

АЗОТОВМІСНІ СПОЛУКИ

До азотовмісних органічних сполук відносять такі, що містять атоми азоту, безпосередньо зв'язані з атомами вуглецю. Їх поділяють на: ***нітросполуки*** (RNO_2), ***нітрозосполуки*** (RNO), ***аміни*** (RNH_2 , R_2NH , R_3N), ***нітрили карбонових кислот або ціаніди*** ($RC\equiv N$), ***азосполуки*** ($RN=NR$), ***похідні гідроксил аміну*** ($RNH-OH$) тощо. В усіх вищенаведених формулах R — алкільний, циклоалкільний або арильний залишок.

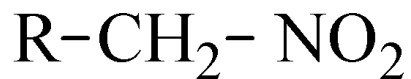
Найбільше значення мають нітросполуки та аміни.

АЛІФАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ

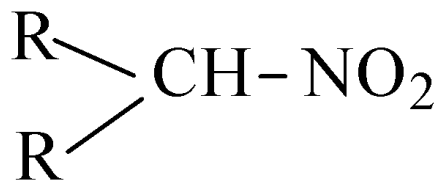
Нітросполуки - похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів водню заміщено на нітрогрупу $-\text{NO}_2$.

Загальна формула насичених нітросполук $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$.

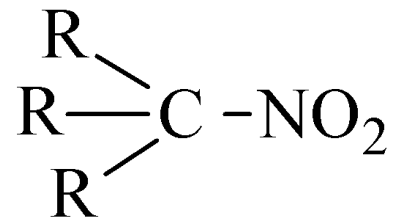
У залежності від природи атома вуглецю, з котрим зв'язана нітрогрупа, розрізняють первинні, вторинні і третинні нітросполуки:



і а́дâèí í à



Àã ðèí í à



Òðãòèí í à

Назви нітросполук

Формула	Назва за замісничковою номенклатурою
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	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

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НІТРОСПОЛУК

1. Нітрування алканів (див.стор.).
2. Взаємодія алкілгалогенідів з нітритом натрію (алкілювання нітритів) (В.Мейєр, 1872)

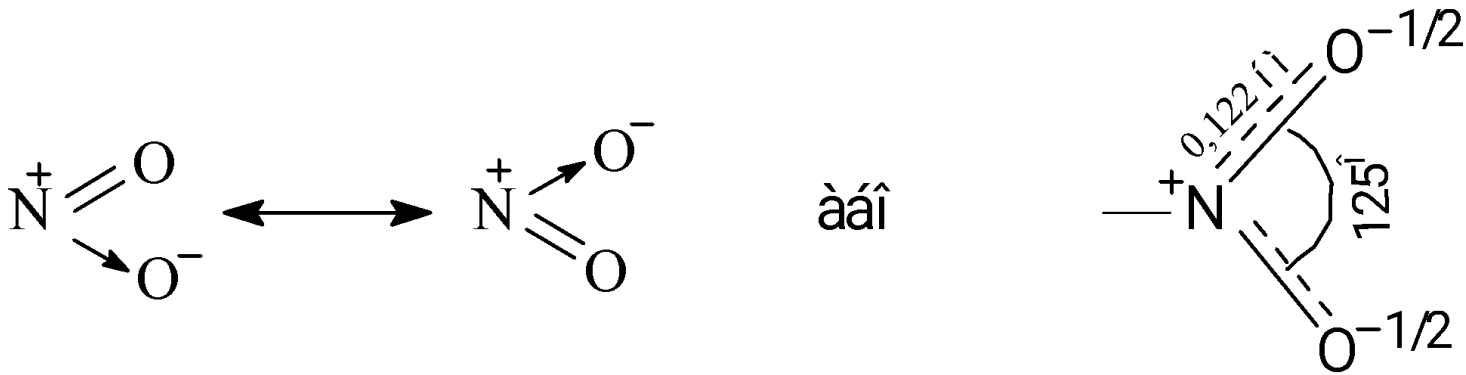


ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нітросполуки аліфатичного ряду - висококиплячі, малорозчинні у воді, сильнополярні рідини або кристалічні речовини з густиною, як правило, більшою за 1.

Причина сильної полярності нітрогрупи полягає в її будові. Нітрогрупа містить **семіполярний зв'язок**.

