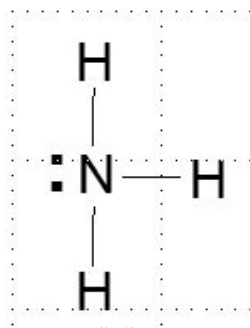


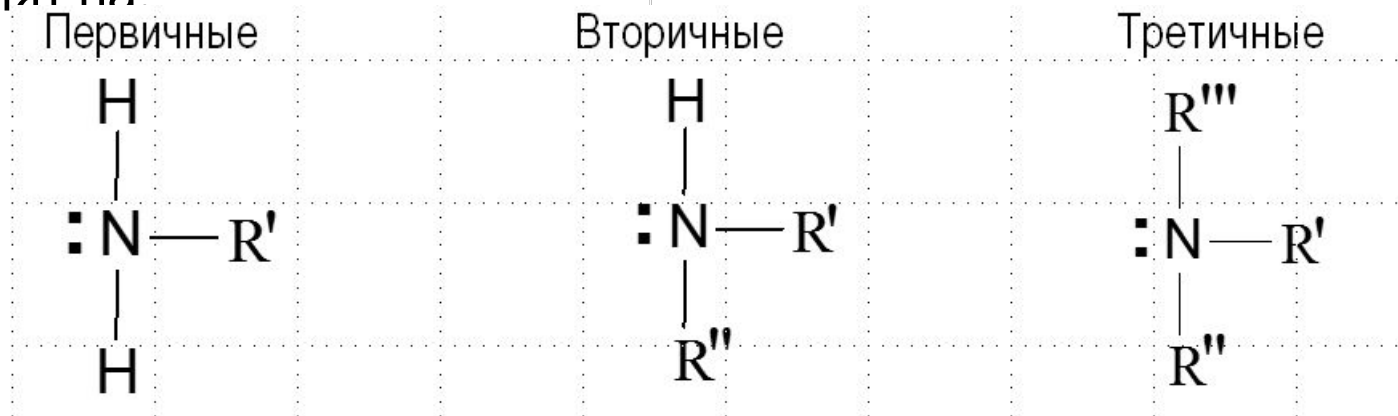
# **Азотсодержащие и гетероциклические органические соединения**

# АМИНЫ

Аминами называют органические соединения, которые получают замещением атомов водорода в аммиаке углеводородными



В зависимости от количества атомов водорода в молекуле аммиака замещенных углеводородными радикалами амины делят на:



По типу радикалов амины делят на:

- Предельные;
- Непредельные;
- Ароматические.

По количеству аминогрупп амины делят на:

- Моноамины;
- Диамины;
- Полиамины.

# Номенклатура

## Универсальная.

Название амина строят из двух слов: названия углеводородных радикалов по радикальной номенклатуре и слова «амин».

## Рациональная.

Употребляется для построения названий **только первичных аминов**.

В основе лежит название углеводорода и приставка «амино-» перед которой цифрой указывают положение аминогруппы.

Иногда вместо приставки используют суффикс «амин».

## Первичные

$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	Метиламин Аминометан Металомин
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Этиламин Аминоэтан
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	<u>Пропиламин</u> 1-аминопропан

## Вторичные

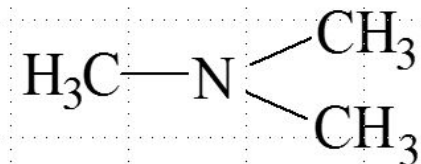
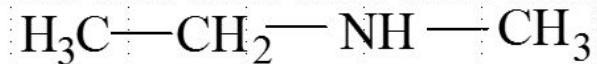
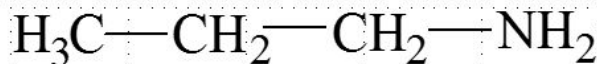
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$	<u>Диметиламин</u>
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<u>Метилэтиламин</u>

## Третичные

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Триметиламин
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	<u>Диметилэтиламин</u>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	<u>Метилдиэтиламин</u>

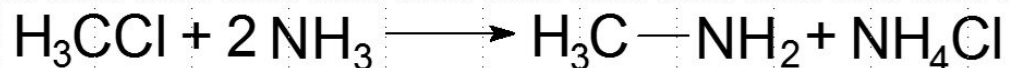
# Изомерия

- Положения аминогрупп
- Структурная (углеродного скелета)
- Метамерия - ????



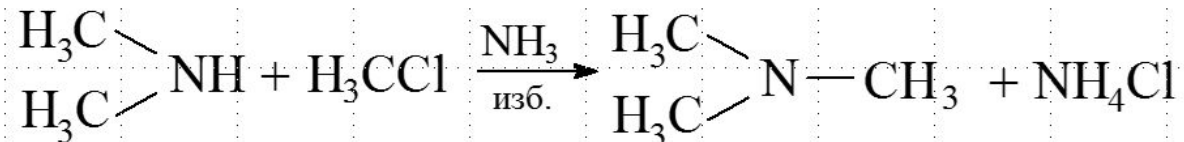
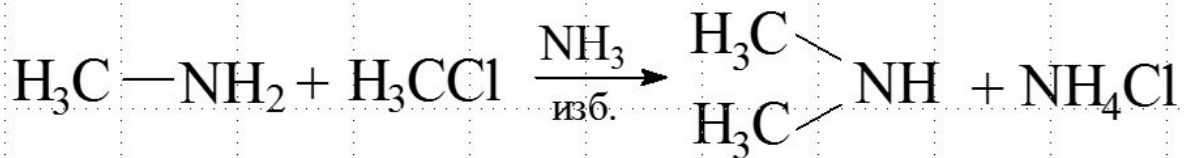
## Способы получения

1. В 1850 году немецкий химик Гофман впервые получил амин в результате химической реакции **взаимодействия галогенпроизводного углеводорода с избытком аммиака**:

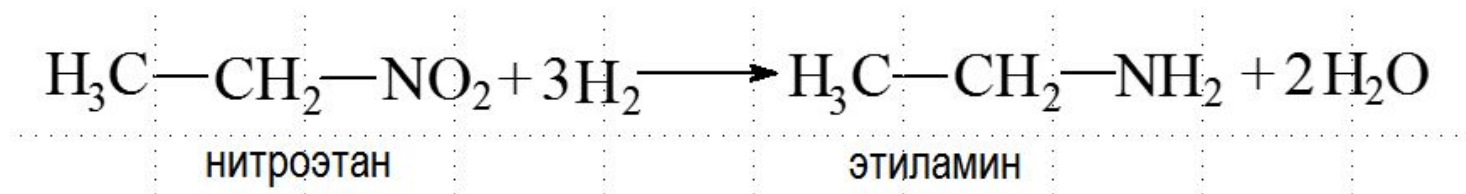


Избыток аммиака нужен для получения чистого амина. При недостатке аммиака всегда образуется смесь с исходными веществами.

