



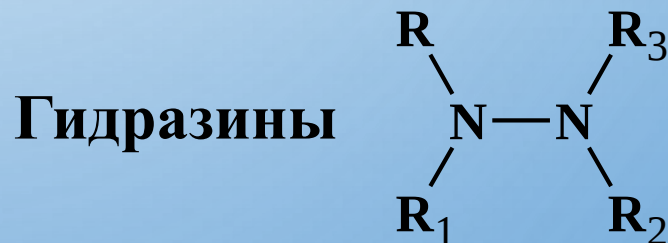
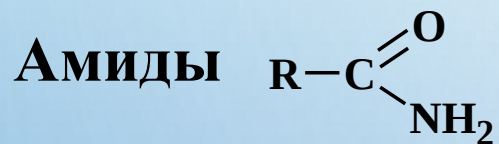
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕМА 5. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ



АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Это органические соединения, содержащие в своем составе атомы азота.



АМИНЫ

Амины — органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

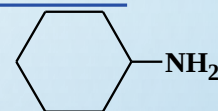
Классификация

По характеру углеводородного радикала

Алифатические

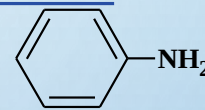


Алициклические



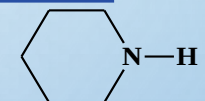
циклогексиламин

Ароматические



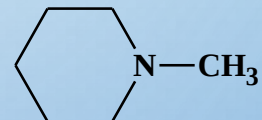
анилин

Гетероциклические



пиперидин

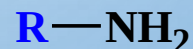
Смешанные



N,N-диметиланилин

По количеству углеводородных заместителей у атома азота

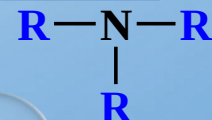
Первичные



Вторичные

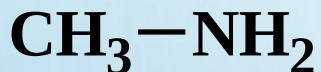


Третичные



НОМЕНКЛАТУРА

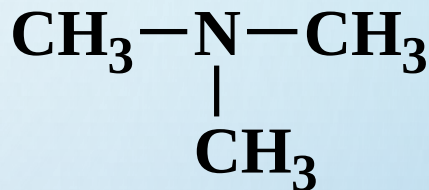
Названия аминов обычно производят от названий входящих в них радикалов с присоединением окончания **-амин**:



метиламин

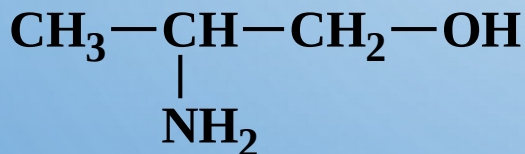


диметиламин

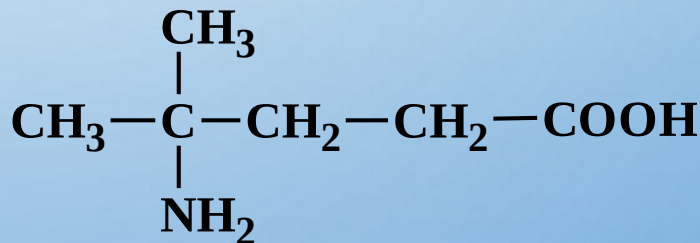


триметиламин

В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функциональную группу и ее название **амино-** ставят перед названием основной цепи (ИЮПАК)

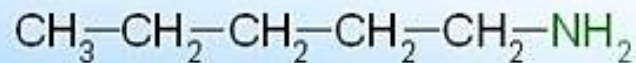


2-аминопропанол-1

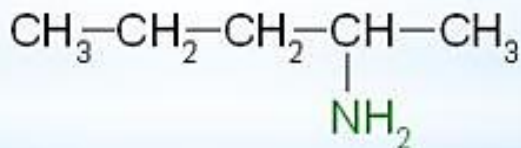


4-амино-4-метилпентеновая кислота

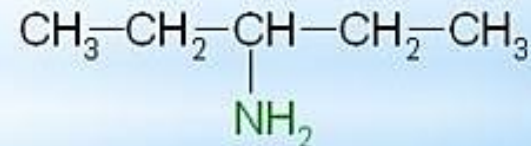
ИЗОМЕРИЯ (Положения аминогруппы)



пентиламин

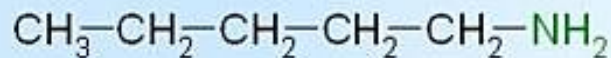


2-пентиламин

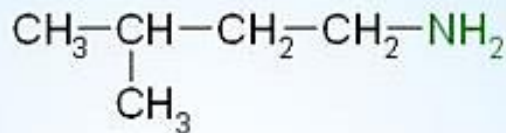


3-пентиламин

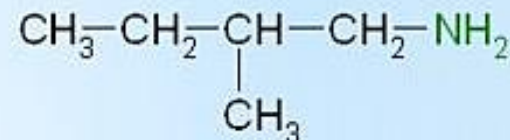
ИЗОМЕРИЯ (Углеродного скелета)



пентиламин

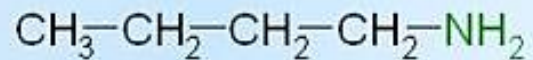


3-метилбутиламин

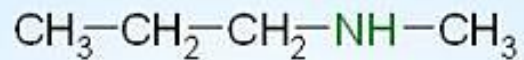


2-метилбутиламин

ИЗОМЕРИЯ (Метамерия)



бутиламин

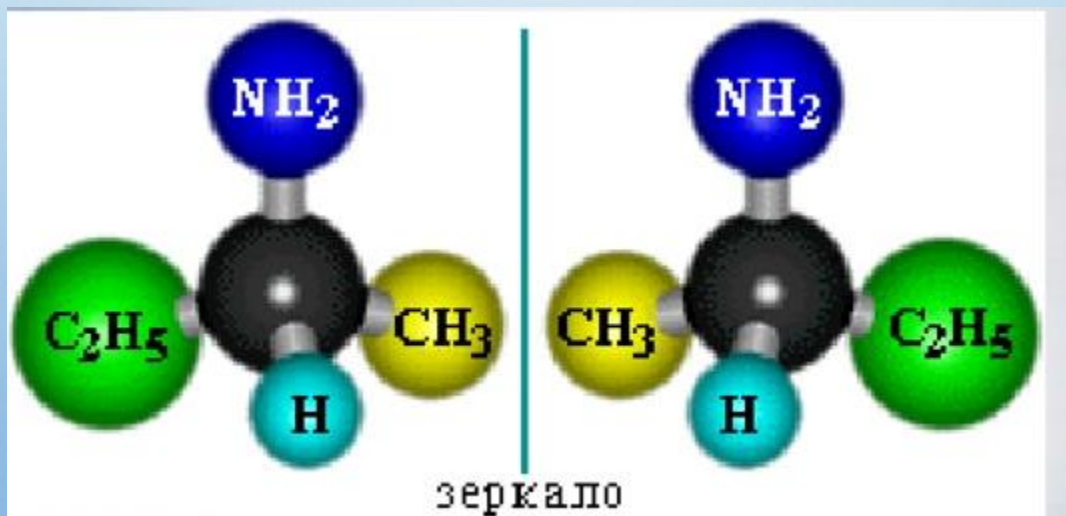


метилпропиламин

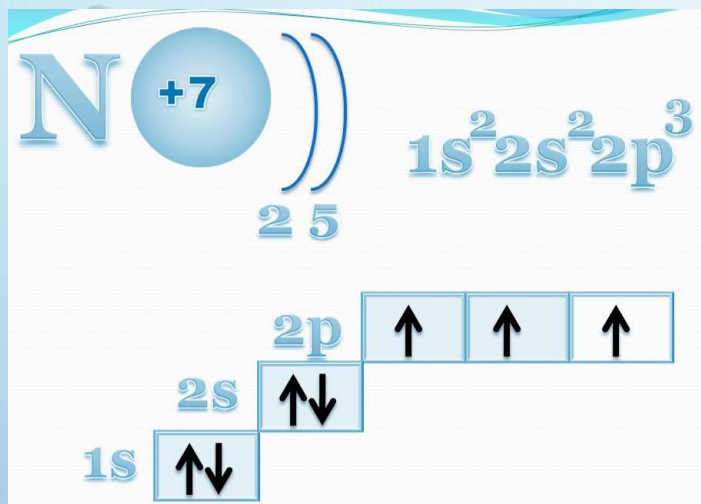


диэтиламин

ИЗОМЕРИЯ (Оптическая)

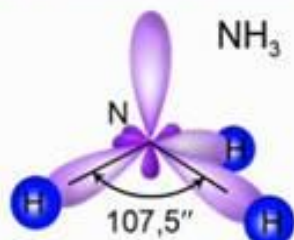


СТРОЕНИЕ



- Атом азота в аминах находится в состоянии sp^2 -гибридизации.
- Имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей в пространстве.
- Три гибридных орбиталей участвуют в образовании связей C–N или N–H.
- На четвертой sp^3 -орбитали находятся два неспаренных электрона, способных к образованию химической связи по донорно-акцепторному механизму.

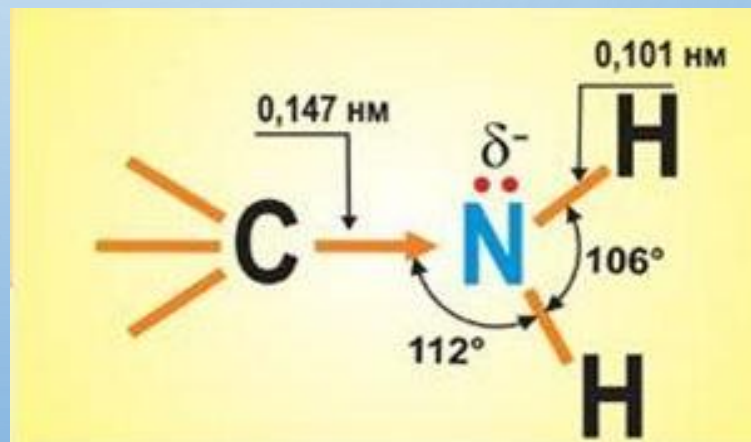
Строение молекулы аммиака NH_3



Расположение орбиталей



Масштабная модель



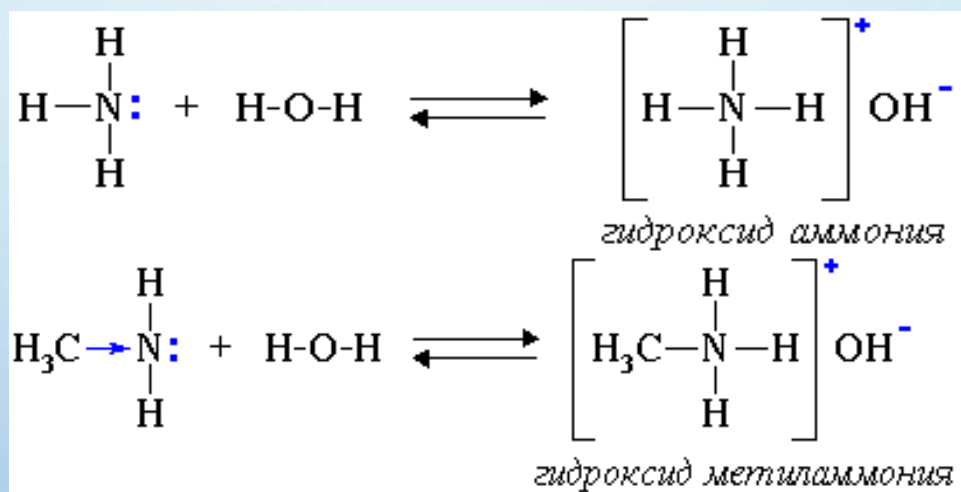
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O–H). Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой.
- 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. 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.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