Внаслідок спряження π -електронної системи у нітрогрупі обидва зв'язки азот-кисень вирівнюються і обидва кисневі атоми зв'язуються з азотом однаковими зв'язками:

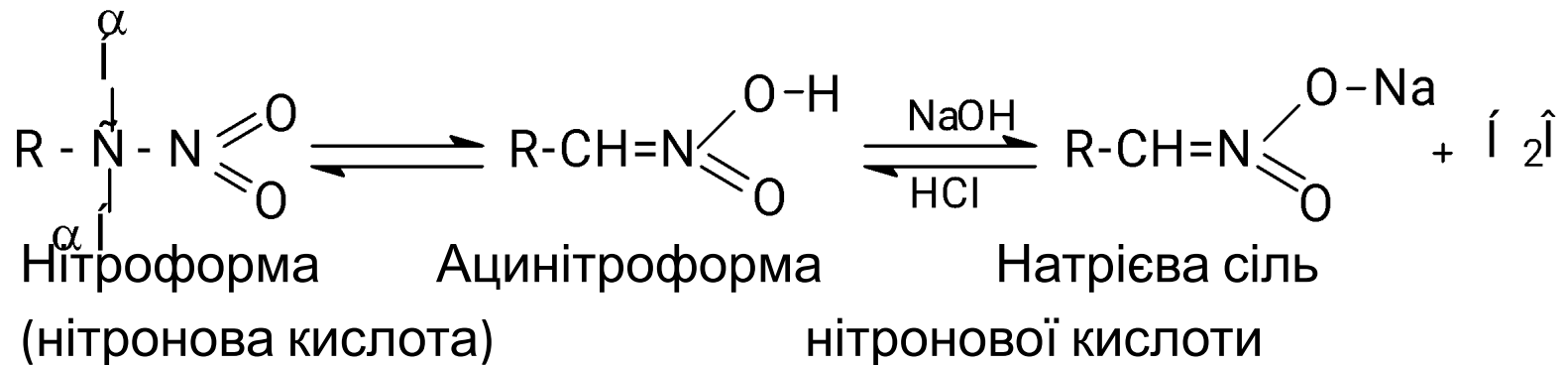


З цих формул видно, що атом азоту нітрогрупи несе на собі цілий позитивний заряд, що і є основною причиною прояву нітрогрупою сильного $-I$ -ефекту, а наявність семіполярного зв'язку зумовлює високий дипольний момент нітрогрупи.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

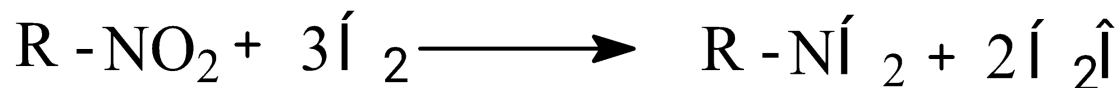
1. Таутомерія первинних та вторинних нітросполук

Внаслідок прояву нітрогрупою сильних електроноакцепторних властивостей атоми водню при атомі вуглецю, сполученому з атомом азоту (при α -вуглецевому атомі) протонізуються і набувають підвищеної рухливості. Це дозволяє первинним і вторинним нітросполукам існувати у вигляді двох таутомерних форм: нітроформи та ацинітроформи.



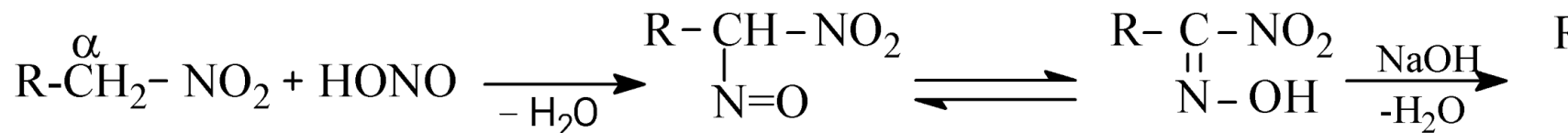
Ациформа хоча і має кислі властивості, але не володіє електропровідністю. Такі сполуки називаються "**псевдокислотами**". У лужних середовищах вони утворюють солі. У кислому середовищі рівновага зсувається вліво. Третинні нітросполуки до такої таутомерії не здатні (немає атома водню в α -положенні).

- **2. Відновлення нітросполук**

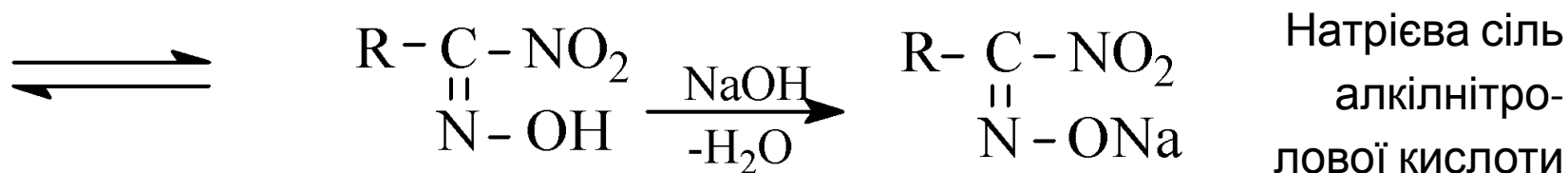
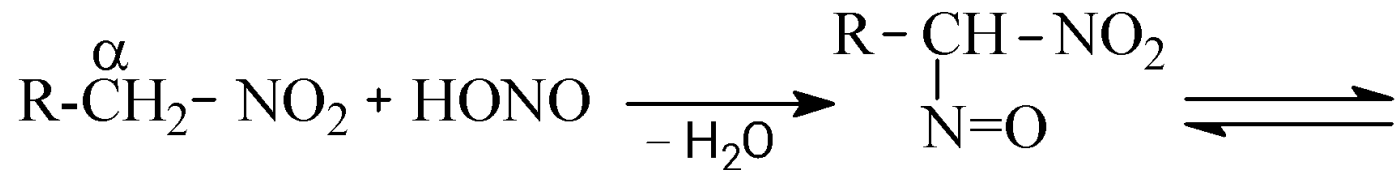