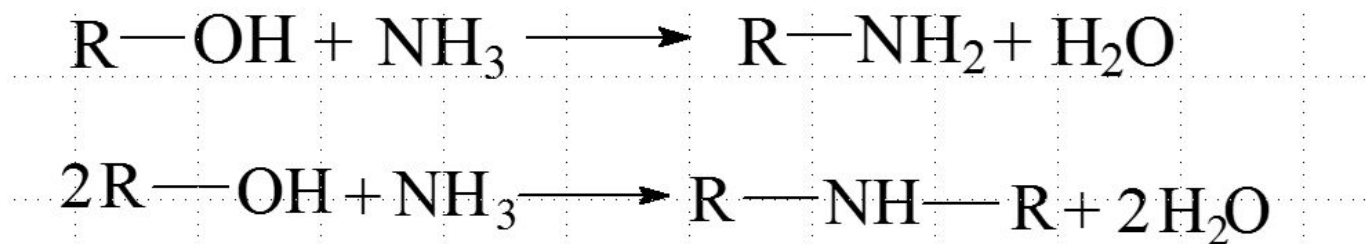
Далее взаимодействием полученного амина с метилалканом можно последовательно получить вторичный и третичный амины:



**2.** В промышленности первичные амины получают восстановлением нитросоединений.



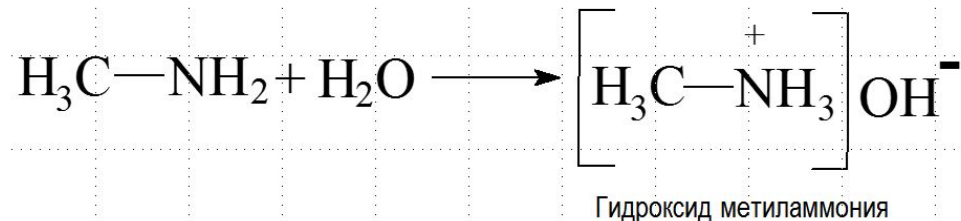
**3.** Взаимодействие спиртов с аммиаком



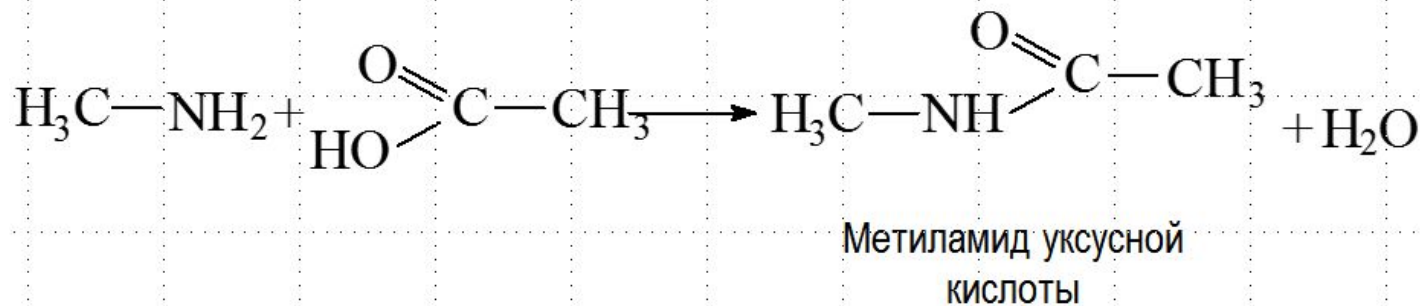


# Химические свойства аминов

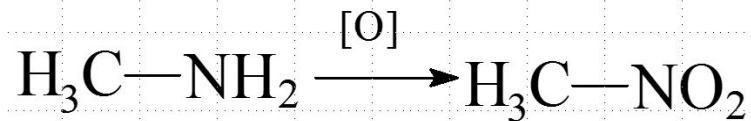
## 1. Гидролиз



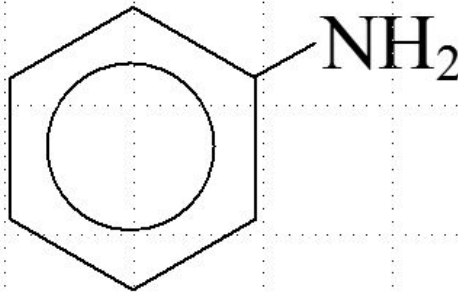
## 2. Взаимодействие с кислотами



## 3. Окисление



# Ароматические амины



анилин

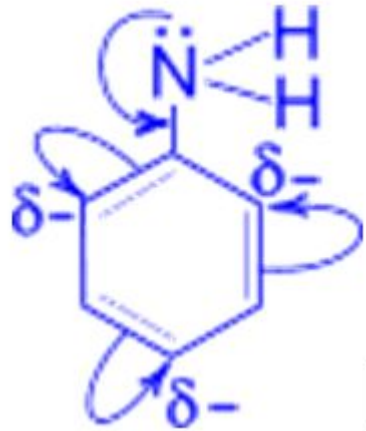
фениламин

аминобензол

бензоламин

## Химические свойства анилина

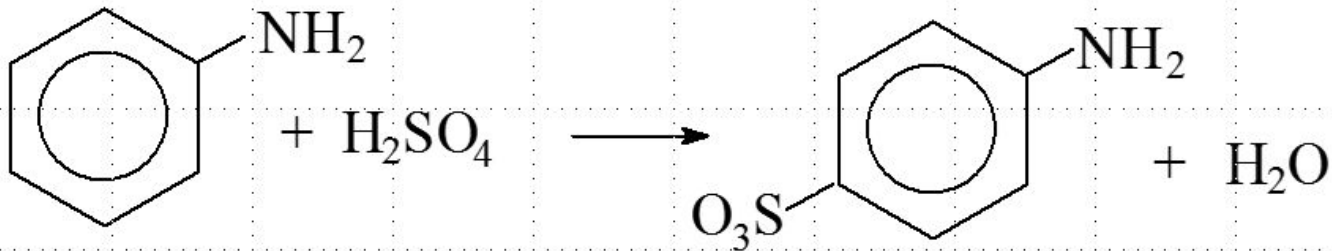
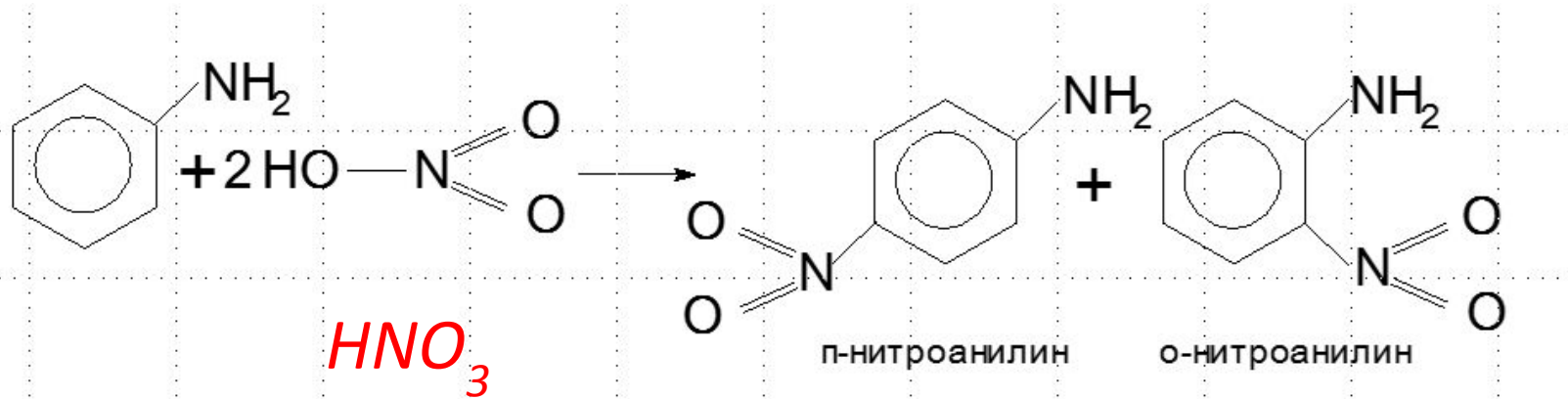
Влияние аминогруппы приводит к увеличению подвижности водорода в кольце в орто- и пара- положениях бензольного кольца :



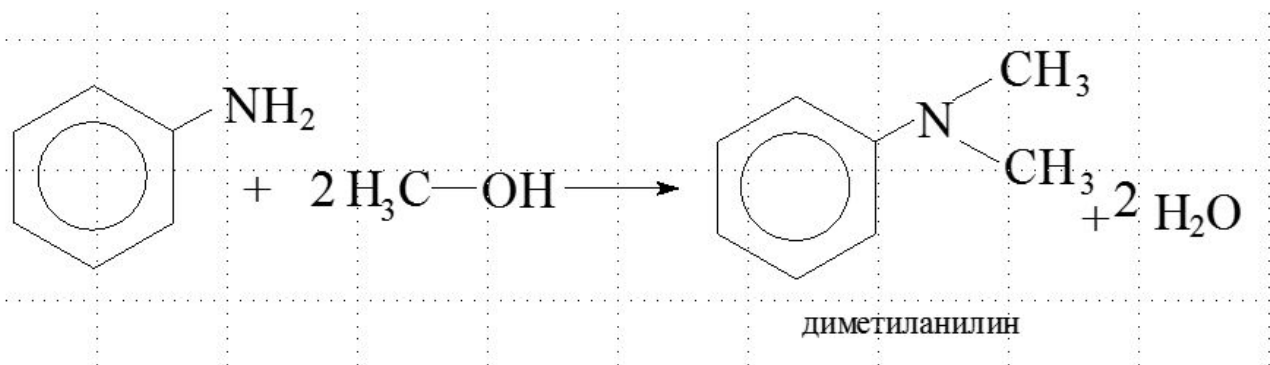
**С одной стороны**, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы, с другой, под влиянием аминогруппы повышается активность бензольного кольца в реакциях замещения.

# Химические свойства анилина

## 1. Нитрование, сульфирование



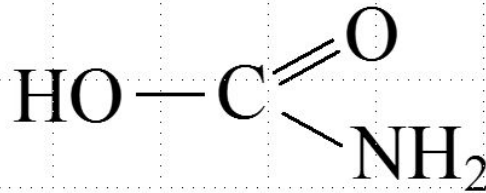
**2. Взаимодействие со спиртами** - специфические химические свойства аминогруппы, обусловленные непосредственным контактом с бензольным кольцом.



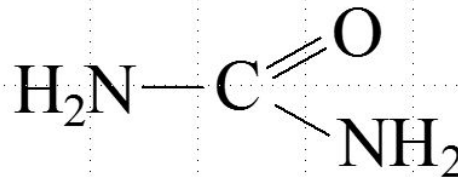
# Амиды

**Амиды** - производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу. Однако амиды также являются производными аммиака, в молекуле которого один водородный атом замещен на ацильную группу.

Простейшие амиды – амиды угольной кислоты

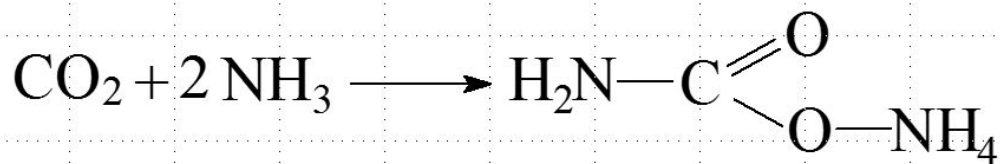


карбаминовая кислота

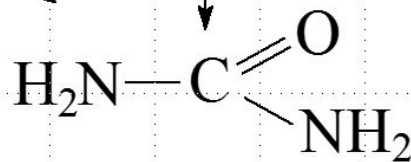


мочевина

# Получение мочевины

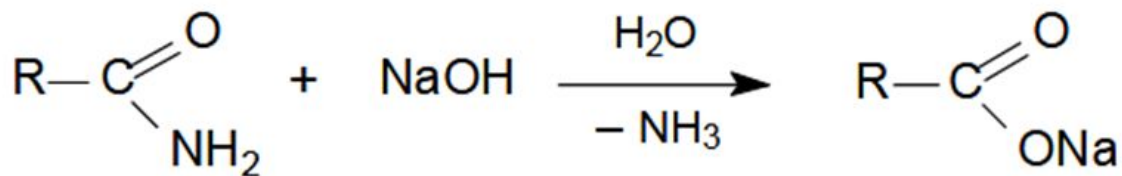
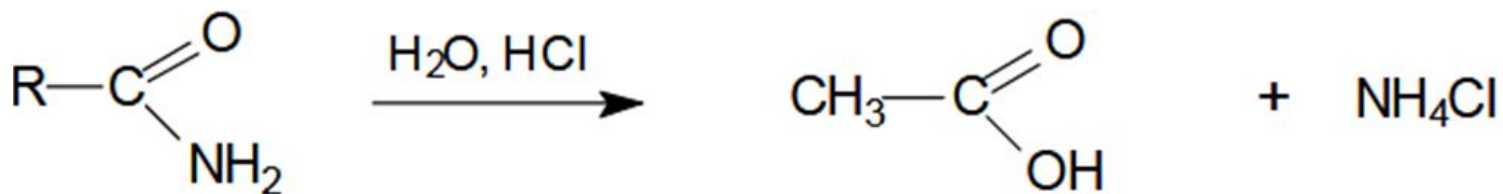


карбонат аммония



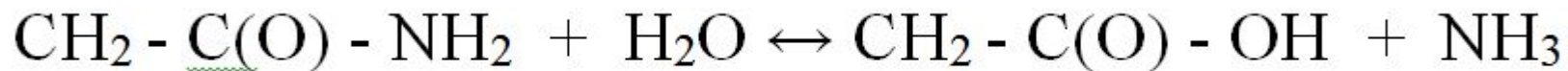
# Химические свойства амидов

1. **Гидролиз с кислотами** приводит к образованию карбоновой кислоты, а в результате **щелочного гидролиза** – соль карбоновой кислоты.

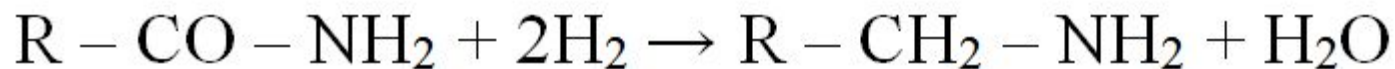




2. При взаимодействии с водой идет гидролиз с образованием аммиака



3. При восстановлении амидов образуются первичные амины с тем же числом атомов углерода:

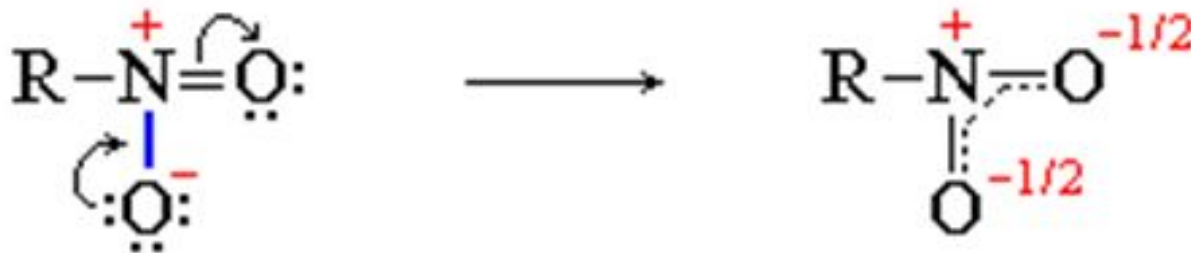


# Нитросоединения

Нитросоединения- органические вещества, содержащие в молекуле остаток азотной кислоты - нитрогруппу ( $-\text{NO}_2$ ), атом азота которой непосредственно с атомом углерода углеводородного радикала.

Обе связи N-O равноценны - 1.2 Å, поэтому  $\pi$ -электронное облако распределено равномерно между атомами O.

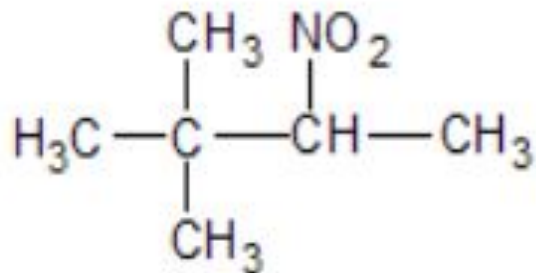
В результате формальный электронный заряд (-1) распределяется поровну между двумя атомами O (-1/2).



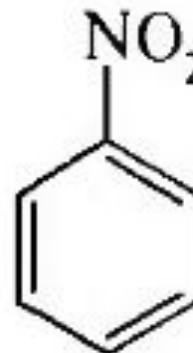
Такое распределение электронной плотности обуславливает электрофильные свойства нитрогруппы.

## Номенклатура нитросоединений

Названия нитросоединений - название углеводорода + приставка «нитро». Положение нитрогруппы указывается цифрой.



2,2-диметил-3-нитробутан



нитробензол

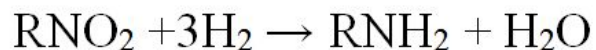
**Изомерия.** Возможны изомерия положения нитрогруппы и формы изомерии, связанные со строением остального фрагмента молекулы нитросоединения.

# Химические свойства

## нитросоединений

Для нитросоединений характерны реакции с разрывом связи C—N, по связям N-O и реакции с сохранением группы NO<sub>2</sub>.

### 1) Восстановление нитросоединений с разрывом связей N-O



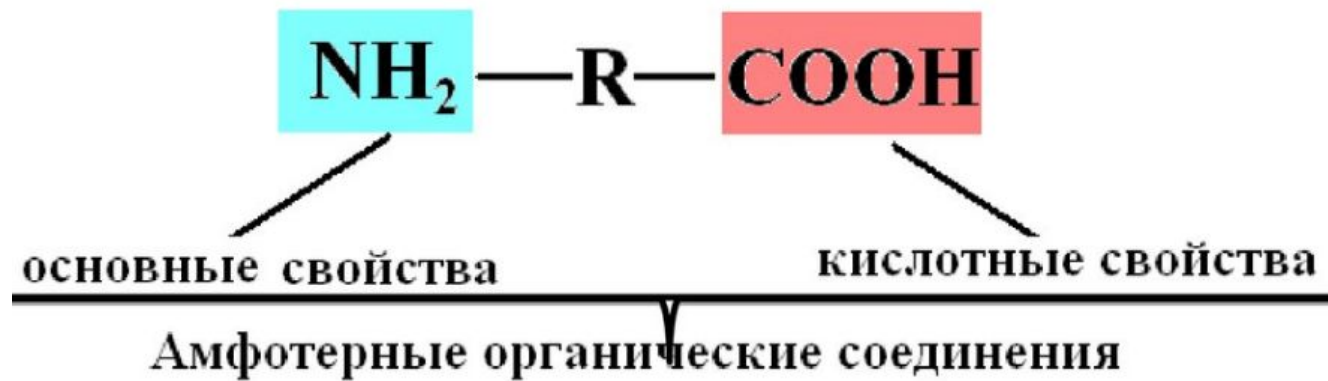
### 2) Гидролиз в кислой среде с разрывом связей C-N и образованием гидроксиламина и карбоновых кислот



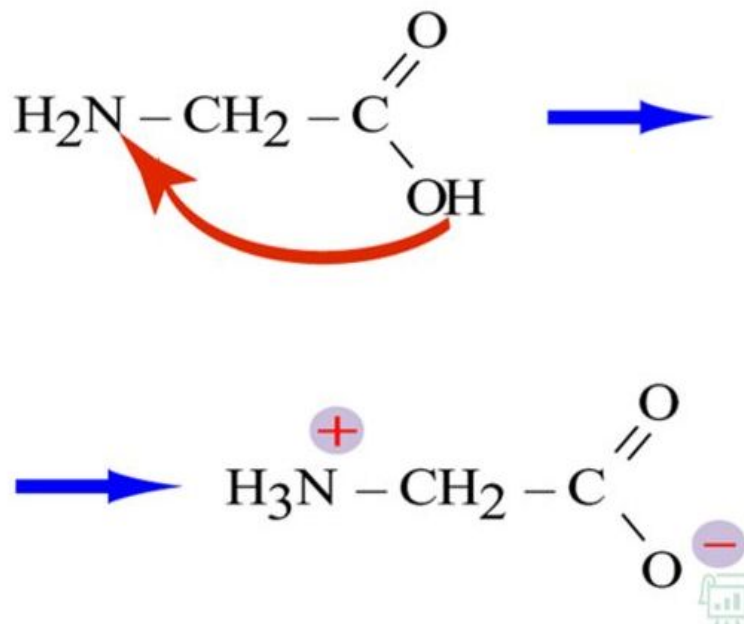
3) Нитросоединения являются СН-кислотами. Галогенирование нитроалканов в присутствии оснований протекает легко по СН-кислотному центру. При этом сохраняется NO<sub>2</sub> группа



# АМИНОКИСЛОТЫ



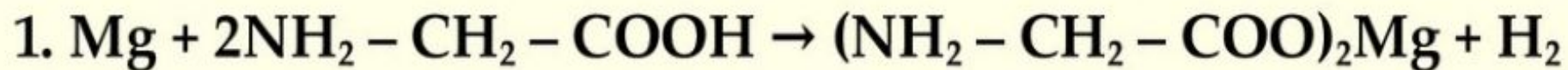
Аминогруппа вступает во взаимодействие с карбоксильной группой:



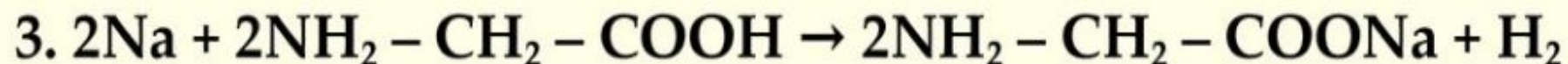
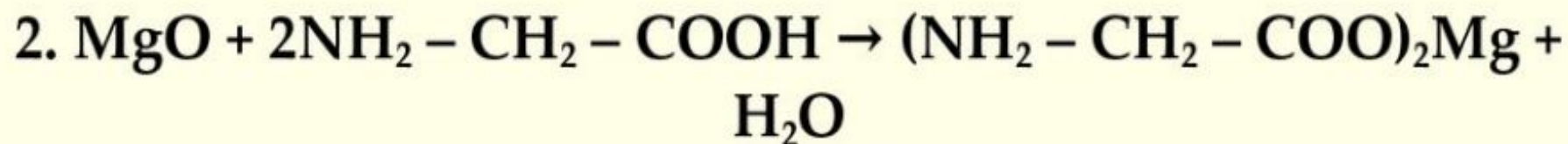
Цвиттер-ион

## Реакции с участием карбоксильной группы

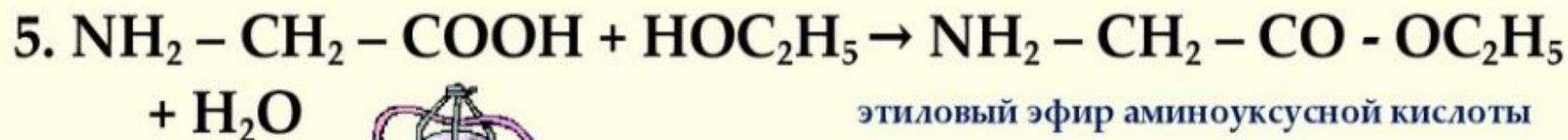
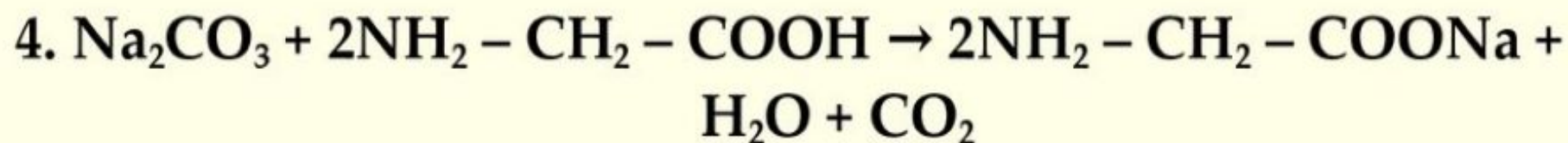
1. С активными металлами
2. Оксидами металлов
3. Гидроксидами металлов
4. Солями слабых летучих кислот
5. Со спиртами



Глицинат магния



Глицинат натрия

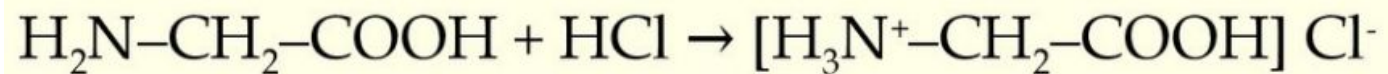


этиловый эфир аминокислоты

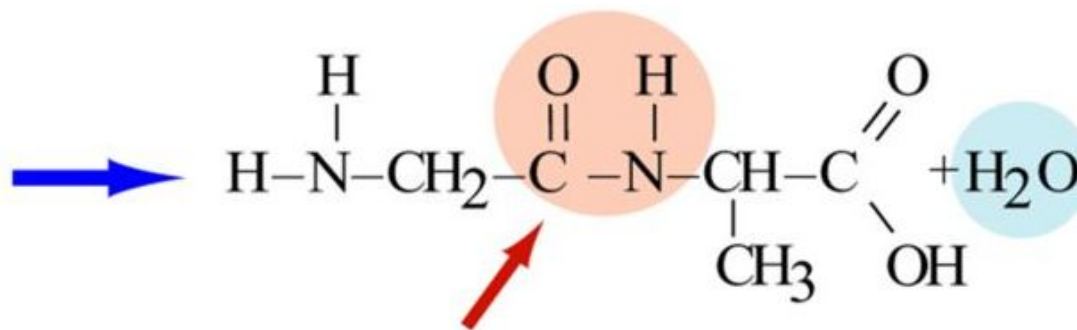
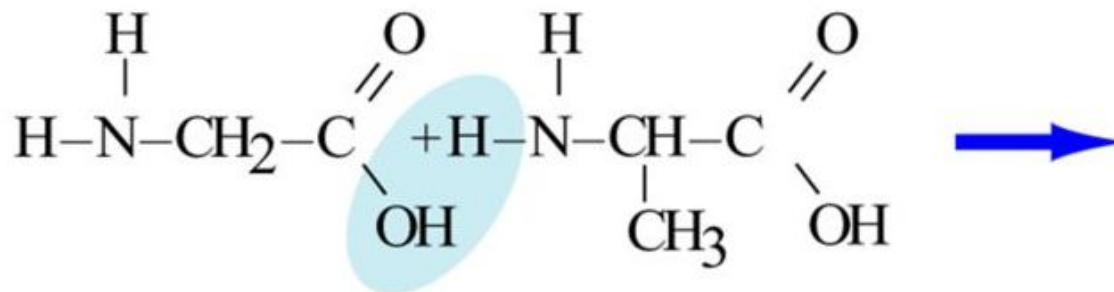


# Реакции с участием аминогруппы

Взаимодействие с кислотами



# Реакция поликонденсации - образование пептидов – образование белков



пептидная связь

**Гетероциклическими** называются соединения, имеющие циклическую структуру и содержащие в цикле неуглеродные атомы (**гетероатомы**).

Наибольшее распространение и практическое значение имеют **пяти- и шестичленные циклы**, содержащие в качестве гетероатомов **кислород, серу и азот**.

**Гетероциклы** – самый многочисленный класс органических соединений:

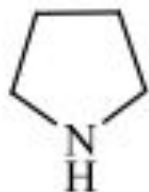
- примерно половина известных органических соединений имеет структуру, содержащую гетероциклический компонент;
- около 2/3 всех известных природных и синтетических органических веществ являются гетероциклами.

## **Классификация и номенклатура гетероциклов**

Гетероциклы классифицируются:

- 1) по величине цикла
- 2) по виду и количеству гетероатомов
- 3) по насыщенности циклов

## Насыщенные гетероциклы



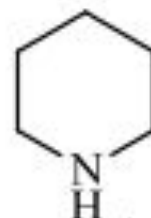
пирролидин



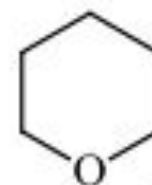
тетрагидро-  
фуран (ТГФ)



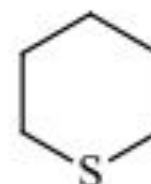
тетрагидро-  
тиофен



пиперидин



тетрагидро-  
пиран

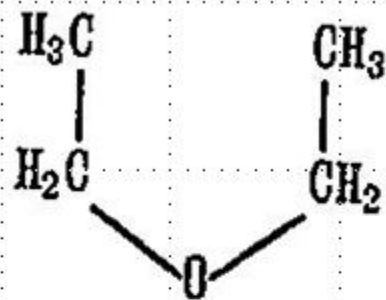


тиан

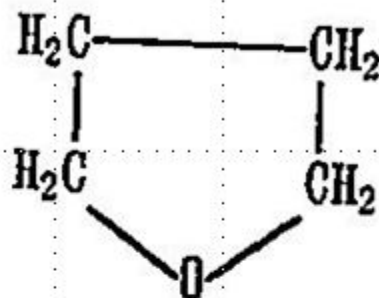
Насыщенные гетероциклы по химическим свойствам почти не отличаются от аналогичных соединений с открытой цепью – амины, эфиры, сульфиды и пр.

### Методы синтеза насыщенных 5- и 6-членных гетероциклов

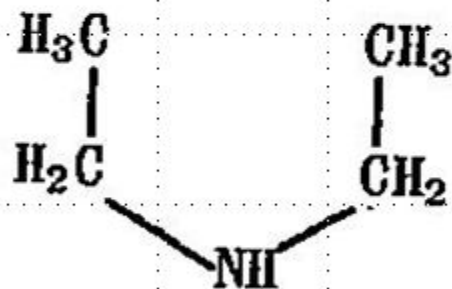
1. Восстановление соответствующих ароматических соединений,
2. Циклизация аминов, спиртов или тиолов



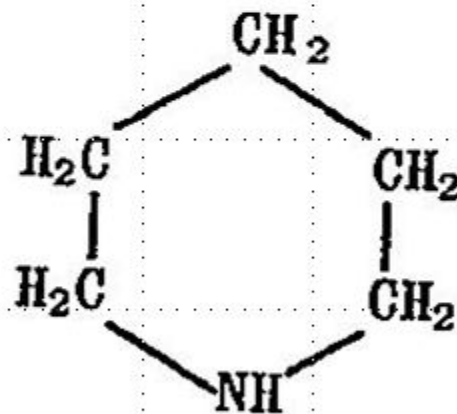
Диэтиловый эфир



тетрагидрофуран



Диэтиловый амин



пиперидин

## Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

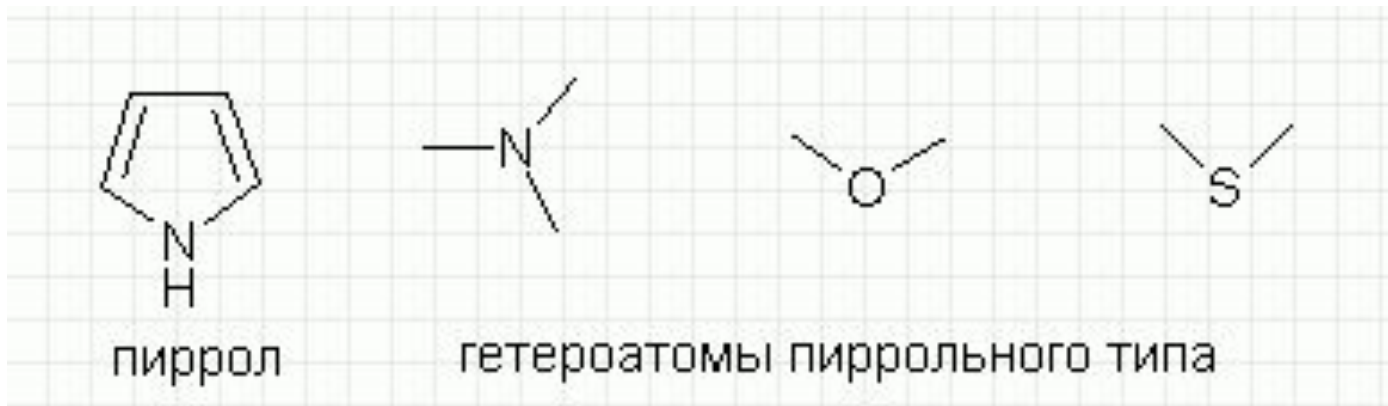
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом и двумя двойными С-С-связями отвечают требованиям ароматичности:

- система сопряженных двойных связей
- плоское кольцо
- правило Хюккеля: ароматичной может быть лишь система, содержащая (в кольце)  $4n + 2$  электронов

Когда **гибридный атом** образует **максимально возможное количество  $\sigma$ -связей**, в связывании задействованы все имеющиеся гибридные орбитали.

Такие гетероатомы называются **пиррольными**,

Их свойства наиболее ярко выражены именно в молекулах пиррола, фурана, тиофена и их производных.





# Химические свойства гетероциклов:

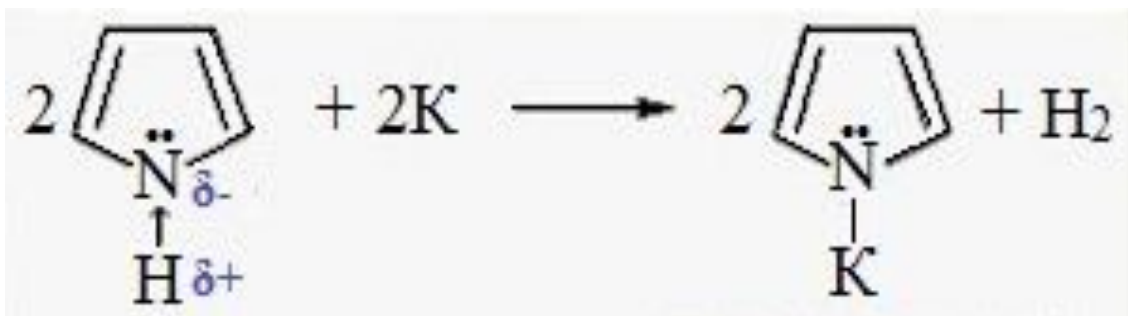
- *кислотно-основные превращения с участием гетероатома;*
- *реакции присоединения;*
- *реакции замещения:* Относительная активность пятичленных гетероциклов в реакциях электрофильного замещения (реакция с положительно заряженной частицей или с частицей, имеющей дефицит электронов)
- *реакции замены гетероатома.*

# Химические свойства пиррола

## Кислотные свойства

### 1. Взаимодействие с активными металлами

Как слабая кислота пиррол вступает в реакцию с металлами (K), образуя соль — пирролат калия:

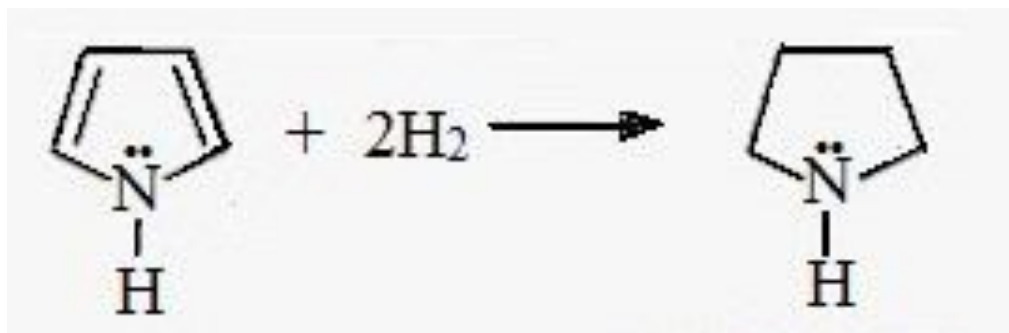


## Ароматические свойства

### 1. Реакции присоединения

#### Гидрирование

Гидрирование пиррола приводит к образованию *пирролидина*.

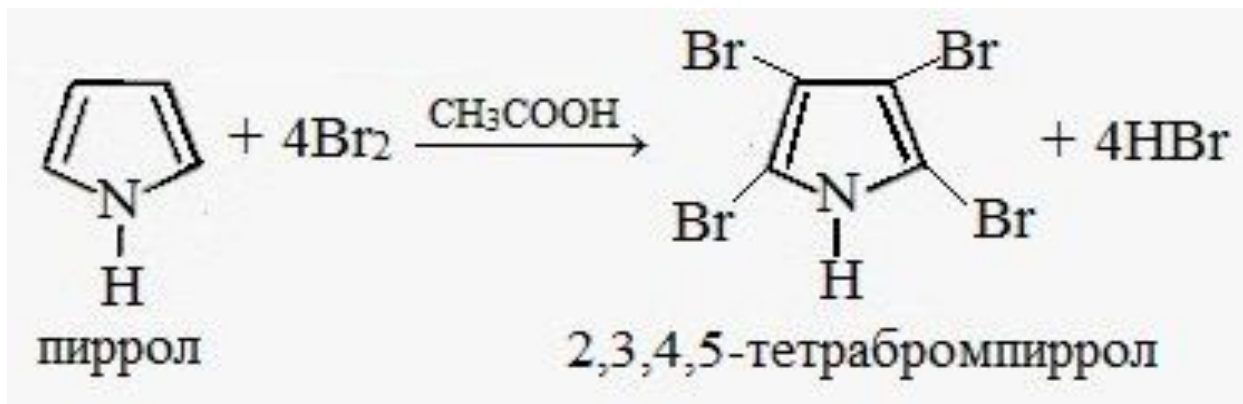


Пирролидин – циклический вторичный амин, проявляющий основные свойства.

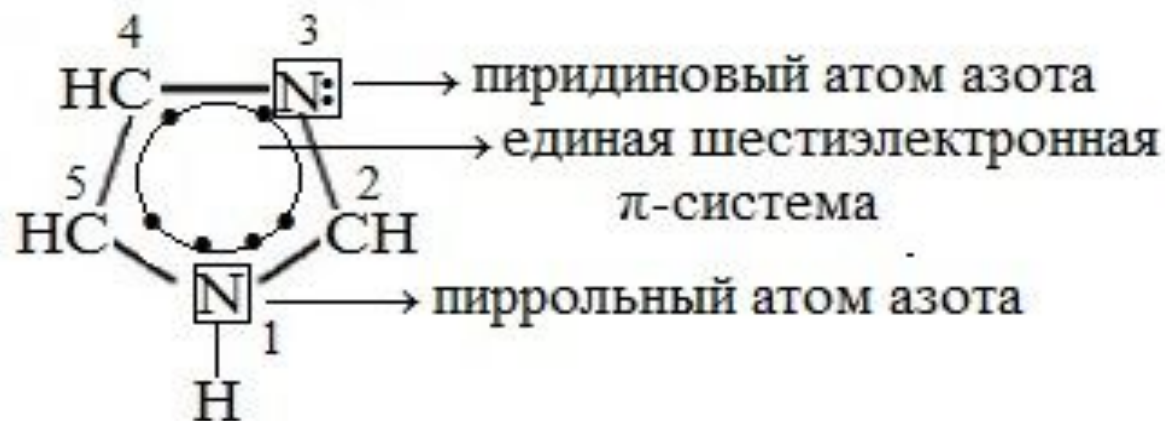
## 2. Реакции электрофильного замещения

### Галогенирование

Пиррол может вступать в реакции замещения, в ходе которых замещаются атомы водорода при атомах углерода:



## Пятичленные циклы с двумя атомами азота - АЗОЛЫ. Имидазол.



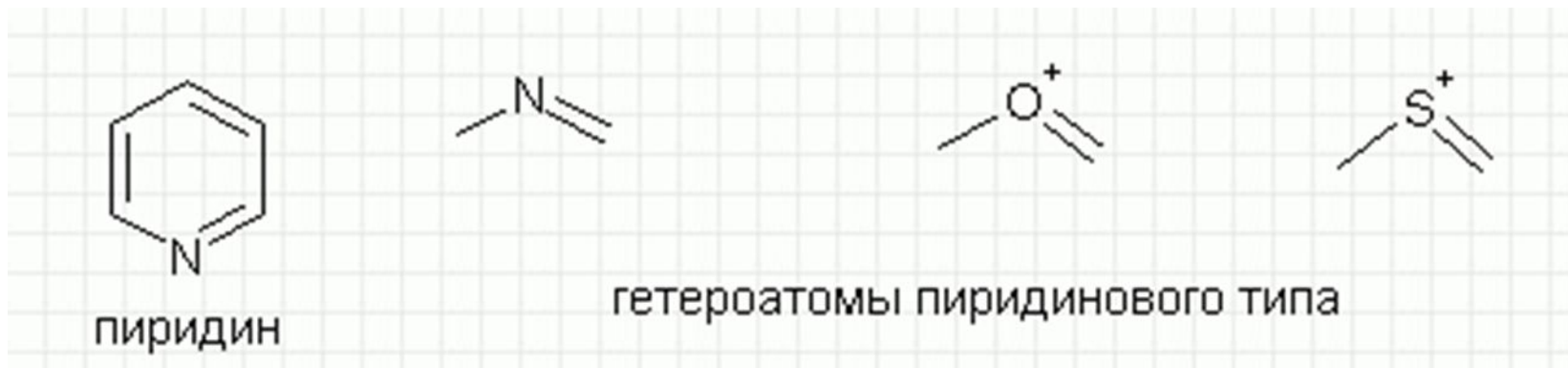
**Пиррольный атом азота** - его неподеленная пара электронов участвует в образовании ароматической π-системы. Обуславливает **слабокислотные свойства**.

**Пиридиновый атом азота** - его неподеленная пара свободна. За счет этого атома имидазол проявляет **слабосновные свойства**.

## Шестичленные гетероциклы

Пиридин - электронный аналог бензола, в котором одна группа СН заменена атомом азота.

В отличие от пиррола, атом азота в молекуле пиридина образует две  $\sigma$ - и одну  $\pi$ -связь, т.е. вносит в ароматический секстет один электрон.



Пиридиновый атом азота – в отличие от пиррольного – акцептор электронов

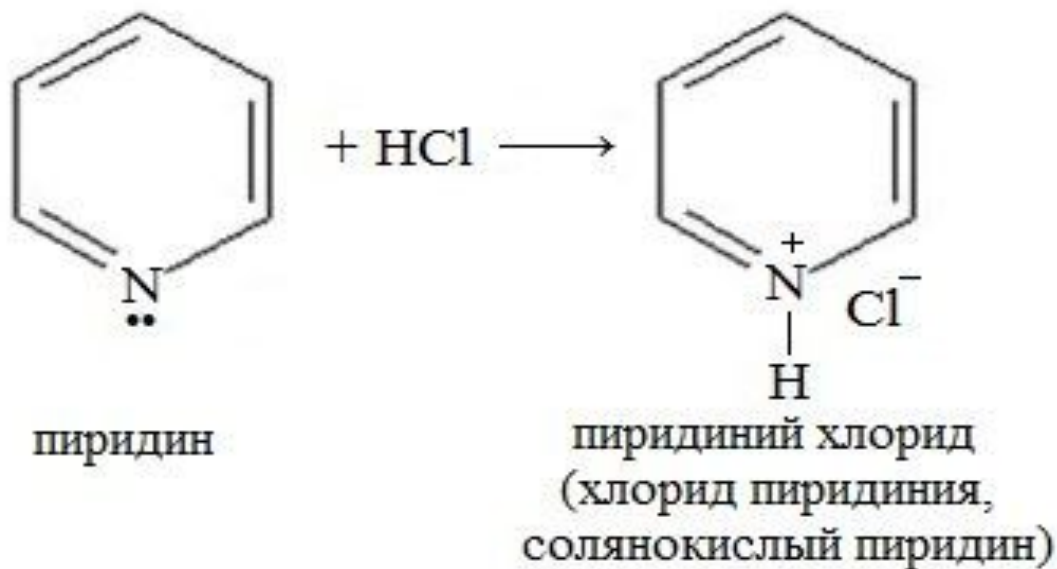
**Химические свойства** пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподеленной электронной парой.

*Основные свойства*

**Взаимодействие с водой – раствор имеет  $pH > 7$**



## 2. Взаимодействие с кислотами





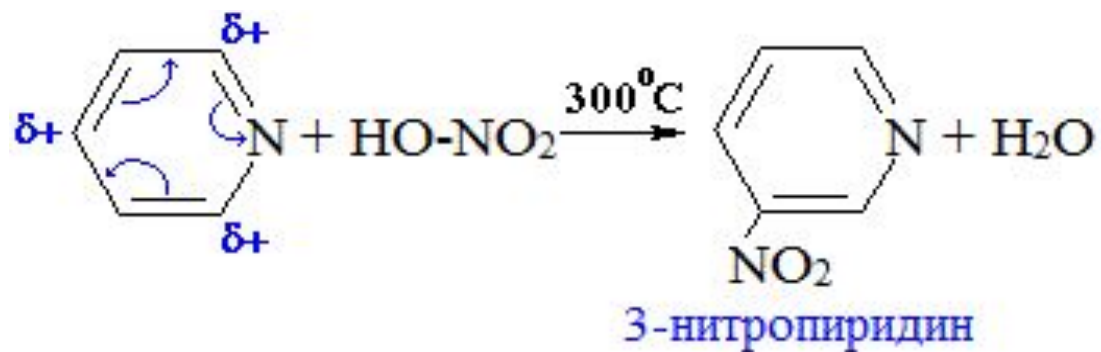
## Ароматические свойства

### 1. Реакции электрофильного замещения

Азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2, 4 и 6 (*орто*- и *пара*- положения), создавая частичный отрицательный заряд в *мета*-положении.

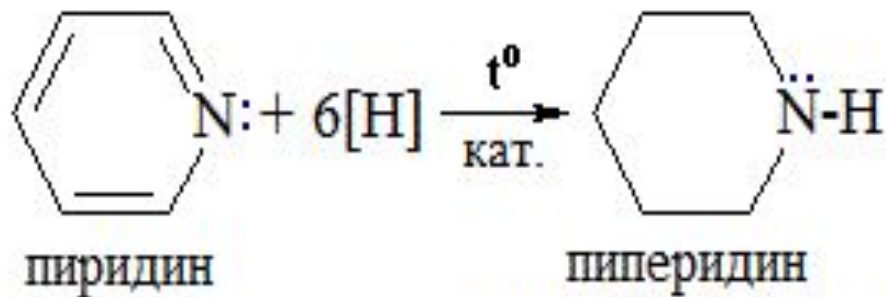
Пиридиновый атом азота ведет себя как заместитель II рода- электрофильное замещение идет в *мета*-положение.

# Нитрование



## 2. Реакции присоединения: гидрирование

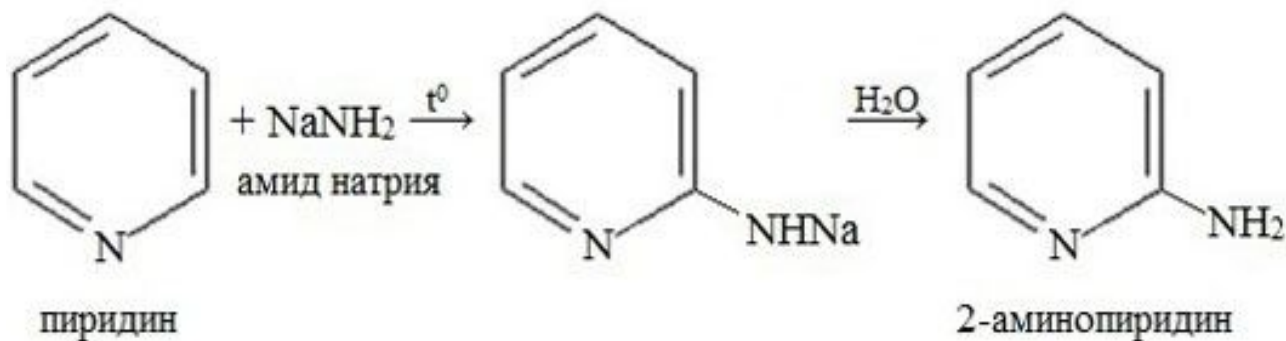
Присоединяет водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения *пиперидина*



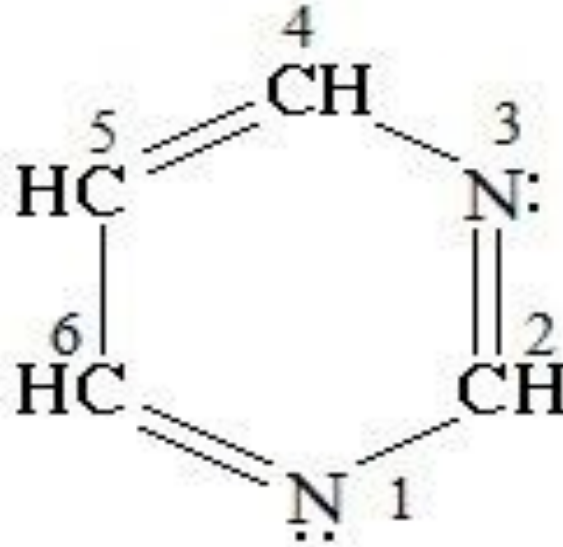
### 3. Реакции нуклеофильного замещения

#### Аминирование

В отличие от бензола, пиридин способен вступать в реакции нуклеофильного замещения (реакция с частицей, имеющей неподеленную электронную пару), поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы, и *орто*-*пара*-положения по отношению к атому азота обеднены электронами.

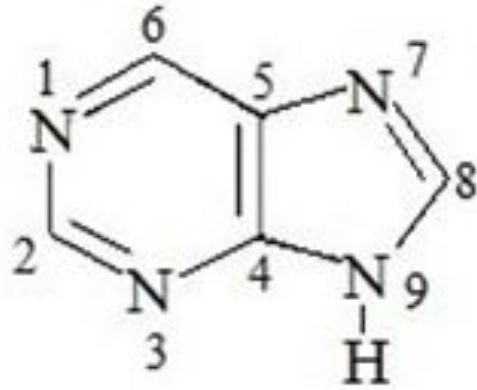


# Пиримидин - шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота



Пиримидин проявляет свойства очень *слабого основания*

# Пурин



Амфотерные свойства



С какими металлами  
взаимодействует  
аминокислота:

Na, Mg, Cu