

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из органических соединений содержащих азот, рассмотрим нитросоединения, амины, нитрилы и изонитрилы.

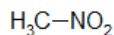
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Предельные нитросоединения имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}NO_2$ или $R-NO_2$.

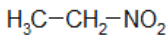
Изомерия. Номенклатура

Изомерия нитросоединений начинается, как и в случае монозамещенных углеводов (спиртов, галогеналкилов и др.) с производных пропана.

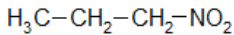
Различают первичные $-R-CH_2-NO_2$, вторичные $-R_2-CH-NO_2$ и третичные $-R_3-C-NO_2$ нитросоединения. Нитросоединения называются по углеводороду с приставкой **нитро-**:



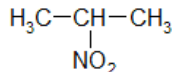
Нитрометан



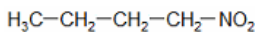
Нитроэтан



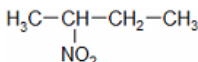
1-Нитропропан



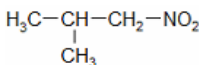
2-Нитропропан



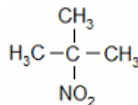
1-Нитробутан



2-Нитробутан



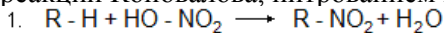
1-Нитро-2-метилпропан



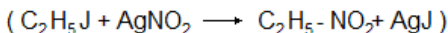
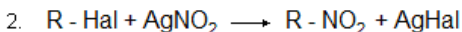
2-Нитро-2-метилпропан

Способы получения

По реакции Коновалова, нитрованием в газовой фазе:



Разбавленная



Нитроэтан

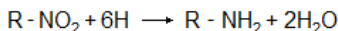
Физические свойства

Нитросоединения жирного ряда – жидкости, обладающие приятным запахом, перегоняющиеся без разложения; малорастворимы

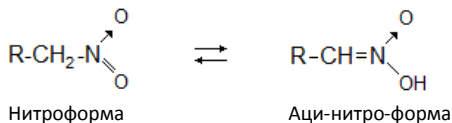
в воде, ядовиты, не корродируют металлы, их водные растворы имеют нейтральную реакцию. Плотности соединений с числом атомов углерода менее четырех – больше 1, с числом атомов четырех и более – меньше 1.

Химические свойства

1. При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:



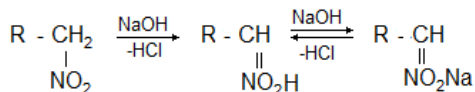
2. Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей. Это объясняется тем, что водородные атомы при углероде, связанном непосредственно с нитрогруппой под влиянием последней, активируются, и в щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в **аци-нитро-форму** (кислотную):



Таким образом, нитросоединения следует рассматривать как таутомерные вещества, реагирующие в *нитро*- и *аци*-нитро-формах.

Таутомерия (от греч. *tautos* – тот же и *meras* – мера) – явление обратимой изомерии, при которой два или более изомера легко переходят друг в друга. Устанавливается равновесие.

Если щелочные растворы нитросоединений обработать минеральной кислотой, то происходит медленный обратный сдвиг равновесия:

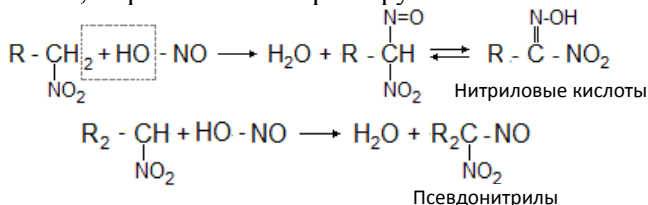


Поэтому нитросоединения относят к **псевдокислотам**. Для псевдокислот характерно, что сами они нейтральны, не обладают электропроводностью, тем не менее образуют нейтральные соли щелочных металлов.

«Нейтрализация» нитросоединений основаниями (образование нейтральных солей) происходит медленно, а истинных кислот – мгновенно.