➤ Основные свойства

Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония

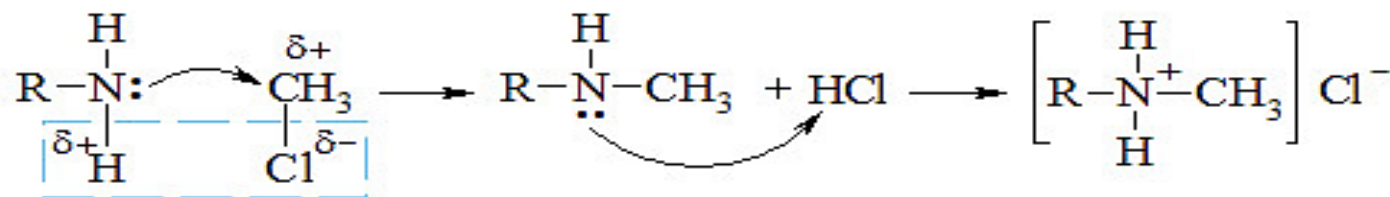


Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота. Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +I-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

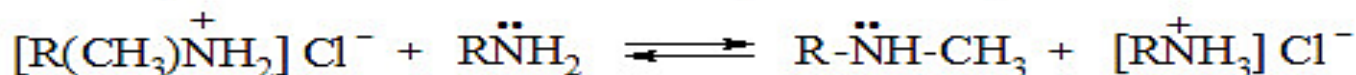
➤ Алкилирование

Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения галогена в галогеналкане. Нуклеофильным реагентом является амин за счет неподеленной электронной пары атома азота (реакция Гофмана)

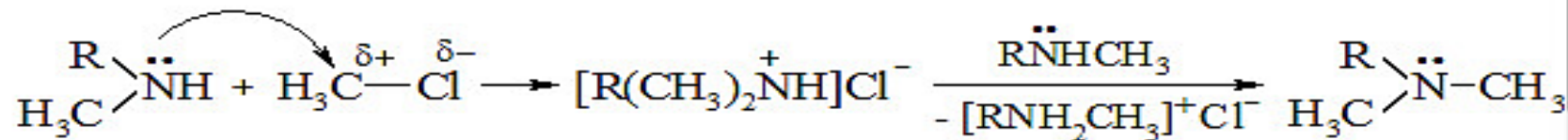
- На первой стадии реакции первичный амин превращается во вторичный с выделением галогеноводорода. Продукты этой стадии взаимодействуют между собой, образуя аммониевую соль:



- На второй стадии реакции аммониевая соль разрушается под действием другой молекулы исходного амина, выступающего в роли основания:

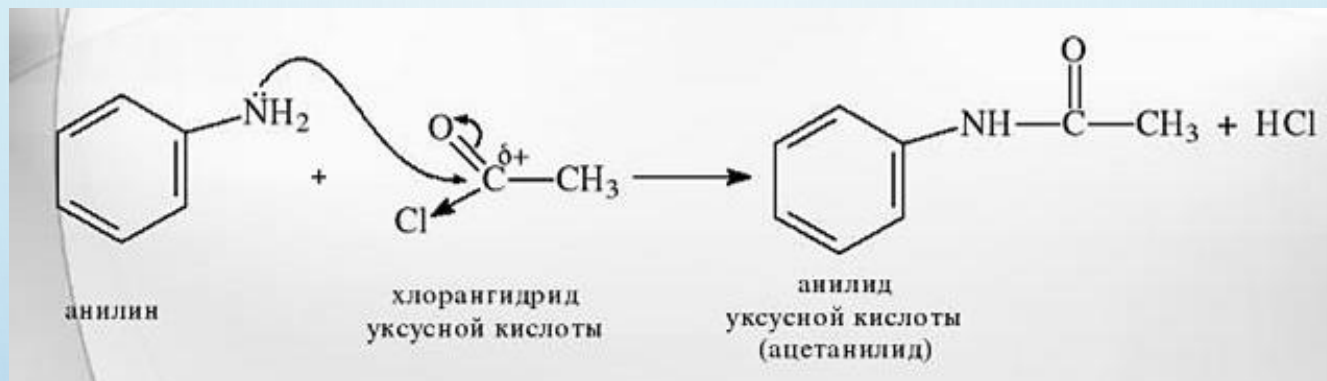


- При избытке галогеналкана образовавшийся вторичный амин превращается в третичный:



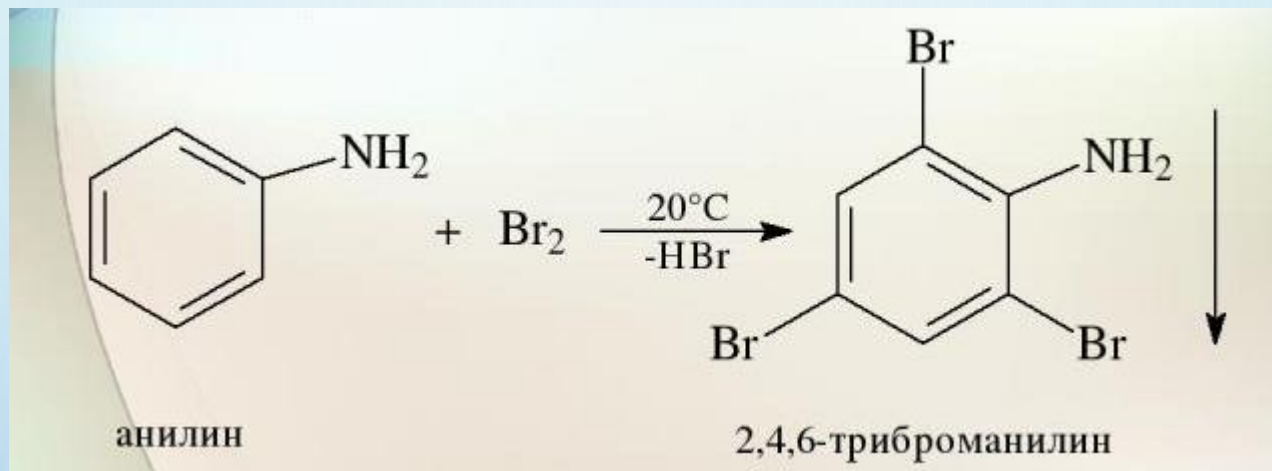
➤ Ацилирование

При действии на первичные и вторичные амины некоторых производных органических кислот (галогенангидридов, ангидридов и др.) образуются амиды

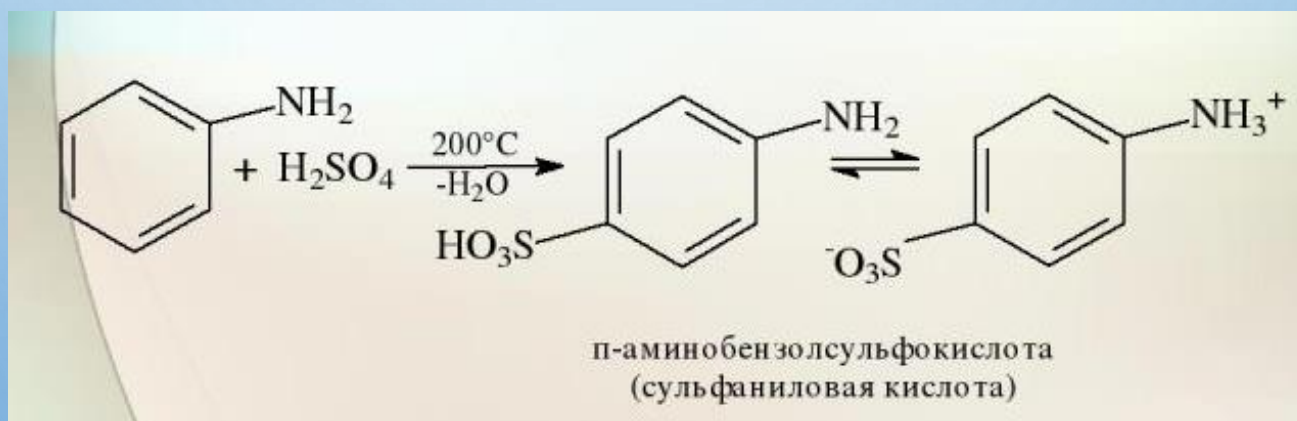


➤ Реакции аминов с участием углеводородного радикала

➤ Галогенирование



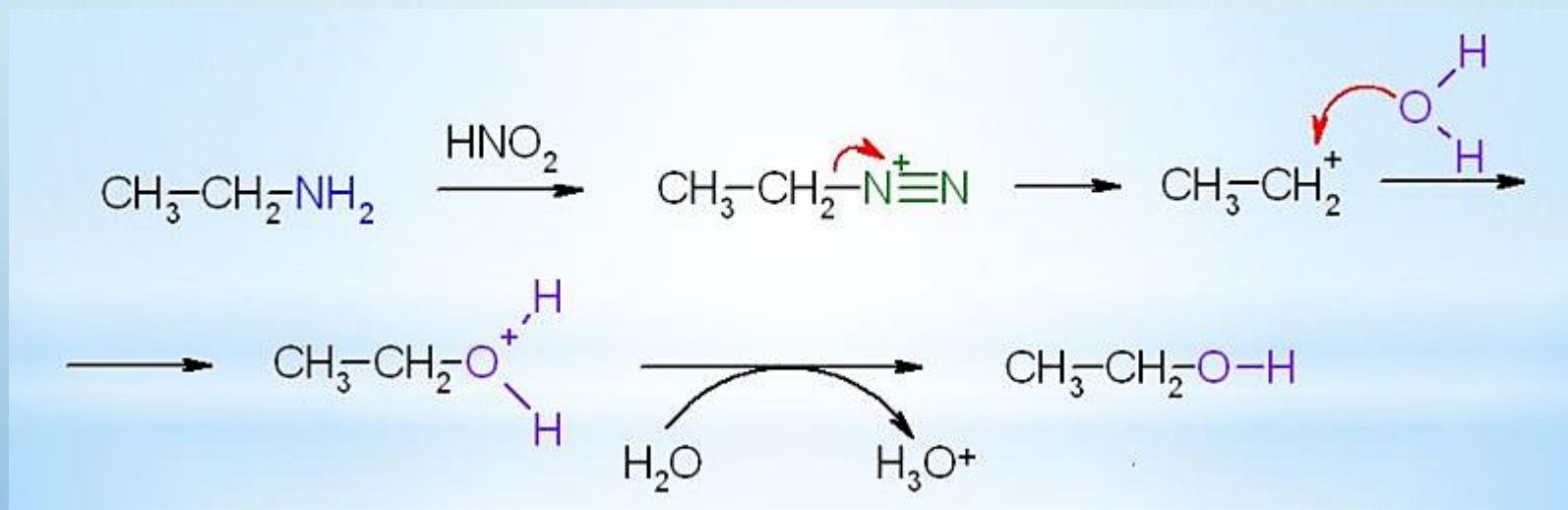
➤ Сульфирование



➤ Взаимодействие с азотистой кислотой

Эта реакция имеет важное аналитическое значение, так как позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины неароматического характера.

При действии азотистой кислоты на первичные амины (кроме ароматических аминов) выделяется свободный азот и образуется чаще всего спирт

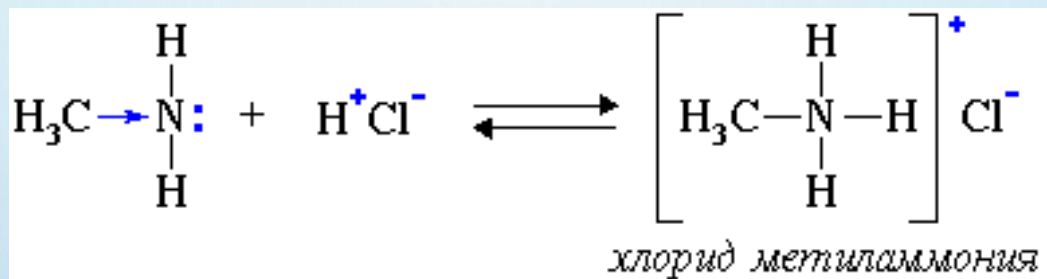


Вторичные амины с азотистой кислотой дают *нитрозоамины* — желтоватые жидкости, мало растворимые в воде. При обработке крепкой соляной кислотой нитрозоамины снова дают исходные амины.

Третичные амины устойчивы к действию разбавленной азотистой кислоты на холоду (образуют соли азотистой кислоты), в более жестких условиях один из радикалов отщепляется и образуется нитрозоамин.

➤ Солеобразование

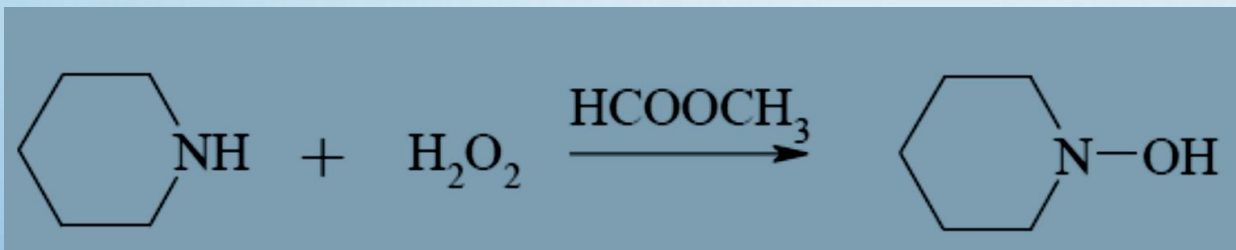
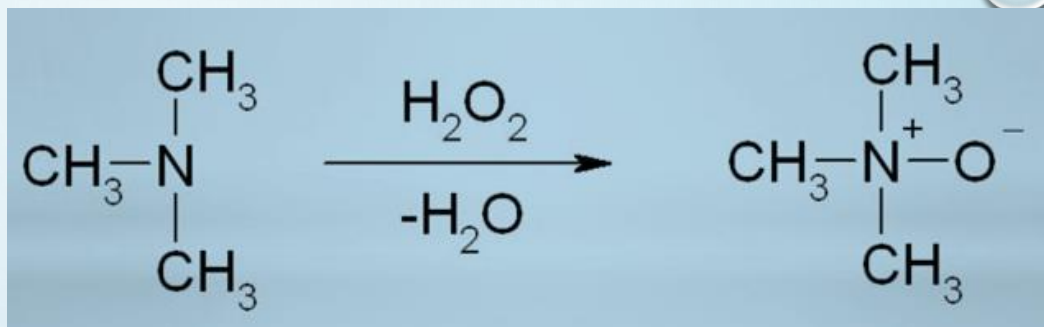
Амины с кислотами дают соли, которые под действием сильного основания вновь дают свободные амины.



Соли аминов следует рассматривать как комплексные соединения. Центральным атомом в них является атом азота, координационное число которого равно четырем. Атомы водорода или алкилы связаны с атомом азота и расположены во внутренней сфере; кислотный остаток расположен во внешней сфере.

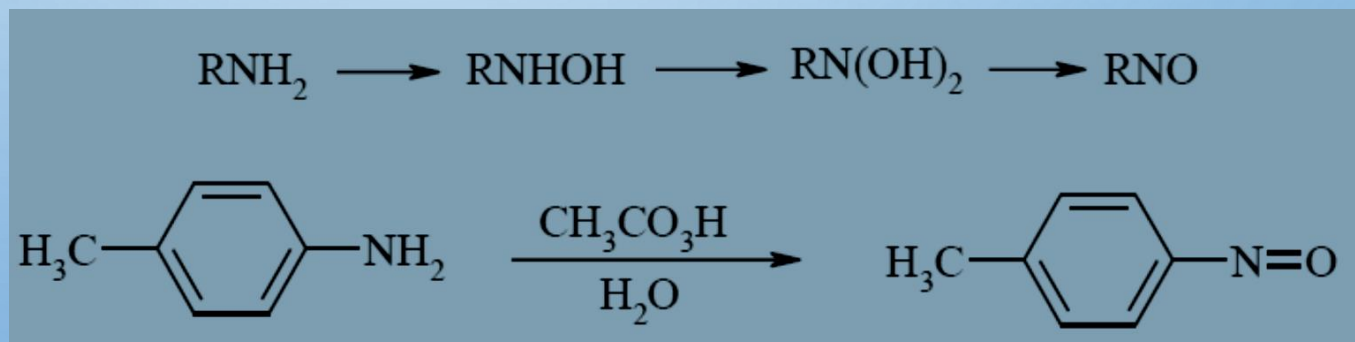
➤ Окисление

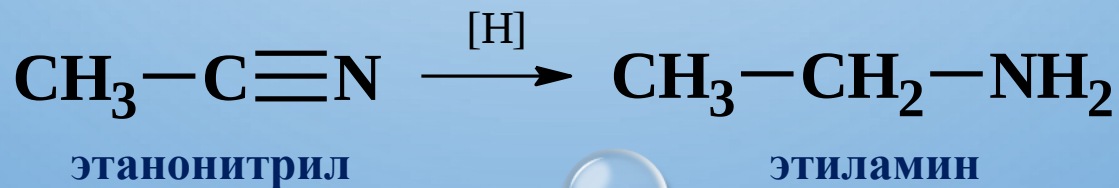
Легче всего окисляются до N-оксидов третичные амины. В качестве окислителей используют 30%-ный раствор H_2O_2 в воде, перкислоты в апротонной среде, диоксираны.



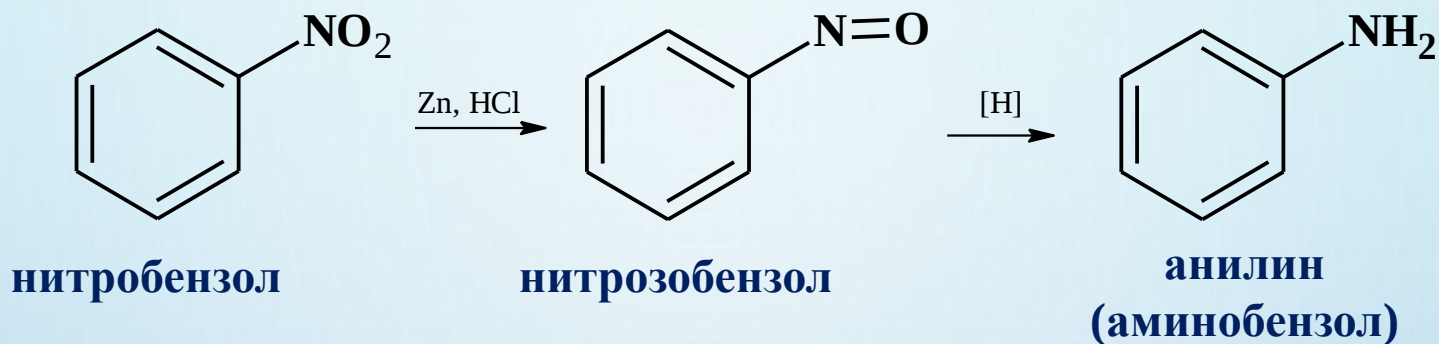
При окислении вторичных аминов вслед за образованием N-окиси происходит миграция протона с образованием N,N-диалкилгидроксиламина

Первичные амины окисляются сложнее, т.к. образующееся производное гидроксиламина может далее окисляться до нитрозосоединений

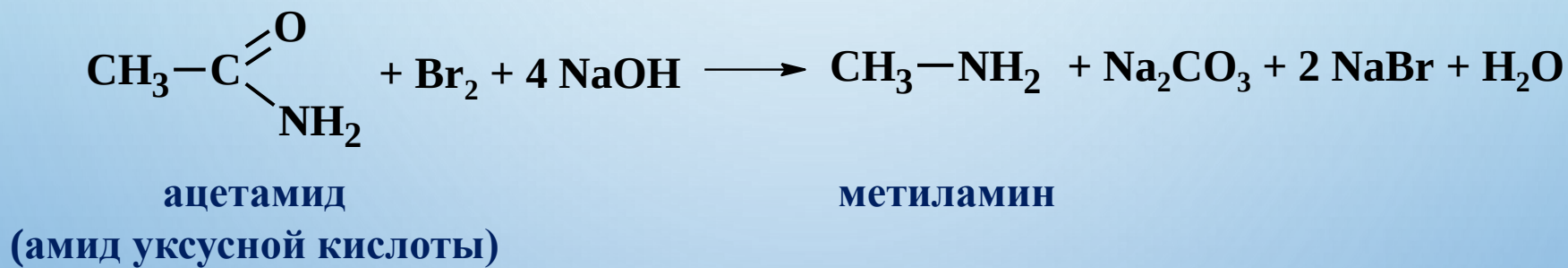




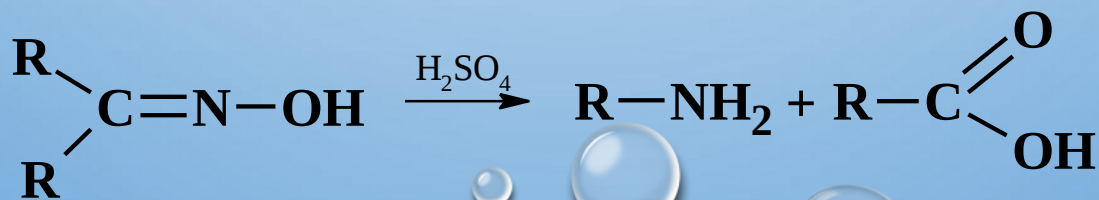
➤ Из нитросоединений (реакция Зинина)



➤ Из амидов (перегруппировка Гофмана)

