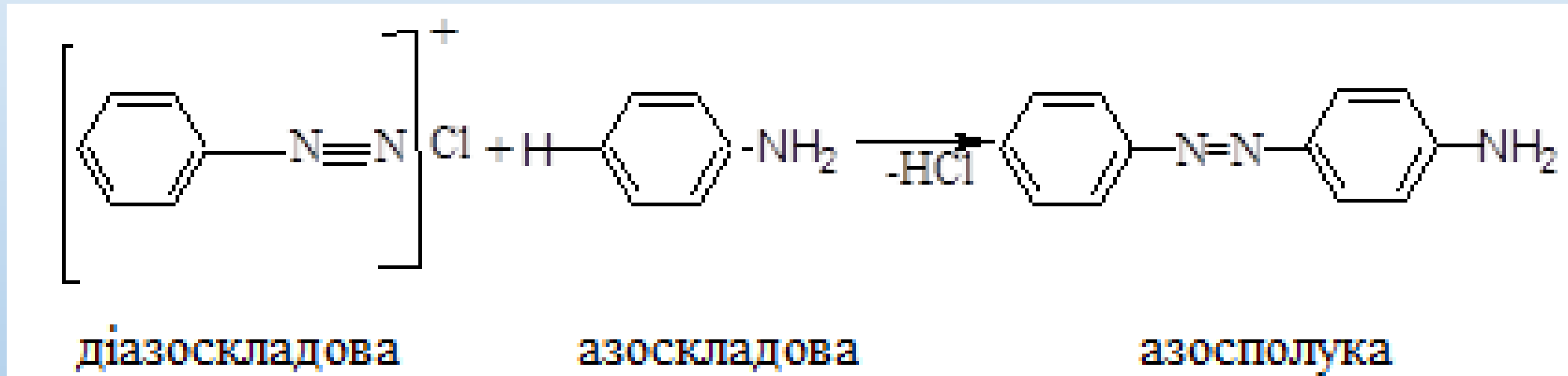
де X^- — будь-який аніон — Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_3^- тощо.

Назву солей діазонію утворюють так, як і назви солей мінеральних кислот. Закінчується назва словом “*діазоній*”

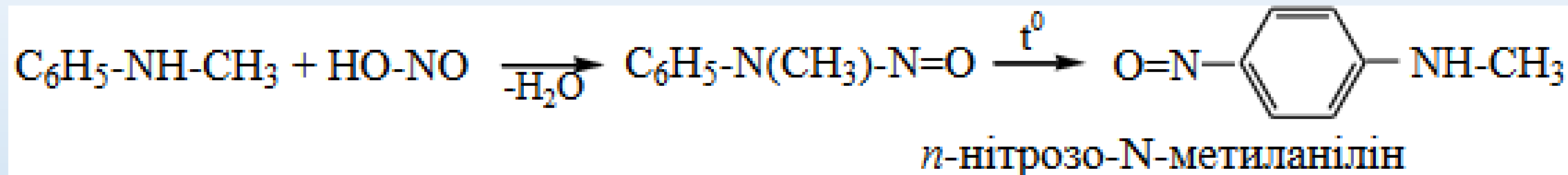


хлористий фенілдіазоній

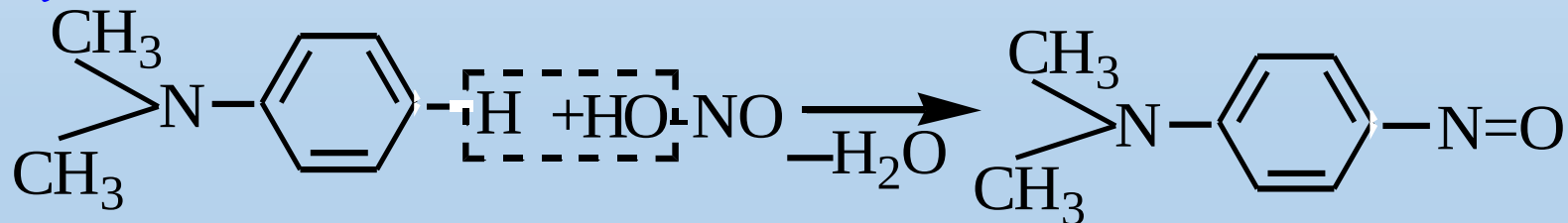
Солі діазонію за певних умов реагують з деякими ароматичними сполуками, утворюючи речовини загальною формулою $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$, які називають **азосполуками**, а реакцію утворення азосполук – **азосполученням**. У цій реакції беруть участь два реагента – сіль діазонію (**діазоскладова**) і ароматична сполука (**азоскладова**).



Вторинні ароматичні аміни з нітритною кислотою, як і аміни жирного ряду, утворюють *нітрозаміни*.



Третинні ароматичні аміни на відміну від жирноароматичних взаємодіють з HNO_2 . Відбувається заміщення атому Гідрогену в бензеновому ядрі в пара-положенні до аміногрупи з утворенням *n*-нітрозосполук:



диметиланілін

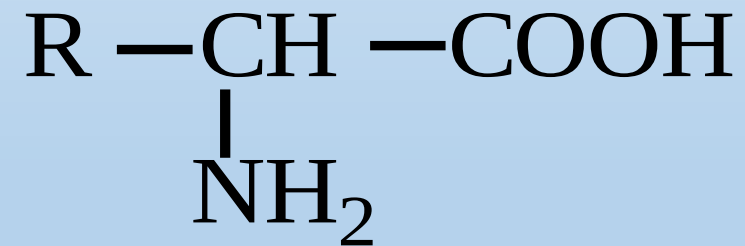
n-нітрозодиметиланілін

АМІНОКИСЛОТИ

Амінокислотами називаються органічні сполуки, в молекулах яких одночасно містяться аміно- (—NH_2) і карбоксильна групи (—COOH).

Їх можна розглядати як *похідні карбонових кислот*, у радикалах яких один або більше атомів Гідрогену заміщено на аміногрупу —NH_2 .

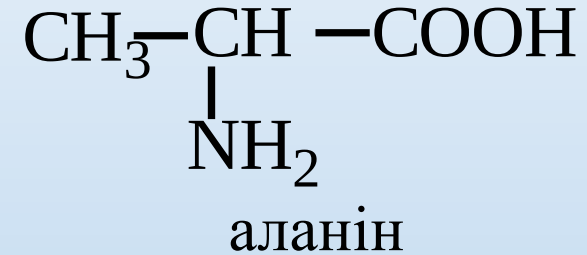
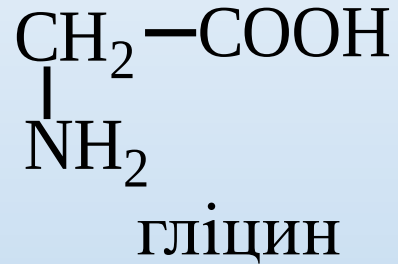
Загальна формула:



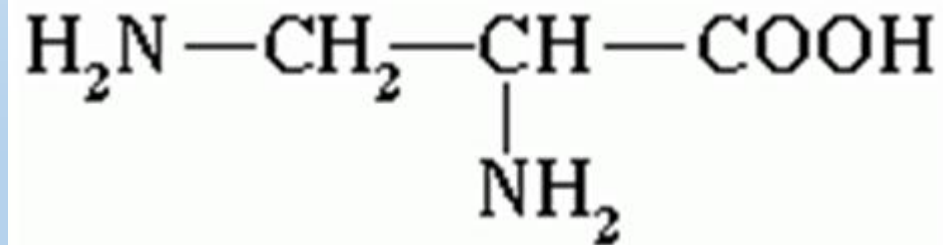
КЛАСИФІКАЦІЯ

I. За кількістю аміногруп –

а) моноамінокислоти:



б) діамінокислоти:



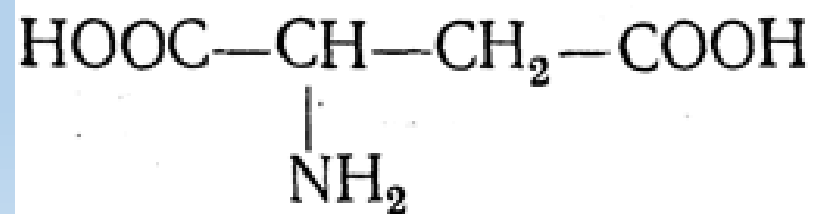
2,3 діамінопропанова кислота

II. За кількістю карбоксильних груп (за основністю) –

а) одноосновні кислоти:



б) багатоосновні кислоти:



аспарагінова кислота

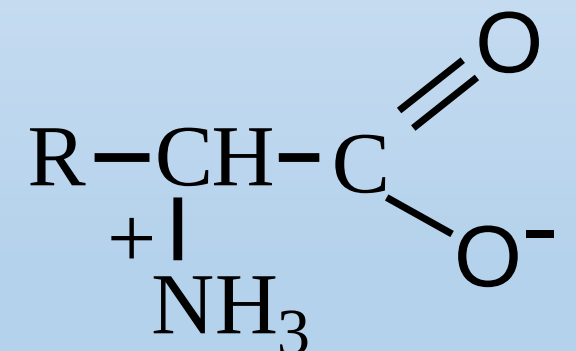
Амінокислоти, що входять до складу білків (біля 23), називаються *протеїногенними*.

З них виділяють ті, які потрібні для росту та нормального розвитку організму, але не синтезуються в ньому, а засвоюються готовими з їжі, називаються незамінними: валін, лейцин, ізолейцин, лізин, фенілаланін, метіонін, триптофан, треонін, гістидин і аргінін (10)_.

ВЛАСТИВОСТІ

Амінокислоти за властивостями – *біфункціональні* сполуки: мають *карбоксильну* та *аміногрупу*, тому дають всі характерні реакції за цими функціональними групами

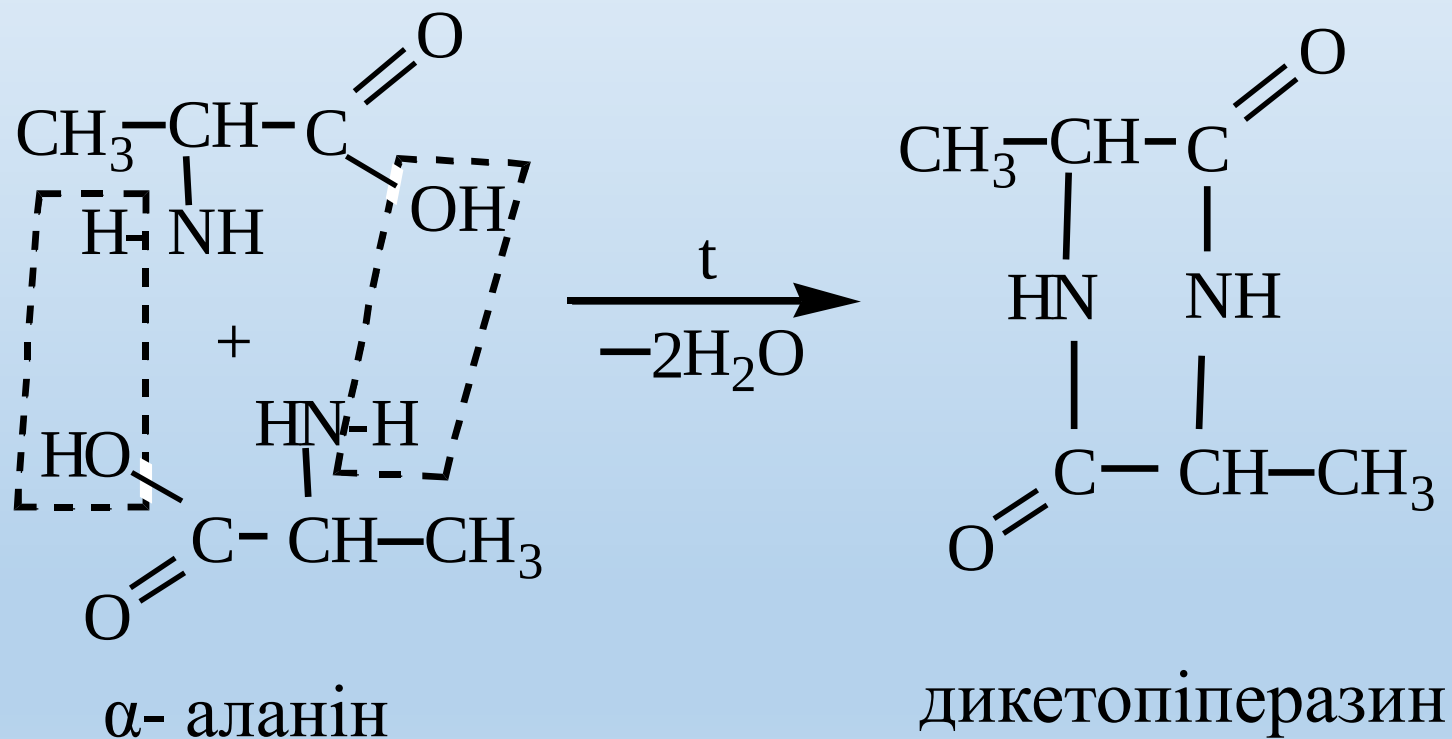
Амінокислоти не містять ні вільної карбоксильної групи, ні аміногрупи, а є продуктами *внутрішньомолекулярної* взаємодії карбоксилу і аміногрупи, тобто є внутрішніми солями:



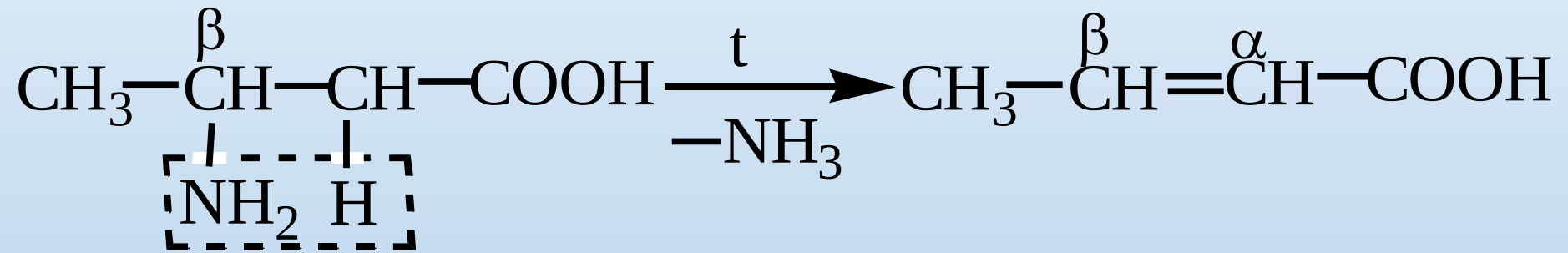
Біполярні йони - молекула внутрішньої солі амінокислоти є йоном з різнойменними зарядами.

ПЕРЕТВОРЕННЯ АМІНОКИСЛОТ ПРИ НАГРІВАННІ

1. При нагріванні *α -амінокислот* відщеплюється міжмолекулярно дві молекули води і утворюються циклічні сполуки — *дикетопіперазини*:



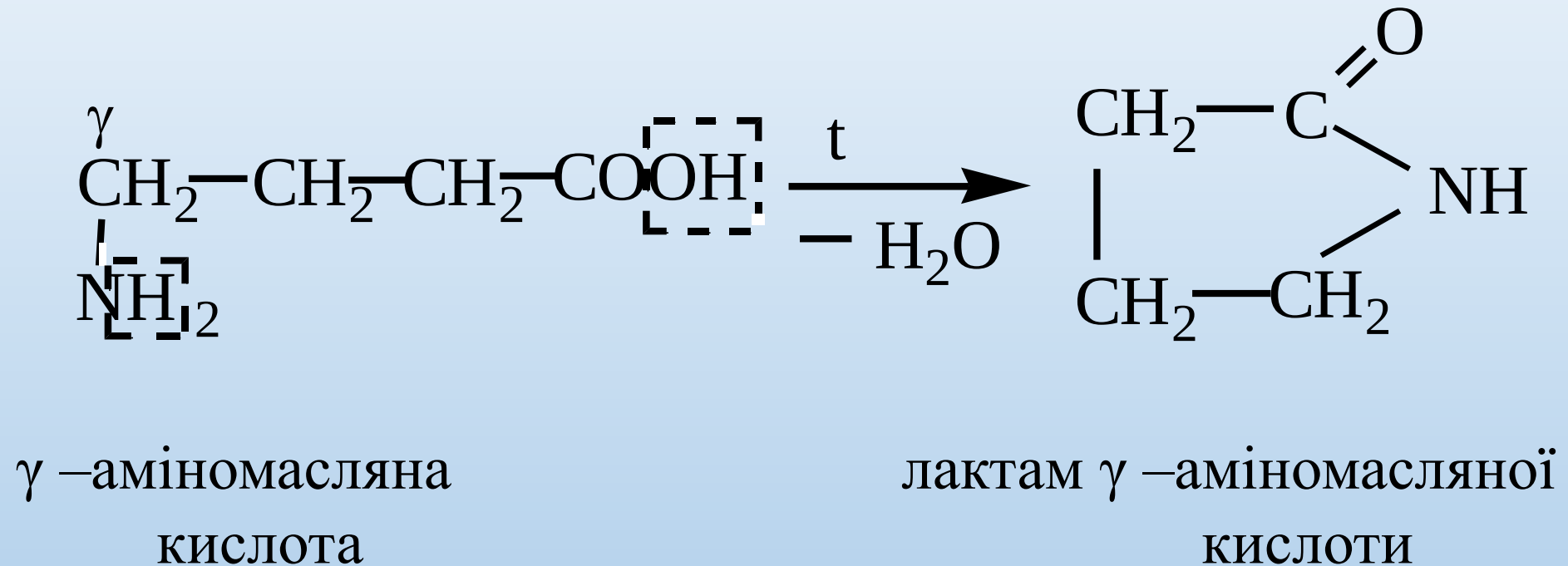
2. *β-Амінокислоти* при нагріванні подібно до β-оксикислот утворюють ненасичені кислоти. При цьому відщеплюється аміак:



β –аміномасляна кислота

кротонова кислота

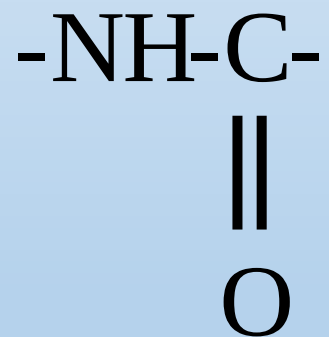
3. γ -, δ -, ϵ -Амінокислоти при нагріванні відщеплюють воду з утворенням внутрішніх циклічних амідів — **лактамів**, наприклад:



При обережному нагріванні *α-амінокислоти* можуть взаємодіяти міжмолекулярно. Із двох молекул кислоти виділяється одна молекула води з утворенням — дипептиду.

Пептиди — це амідни, що утворюються внаслідок взаємодії аміногрупи і карбоксильної групи амінокислот.

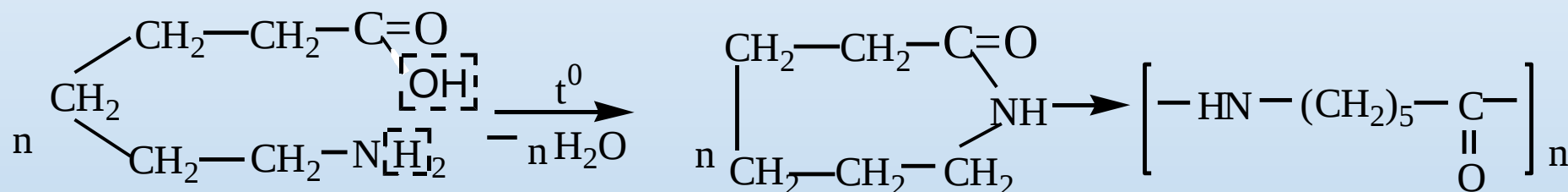
Зв'язок, який з'єднує при цьому залишки амінокислот називається *пептидним*:



Якщо таких зв'язків багато, то сполуки називаються *поліпептидами*. Білки це природні поліпептиди.

До синтетичних поліамідних полімерів належать також капрон і енант.

Капрон добувають шляхом полімеризації капролактаму, яку здійснюють нагріванням його при наявності невеликої кількості води:

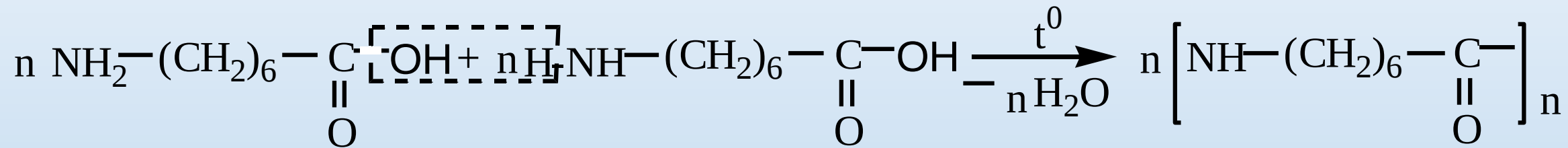


ε-амінокапронова
кислота

капролактаму

капрон

При поліконденсації аміноенантової кислоти добувають полімер, з якого виготовляють хімічне волокно *енант*.

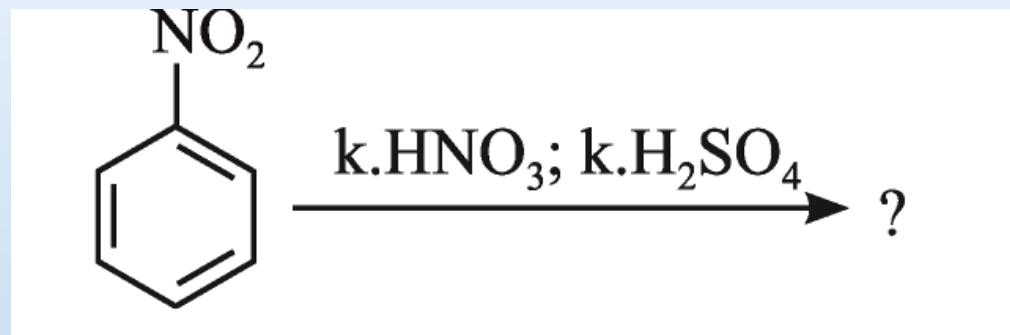


ω- аміноенантова
кислота

енант

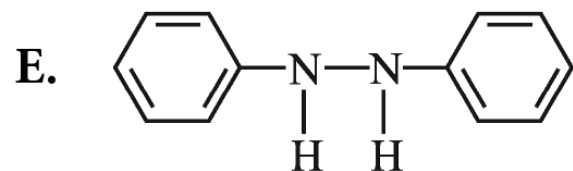
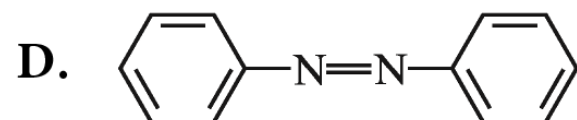
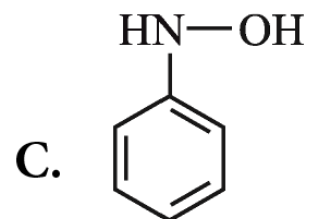
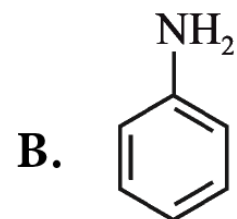
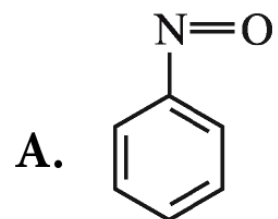
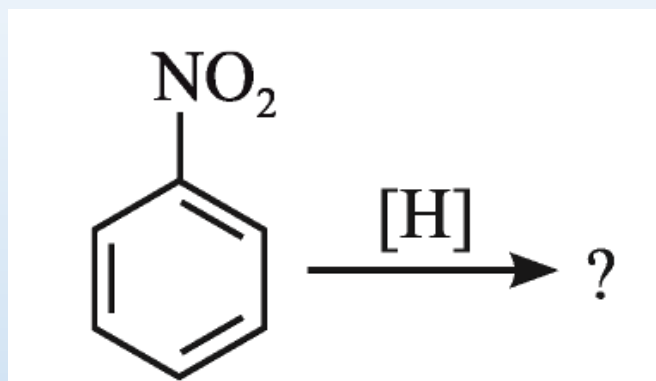
ТЕСТИ

1. Вкажіть, який продукт утворюється при нітруванні нітробензену нітрувальною сумішшю:

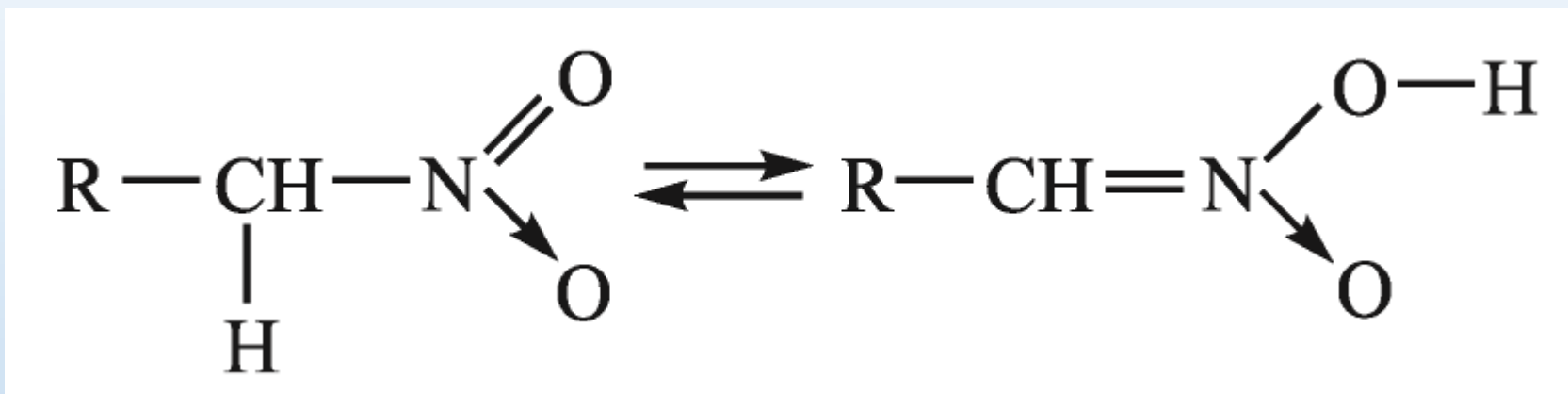


- A.
- B.
- C.
- D.
- E.

2. Яка сполука є кінцевим продуктом реакції відновлення нітробензену:



3 Який вид таутомерії характерний для первинних нітросполук:



A. Аміно-імінна

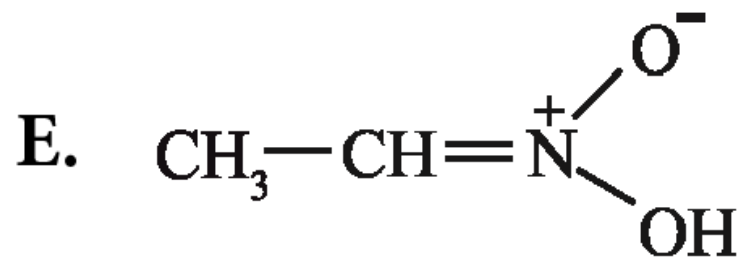
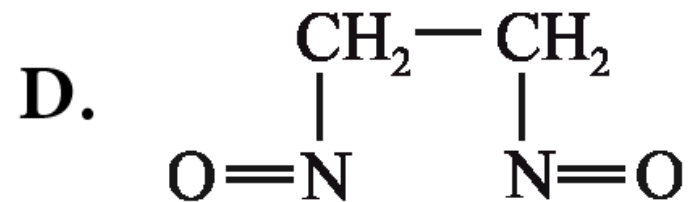
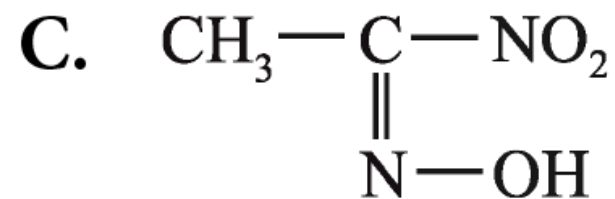
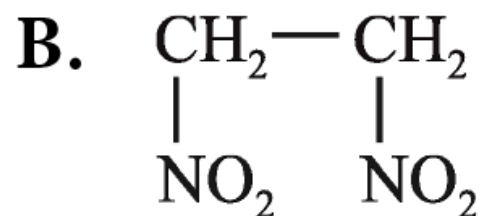
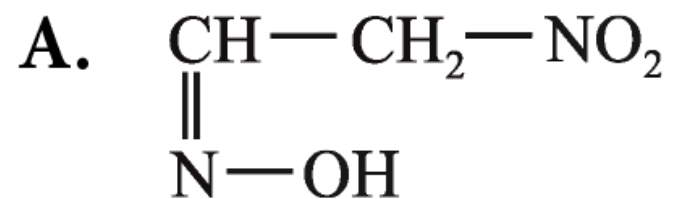
B. Кето-енольна

C. Лактам-лактимна

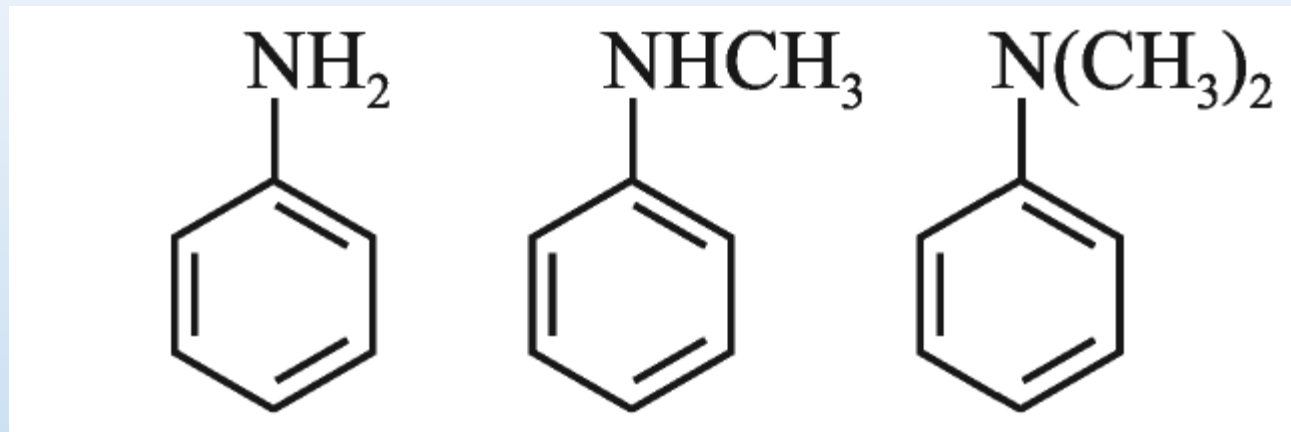
D. Нітро-аци-нітро

E. Циклоланцюгова

4. При взаємодії нітроетану з нітритною кислотою утворюється:



5. За допомогою якого реагенту можна розрізнити сполуки:



- A. FeCl_3
- B. $\text{NaNO}_3 + \text{HCl}$
- C. $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$
- D. CHCl_3 ; NaOH
- E. KMnO_4