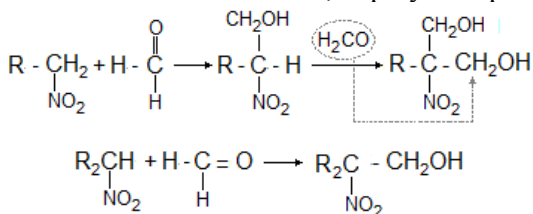
3. Активность водородных атомов у углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой, проявляется и в ряде других реакций.

Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, а третичные – не реагируют:

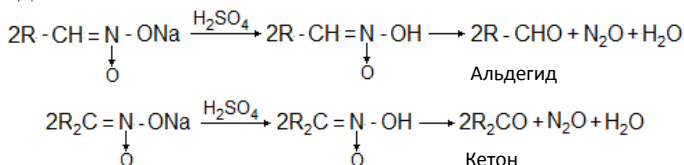


Щелочные соли нитриловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитрилы в растворах и в расплавах окрашены в синий цвет.

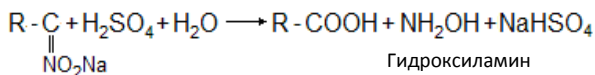
4. Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются в присутствии щелочей с альдегидами, образуя нитроспирты:



5. *Аци*-формы первичных и вторичных нитросоединений в водных растворах при действии минеральных кислот образуют альдегиды или кетоны:

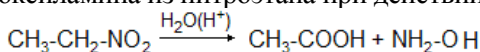


6. Первичные нитросоединения при нагревании с 85%-ной серной кислотой переходят в карбоновые кислоты с отщеплением гидроксиламина. Реакция может служить промышленным методом получения гидроксиламина:



Отдельные представители

В промышленном масштабе производятся первые представители гомологического ряда с числом углеродных атомов C_1-C_8 . Эти нитросоединения применяются как растворители, для получения нитроспиртов, нитроолефинов. Промышленное значение имеет производство гидроксиламина из нитроэтана при действии H_2SO_4 :



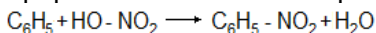
Одновременно получается уксусная кислота.

Все нитросоединения – сильные яды для ЦНС. Некоторые из них обладают раздражающим действием. Таков, например, *трихлорнитрометан* CCl_3NO_2 – хлорпикрин. В первой мировой войне использовался как боевое отравляющее вещество (ОВ).

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

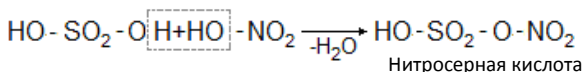
Получение

Получают обычно при помощи *реакции нитрования*, действием смеси концентрированных азотной и серной кислот:

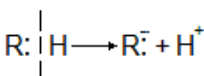
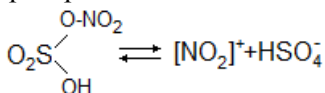


Смесь HNO_3 и H_2SO_4 , применяемая при нитровании, называется *нитрующей смесью*.

Марковников показал, что концентрированные азотная и серная кислоты реагируют друг с другом с образованием *нитросерной кислоты*, которая и является хорошим нитрующим средством:



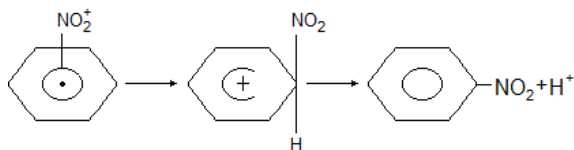
В настоящее время реакцию нитрирования рассматривают как замену в бензольном кольце атома водорода, отщепляющегося в виде протона H^+ , катионом нитрония $(NO_2)^+$, который образуется при диссоциации нитросерной кислоты:



Реакция электрофильного замещения: замещаемый атом (группа атомов) уходит без пары электронов; эти электроны обуславливают отрицательный заряд остающейся частицы – карбоаниона, к которому присоединяется катион.

