

# 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.

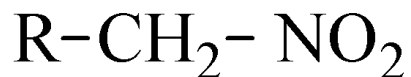
**Найбільше значення мають нітросполуки та аміни.**

## АЛІФАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ

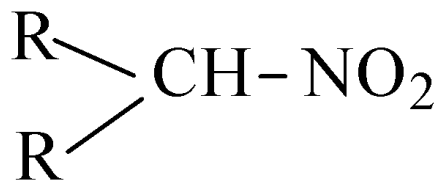
Нітросполуки - похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів водню заміщено на нітрогрупу  $-\text{NO}_2$ .

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

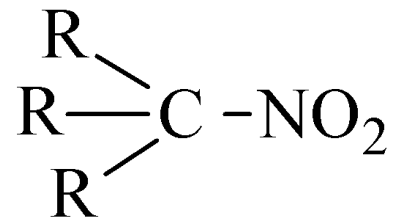
У залежності від природи атома вуглецю, з котрим зв'язана нітрогрупа, розрізняють первинні, вторинні і третинні нітросполуки:



і а́дâèí í à



Âã ðèí í à



Òðãòèí í à

## Назви нітросполук

<b>Формула</b>	<b>Назва за замісничковою номенклатурою</b>
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	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)

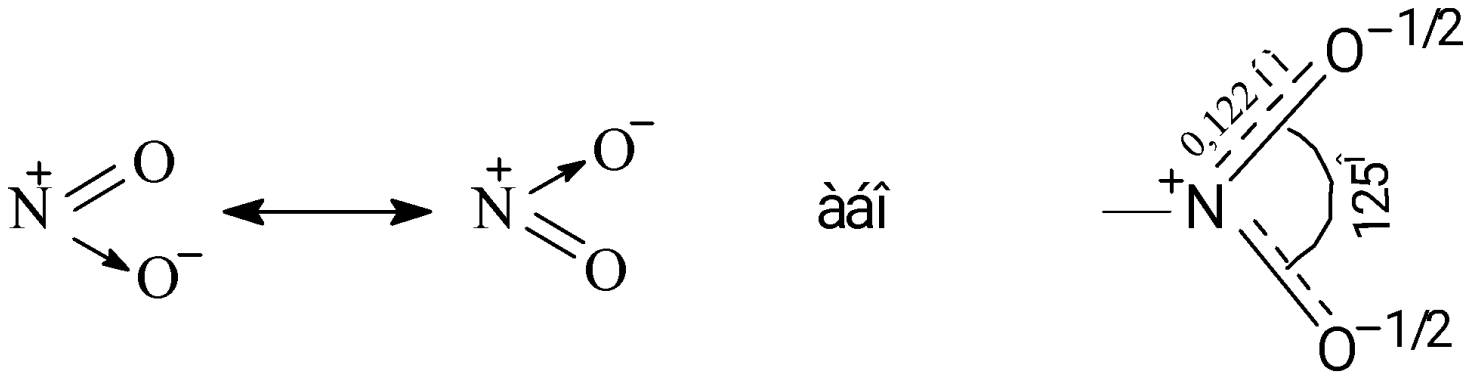


## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

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  $\pi$ -електронної системи у нітрогрупі обидва зв'язки азот-кисень вирівнюються і обидва кисневі атоми зв'язуються з азотом однаковими зв'язками:

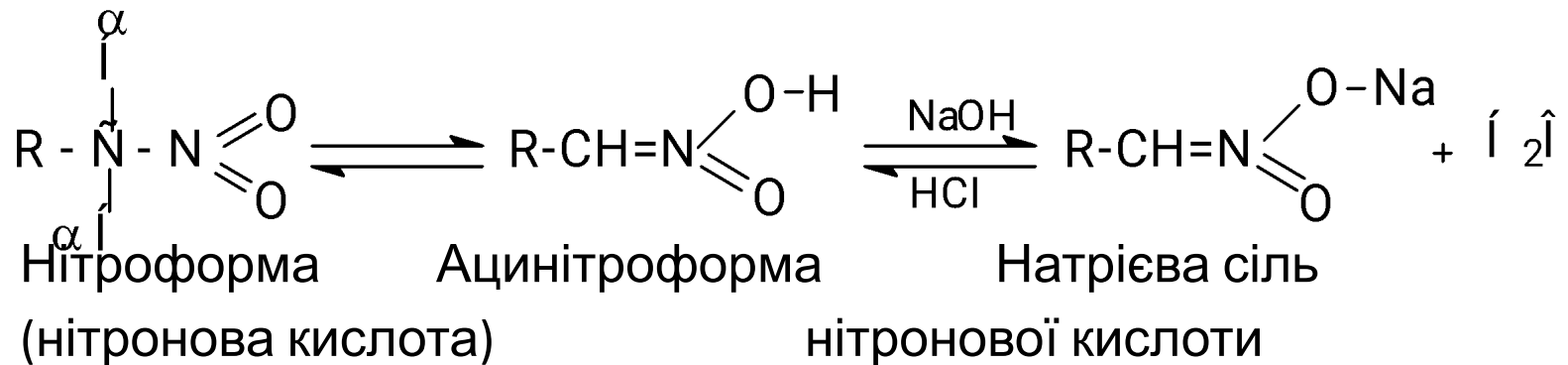


З цих формул видно, що атом азоту нітрогрупи несе на собі цілий позитивний заряд, що і є основною причиною прояву нітрогрупою сильного  $-I$ -ефекту, а наявність семіполярного зв'язку зумовлює високий дипольний момент нітрогрупи.

# ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

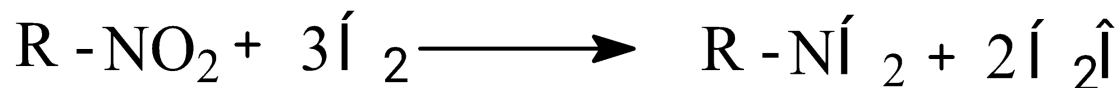
## 1. Таутомерія первинних та вторинних нітросполук

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



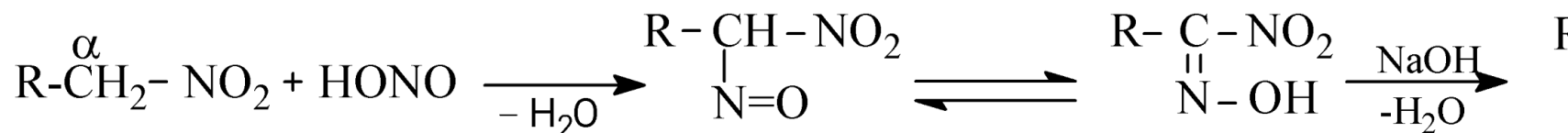
Ациформа хоча і має кислі властивості, але не володіє електропровідністю. Такі сполуки називаються "**псевдокислотами**". У лужних середовищах вони утворюють солі. У кислому середовищі рівновага зсувається вліво. Третинні нітросполуки до такої таутомерії не здатні (немає атома водню в  $\alpha$ -положенні).

- **2. Відновлення нітросполук**

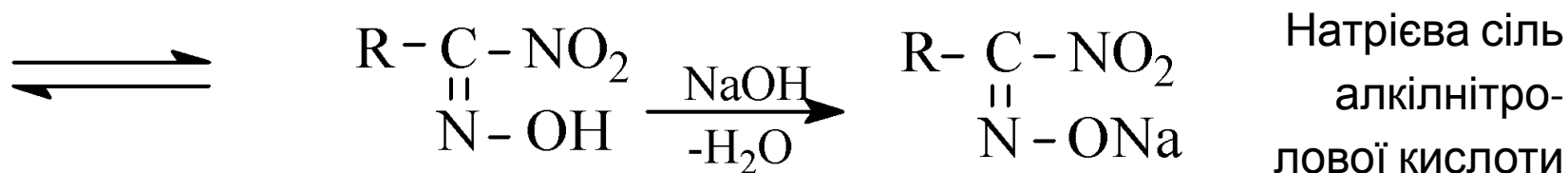
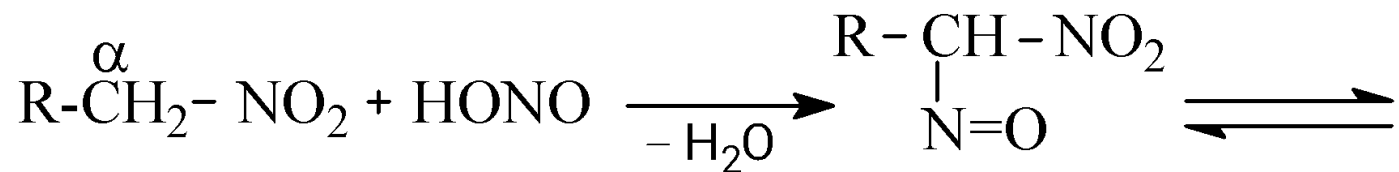


