

Химия.

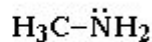
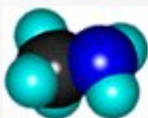
Азотсодержащие соединения

by LIAS© #Лицей№102# Rostov n/D

АМИНЫ

Амины – органические производные аммиака NH_3 , в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы: RNH_2 , R_2NH , R_3N

Простейший представитель –
метиламин:



Амины классифицируют по двум структурным признакам.

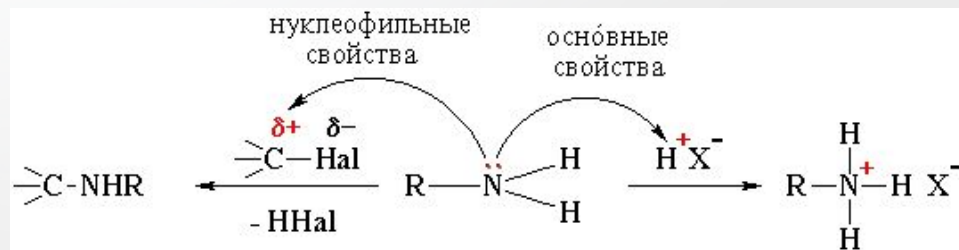
1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
2. По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Смешанные	–	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Кроме того, к аминам относятся азотсодержащие циклы, в которых атом азота связан с углеродными атомами. Например, уротропин может рассматриваться как третичный амин.

Свойства аминов

В аминах имеются связи C–H и C–C, а также связи N–H и N–C. Связи азота с углеродом или водородом – полярные ковалентные. Разрыв полярных связей, как известно, происходит преимущественно гетеролитически. Следовательно, для реакций с участием этих связей характерен **ионный механизм**. Исходя из распределения электронной плотности в молекуле и наличия неподеленной пары электронов на азоте, можно считать, что амины обладают **основными** и **нуклеофильными** свойствами:



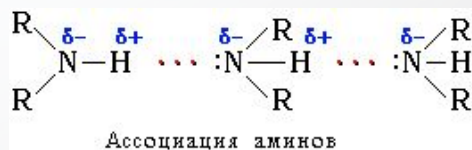
Нуклеофильность - способность частицы предоставить электронную пару на образование связи с углеродом или с другим положительно заряженным атомом, кроме протона (H^+). Стремление отдать пару электронов протону называется *основностью*.

Кроме того, атом азота в аминах имеет самую низкую для этого элемента степень окисления (-3). Поэтому амины могут вступать в реакции **окисления** по связям C–N и N–H, проявляя восстановительные свойства.

Физические свойства

АМИНОВ

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

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
т. кип. 49°C	т. кип. $-0,5^\circ\text{C}$

Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N–H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов (триэтиламин кипит при 89°C , *ан*-гексиламин – при 133°C).

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина -6°C , т. кип. метанола $+64,5^\circ\text{C}$). Это свидетельствует о том, что амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты, поскольку прочность водородных связей с атомом азота меньше, чем с участием более электроотрицательного кислорода.

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



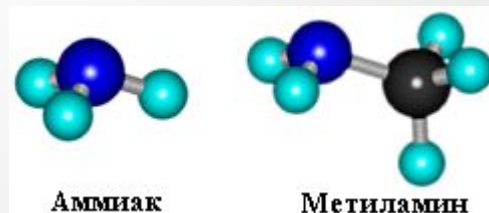
Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

Химические свойства

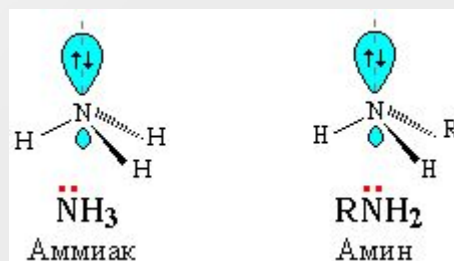
аминов

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства.