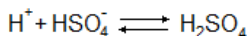
Электрофильным S_E такой механизм называется потому, что замещение происходит при действии положительно заряженной частицы Z^+ , стремящейся к имеющей избыток электронов частице R^- , т. е. при действии частицы «любящей электрон» (дословный перевод – электрофил – любящий электроны).

В нашем случае реакция нитрования, как типичная реакция электрофильного замещения, идет по следующей схеме:

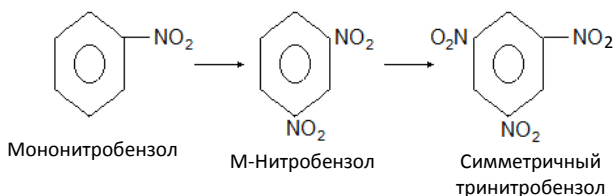


Нитрогруппа оттягивает на себя электроны, увеличивая подвижность водородов у соседних атомов углерода – их способность отщепляться в виде протона.

Образующийся протон связывается гидросульфатным ионом:



Когда в молекуле бензола уже имеется одна нитрогруппа, то вторая вводится с трудом, притом всегда в мета-положение по отношению к имеющимся двум нитрогруппам:



Физические свойства

Мононитросоединения – жидкие или твердые вещества, бесцветные или слабо-желтого цвета, с сильным запахом горького миндаля. Перегоняются без разложения.

Полинитросоединения – обычно кристаллы желтого цвета; некоторые из них обладают сильным характерным запахом. Полинитросоединения нельзя перегонять, т. к. при нагревании они взрываются.

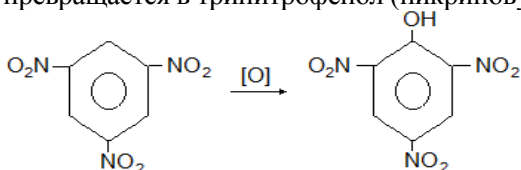
Нитросоединения в воде не растворимы. Все нитросоединения ядовиты.

Химические свойства

Ароматические нитросоединения, содержащие нитрогруппу в бензольном ядре, не обладают ни кислотными, ни основными свойствами, т. е. они не растворяются ни в щелочах ни в кислотах. Нитрогруппа обычно связана с атомом углерода в бензольном ядре очень прочно.

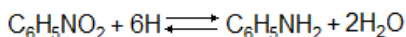
Нитрогруппы повышают способность атомов водорода в бензольном ядре к окислению.

Например, тринитробензол уже под влиянием довольно слабых окислителей превращается в тринитрофенол (пикриновую кислоту):



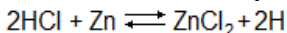
Важнейшее свойство ароматических нитросоединений – их способность восстанавливаться в ароматические амины. Эта реакция была открыта Н. Н. Зининым. Амины, получающиеся при этой реакции, являются основой производства органических красителей и поэтому Н. Н. Зинина совершенно справедливо считать основоположником промышленности красителей во всем мире.

Реакцию восстановления ароматических нитросоединений в аминосоединения, которую называют обычно реакцией Зинина, можно проводить при помощи различных восстановителей. Восстановление ведут при помощи водорода в момент выделения, при восстановлении нитробензола получается анилин:



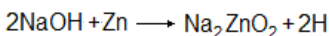
Водород в момент выделения можно получить различными способами:

1) действием кислоты на металл, например:



восстановление в этом случае ведется в кислой среде;

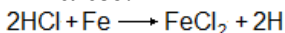
2) действием щелочи на цинк или алюминий, например:



цинкат натрия

в этом случае восстановление ведется в щелочной среде.

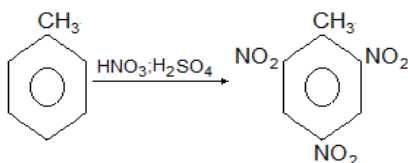
В промышленных условиях восстановление нитробензола обычно ведут в кислой среде, действуя соляной кислотой на наиболее дешевый металл – железо:



Восстановление нитробензола в анилин проводится в огромном масштабе, так как анилин является основой анилиноокрасочной промышленности.