- **3. Реакція з нітритною кислотою**

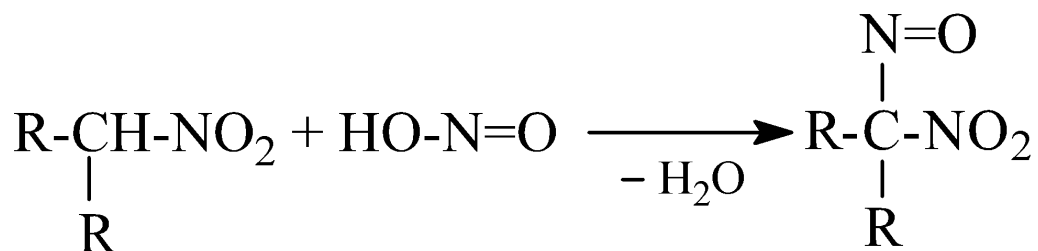
Ця реакція дозволяє розпізнати первинні, вторинні та третинні нітросполуки.



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



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

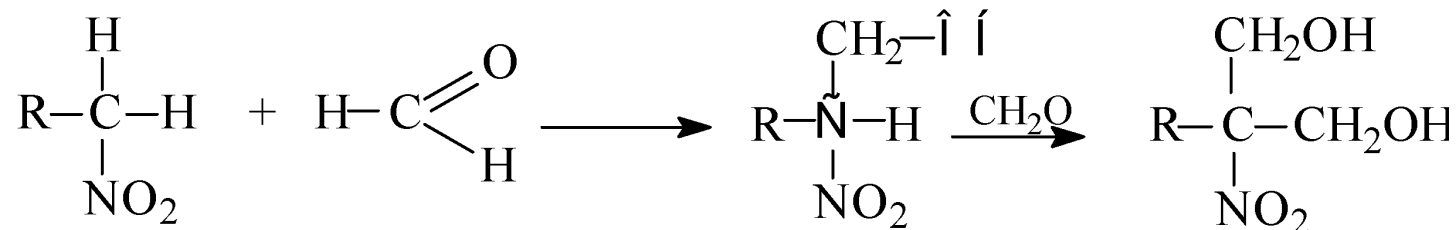


**Третинні нітросполуки** з нітритною кислотою не реагують.



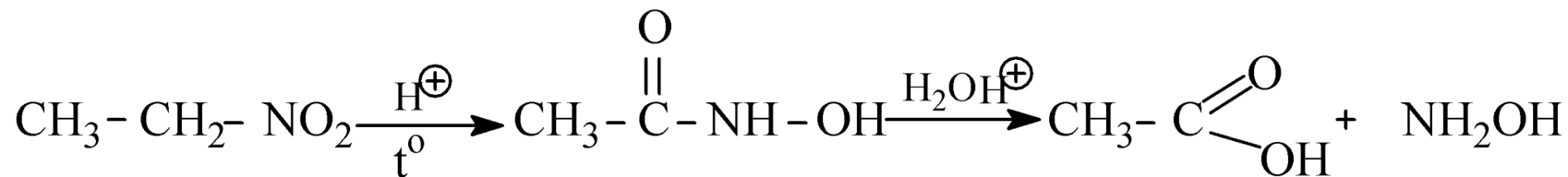
#### 4. Взаємодія з альдегідами або кетонами

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



#### 5. Дія сильних кислот (80-90% $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

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



# АЛІФАТИЧНІ АМІНИ

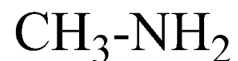
Аміни можна розглядати як похідні аміаку ( $\text{NH}_3$ ), в якому атоми водню заміщені на вуглеводневі залишки (алкільні групи).

Розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:



Аміак

амін



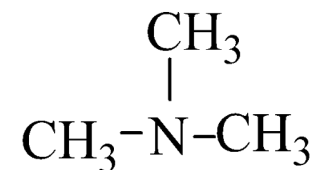
Первинний

амін



Вторинний

амін



Третинний

амін

•

### Назви аліфатичних амінів

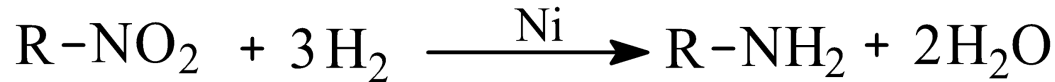
Формула	Номенклатура ІУРАС	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Амінометан	Метиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Аміноетан	Етиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-Амінобутан	Бутиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	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

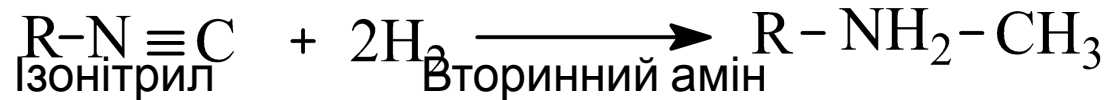
За радикало-функціональною номенклатурою IUPAC перелічують за алфавітним порядком назви алкільних залишків, що сполучені з азотом і додають суфікс "**амін**".

# МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

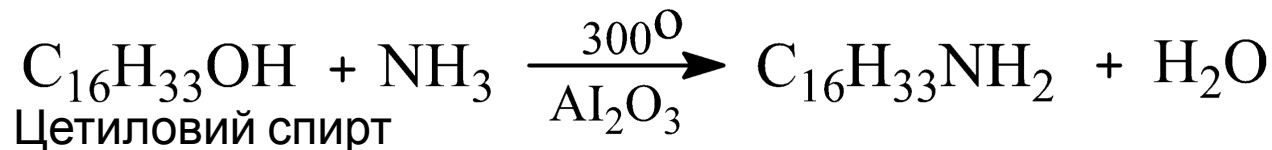
- **Відновлення нітросполук у присутності каталізаторів**



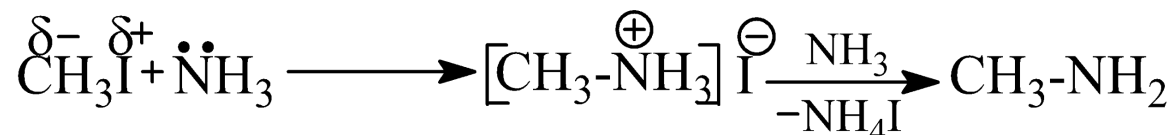
- **Відновлення інших азотовмісних сполук**



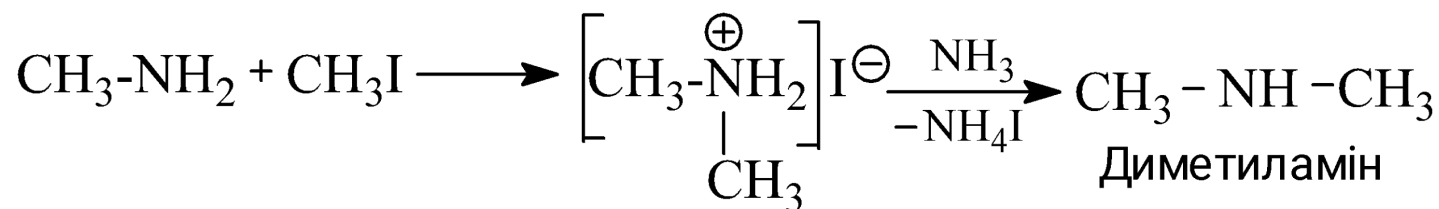
- **Алкілювання аміаку спиртами**



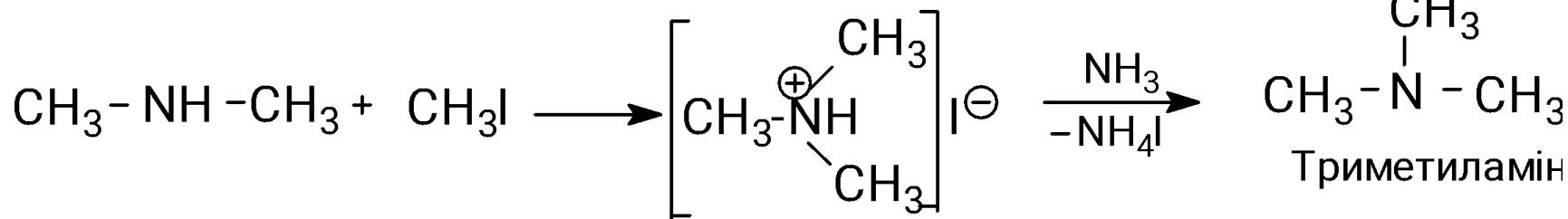
•Алкілювання аміаку алкілгалогенідами (А.Гофман, 1849)