- **3. Реакція з нітритною кислотою**

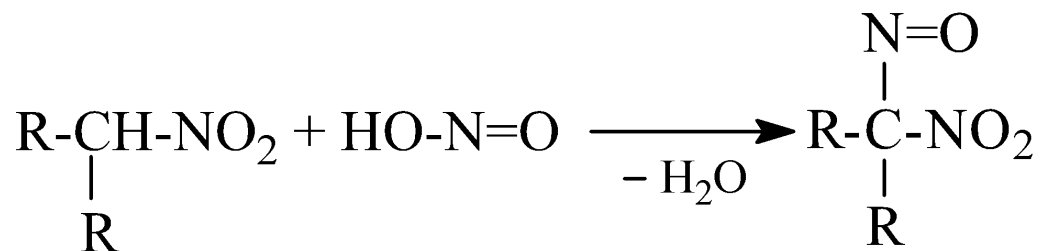
Ця реакція дозволяє розпізнати первинні, вторинні та третинні нітросполуки.



Первинні нітроалкани утворюють **нітролові кислоти**, які з лугом дають солі черво-ного кольору:



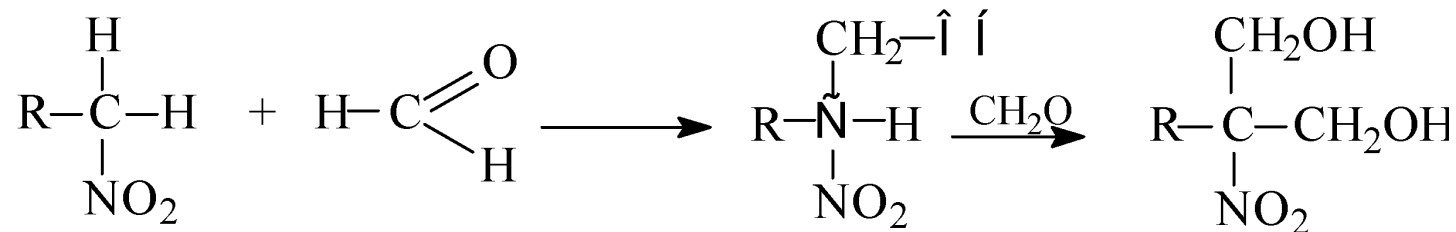
Вторинні нітросполуки утворюють **псевдонітроли**, розчини яких мають синій або зелений колір:



Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують.

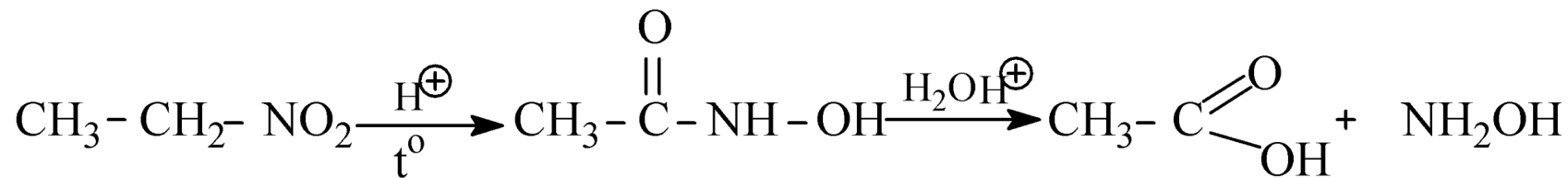
4. Взаємодія з альдегідами або кетонами

- При взаємодії первинних і вторинних нітросполук з альдегідами, утворюються нітроспирти:



5. Дія сильних кислот (80-90% H_2SO_4)

Первинні нітроалкани утворюють в кислому середовищі карбонові кислоти і гідроксиламін (промисловий метод добування гідроксиламіну). Реакція протікає через стадію утворення гідроксамової кислоти.



АЛІФАТИЧНІ АМІНИ

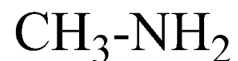
Аміни можна розглядати як похідні аміаку (NH_3), в якому атоми водню заміщені на вуглеводневі залишки (алкільні групи).

Розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:



Аміак

амін



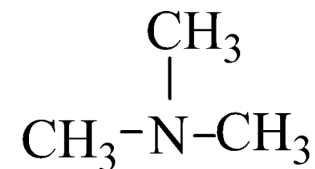
Первинний

амін



Вторинний

амін



Третинний

амін

•

Назви аліфатичних амінів

Формула	Номенклатура ІУРАС	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Амінометан	Метиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Аміноетан	Етиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-Амінобутан	Бутиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	2-Амінобутан	втор-Бутиламін
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH-CH}_2\text{-NH}_2$	1-Аміно-2-метилпропан,	Ізобутиламін
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	Метиламінометан, N-метилметанамін	Диметиламін
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	1-Метиламінопропан,	Метилпропіламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Диметиламіноетан	Етилдиметиламін

За замісничковою номенклатурою IUPAC назви амінів утворюють шляхом додавання префікса "**аміно**" або суфікса "**амін**" до назви алкана і локантом показують положення аміногрупи у вуглеводневому ланцюзі

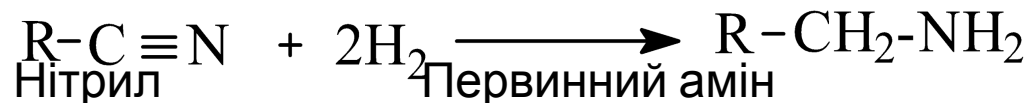
За радикало-функціональною номенклатурою IUPAC перелічують за алфавітним порядком назви алкільних залишків, що сполучені з азотом і додають суфікс "**амін**".

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

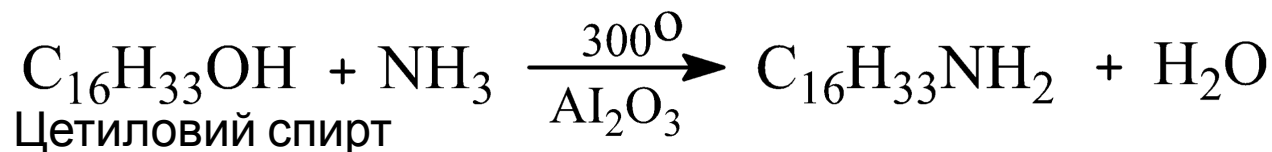
- **Відновлення нітросполук у присутності каталізаторів**



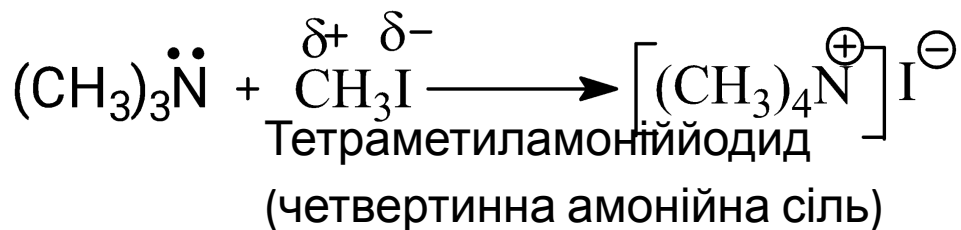
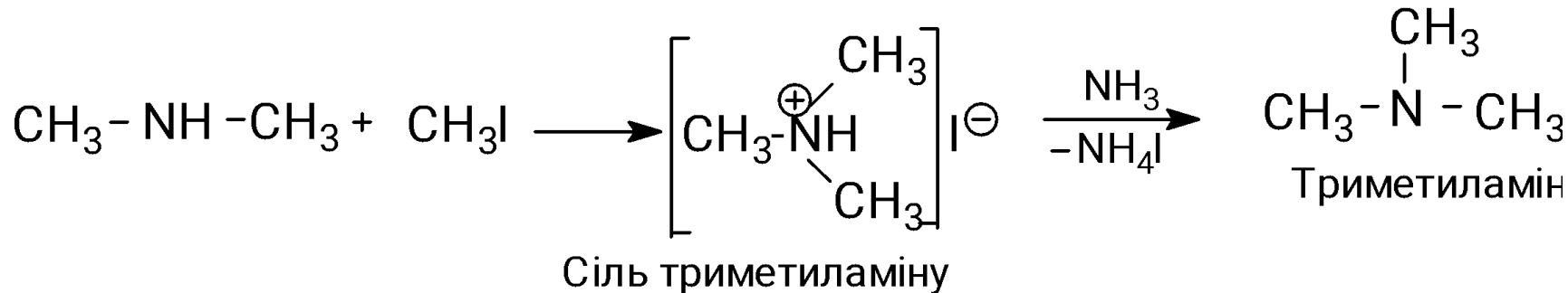
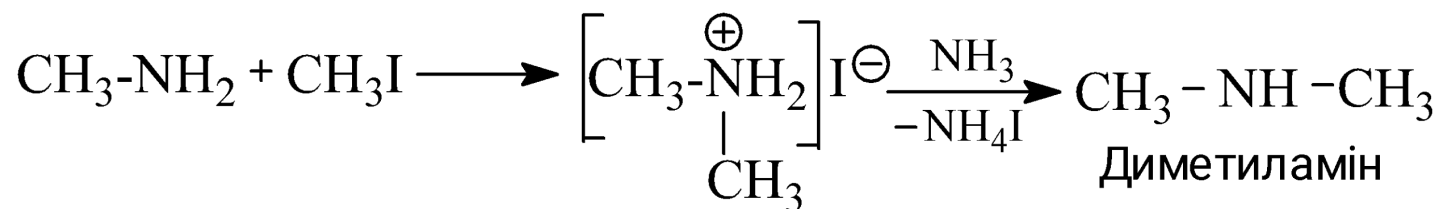
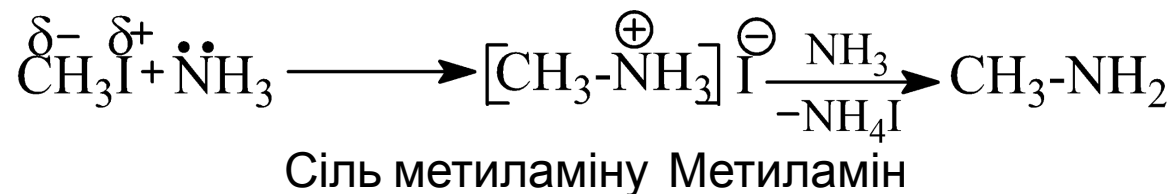
- **Відновлення інших азотовмісних сполук**



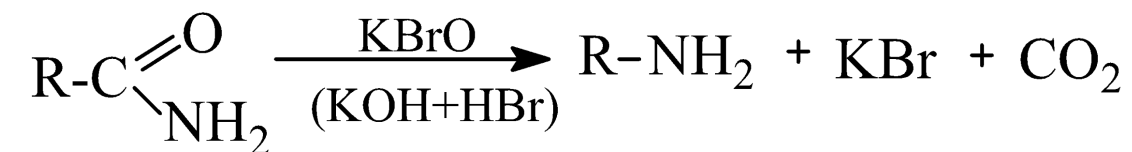
- **Алкілювання аміаку спиртами**



• **Алкілювання аміаку алкілгалогенідами (А.Гофман, 1849)**



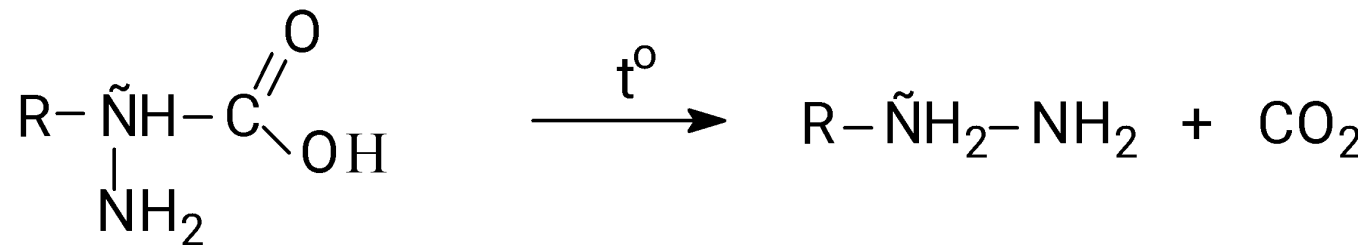
- **3 амідів кислот за Гофманом**



Амід кислоти

- **Декарбоксілювання амінокислот**

α -Амінокислоти при нагріванні декарбоксілюють з утворенням амінів.



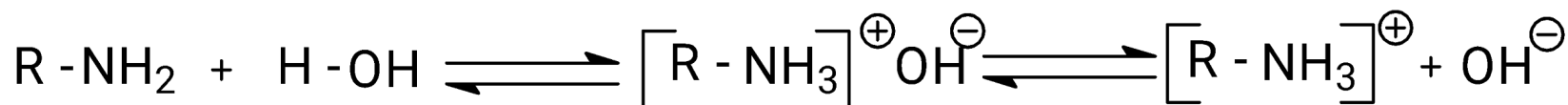
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Алкіламіни - це гази або рідини з неприємним запахом. Середні аміни мають запах гнилої риби. Вищі аміни - без запаху.
- Аміни побудовані аналогічно аміаку і мають пірамідальну молекулу з атомом азоту у вершині піраміди з кутами між зв'язками приблизно $106-108^\circ$.
- Якщо з атомом азоту зв'язані три різних замісники, то такі третинні аміни проявляють оптичну активність. Роль четвертого замісника виконує орбіталь з неподіленою парою електронів атома азоту.

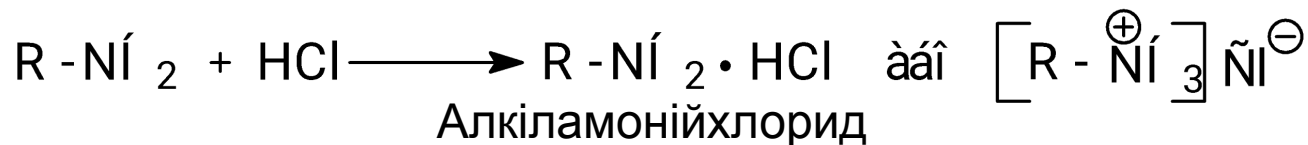
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- 1. Основність амінів**

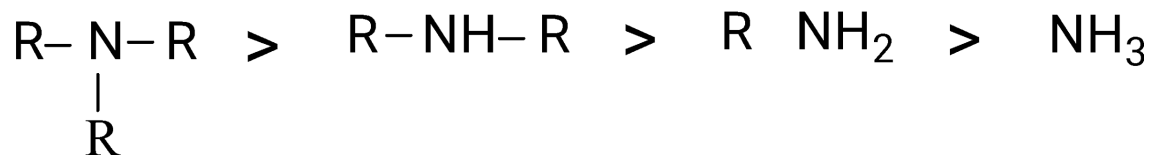
Азот аміногрупи має рухливу неподілену пару електронів і може бути їх донором. Тому аліфатичні аміни є сильними основами. Основність їх проявляється вже у водних розчинах, які мають лужну реакцію (за рахунок утворення іонів OH^-).



При взаємодії з мінеральними кислотами аміни утворюють солі:

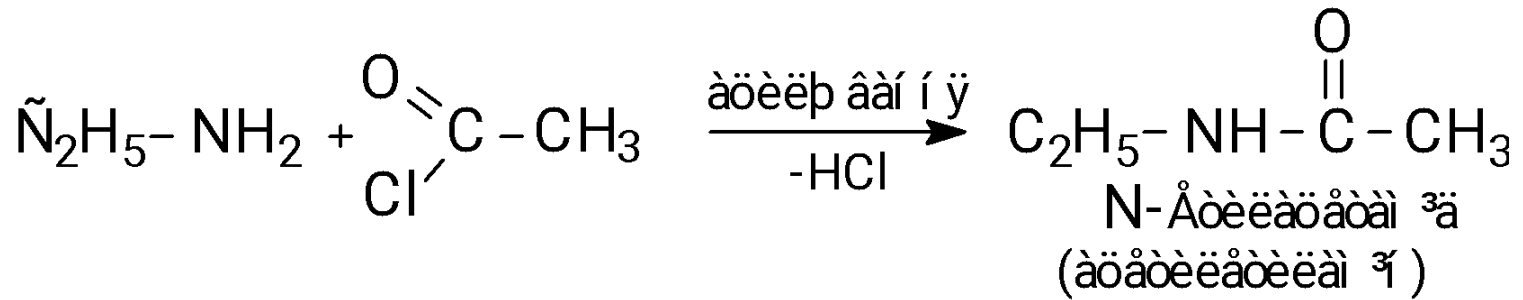
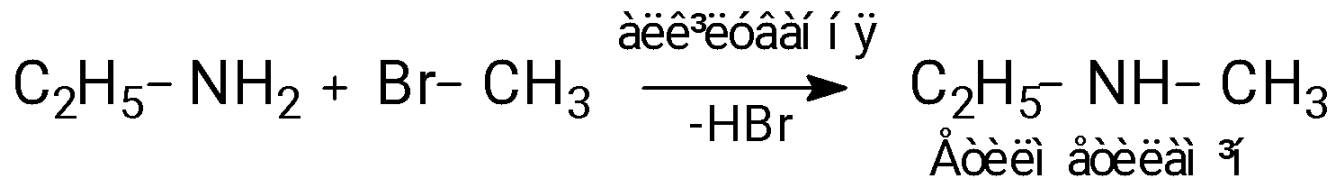


Основність амінів зменшується при переході від третинних до первинних.



2. Реакції алкілювання і ацилювання

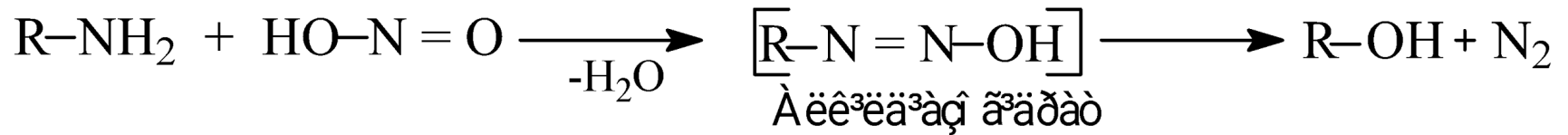
Як сильні нуклеофіли, аміни легко реагують з електрофільними агентами, наприклад, алкілюючими або ацилюючими реагентами алкілювання і ацилювання.



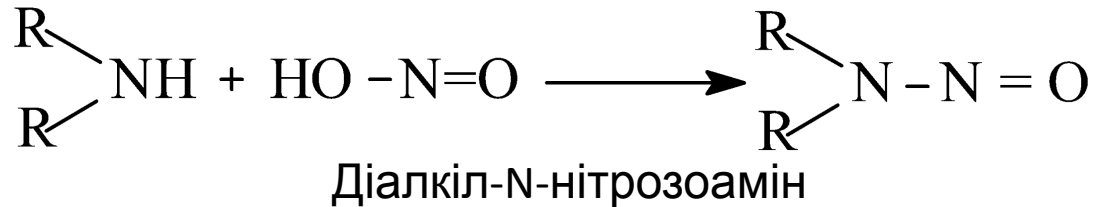
3. Взаємодія з нітритною кислотою

За характером взаємодії з нітритною кислотою (HNO_2) можна розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни.

- **Первинні** аміни виділяють азот і утворюють спирти:



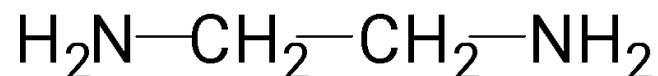
- **Вторинні** аміни утворюють N-нітrosoаміни



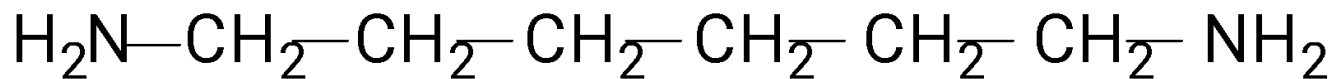
- **Третинні аміни** на холоді не реагують з HNO_2 .

ДІАМІНИ

- Аміни, що містять у молекулі дві аміногрупи називають діамінами. Назви їх за номенклатурою ІУРАС утворюються аналогічно до назв моноамінів.



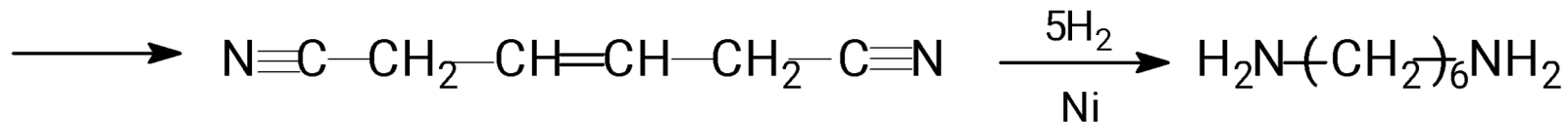
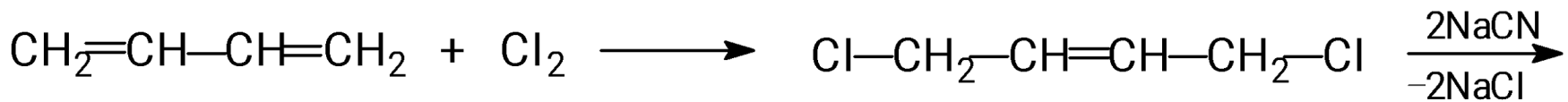
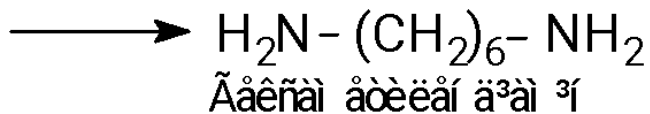
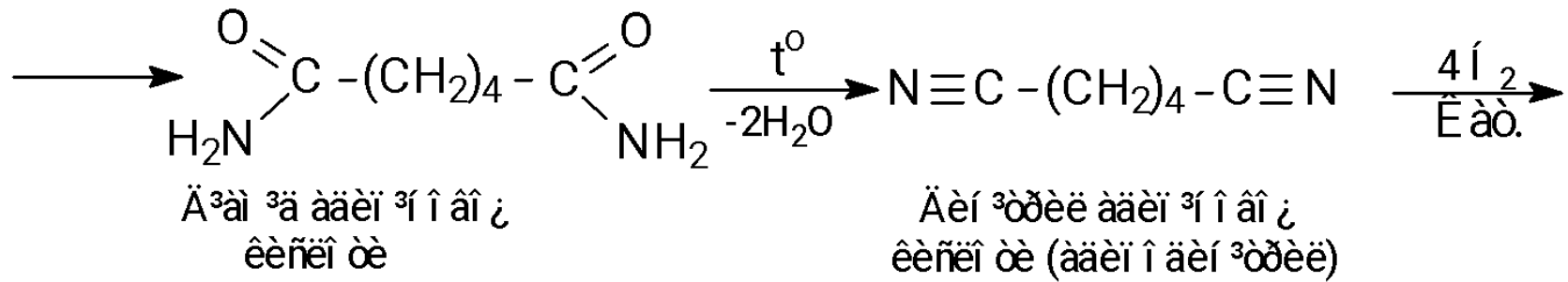
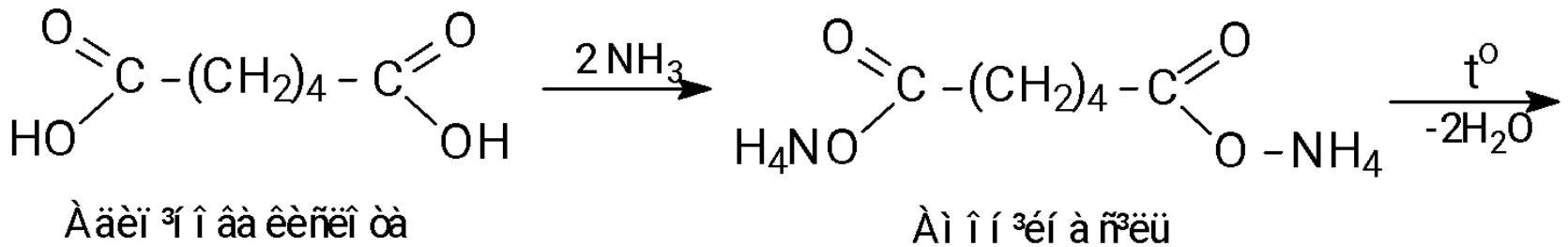
1,2-Діаміноетан (Етилендіамін)