§ 88. Отдельные представители (нитробензол, тринитробензол)

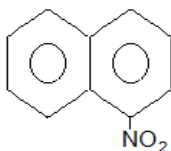
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – бесцветная жидкость (примеси окрашивают в желтый цвет), $t_{\text{кип}} = 211^\circ \text{C}$; $\rho = 1,203 \text{ г/см}^3$. Производится в больших количествах в промышленности и используется главным образом для восстановления в анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.



Тринитробензол (тротил) – твердое вещество, $t_{\text{пл}} = 80^\circ \text{C}$ – одно из самых распространенных взрывчатых веществ.

Ценным свойством тротила является сравнительно малая

чувствительность к удару, трению, вследствие чего он относительно безопасен.



— – **нитронафталин**, твердое вещество, $t_{\text{пл}} = 61^\circ \text{C}$.

Полинитронафталины применяются в качестве взрывчатых веществ.

АМИНЫ

Строение. Изомерия. Номенклатура

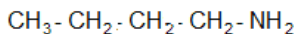
Амины – органические производные аммиака, которые можно рассматривать как продукты замены атомов водорода аммиака на углеводородные радикалы. В зависимости от природы радикала амины могут быть предельными и непредельными, алициклическими, ароматическими и гетероциклическими. В зависимости от числа замещенных на радикалы атомов водорода различают амины **первичные** $-\text{R}-\text{NH}_2$, **вторичные** $-\text{R}_2-\text{NH}$, и **третичные** $-\text{R}_3\text{N}$.

Существование аминов разной степени замещения создает дополнительные возможности для изомерии, увеличивает число возможных соединений. Вспомним, что углеводород бутан имеет два

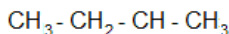
изомера, производящиеся от него спирты – четыре, аминов же с формулой $C_4H_{11}N$ имеется восемь.

Названия первичных аминов строят из названий углеводородов, добавляя к ним приставку **амино-** или окончание **-амин**. Названия вторичных и третичных аминов чаще всего образуют по принципам рациональной номенклатуры, перечисляя имеющиеся в соединении радикалы, для примера приведём названия изомерных аминов $C_4H_{11}N$.

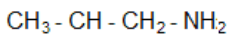
Первичные амины:



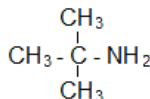
1-Аминобутан
(Н-бутиламин)



2-Аминобутан
(втор-бутиламин)

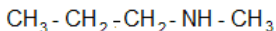


1-Амино-2метилпропан
(изобутиламин)

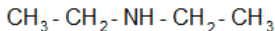


2-Амино-2метилпропан
(три-бутиламин)

Вторичные амины:



1-Метиламинопропан
(метилпропиламин)

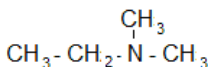


Этиламиноэтан
(диэтиламин)



2-Метиламинопропан
(метилизопропиламин)

Третичный амин:



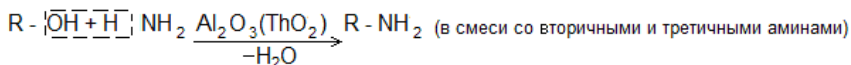
Диметиламиноэтан
(диметилэтиламин)

Физические свойства

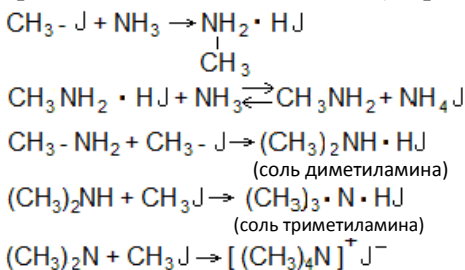
Простейшие предельные амины (метиламин (CH_3NH_2)), диметиламин ($(CH_3)_2NH$), триметиламин, $(CH_3)_3N$, этиламин ($C_2H_5NH_2$) – газообразные вещества; амины с большим числом атомов углерода – жидкости, а начиная с $C_{12}H_{25}NH_2$ – твердые вещества. Запах низших аминов напоминает запах NH_3 . Первые представители ряда хорошо растворимы в воде, по мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается.