Сіль метиламіну Метиламін



Диметиламін



Триметиламін

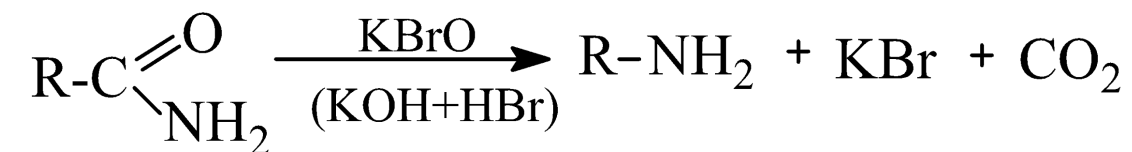
Сіль триметиламіну



Тетраметиламоніййодид

(четвертинна амонійна сіль)

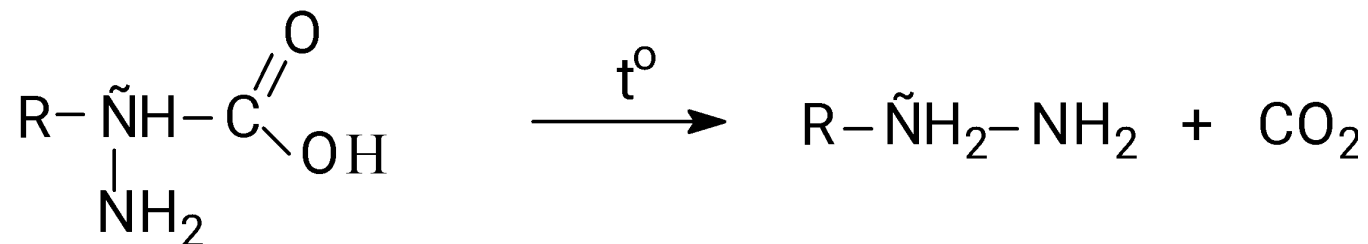
- **3 амідів кислот за Гофманом**



Амід кислоти

- **Декарбоксілювання амінокислот**

$\alpha$ -Амінокислоти при нагріванні декарбоксілюють з утворенням амінів.



## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

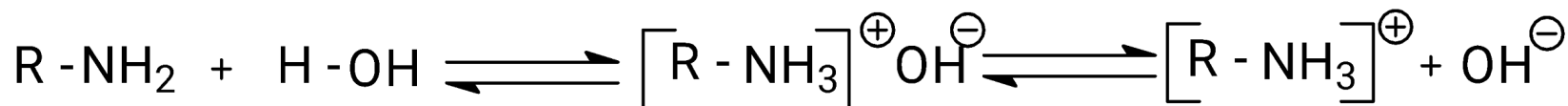
- Алкіламіни - це гази або рідини з неприємним запахом. Середні аміни мають запах гнилої риби. Вищі аміни - без запаху.
- Аміни побудовані аналогічно аміаку і мають пірамідальну молекулу з атомом азоту у вершині піраміди з кутами між зв'язками приблизно  $106-108^\circ$ .
- Якщо з атомом азоту зв'язані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



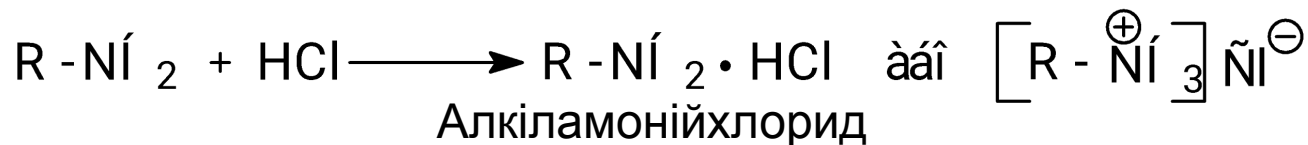
# ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- 1. Основність амінів**

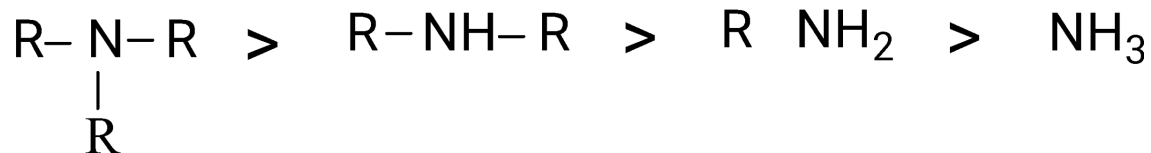
Азот аміногрупи має рухливу неподілену пару електронів і може бути їх донором. Тому аліфатичні аміни є сильними основами. Основність їх проявляється вже у водних розчинах, які мають лужну реакцію (за рахунок утворення іонів  $\text{OH}^-$ ).



При взаємодії з мінеральними кислотами аміни утворюють солі:

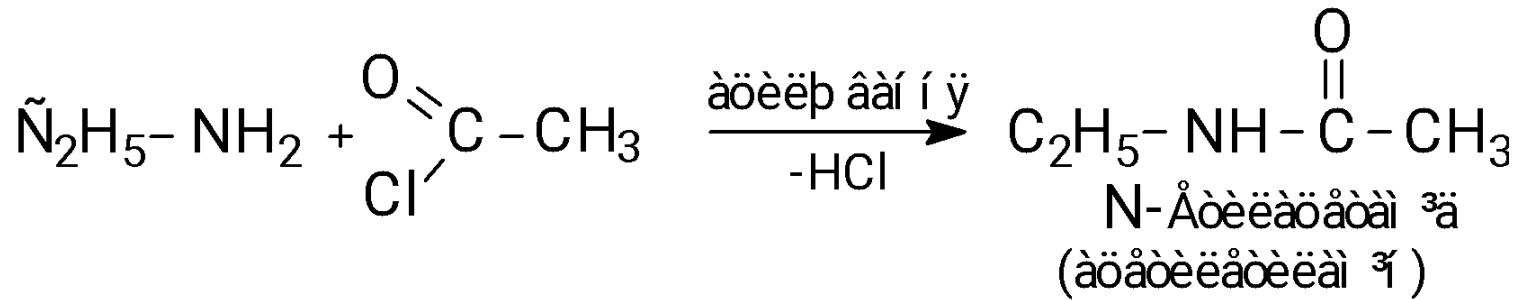
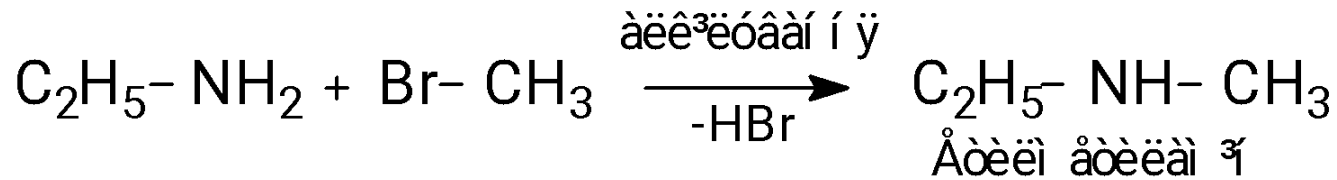


Основність амінів зменшується при переході від третинних до первинних.



## 2. Реакції алкілювання і ацилювання

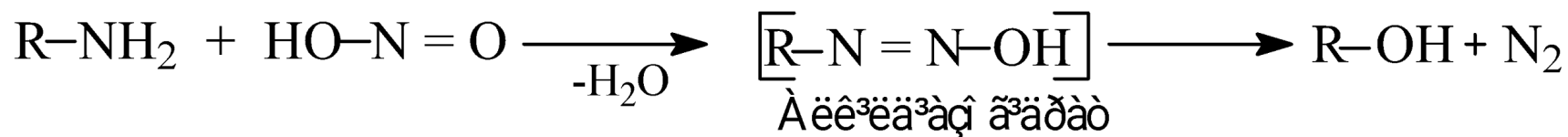
Як сильні нуклеофіли, аміни легко реагують з електрофільними агентами, наприклад, алкілюючими або ацилюючими реагентами алкілювання і ацилювання.