Модели молекул



Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподеленную пару электронов:

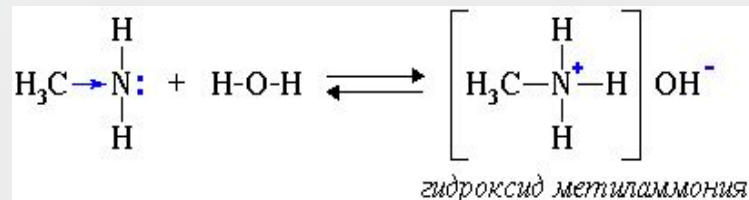
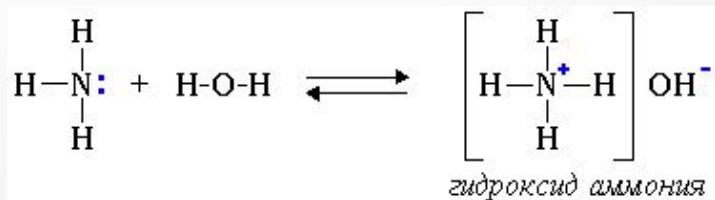


Поэтому амины и аммиак обладают свойствами оснований (акцепторов протона) и нуклеофильных реагентов (частиц, способных предоставить пару электронов для связи с атомом углерода).

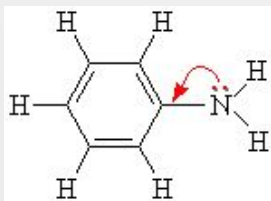
Основность аминов

Для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями).

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

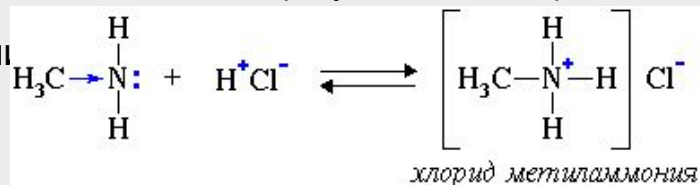


Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π-электронами.



Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄) и, в отличие от алифатических аминов и аммиака, не образует с водой гидроксида.

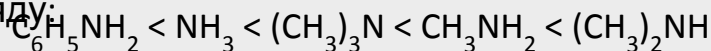
2. Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде.

Щелочи (более сильные основания) легко вытесняют из $\left[\text{CH}_3\text{NH}_3 \right]^+ \text{Cl}^- + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Основность простейших аминов (в растворе) возрастает в ряду:



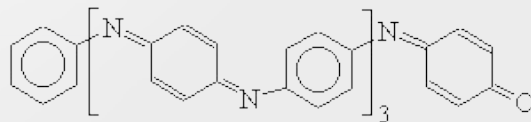
Окисление аминов

Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере этиламина:

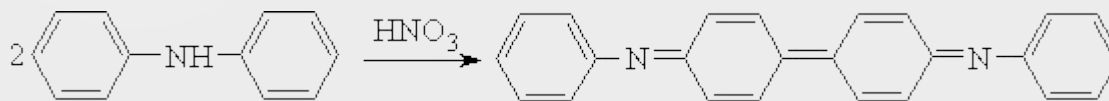
$$4C_2H_7N + 15O_2 \rightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2 \uparrow$$

Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны.

Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:



Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:



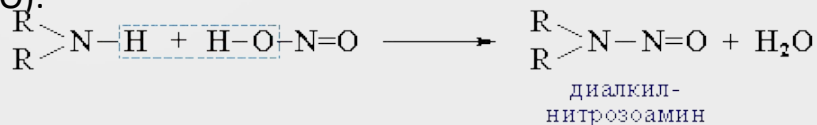
Эта реакция применяется в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на NO_3^- и NO_2^-).

Взаимодействие с азотистой кислотой

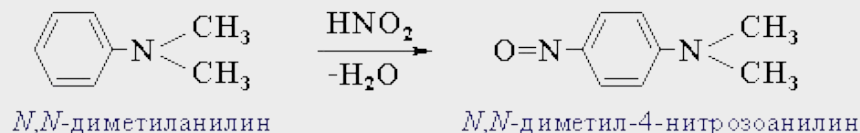
Азотистая кислота HNO_2 - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2 , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислоты: $\text{KNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{KCl}$

Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами

- **Первичные алифатические амины** с HNO_2 образуют **спирты**. Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов): $\text{R-NH}_2 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- **Первичные ароматические амины** при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя **фенолы** и выделяя азот. При низкой температуре (около 0°C) реакция идет иначе.
- **Вторичные амины** (алифатические, ароматические и смешанные) под действием HNO_2 превращаются в **нитрозоамины** $\text{R}_2\text{N-N=O}$ – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо-* название группы $-\text{N=O}$):

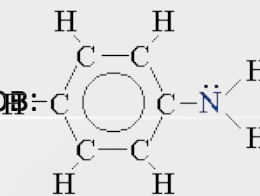


- **Третичные алифатические амины** при комнатной температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.
- **Третичные жирноароматические амины** при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в **пара-нитрозопроизводные** (кристаллические вещества зеленого цвета):

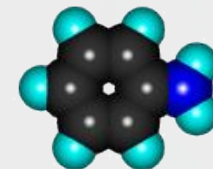


Анилин

Анилин (*фениламин*) $C_6H_5NH_2$ – важнейший из ароматических аминов



структурная формула



модель молекулы

Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

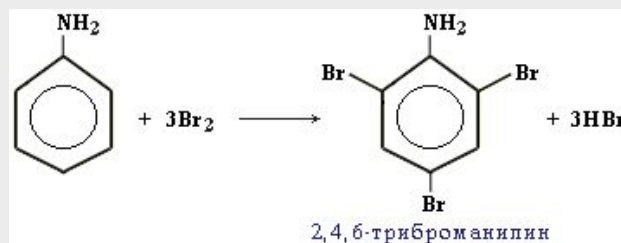
Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. $184\text{ }^\circ\text{C}$, т. пл. $-6\text{ }^\circ\text{C}$). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

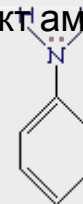
С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.

Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием *2,4,6-триброманилина* (белый осадок). Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина:

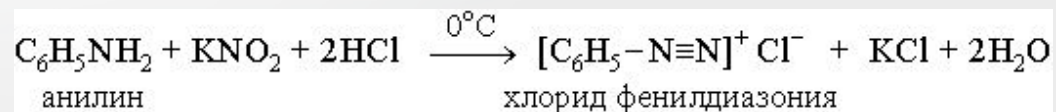


Анилин

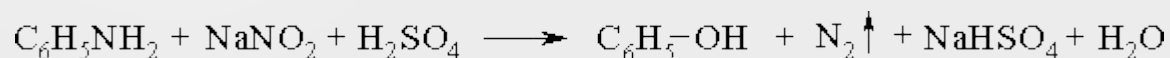
Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π-электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+M-эффект аминогруппы):



Практическое значение имеет реакция анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0 °С). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония (арилдиазониевые соли), которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:

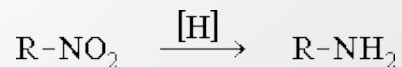


Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

Получение аминов

В аминах атом азота находится в низшей степени окисления, поэтому многие способы их получения основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов (нитропроизводных углеводородов, амидов, нитрилов).

1. Наиболее общим методом получения первичных аминов является восстановление нитросоединений:

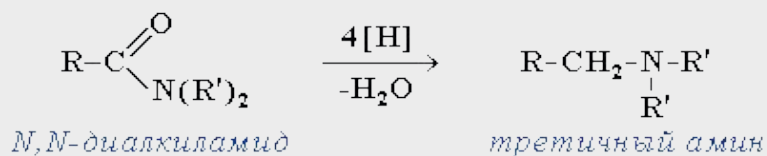
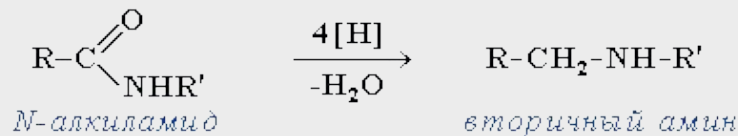
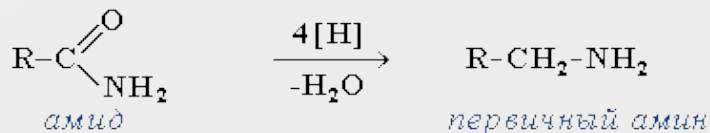


Важнейший ароматический амин - анилин - образуется при восстановлении нитробензола (восстановители - водород в присутствии металлических катализаторов, Fe + HCl, сульфиды):



Эта реакция носит имя русского химика Н.Н. Зинина, осуществившего ее впервые в 1842 г.

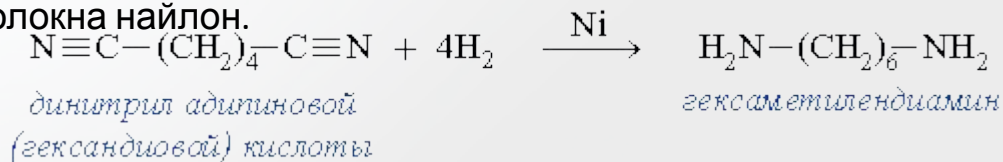
2. Восстановление амидов (восстановитель - алюмогидрид лития LiAlH₄):



Получение аминов

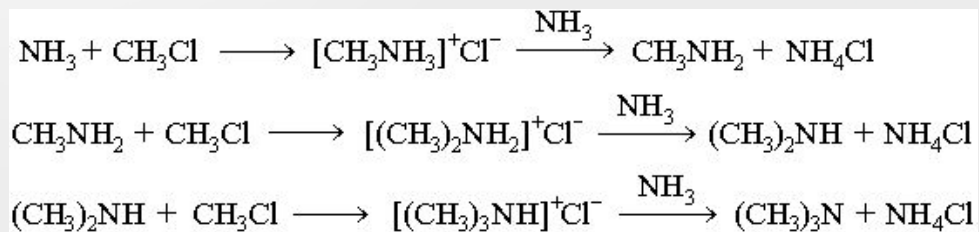
3. Восстановление нитрилов с образованием первичных аминов: $R-C\equiv N + 4[H] \rightarrow R-CH_2NH_2$

Этим способом в промышленности получают гексаметилендиамин, который используется в производстве полиамидного волокна **найлон**.



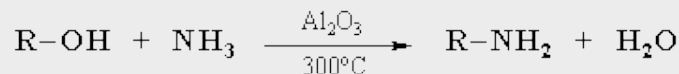
4. Получение аминов путём введения алкильных групп в молекулы аммиака и аминов (реакции алкилирования).

- При нагревании галогеналканов с аммиаком образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.

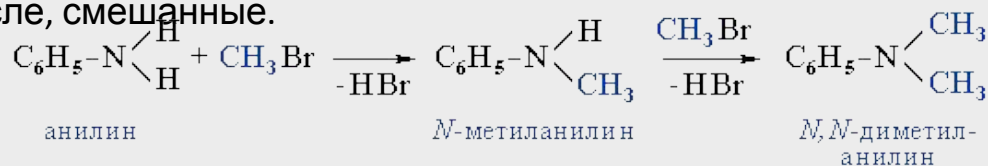


В основе этих превращений лежит реакция нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах. Роль нуклеофила играют молекулы аммиака и аминов, имеющие неподделенную пару электронов на атоме азота.

В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится не галогеналканами, а спиртами, в молекулах которых происходит нуклеофильное замещение OH-группы на аминогруппу.



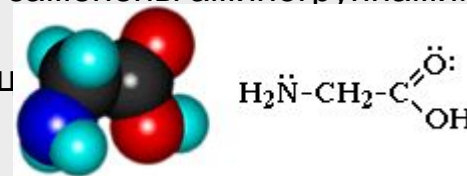
- Действием галогеналканов на первичные алифатические и ароматические амины получают вторичные и третичные амины, в том числе, смешанные.



Аминокислоты

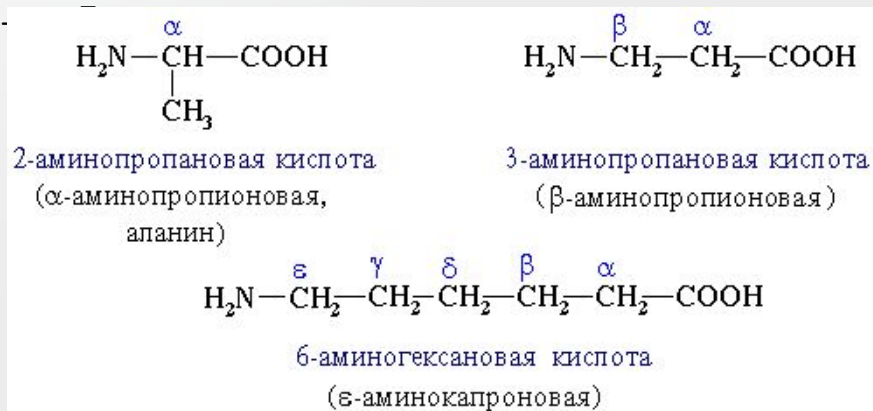
Аминокислоты — органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$. Это замещенные карбоновые кислоты, в молекулах которых один или несколько атомов водорода углеводородного радикала заменены аминогруппами.

Простейший представитель — аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (глицин)

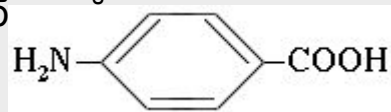


Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

1. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -

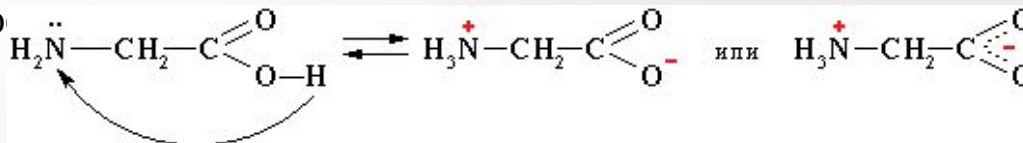


2. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные) и ароматические аминокислоты. Приведенные выше аминокислоты относятся к жирному ряду. Примером ароматической аминокислоты может служить пара-аминобензойная кислота



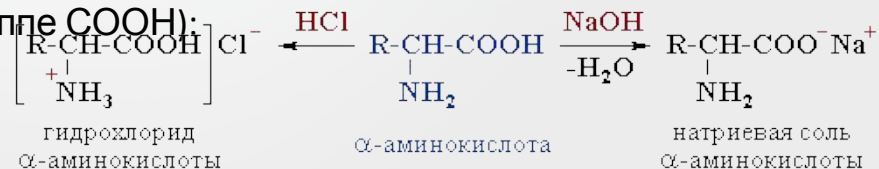
Свойства аминокислот

Физические свойства. Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса

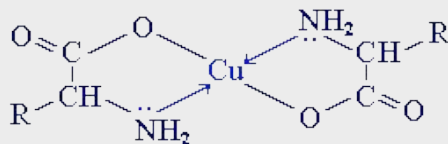


Аминокислоты с одной карбоксильной группой и одной аминогруппой имеют нейтральную реакцию.

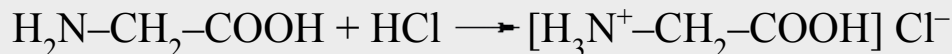
Аминокислоты как амфотерные соединения образуют соли как с кислотами (по группе NH_2), так и со щелочами (по группе COOH):



С ионами тяжелых металлов α-аминокислоты образуют внутрикомплексные соли. Комплексы меди (II), имеющие глубокую синюю окраску, используются для обнаружения α-аминокислот.

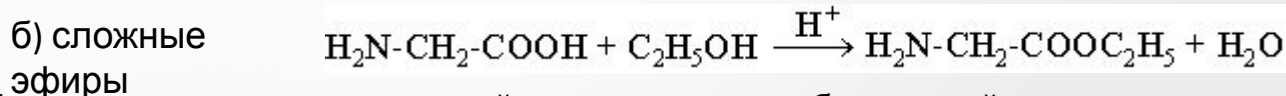


Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т.е. являются амфотерными соединениями. Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония:



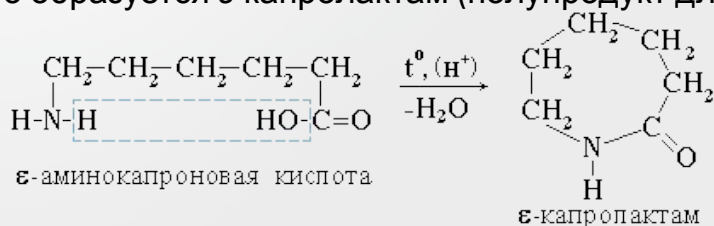
Свойства аминокислот

Как карбоновые кислоты они образуют функциональные производные:

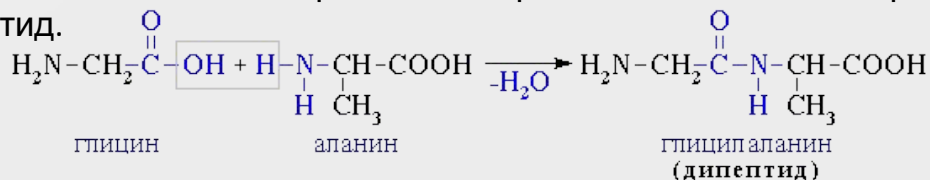


Кроме того, возможно взаимодействие amino- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ε-аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ε-капролактam (полупродукт для получения капрона):



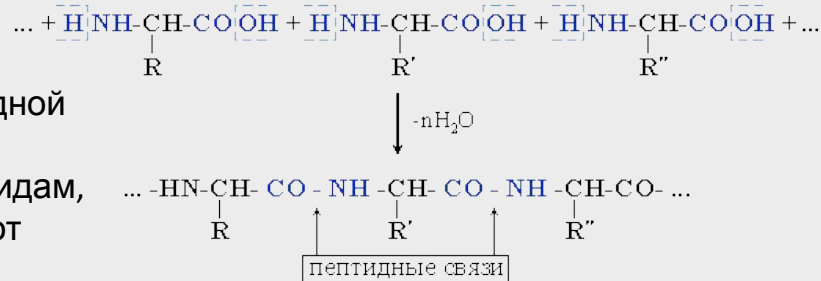
Межмолекулярное взаимодействие α-аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α-аминокислот образуется дипептид.



Межмолекулярная реакция с участием трех α-аминокислот приводит к образованию трипептида и т.д.

Фрагменты молекул аминокислот, образующие пептидную цепь, называются аминокислотными остатками, а связь CO-NH - пептидной связью.

Важнейшие природные полимеры - белки - относятся к полипептидам, т.е. представляют собой продукт поликонденсации α-аминокислот

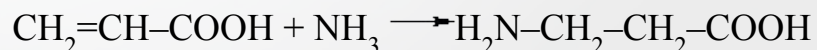


Получение аминокислот

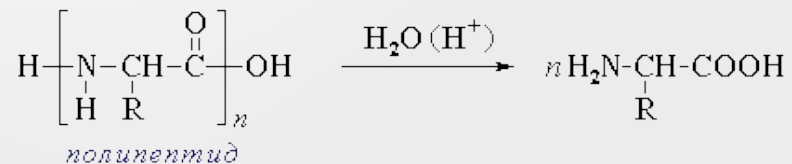
1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:



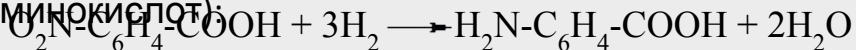
2. Присоединение аммиака к α,β -непредельным кислотам с образованием β -аминокислот:



3. α -Аминокислоты образуются при гидролизе пептидов и белков.



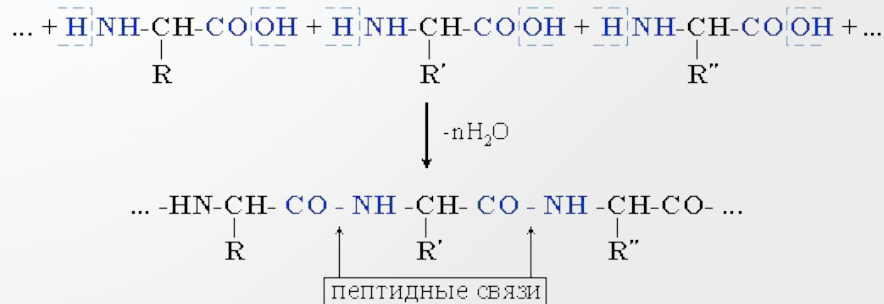
4. Восстановление нитрозамещенных карбоновых кислот (применяется обычно для получения ароматических аминокислот):



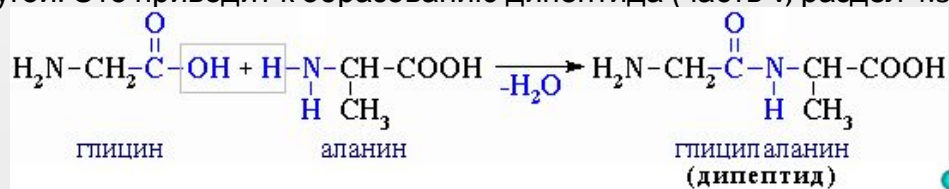
5. Биотехнологический способ получения чистых α -аминокислот в виде индивидуальных оптических изомеров. Этот способ основан на способности специальных микроорганизмов вырабатывать в питательной среде определенную аминокислоту.

Белки

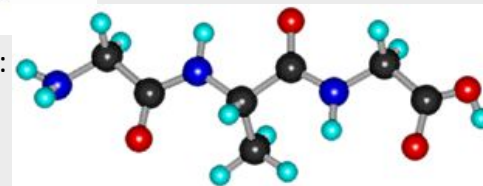
Белки (полипептиды) – биополимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α-аминокислот:



При взаимодействии двух молекул α-аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы - другой. Это приводит к образованию дипептида (часть V, раздел 4.3), например:



Из трех молекул α-аминокислот (глицин+аланин+глицин) можно получить трипептид:



глицилаланилглицин

Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов.

Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 000 до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют стеререгулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств.

Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки не более 22 α-аминокислот.

Белки

Функции белков в природе универсальны:

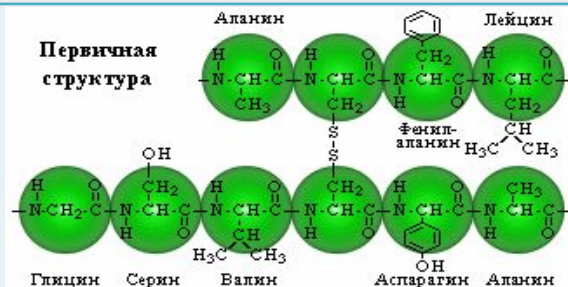
- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т.д.

Разнообразные функции белков определяются α -аминокислотным составом и строением их высокоорганизованных макромолекул.

Белки

Выделяют 4 уровня структурной организации белков.

Первичная структура - определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура - конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N-H и C=O. Одна из моделей вторичной структуры - α -спираль. Другая модель - β -форма ("складчатый лист"), в которой преобладают межцепные (межмолекулярные) Н-связи.

Третичная структура - форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков -S-S-, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.



Четвертичная структура - агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей

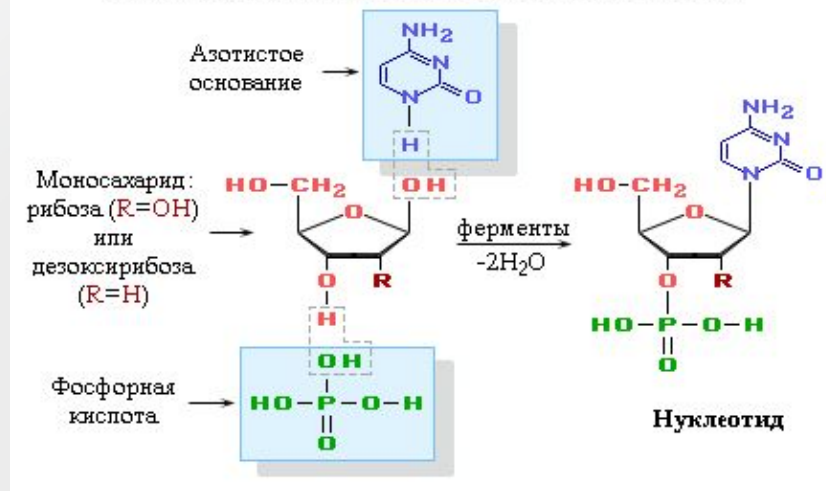
Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты - это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев - нуклеотидов. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

В состав нуклеотида - структурного звена нуклеиновых кислот - входят три составные части:

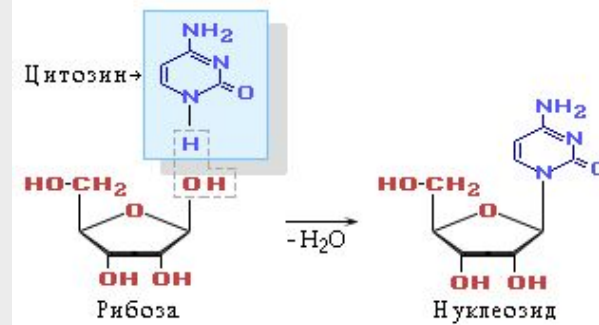
- азотистое основание - пиримидиновое или пуриновое
- моносахарид - рибоза или 2-дезоксирибоза;
- остаток фосфорной кислоты.

Строение и составные части нуклеотида



Нуклеотид - фосфорный эфир нуклеозида. В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое

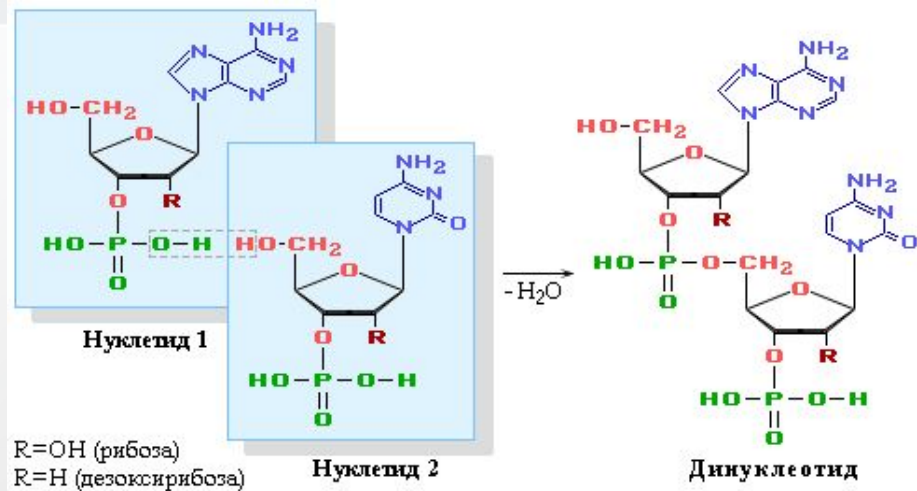
Состав и строение нуклеозида



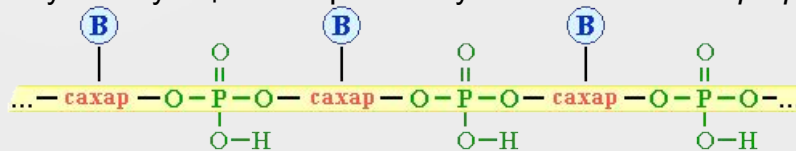
Ди- и полинуклеотиды

При конденсации под действием катализаторов (или ферментов) из двух нуклеотидов образуется **динуклеотид**:

Нуклеотидные звенья соединяются через фосфатную группу двумя сложноэфирными связями: с 3'-атомом углерода одного нуклеотида и с 5'-атомом - другого.



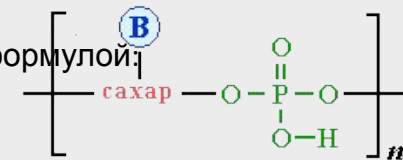
Поликонденсация множества нуклеотидов приводит к образованию **полинуклеотидов** (нуклеиновых кислот). Главная цепь всех полинуклеотидов построена по единой схеме – она содержит остатки моносахарида (сахара) и фосфорной кислоты. Поэтому главную цепь макромолекулы называют **сахарофосфатной**.



В – Азотистые (пуриновые и пиримидиновые) основания: *аденин (А), гуанин (Г), тимин (Т), цитозин (Ц), урацил (У)*, которые связаны с главной цепью как заместители.

Схематически структуру макромолекул нуклеиновых кислот можно представить формулой:

При этом учитывается, что подобные структурные звенья отличаются входящими в их состав азотистыми основаниями (В = А, Г, Т, Ц, У).



Полинуклеотиды относят к кислотам, т.к. в каждом структурном звене их макромолекул содержится остаток ортофосфорной кислоты, определяющий кислотные свойства за счет диссоциации связи О-Н. Последовательность нуклеотидных звеньев в полинуклеотидной цепи характеризует *первичную структуру* нуклеиновых кислот, которую записывают в виде однобуквенных обозначений азотистых оснований (или соответствующих нуклеотидов):