Способы получения

1. Пропусканием паров спиртов и аммиака при 300 °С над катализатором (Al_2O_3 , ThO_2):

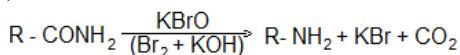


2. Действием аммиака на галогенопроизводные получают смесь различных аминов, т. к. образующиеся в ходе реакции амины (благодаря частичному разложению солей аммиаком) вступают в свою очередь в реакцию с галогеналкилами (Гофман):

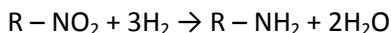


Последний продукт рассматривают как сполна замещенное аммониевое соединение и называют иодистым тетраметиламмонием. Эту смесь обрабатывают щелочью и подвергают перегонке с водяным паром. Первичные, вторичные и третичные амины отгоняются с водяным паром, а гидроокись сполна замещенного аммония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$ остается в перегонной колбе. Разделение вторичных и третичных аминов производят, пользуясь их различной реакционной способностью по отношению к некоторым сульфохлоридам.

3. Амиды кислот при расщеплении бромной или хлорной щелочью (Гофман) дают амины:

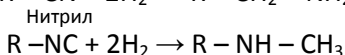
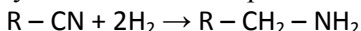


4. Нитросоединения восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов с образованием первичных аминов:



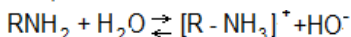
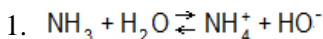
5. Нитрилы и изонитрилы при действии восстановителей или водорода в присутствии катализаторов Pt, Ni в зависимости от характера нитрила и условий восстановления дают либо первичные

амины, либо вторичные, либо их смесь. Восстановление изонитрилов приводит преимущественно ко вторичным аминам:

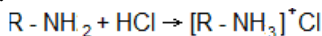


Химические свойства

Являясь органическими производными аммиака, амины сохраняют главные его химические особенности. Подобно аммиаку, **амины проявляют свойства оснований**. Это обнаруживается по щелочной реакции водных растворов аминов:



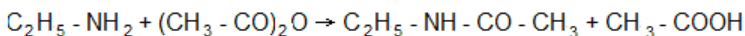
2. С минеральными кислотами амины дают алкилзамещенные аммонийные соли:



Хлористый алкиламмоний

3. Амины способны к алкилированию (см. 2 способ получения).

4. Амины можно ацилировать, в частности ацетилировать. Ацетилирование осуществляют уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:

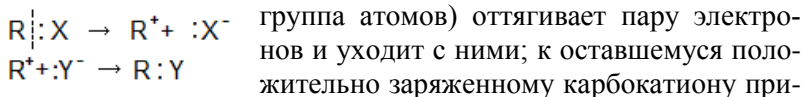


Этилацетиламин или этилацетамид

Реакция ацилирования – типичная реакция нуклеофильного присоединения-замещения.

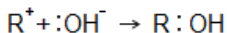
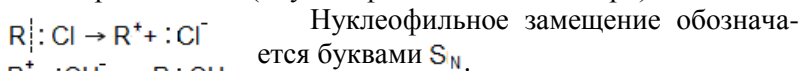
Это также, как и электрофильное замещение, осуществляется по гетеролитическому механизму.