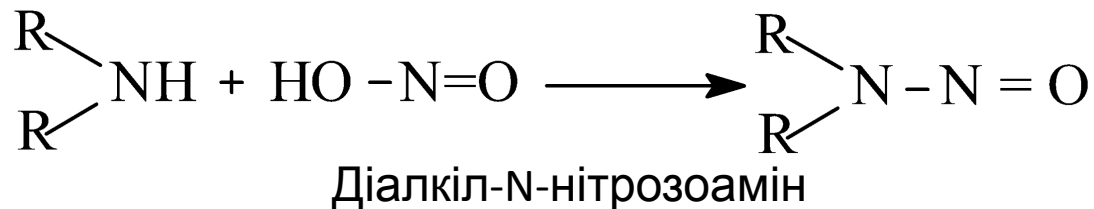
### 3. Взаємодія з нітритною кислотою

За характером взаємодії з нітритною кислотою ( $\text{HNO}_2$ ) можна розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни.

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



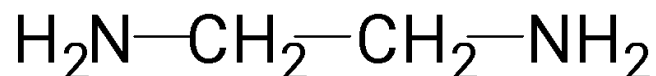
- **Вторинні** аміни утворюють N-нітrosoаміни



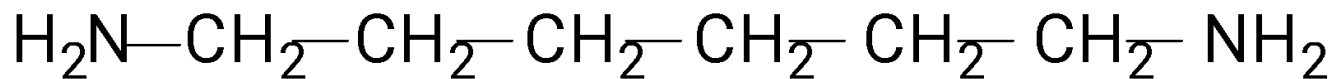
- **Третинні аміни** на холоді не реагують з  $\text{HNO}_2$ .

# ДІАМІНИ

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



1,2-Діаміноетан (Етилендіамін)

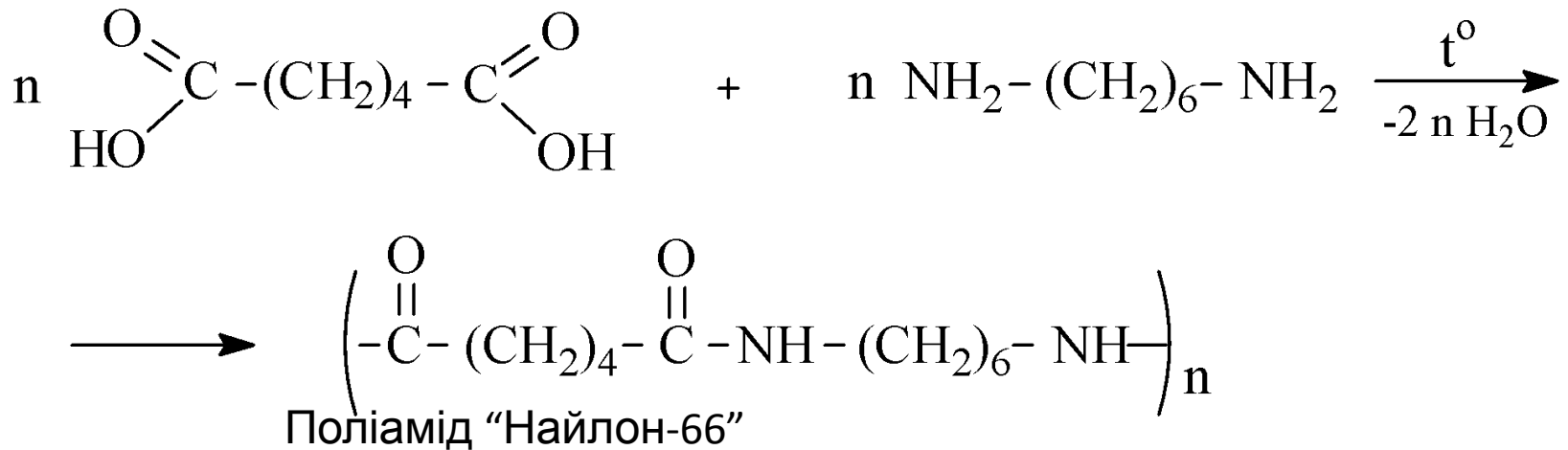


1,6-Діаміногексан (Гексаметилендіамін)

- Діаміни одержують тими ж методами, що й моноаміни.



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".