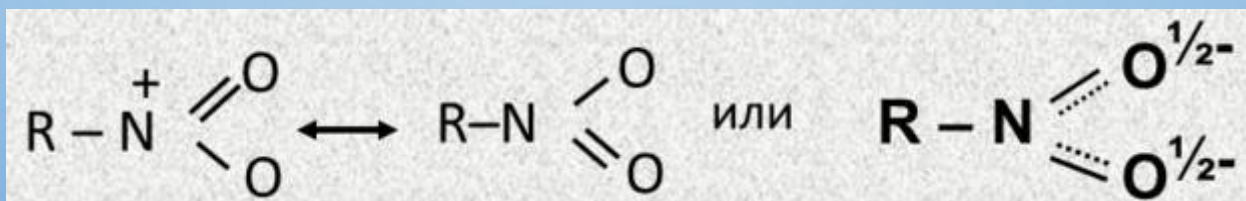
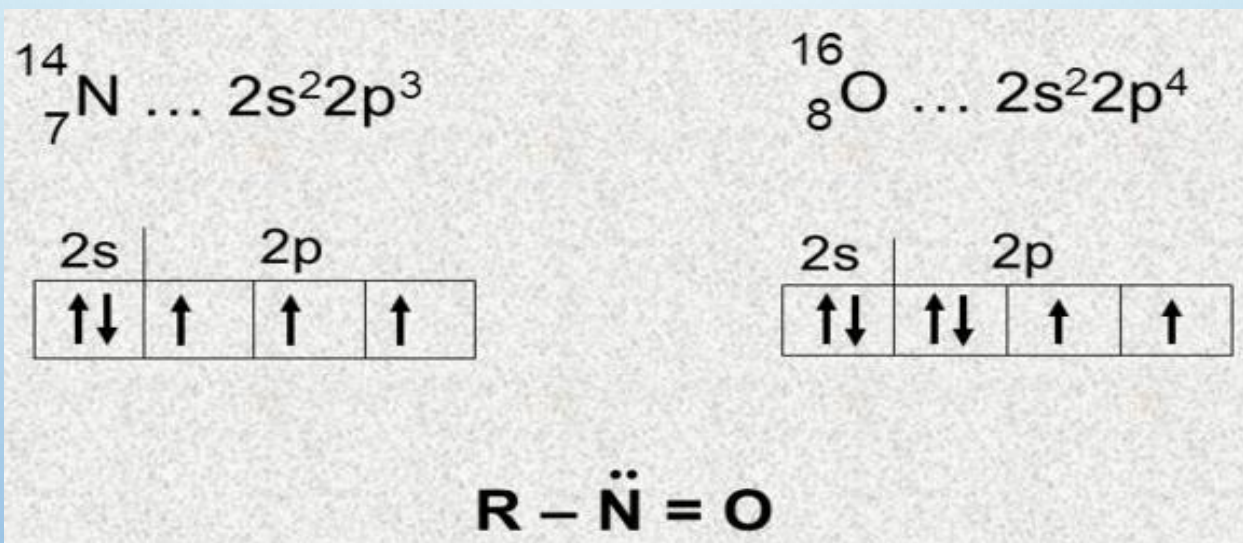


➤ Из оксимов (перегруппировка Бекмана)



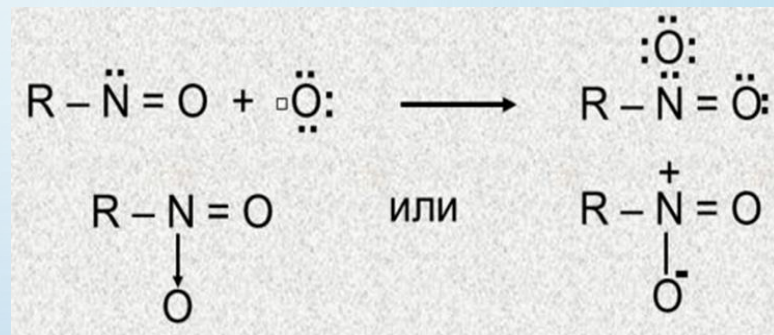
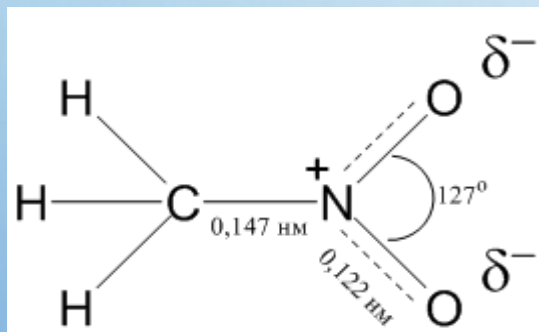
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов углеводорода замещены на нитрогруппу $-\text{NO}_2$.



СТРОЕНИЕ

- Нитрогруппа имеет плоскую геометрию, атом азота и оба атома кислорода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.
- Атомы кислорода нитрогруппы, как и в карбоксилат-ионе, эквивалентны.
- Дипольные моменты нитросоединений имеют величину в пределах 3,15 – 3,7 D, что объясняется высокой полярностью нитрогруппы, которую можно представить как N-оксид нитрозогруппы.

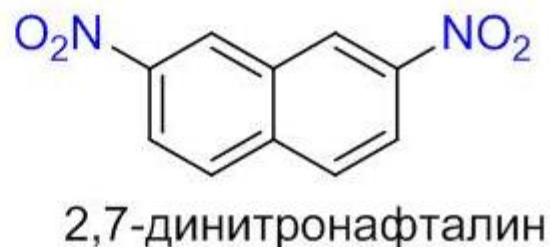
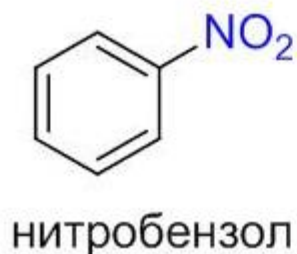
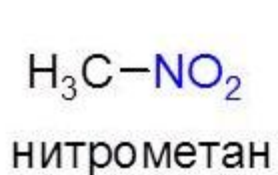


- Связи N-O равноценны (промежуточные между одинарной и двойной) и имеют длину 0,122 нм, угол O-N-O равен 127° , длина связи C-N составляет 0,147 нм. Атомы C, N, O лежат в одной плоскости.

- Ввиду того, что нитрогруппа построена из трех атомов более электроотрицательных элементов, чем углерод, она обладает сильными (-)I- и (-)M-эффектами. Проявление мезомерного эффекта обусловлено тем, что спиновая плотность π -связи N-O смещена к атому кислорода.
- Нитрогруппа относится к самым сильным мезомерным акцепторам электронов среди незаряженных функциональных групп.

НОМЕНКЛАТУРА

Название нитросоединения образуют от названия углеводорода и префикса *нитро-*.



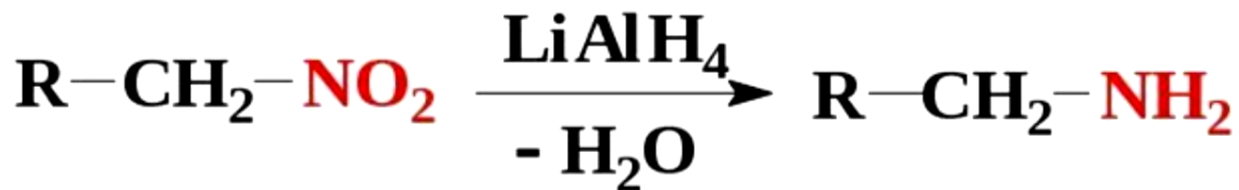
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Бесцветные жидкости с высокими для их молекулярных масс температурами кипения (нитрометан -101°C , нитроэтан 114°C).
- Нитросоединения жирного ряда – жидкости, обладающие приятным запахом.
 - Мало растворимы в воде, ядовиты.
- Полярные вещества: их дипольные моменты μ = от 3,5 ÷ 4,0. Поэтому они менее летучи по сравнению с кетонами.
- Могут использоваться в качестве взрывчатых веществ, например, тринитротолуол (ТНТ).
- Нитросоединения термодинамически неустойчивы.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

➤ Восстановление нитросоединений

При восстановлении нитроалканов образуются первичные амины.

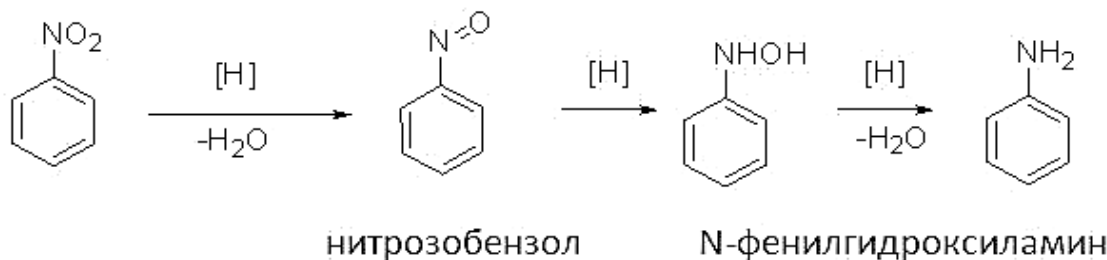


Нитроарены восстанавливаются до анилина (реакция Зинина).
В зависимости от условий восстановления (в кислой, щелочной или нейтральной средах) и характера восстановителя в ходе реакции образуются различные промежуточные продукты.

Восстановление в
нейтральных и кислых
средах

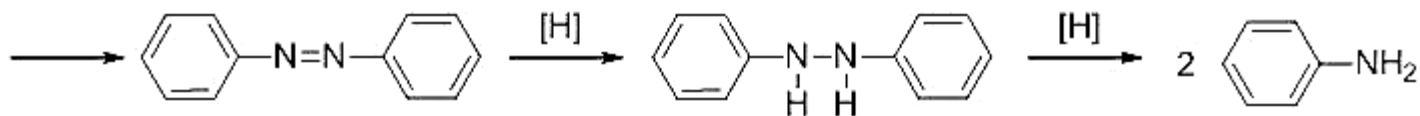
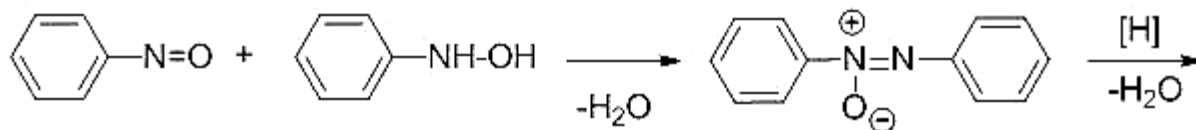
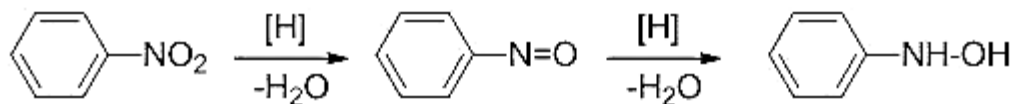
Восстановители:

H_2/Ni , NH_4SH , Fe , Sn , Zn в HCl



Восстановление в щелочной среде

Восстановители: $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$



азобензол
(красный)

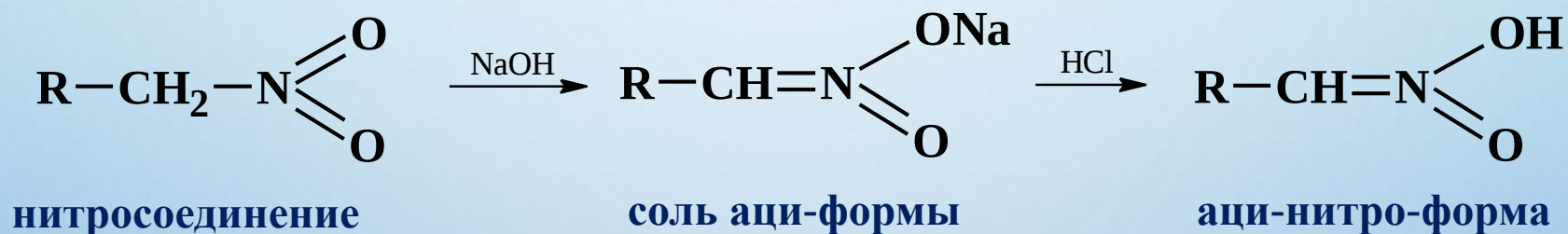
гидразобензол
(бесцветный)

анилин

Реакцию восстановления нитроаренов в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) можно остановить на любой из приведенных стадий. Она служит основным способом получения азо- и гидразосоединений

➤ Действие щелочей на нитросоединения

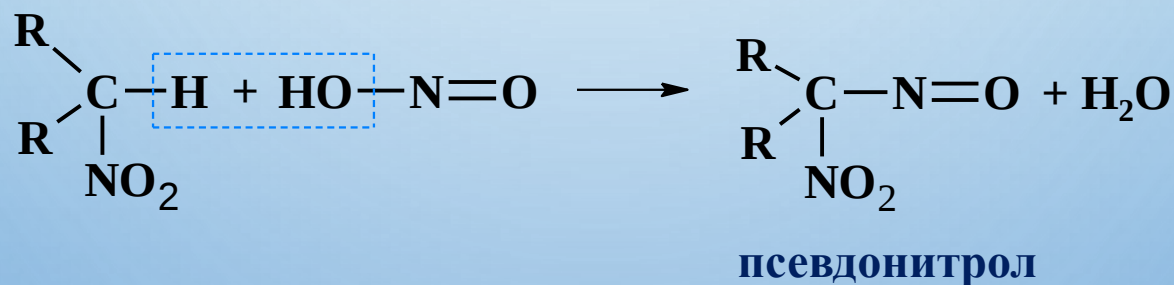
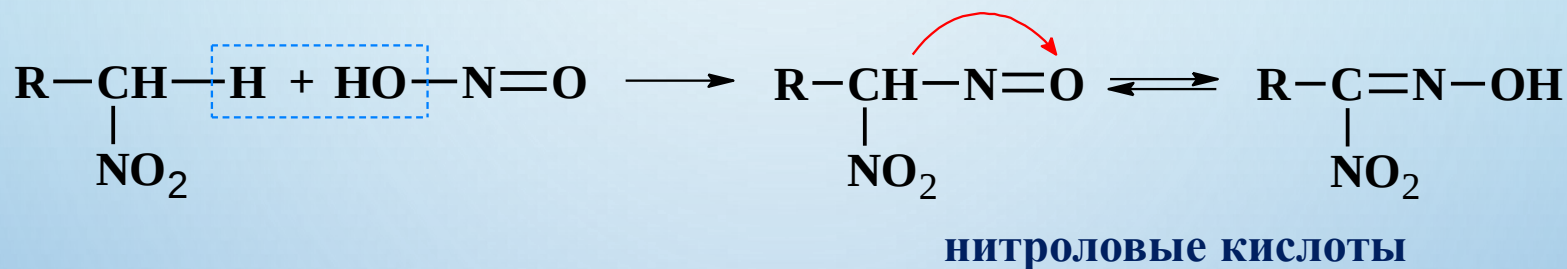
При введении в молекулу углеводорода нитрогруппа вследствие ее электроноакцепторных свойств резко повышает подвижность атомов водорода в α -положении. Первичные и вторичные нитросоединения приобретают способность растворяться в щелочах с образованием солей. При действии на соль кислоты образуется нитросоединение в ацинитро-форме которая затем переходит в нитро-форму



➤ Действие азотистой кислоты

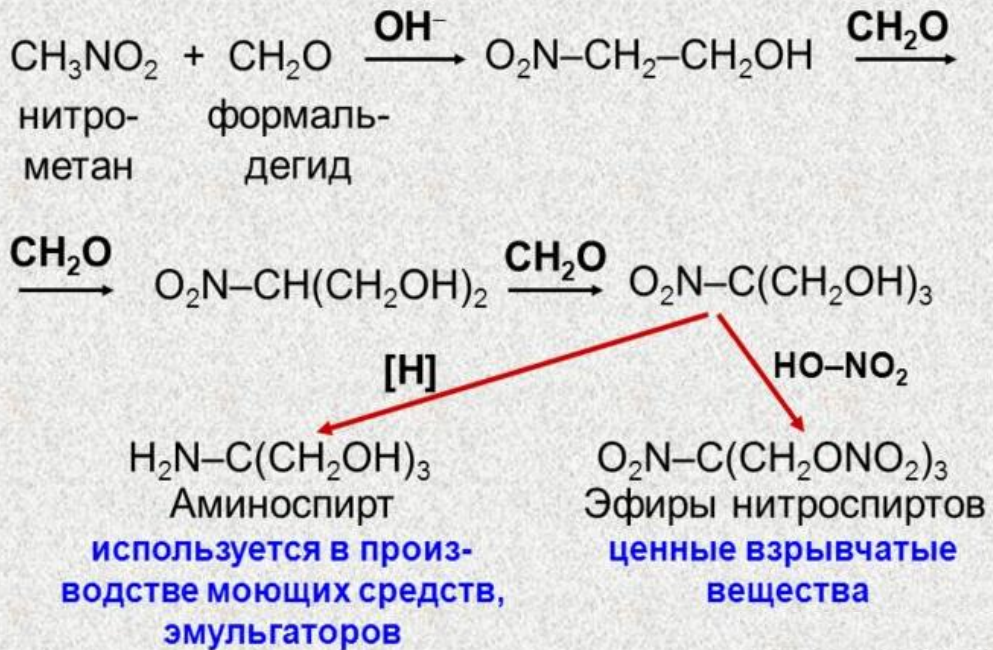
Высокие электроноакцепторные свойства нитрогруппы обуславливают повышенную кислотность соседних С-Н-связей. Третичные нитроалканы и ароматические нитросоединения не обладают кислотными свойствами, поскольку не имеют атомов водорода у α-углеродного атома.

Первичные нитросоединения с азотистой кислотой образуют нитриловые соединения, а вторичные- псевдонитролы.



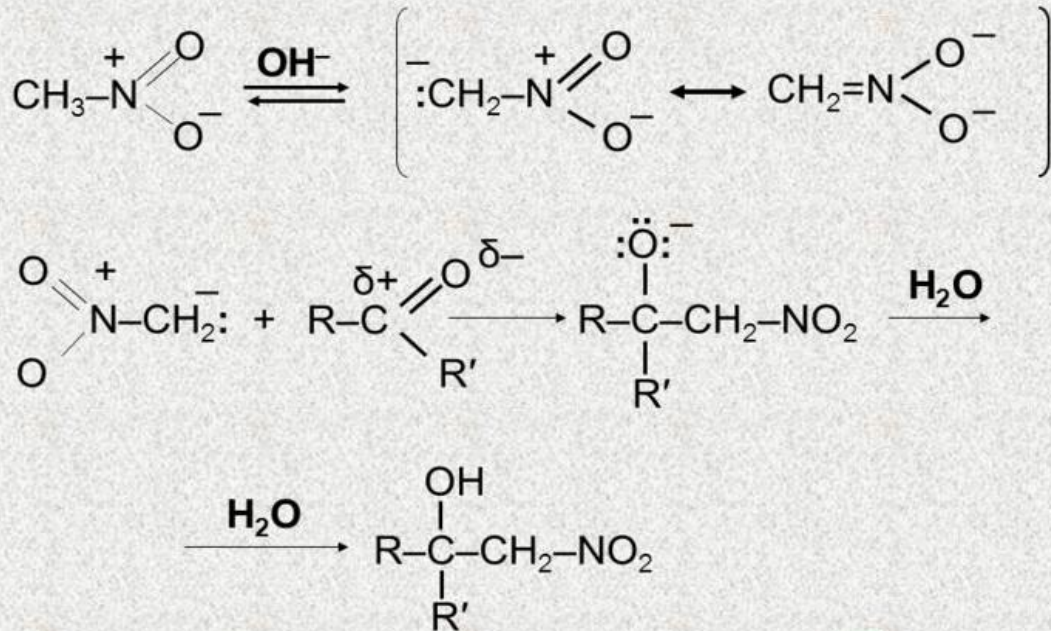
Первичные и вторичные нитроалканы можно отличить друг от друга реакцией с азотистой кислотой. Первичные нитросоединения с HNO_2 образуют продукты красного цвета, вторичные нитросоединения образуют - синие продукты.

➤ Конденсация нитроалканов с альдегидами



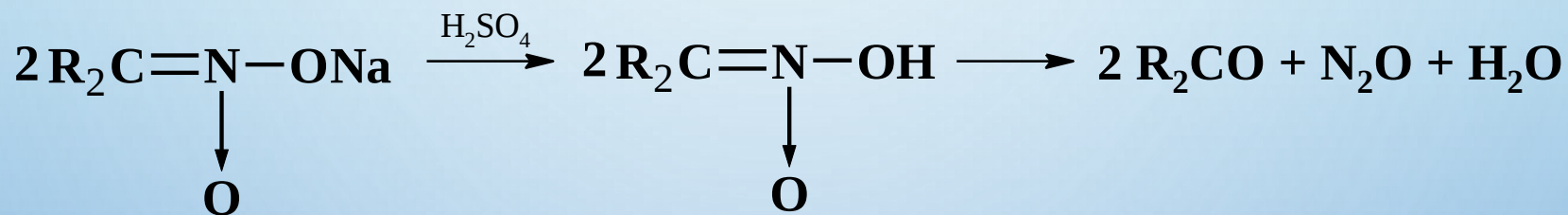
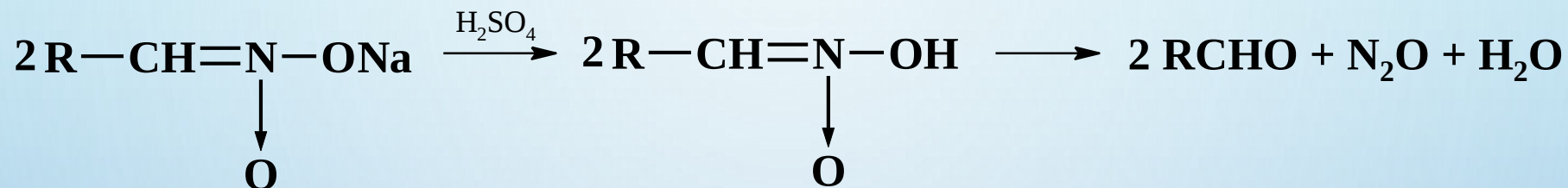
Эти реакции нитросоединений аналогичны соответствующим реакциям альдегидов и кетонов и протекает по типу альдольно-кратоновой конденсации с промежуточным образованием нитроспирта и последующей его конденсацией

Механизм реакции конденсации



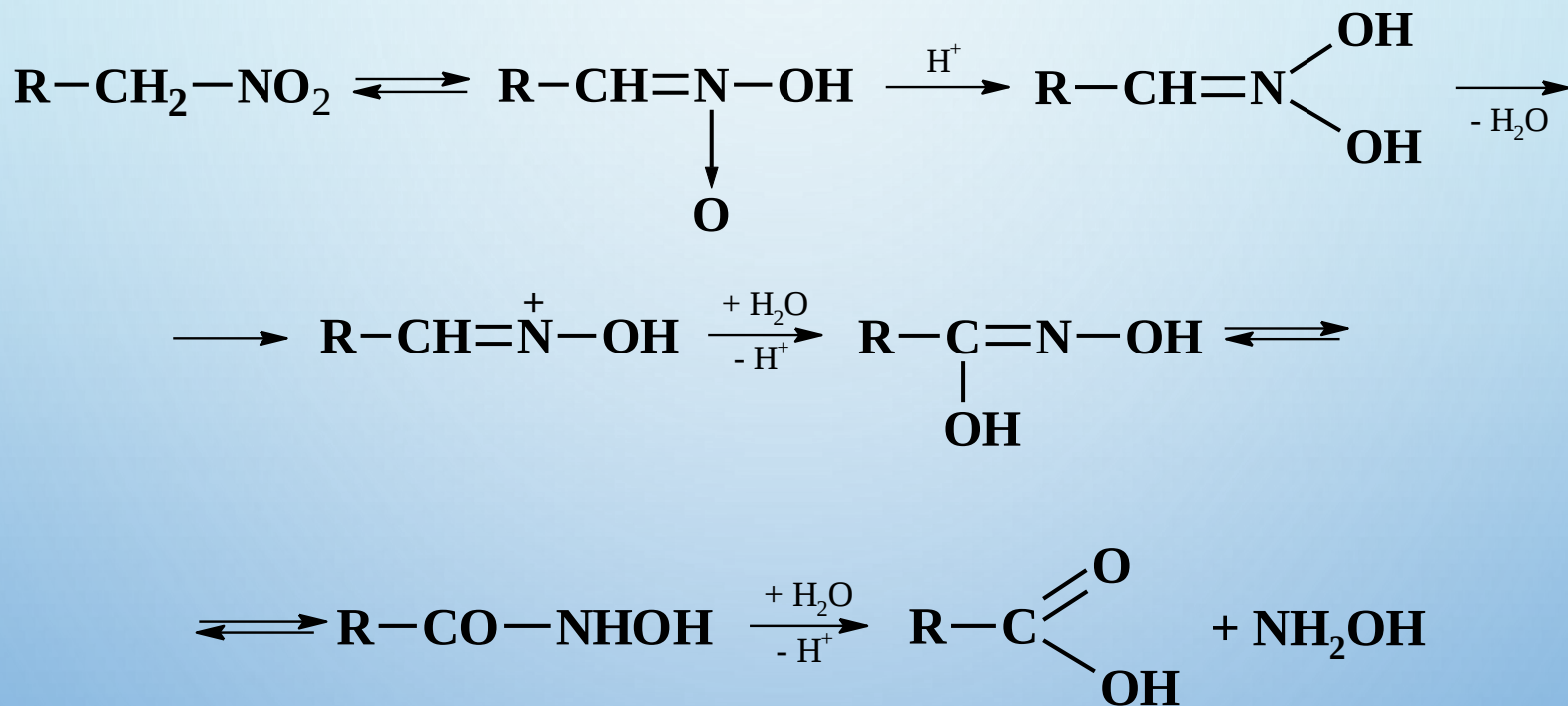
➤ Образование альдегидов и кетонов

Аци-формы первичных и вторичных спиртов нитросоединений в водных растворах при действии минеральных кислот образуют альдегиды или кетоны



➤ Образование карбоновых кислот

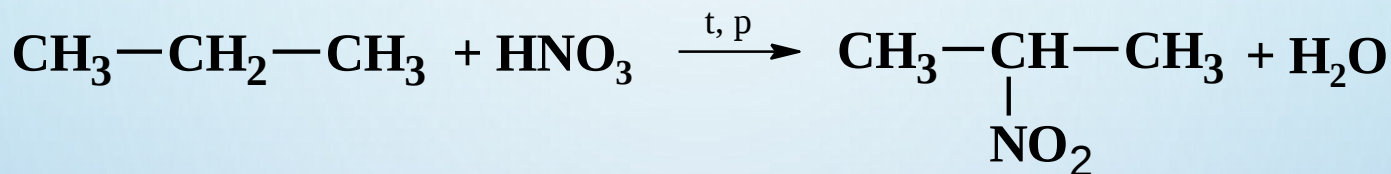
Первичные нитросоединения при нагревании 85%-ной серной кислоты переходят в карбоновые кислоты с отщеплением гидроксиламина. Реакция может служить промышленным способом получения гидроксиламина



ПОЛУЧЕНИЕ

➤ Нитрование алканов (реакция Коновалова)

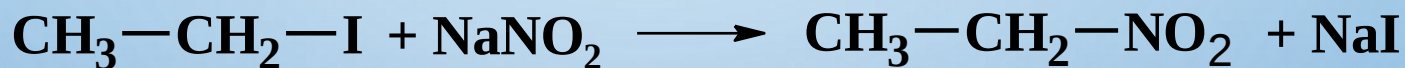
На предельный углеводород действуют разбавленной азотной кислотой (10–25%) при повышенной температуре и давлении



пропан

2-нитропропан

➤ Действие солей азотистой кислоты на галогенопроизводные алканов



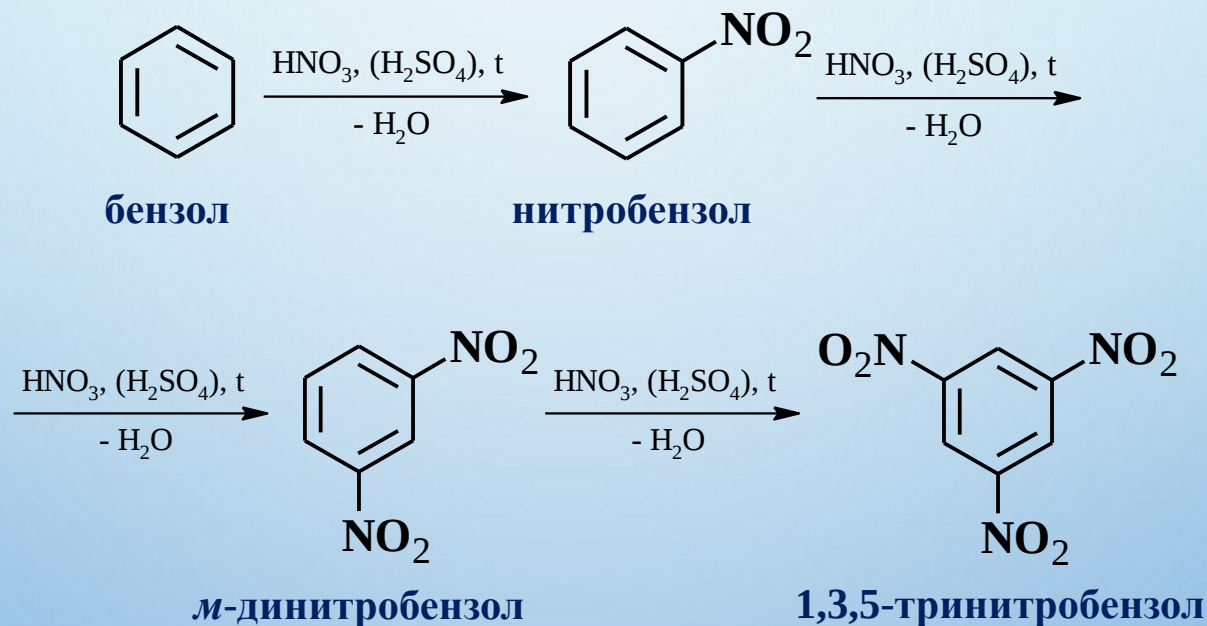
йодэтан

нитроэтан

Данную реакцию целесообразно проводить в среде апротонного растворителя для уменьшения образования побочных продуктов – эфиров азотистой кислоты

➤ Нитрование аренов

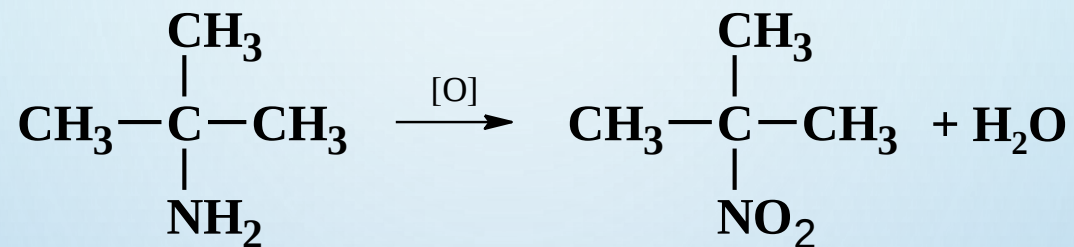
Нитросоединения, содержащие нитрогруппу, связанную с ароматическим радикалом, получают нитрованием аренов смесью концентрированных азотной и серной кислот, называемой «нитрующей смесью». Реакция протекает по механизму электрофильного замещения (S_E)



Максимально в бензольное ядро можно ввести три нитрогруппы, Нитрогруппа настолько дезактивирует бензольное ядро, что для введения второй нитрогруппы требуются более жесткие условия, а третья вводится с большим трудом

➤ Окисление трет-алкиламинов

Данный способ используют только для получения третичных нитросоединений



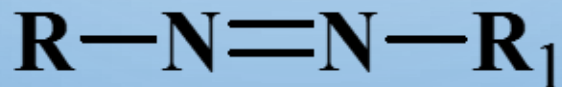
ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Дiazосоединения – вещества, содержащие в молекуле группировку из двух атомов азота, соединенную с одним углеводородным радикалом



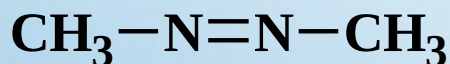
где X — анион сильной кислоты или ковалентно связанная группа, например гидроксильная.

Азосоединения – называются вещества, содержащие в молекуле азогруппу —N=N—, связанную с двумя углеводородными радикалами

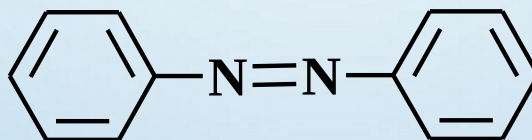


НОМЕНКЛАТУРА

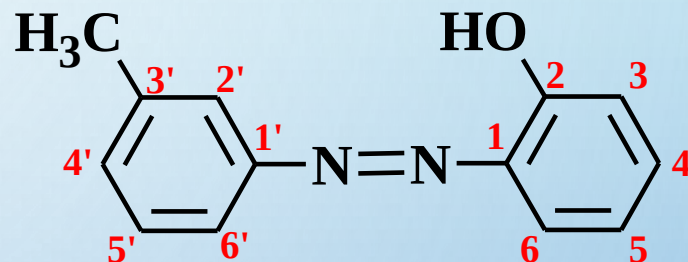
По правилам номенклатуры ИЮПАК названия азосоединений с одинаковыми углеводородными радикалами образуют путем добавления к названию углеводорода префикса *азо-*. Положение заместителей в углеводородных радикалах обозначают локантами



азометан

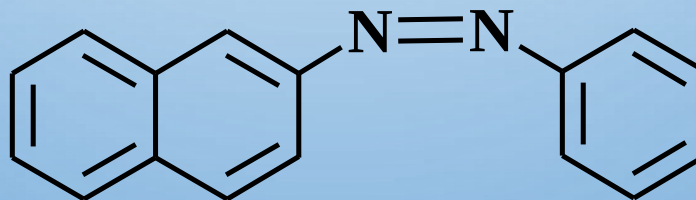


азобензол



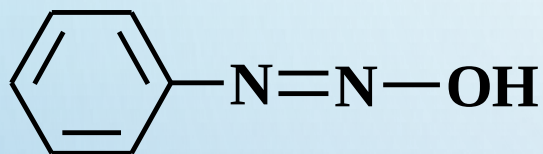
2-гидрокси-3'-метилазобензол
(o-гидрокси-m'-метилазобензол)

Азосоединения с разными углеводородными радикалами при азогруппе рассматривают как производные углеводорода с более сложной структурой, содержащего в качестве заместителя ареназогруппу

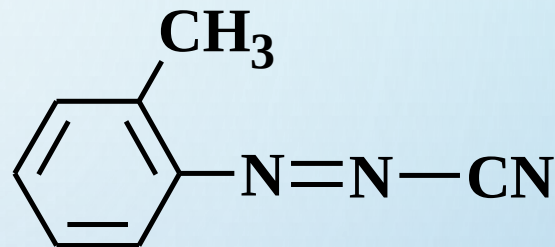


2-бензонафталин

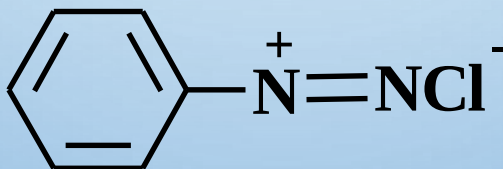
Названия ароматических диазосоединений составляют, добавляя к названию исходного углеводорода суффикс **-*диазо*** или, в случае солей диазония, – окончание **-*диазоний*** с последующим указанием аниона



**бензолдиазогидроксид
(диазогидрат)**



2-метилбензолдиазоцианид



**бензолдиазоний хлорид
(хлорид фенилдиазония)**

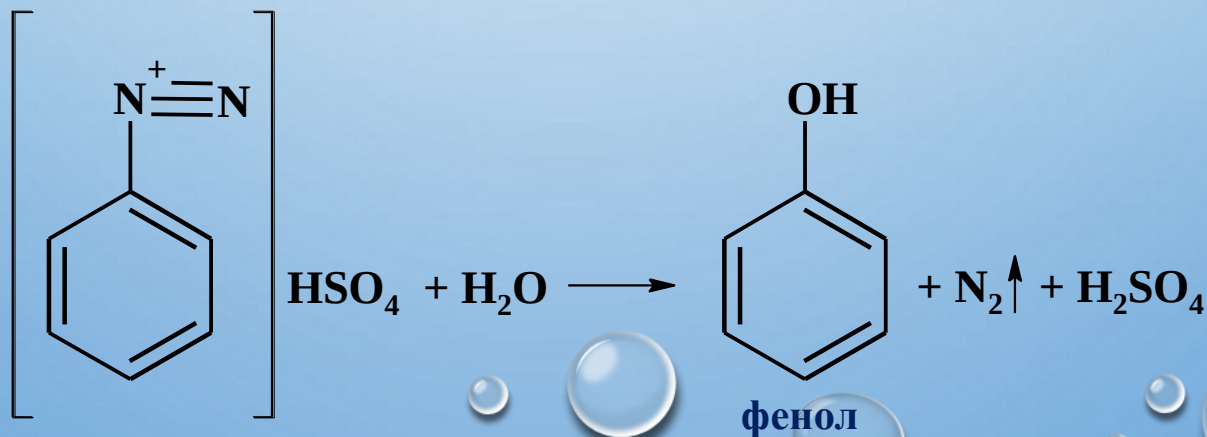
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соли диазония являются наиболее реакционноспособными из диазосоединений и представляют наибольший практический интерес. Они открывают возможность синтезировать из аминов самые различные классы соединений. Химические свойства солей диазония определяются наличием в их структуре диазокатиона и представляют собой два типа реакций: а) с выделением азота и б) без выделения азота.

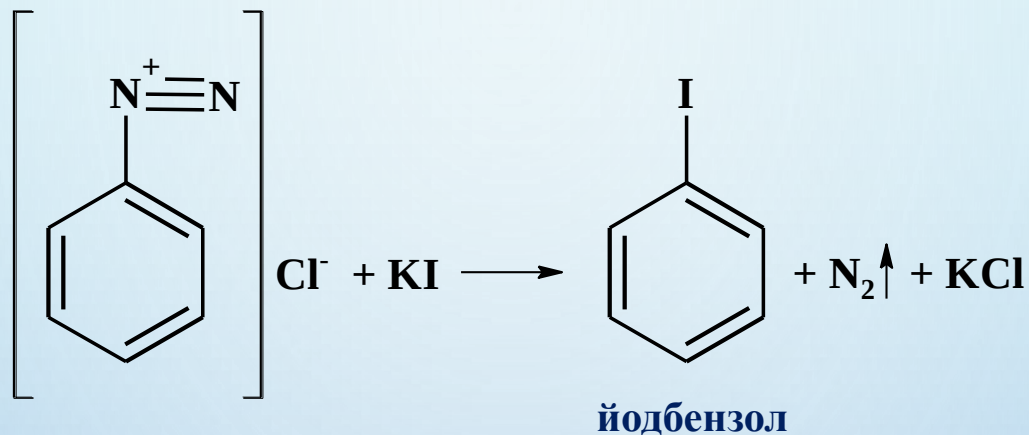
➤ с выделением азота

Эти реакции позволяют ввести в ароматическое ядро различные заместители, то есть заместить диазогруппу на OH, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, OR и др.

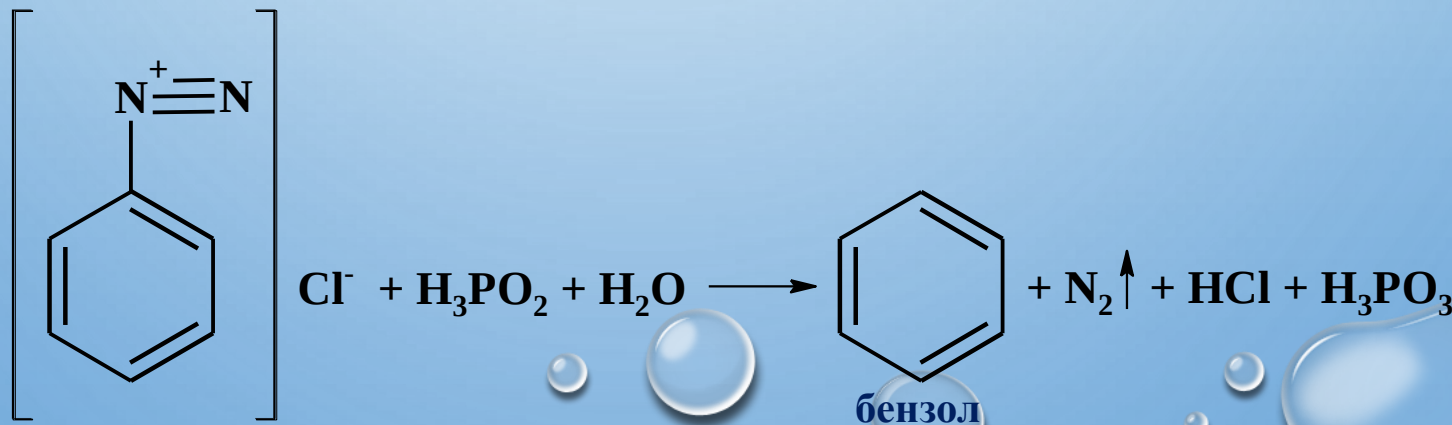
Замещение диазогруппы на гидроксильную группу. При нагревании с водой кислых растворов солей диазония выделяется азот и образуются фенолы



Замещение диазогруппы на атом йода. При нагревании растворов солей диазония с раствором йодида натрия или калия выделяется азот и диазогруппа замещается на атом йода

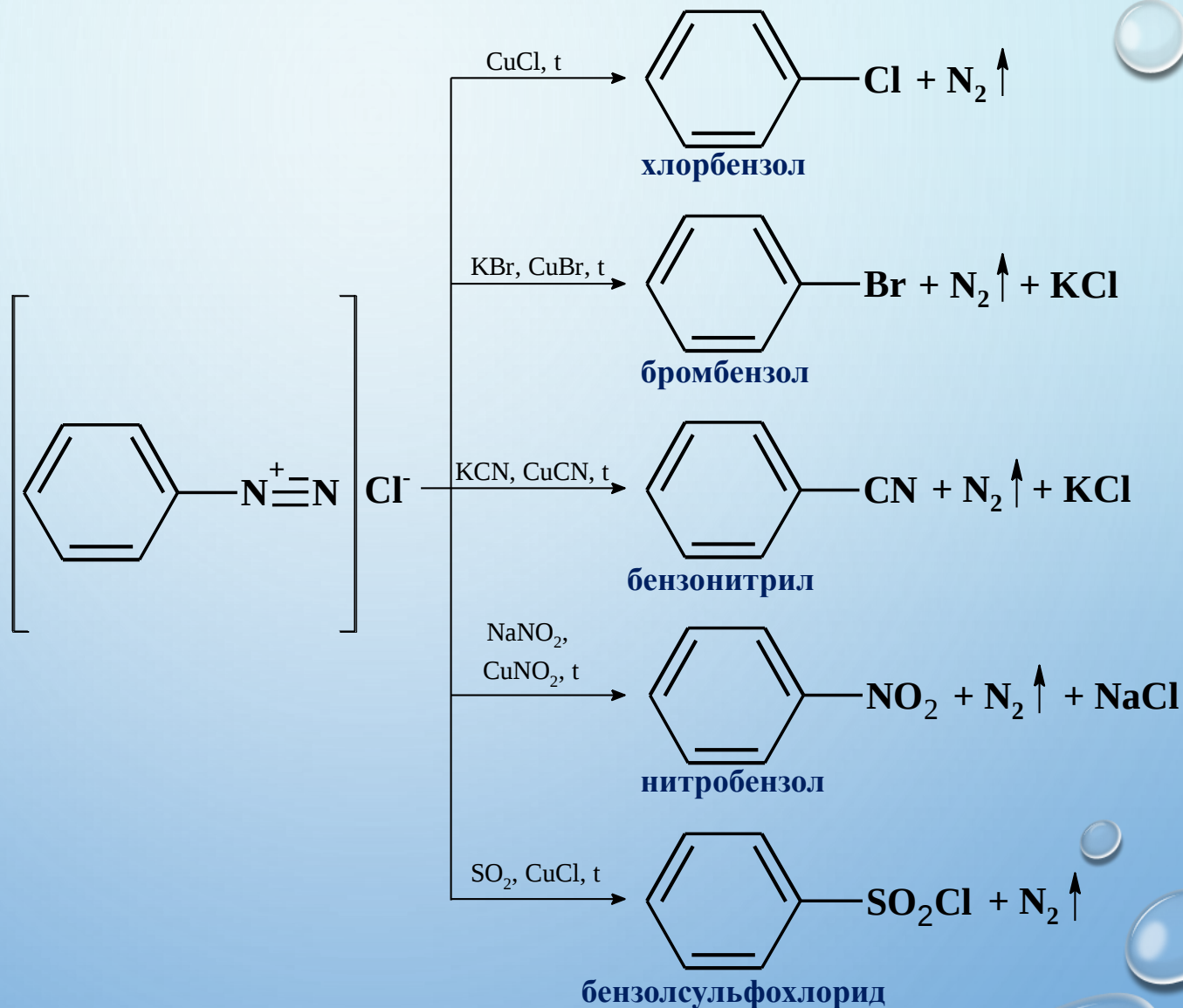


Замещение диазогруппы на атом водорода. При нагревании солей диазония с некоторыми восстанавливающими агентами (фосфорноватистая кислота, формальдегид, спирты) выделяется азот и диазогруппа замещается на атом водорода, то есть соль аренидазония превращается в ароматический углеводород. Этот метод может быть использован для удаления аминогруппы из ароматического ядра



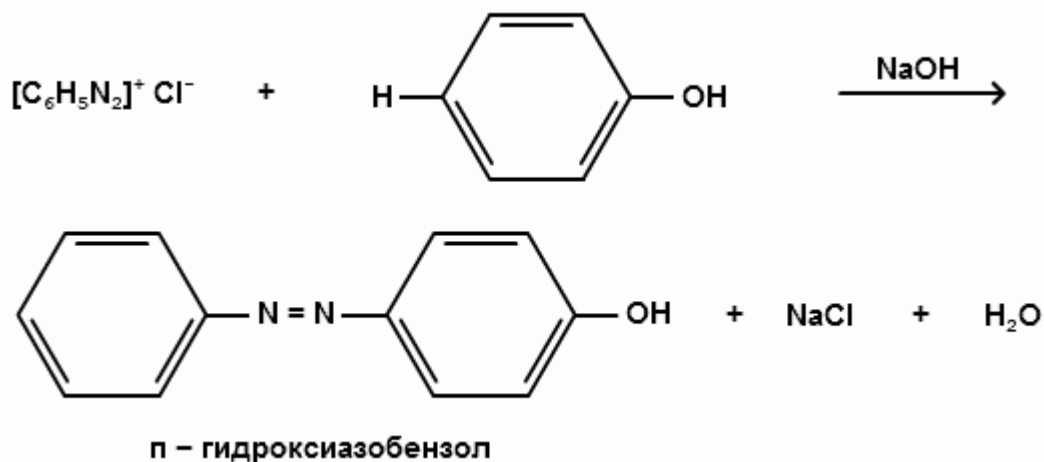
**Замещение
диазогруппы,
катализируемое
солями
одновалентной меди
(реакция
Зандмейера).**

При каталитическом действии солей одновалентной меди диазогруппа в солях арендиазония может быть замещена на атом хлора, брома, нитрогруппу, цианогруппу, хлорсульфонильную группу и др.



➤ без выделения азота

Реакция азосочетания. Азосочетанием называют взаимодействие диазосоединений с фенолами и ароматическими аминами, сопровождающееся образованием веществ, содержащих азогруппу $-N=N-$, связанную с двумя ароматическими радикалами.

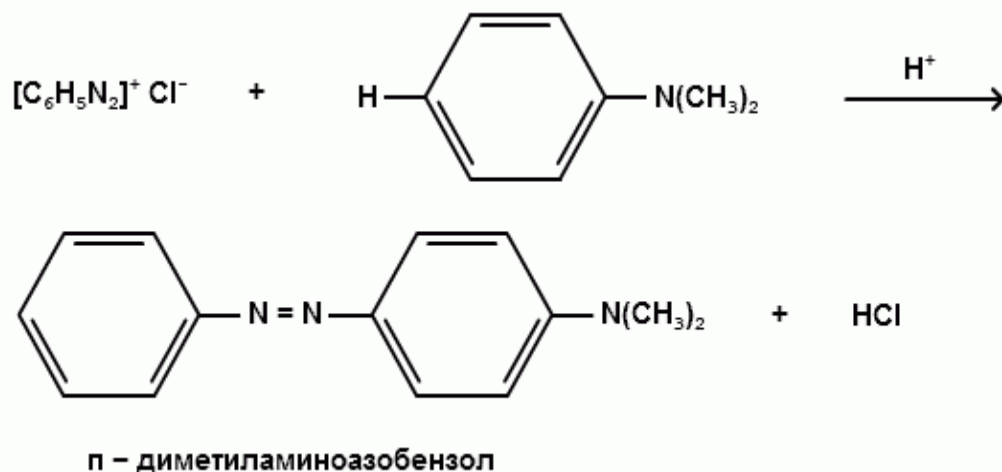


- **Взаимодействие солей диазония с фенолами**

Сочетание с фенолами ведут в *слабощелочной среде*, так как фенолят-ион значительно активнее, чем сам фенол

- **Взаимодействие солей диазония с ароматическими аминами**

Сочетание с ароматическими аминами ведут в *слабокислой среде*, так как в сильноокислом растворе аминогруппа превращается в аммонийную, которая дезактивирует ароматическое ядро

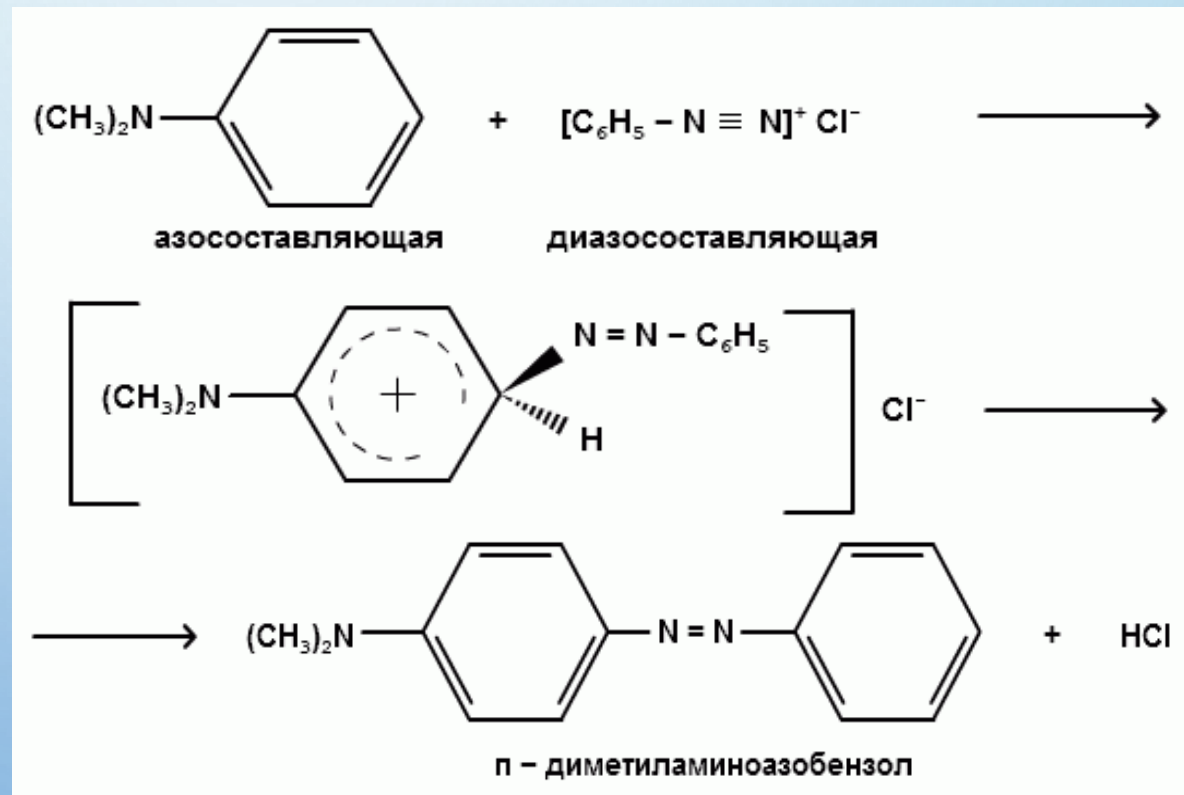


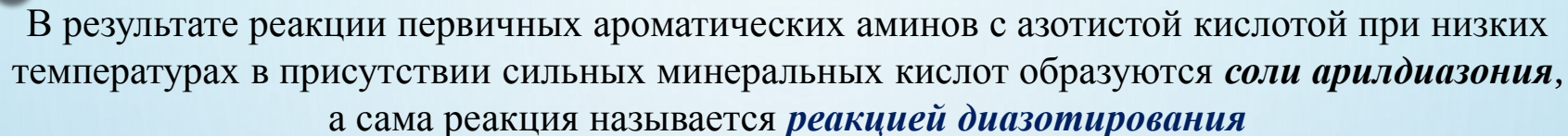
Механизм реакции азосочетания

Азосочетание относится к реакциям электрофильного замещения, в которых диазокатион является сильным электрофильным реагентом.

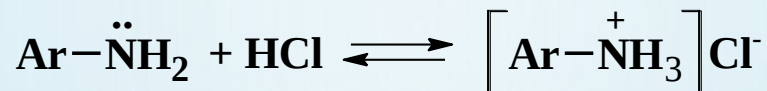
Сочетание всегда происходит в пара-положение, а если оно занято, то в орто-положение. Диазосоединение, участвующее в реакции азосочетания называется *диазосоставляющей*, а ароматические амины или фенолы, вводимые в реакцию азосочетания – *азосоставляющей*.

Наиболее важными диазосоставляющими являются анилин, метаниловая кислота, сульфаниловая кислота, антраниловая кислота, пара- и мета-нитроанилины, 1-нафтиламин-5-сульфо кислота, бензидин и его производные. В качестве азосоставляющих применяются фенол, β -нафтол, мета-фенилендиамин, α -нафтиламин, нафтиламинсульфокислоты, нафтолсульфокислоты и аминафтолсульфокислоты.

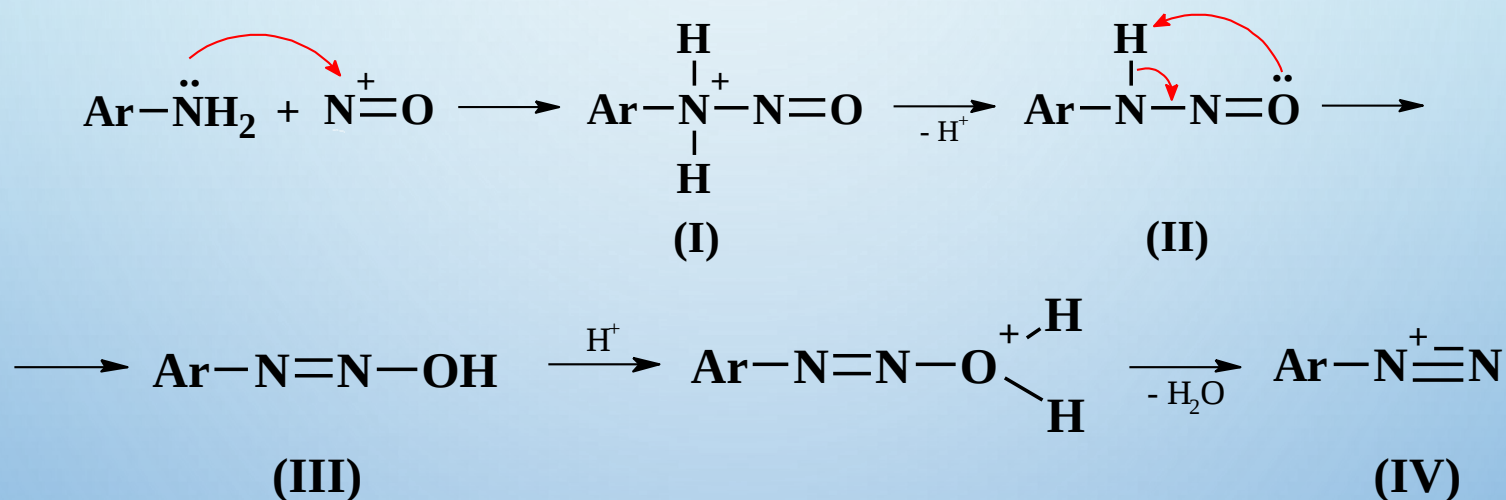




В сильноокислой среде нитрозирующей частицей является нитрозил-катион, который взаимодействует со свободным амином, находящимся в равновесии с аммониевым ионом. Необходимо акцентировать, что электрофильной атаке подвергается именно свободный амин, а не его соль, несмотря на то что концентрация его в сильноокислой среде может быть очень низкой



Образующийся катион (I) отщепляет протон и превращается в N-нитрозоамин (II), который перегруппировывается в диазогидроксид (III). Диазогидроксид протонируется и отщепляет воду, превращаясь в катион диазония (IV):



Условия диазотирования конкретного амина зависят от двух факторов — основности и растворимости в воде. Амины с относительно высокой основностью и хорошей растворимостью в воде диазотируют в разбавленных растворах в слабокислой среде. В этих условиях в растворе создается достаточно высокая концентрация свободного амина, а в качестве нитрозирующих агентов выступает свободная или протонированная азотистая кислота, а также оксид азота(III). Амины с низкой основностью диазотируют в концентрированной серной кислоте, в этой среде образуется более сильный электрофил — нитрозил-катион

➤ Взаимодействие первичных ариламинов с алкилнитритами

При действии на первичные ароматические амины эфиров азотистой кислоты в присутствии сильной минеральной кислоты в среде безводного этанола образуются соли диазония в кристаллическом виде