В случае нуклеофильного замещения замещаемый атом (или



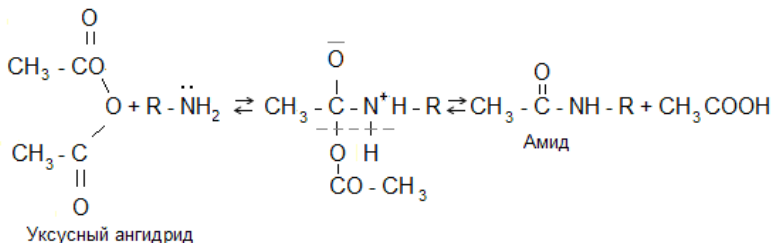
Нуклеофильным – такой механизм называется потому, что замещение происходит обычно при действии отрицательно заряженной частицы Y, стремящейся к положительно заряженному

ядру атома R^+ , т. е. при действии частицы, «любящей ядро» (дословный перевод слова («нуклеофил» – любящий ядро)).

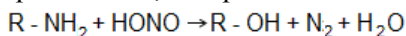


Примером нуклеофильного замещения может служить реакция замещения галогена на гидроксил.

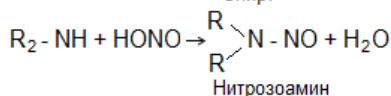
В нашем случае:



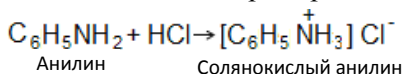
5. Азотистая кислота переводит первичные амины в спирты, вторичные – в нитрозоамины, а с третичными не реагирует:



Спирт



Ароматические амины не обладают сильно выраженными основными свойствами. Так, раствор анилина не дает щелочной реакции на лакмус. Наличие основных свойств у ароматических аминов, хотя и выраженных очень слабо, доказывается реакцией образования солей с кислотами, например:

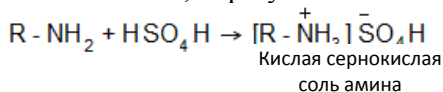


Из двух приведенных солей анилина солянокислый анилин хорошо растворяется в воде, а сернокислый – плохо.

Ароматические анилины представляют собой очень слабые основания, что объясняется тем, что в них основные свойства аминогруппы NH_2 сильно ослаблены наличием фенильной группы. Они – более слабые основания, чем аммиак.

6. Образование солей.

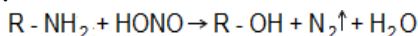
Подобно аммиаку амины, как сухие, и в водных растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



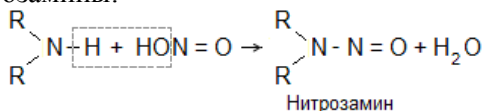
7. Представляет интерес, реакция с азотистой кислотой, потому что дает возможность различать первичные, вторичные и третичные алифатические, а также ароматические амины, т. к. они по-разному относятся к действию азотистой кислоты.

А. Алифатические амины

Первичные амины при действии азотистой кислоты дают спирт и выделяют азот:



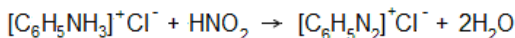
Вторичные амины при действии азотистой кислоты превращаются в нитрозамины:



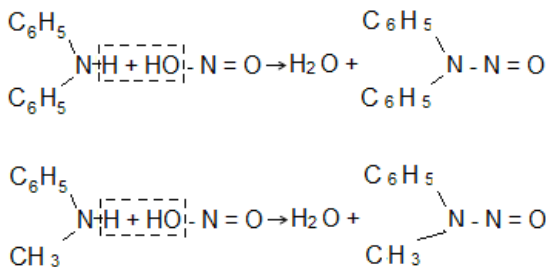
Нитрозамины представляют собой довольно прочные вещества. Это маслянистые жидкости, имеющие нейтральную реакцию.

Б. Ароматические амины

При действии азотистой кислоты на соли первичных ароматических аминов образуются диазосоединения, или соли диазония:

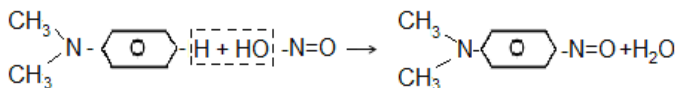


Вторичные ароматические амины – как чисто ароматические, так и жирно-ароматические – дают с азотистой кислотой нитрозоамины:



В отличие от третичных аминов жирного ряда третичные амины ароматического ряда взаимодействуют с азотистой кислотой.