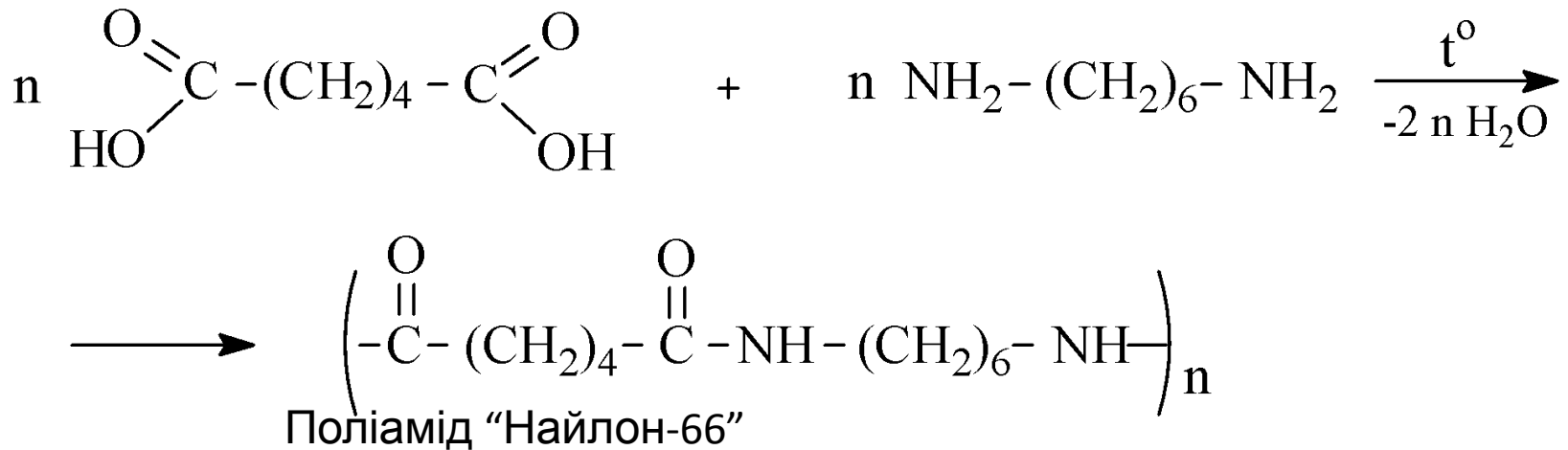
1,6-Діаміногексан (Гексаметилендіамін)

- Діаміни одержують тими ж методами, що й моноаміни.

Широке застосування має гексаметилендіамін, який добувають або з адипінової кислоти, або з 1,3-бутандієну (дивінілу):



Реакцією поліконденсації гексаметилендіаміну з двоосновними карбоновими кислотами одержують поліаміди, зокрема "Найлон-66":



Найлон характеризується доволі високою температурою топлення і застосовується як конструкційний матеріал, а також для виготовлення синтетичного волокна "Найлон".