

Нітрогеновмісні сполуки

ПЛАН

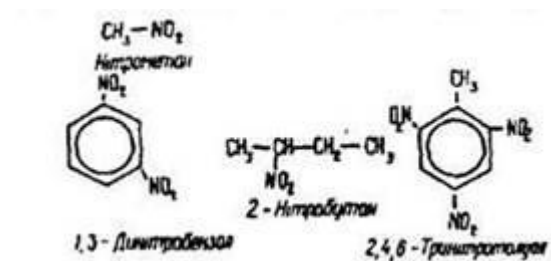
1. Загальні характеристики нітрогеновмісних органічних сполук
2. Аміни
3. Анілін

До нітрогеновмісних органічних сполук належать різні класи речовин: нітросполуки, аміни, амінокислоти тощо. Вони відіграють важливу роль у природі, оскільки білки – найголовніша складова частина всіх живих організмів – складаються з амінокислот.

Визначення. Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, у яких атом водню заміщується на нітрогрупу. Азот цієї групи безпосередньо сполучається з вуглецем. Загальна формула нітросполук $R-NO_2$. Нітрогліцерин і тринітроцелюлоза не належать до нітросполук, хоча містять групу $-NO_2$. Їх нітрогрупа сполучається з атомом вуглецю через атом кисню. Вони – естери азотної кислоти.

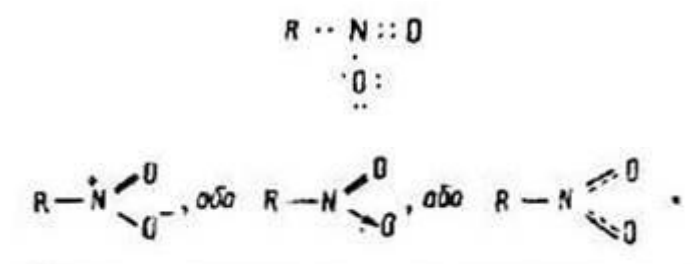
Класифікація. Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні та ароматичні нітросполуки.

Номенклатура. Назви нітросполук складаються з назв вихідних вуглеводнів з додаванням префіксу нітро-, динітро- тощо:



Ізомерія. Для нітросполук характерна ізомерія вуглеводневого радикалу та положення нітрогрупи в ланцюзі або бензольному ядрі.

Будова молекули. Електронна формула нітросполук має такий вигляд:



Атом азоту в нітросполуках сполучений з іншими атомами чотирма парами електронів – він чотиривалентний. Один зв'язок між атомами азоту та кисню утворений за рахунок пари електронів, що належала раніше атому азоту. Під час формування цього зв'язку виникають такі заряди: на атомі азоту +1, на атомах

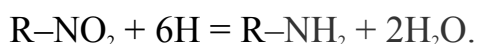
кисню -1. Обидва кисневих атоми рівноцінні, тому на кожному з них виникає заряд -1/2. Структурну формулу нітросполук можна записати так:

Різноїменні заряди на атомі азоту та двох атомах кисню обумовлюють полярний характер нітросполук.

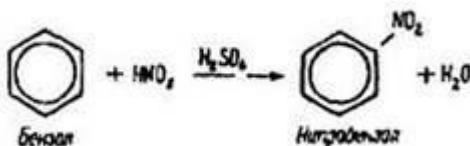
Поширення у природі. Кількість природних нітросполук невелика. Вони містяться в деяких рослинах, грибах, входять до складу антибіотиків, що утворюються пліснявою. Так 1-феніл-2-нітроетан є в ефірних маслах, одержаних з кори лаврових дерев, 3-нітропропанова кислота – в грибах, в коренях бобових. Вживання продуктів, що їх містять, призводить до отруєння. Це пояснюється токсичністю нітросполук, які є клітинними отрутами. Вони вражають печінку, органи дихання.

Фізичні властивості. Як полярні речовини нітросполуки – рідини з високими температурами кипіння або тверді речовини з характерним запахом.

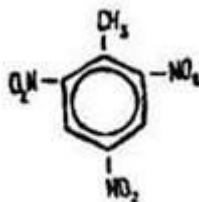
Хімічні властивості. Нітросполуки за хімічними властивостями подібні до азотної кислоти – вони є окисниками. Під дією водню нітросполуки відновлюються до амінів:



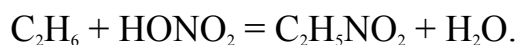
Одержання. Нітросполуки добувають введенням нітрогрупи в молекулу органічної речовини – нітруванням. Серед вуглеводнів легше за інші нітруються ароматичні та їх похідні. Реакція нітрування відбувається за участю нітруючої суміші, що складається з концентрованих азотної та сірчаної кислот:



Продукт нітрування толуолу – тринітротолуол – вибухова речовина:



Насичені вуглеводні нітрують парою азотної кислоти з масовою часткою HNO_3 10–15 % за температури 140–175 °C та в умовах підвищеного тиску:

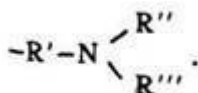


Використання. Нітросполуки використовуються як розчинники. Вони є проміжними продуктами у виробництві барвників, вибухових речовин, антибактеріальних препаратів, зокрема антибіотиків і репелентів.

2. Аміни

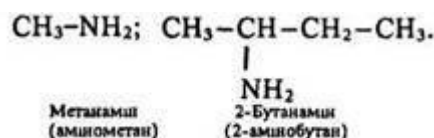
Визначення. Амінами називаються продукти заміщення одного, двох або трьох атомів водню в аміаку NH_3 вуглеводневими радикалами.

Класифікація. Залежно від числа атомів водню в аміаку, заміщених радикалами, розрізняють такі аміни: первинні із загальною формулою $\text{R}-\text{NH}_2$, вторинні – R_2NH та третинні



За природою вуглеводневого радикалу аміни поділяють на аліфатичні, аліциклічні, ароматичні та гетероциклічні.

Номенклатура. Назви первинних амінів складаються з назви вуглеводню із закінченням -амін. Цифрою після назви вказують положення аміногрупи. Використовуються також назви амінів як похідних вуглеводнів із замісником аміногрупою $-\text{NH}_2$:



Назви вторинних і третинних амінів утворюють від назви найбільшого вуглеводневого радикалу, перед яким ставлять назви інших радикалів з буквами N:

N-Метилетанамін $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

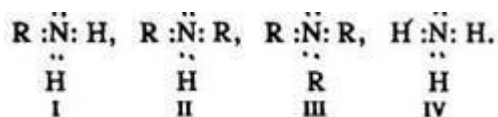
N,N-Діетилбензоламін $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$;

Симетричні (з однаковими радикалами) вторинні та третинні аміни називають також, додаючи до назви радикалу префікси ди- або три-: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ – дифеніламін, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – триметиламін.

Ізомерія. Ізомерія амінів обумовлена ізомерією вуглецевого ланцюга, положенням аміногрупи в ньому та міжгруповою ізомерією. Розглянемо такі аміни:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — бутанамін (I); $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — 2-метилпропанамін (II); $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — бутанамін-2 (III); $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ — етилдиметиламін (IV); $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ — діетиламін (V); $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7$ — метилпропіламін (VI). Серед них речовини, позначені цифрами I, II, є ізомерами вуглецевого ланцюга, I і III — положення аміногрупи в ньому, I, IV, V, VI — міжгрупові.

Будова молекули. Електронні формули первинного (I), вторинного (II), третинного (III) амінів та аміаку (IV)



У всіх амінів, як і в аміаку, орбіталі атома азоту перебувають у стані sp^3 -гібридації і мають вільну неподілену електронну пару, за рахунок якої атом азоту може приєднувати до себе протон H^+ води або кислот. Тому аміни, як і аміак, виявляють основні властивості. Аміни – органічні основи. Їх амінні групи, як і молекули аміаку, – пірамідальної форми з кутами $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ або $\text{C}-\text{N}-\text{H}$, що дорівнюють куту $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ у аміаку (107°). Радикали мають таку будову: алкільні – тетраедричну, арильні – площинну (рис. 40 і 41).

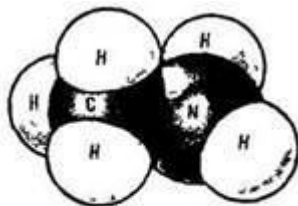


Рис. 40. Модель молекули метанаміну

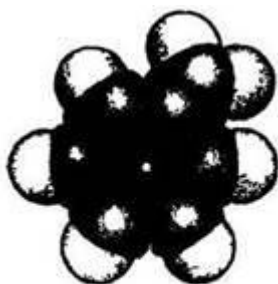


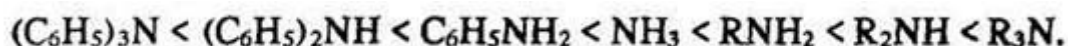
Рис. 41. Модель молекули аніліну

Аміни – полярні сполуки, які, за винятком третинних, утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки. Усі аміни з водою утворюють водневі зв'язки. Радикали та аміногрупи взаємно впливають один на одного.

Аліфатичні аміни є сильнішими основами, ніж аміак, ароматичні – слабкішими внаслідок різних індукційних ефектів радикалів.

В ароматичних амінів із збільшенням числа вуглеводневих радикалів основність слабшає, а в аліфатичних – посилюється.

За посиленням основних властивостей аміак, первинні, вторинні, третинні аліфатичні та ароматичні аміни можна розташувати у такій послідовності:



Аміногрупа, в свою чергу, впливає на властивості радикалу. В ароматичних амінах рухливість атомів водню бензольного ядра зростає порівняно з бензолом. Так, анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ легше вступає в реакції заміщення, ніж бензол.

Поширення в природі. Аміни є продуктами метаболізму живих організмів.

Фізичні властивості. Температури плавлення та кипіння амінів вищі, ніж неполярних сполук з тією ж молекулярною масою, але нижчі, ніж спиртів або карбонових кислот.

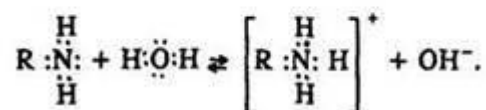
Метанамін, диметиламін, триметиламін – гази, добре розчинні у воді, мають запах аміаку. Середні члени гомологічного ряду – рідини, вищі – тверді речовини з запахом риби, нерозчинні у воді.

Хімічні властивості. Аміни за хімічними властивостями подібні до аміаку. Для них характерні основні властивості.

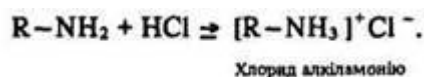
Основні властивості Взаємодія з водою. Аміни розчиняються у воді, утворюючи іон алкіламонію

Внаслідок цього водні розчини амінів мають лужну реакцію. Вони змінюють колір індикаторів: фенолфталеїну – на малиновий, лакмусу – на синій. Іон алкіламонію має таку ж будову, як іон амонію. Це – комплексний тетраедричний іон, у якому азот є чотиривалентним зі ступенем окислення -3.

$[RNH_3]^+$, то супроводжується появою у розчині гідроксид - іонів:



Взаємодія з кислотами. Аміни, як і аміак, реагують з мінеральними кислотами, утворюючи солі:

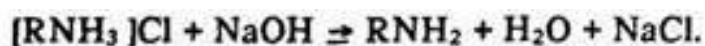


Ця реакція може відбуватися в газоподібному стані, в розчинах і з твердими амінами.

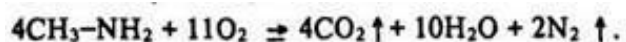
Алкіламонієві солі, як і солі амонію, – тверді речовини іонної будови, що не мають запаху і добре розчиняються у воді. У водних розчинах вони повністю дисоціюють:



Під дією лугів (особливо під час нагрівання) ці сполуки розкладаються з виділенням вільних амінів:



Горіння. На відміну від аміаку аміни горять на повітрі (згадайте, за яких умов горить аміак):



Одержання. Аміни добувають відновленням нітросполук.

3. Анілін

Молекулярна формула аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Класифікація. Анілін – представник первинних ароматичних амінів.

Номенклатура. Вживаються ще такі назви аніліну – бензоламін і феніламін.

Будова молекули. Електронна та структурна формули аніліну мають такий вигляд:

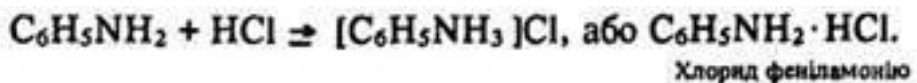


Радикал феніл $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ – виявляє негативний індукційний ефект, притягує до себе неподілену електронну пару азоту аміногрупи, яка спряжена з шести-пі-електронною хмарою радикалу фенілу. Внаслідок цього електронна густина на атомі азоту зменшується і він слабкіше зв'язує іон водню, ніж в аміаку та алкіламінах. Тому основні властивості аніліну слабкіші, ніж алкіламінів. Згадайте, що у фенолі $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ радикал феніл притягує до себе електрони атома кисню гідроксигрупи і посилює кислотні властивості речовини.

Фізичні властивості. Анілін – безбарвна масляниста дуже отруйна рідина з характерним запахом, малорозчинна у воді. На повітрі вона темніє внаслідок окислення.

Хімічні властивості. Основні властивості. Анілін – слабка основа. Він не взаємодіє з водою, його водні розчини не змінюють забарвлення індикаторів.

З сильними кислотами анілін утворює солі:

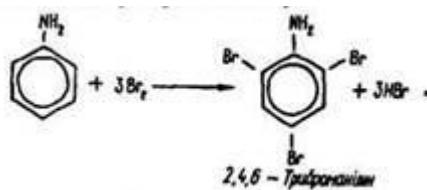


Хлорид феніламонію (солянокислий анілін) добре розчиняється у воді. Внаслідок дії на нього лугу виділяється анілін у вільному стані:



Реакції бензольного ядра. Атоми водню бензольного ядра аніліну легко заміщуються на галогени, нітро- та сульфогрупи. Ці реакції відбуваються значно легше, ніж у бензолу, замісники займають орто- та пара- положення щодо аміногрупи, оскільки вона впливає на бензольне ядро як замісник

першого роду (згадайте аналогічний характер впливу гідроксигрупи -ОН у фенолі).



Бензол, як відомо, з бромною водою не взаємодіє.

Під дією бромної води на водний розчин аніліну виділяється білий осад триброманіліну:

Окислення. Анілін легко окислюється киснем повітря та іншими окисниками, утворюючи продукти різного кольору.

Під час взаємодії з хлорним вапном CaOCl_2 виникає характерне фіолетове забарвлення. Ця реакція є найбільш чутливою якісною реакцією на анілін.

Внаслідок взаємодії аніліну з хромовою сумішшю (концентрована сірчана кислота та дихромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) утворюється чорний осад, який називають чорним аніліном. Він нерозчинний у воді, стійкий до дії мила та світла, використовується як стійкий барвник (для фарбування тканин та хутра).

Одержання. Метод добування аніліну відновленням нітробензолу, відкритий у 1840 р. російським вченим М. Зініним (1812–1880), мав велике значення для розвитку хімії та хімічної промисловості.

Схематично реакцію Зініна можна зобразити рівнянням:



М. Зінін застосував як відновник сульфід амонію.

Основним способом добування аніліну є відновлення нітробензолу залізом за участю хлороводневої кислоти:



Зараз застосовують каталітичне відновлення нітробензолу. Відновником є водень, одержаний електролітичним способом або з водяного газу.

Використання. Анілін — один з найважливіших продуктів хімічної промисловості. Він є вихідною речовиною для добування анілінових барвників, ліків (сульфаніламідів), вибухових речовин, високомолекулярних сполук тощо.