В этих ароматических аминах атом водорода в бензольном ядре, находящийся в пара-положении к замещенной аминогруппе, отличается большой подвижностью и легко замещается, в частности, нитрозогруппой. Так, при действии азотистой кислоты на диметиланилин получается нитрозодиметиланилин:



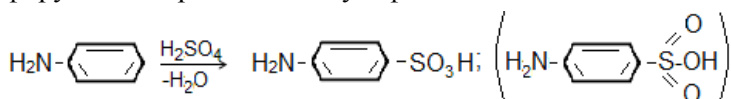
Отдельные представители

Метиламин CH_3NH_2 – газ, $t_{\text{кип}} = -6,3^\circ\text{C}$ с запахом похожим на запах аммиака. Содержится в некоторых растениях.

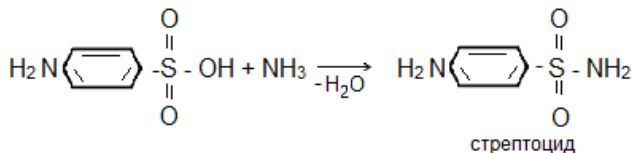
Анилин или фениламин – важнейший из ароматических аминов, т. к. служит основным сырьем анилиноокрасочной промышленности, а также в производстве ряда важнейших лекарственных и взрывчатых веществ.

Анилин – бесцветная жидкость, быстро желтеющая, а затем буреющая на воздухе вследствие окисления. В воде растворяется плохо. Анилин очень ядовит.

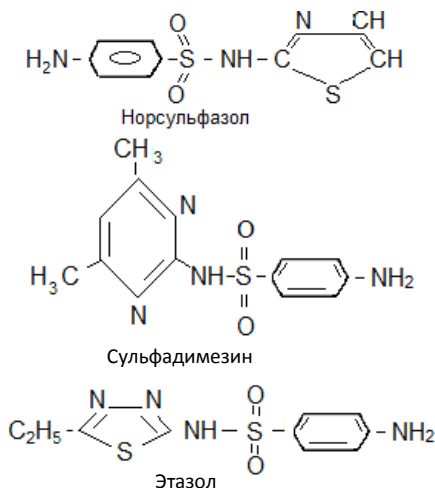
При нагревании с концентрированной серной кислотой он сульфируется с образованием сульфаниловой кислоты:



Сульфаниловая кислота – $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ – твердое вещество, $t_{\text{пл.}} = 290^\circ\text{C}$ (с разложением) является сырьем для получения сульфамидных препаратов, простейший из которых стрептоцид [амид сульфаниловой кислоты (сульфаниламид)]. Получают:

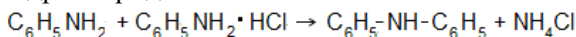


Известны и многочисленные его производные – продукты замещения атома водорода амидной группы на различные органические остатки:



Лекарственное действие сульфамидных препаратов открыто в 30-х гг. прошлого века. С тех пор синтезировано более 6 тысяч соединений этой группы, однако практическое применение получили только около 20 препаратов. Сульфамидные препараты широко применяются для лечения различных инфекционных заболеваний — ангины, менингита, рожистого воспаления, дизентерии. Бесконтрольное применение препаратов может нанести вред здоровью, вызвав тяжелое поражение почек.

Дифениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ — кристаллическое вещество, почти нерастворимое в воде и хорошо растворимое в органических растворителях, получается при нагревании под давлением смеси анилина с гидрохлоридом анилина:



Применяется для получения красителей.

Диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ — жидкость, $t_{\text{кип}} = 194^\circ\text{C}$ — важный промежуточный продукт при синтезе красителей, взрывчатых веществ, проявителей для цветной фотографии. Получается из анилина алкилированием метиловым спиртом:

