

Курта С.А. Органічна хімія
ЛЕКЦІЯ №13
РОЗДІЛ 14. НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ

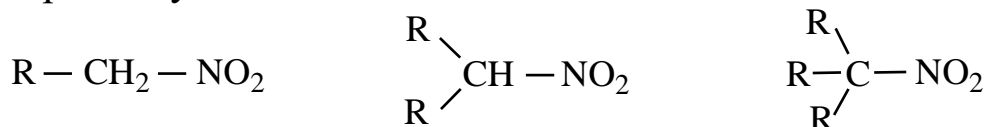
До нітрогеновмісних сполук належать сполуки, які містять у своєму складі С-Н зв'язок. Їх поділяють на:

Нітросполуки	R-NO ₂
Нітрозосполуки	R-N=O
Гідроксиаміни	R-NH-OH
Аміни	R-NH ₂
Гідразини	R-NH-NH ₂
Азосполуки	R-N=N-R'

Найбільше практичне значення мають нітросполуки й аміни.

14.1 Нітросполуки

Нітросполуки – похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на нітрогрупу – NO₂. Загальна формула насичених нітросполук C_nH_{2n+1}NO₂. Залежно від атома карбону, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють *первинні*, *вторинні* й *третинні* нітросполуки:



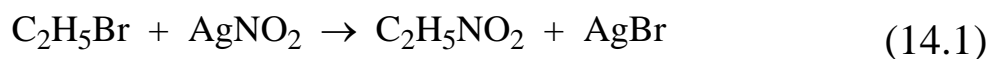
За правилами номенклатури IUPAC їх сформулюють за назвою алкану з додаванням префікса *нітро-*. Цифрою вказують положення нітрогрупи. Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче розташована NO₂-група (табл. 14.1.1).

За аналогією з іншими функціональними похідними алканів ізомерія нітросполук залежить від положення нітрогрупи в ланцюзі й від будови ланцюга атомів карбону. Нітросполуки бувають також насичені й ненасичені.

14.1.1 Методи одержання

1. Нітрування алканів (розд. 4).

2. Нітрування алкілгалогенідів (В. Мейєр, 1872 р.):



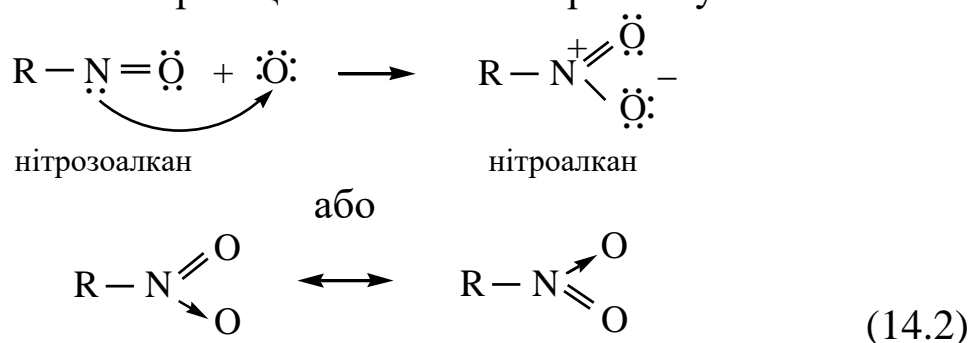
Побічним продуктом реакції є алкілнітрити C₂H₅-O-N=O.

Аліфатичні нітросполуки

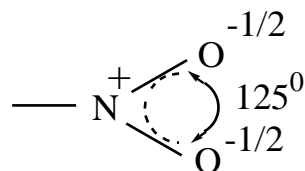
Формула	Номенклатура IUPAC
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	Нітрометан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	Нітроетан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	1-Нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітропропан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	1-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-Нітробутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-нітропропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-нітропропан

14.1.2 Фізичні властивості

Нітросполуки аліфатичного ряду – висококиплячі, малорозчинні у воді, сильнополярні рідини або кристалічні речовини. Причина сильної полярності нітрогрупи полягає в її електронній будові. Нітрогрупа містить семиполярний зв'язок, утворення якого можна зобразити за допомогою реакції окиснення нітросполук:

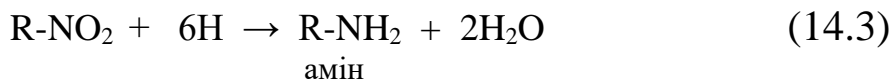


Унаслідок спряження 4 π -електронної системи в нітрогрупі (NO_2) обидва зв'язки N-O вирівнюються й обидва атоми кисню стають рівноцінними:

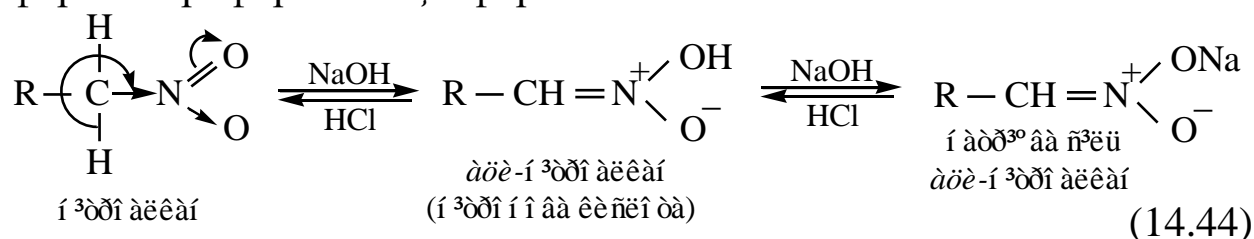


14.1.3 Хімічні властивості

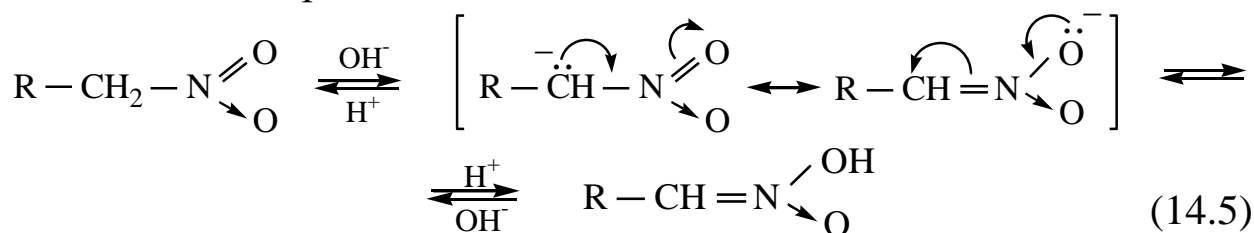
1. Відновлення нітросполук:



2. Таутомерія первинних і вторинних нітросполук. Нітрогрупа проявляє сильні електроноакцепторні властивості (-I, -M-ефекти). Тому атоми гідрогену в α -положенні до нітрогрупи володіють підвищеною рухливістю за рахунок σ, π -спряження. Така рухливість протонізованих атомів гідрогену дозволяє первинним і вторинним нітросполукам існувати у вигляді двох таутомерних форм: нітроформи й *аци*-форми:

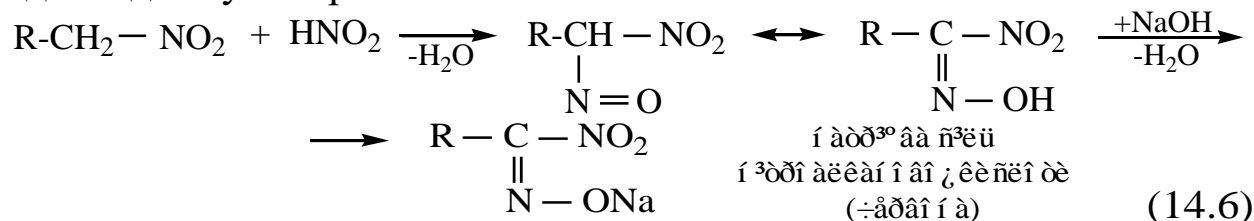


Механізм даної реакції:

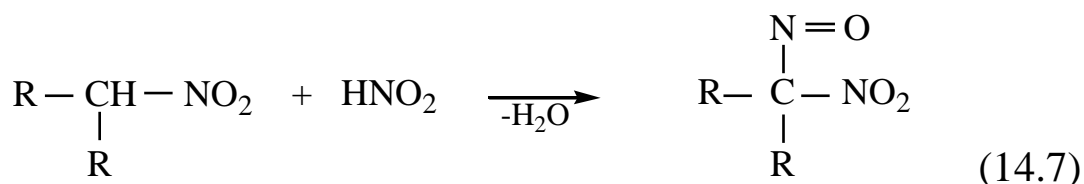


Аніон, що утворюється, стабілізується спряженням з групою N=O або C=N у граничних структурах. *аци*-Форма має кислі властивості, але не володіє електропровідністю. Такі сполуки називають “псевдокислотами”. У лужних середовищах вони утворюють солі. У кислому середовищі рівновага зсувається вліво. Третинні нітросполуки до таутомерії нездатні (немає *uslhjuthnu* в α -положенні до NO₂).

3. Реакції з нітритною кислотою. Первинні нітроалкани утворюють нітролові кислоти, які утворюють солі червоного кольору й здатні до таутомерії:

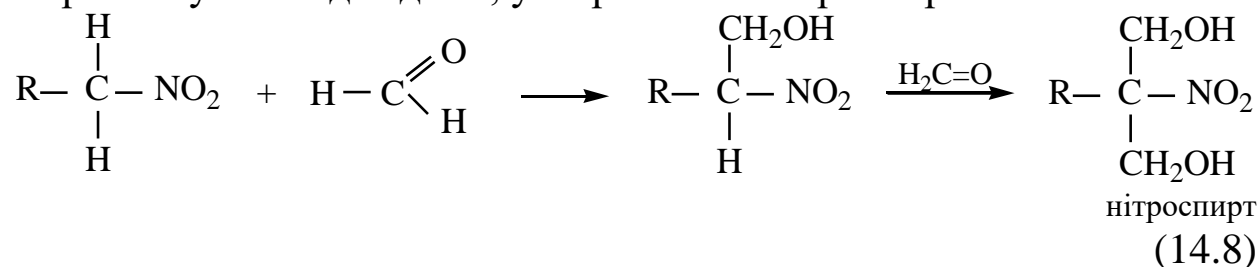


Вторинні нітросполуки утворюють псевдонітроли, що нездатні до таутомерії, розчини яких синього або зеленого кольору:



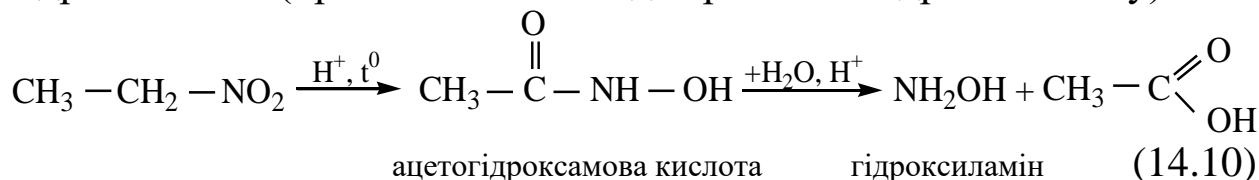
Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують, тому що не мають рухливого атома гідрогену в α -положенні.

4. Взаємодія з альдегідами або кетонами. Під час взаємодії нітросполук з альдегідами, утворюються нітроспирти:



Третинні нітроалкани з альдегідами не взаємодіють.

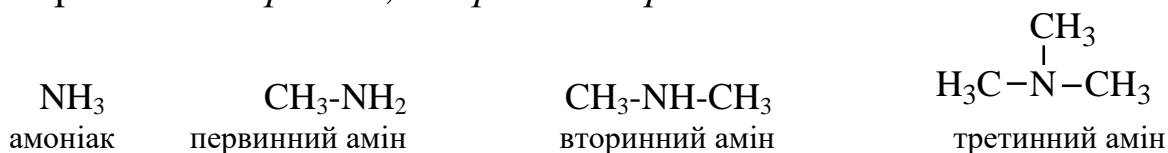
5. Дія сильних кислот (80–90 % H_2SO_4). Первинні нітроалкани утворюють у кислому середовищі карбонові кислоти й гідроксиламін (промисловий метод отримання гідроксиламіну):



Нітросполуки використовують для виробництва вибухових і миючих речовин, реактивних і ракетних палив, розчинників.

14.2. Аліфатичні аміни

Аліфатичними амінами називаються похідні алканів, у яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на аміногрупу $-\text{NH}_2$. Аміни можна розглядати як похідні амоніаку (аміаку) NH_3 , у якому атоми гідрогену заміщені на вуглеводневі залишки (алкільні групи). Розрізняють *первинні, вторинні й третинні* аміни:



За номенклатурою IUPAC назви амінів утворюються шляхом додавання суфікса *-амін* до назви радикалу (для складних циклічних сполук до назви вихідної сполуки) із цифрою, яка вказує положення аміногрупи у вуглеводневому ланцюзі (табл. 14.2.1). За раціональною номенклатурою їх розглядають як похідні амоніака. Якщо алкільна група приєднана до атома нітрогену, її положення в складних амінах позначають через N (див. табл.).

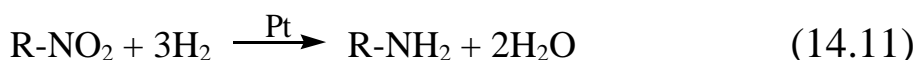
Таблиця 14.2.1

Аліфатичні аміни

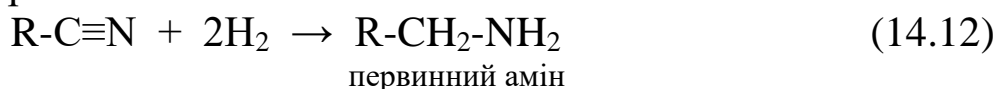
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	раціональна
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Метиламін	Метиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Етиламін	Етиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Бутиламін	Бутиламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_3$	Бутиламін-2	<i>втор</i> -Бутиламін
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	Диметиламін	Диметиламін
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	N-метилпропіламін	Метилпропіламін
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	N,N-диметилетиламін	Диметилетиламін

14.2.1 Методи одержання

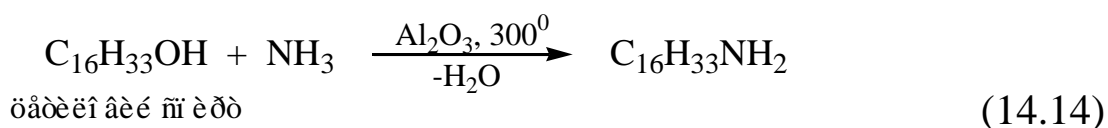
1. Відновлення нітросполук у присутності каталізаторів:



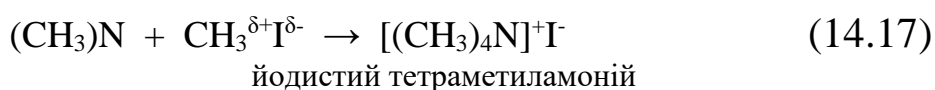
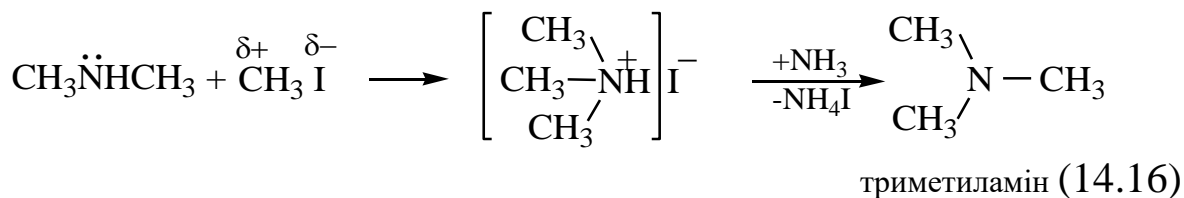
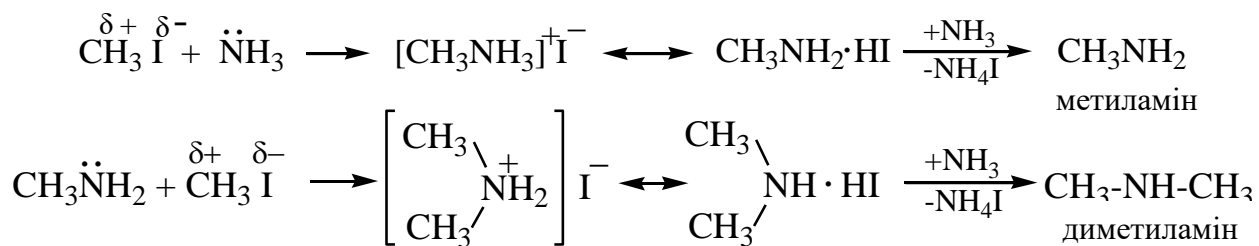
2. Відновлення інших нітрогеновмісних сполук. Нітрогеновмісні сполуки зі зв'язком C-N (нітрили R-C≡N, ізонітрили R-N≡C, нітросполуки R-N=O, азосполуки R-N=N-R') також під час відновлення утворюють аміни:



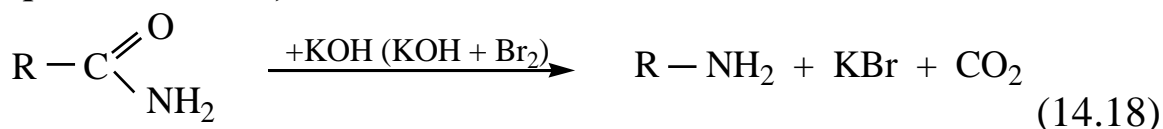
3. Алкілування амоніаку спиртами:



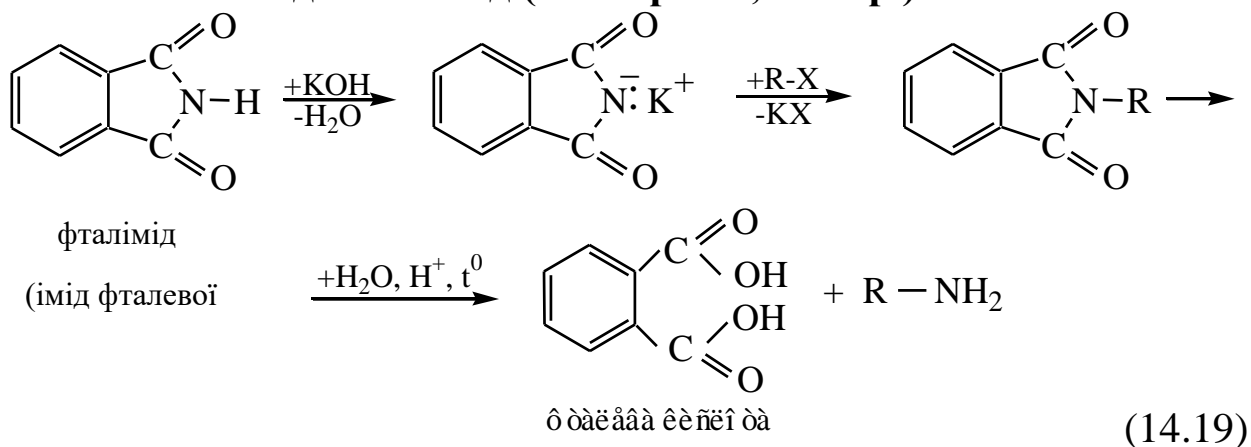
4. Алкілування амоніаку галогеналкілами (А. Гофман, 1849):



5. Одержання з амідів кислот (перегрупування амідів за А. Гофманом, 1881):



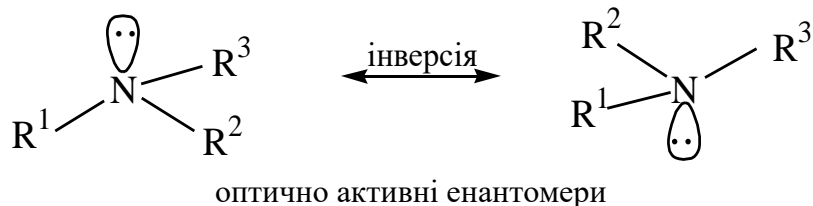
6. Фталімідний метод (З. Габрієль, 1887 р.):



14.2.2 Фізичні властивості

Алкіламіни – це гази або рідини з неприємним запахом. Середні аміни мають запах гнилої риби. Вищі аміни без запаху. Температура топлення первинних амінів вища, ніж у вторинних і третинних, що пояснюється наявністю в них водневих зв'язків, слабших порівняно з водневими зв'язками в спиртів. Зв'язок N-H менш полярний, ніж O-H.

Аміни за аналогією з амоніаком утворюють пірамідальну молекулу з атомом нітрогену на вершині й з кутом між зв'язками R-N-R приблизно 106–108°:

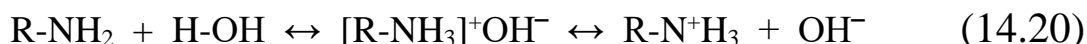


Роль четвертого замісника виконує орбіталь з неподіленою парою електронів атома нітрогену.

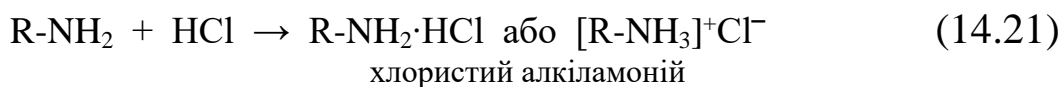
14.2.3 Хімічні властивості

Хімічні властивості амінів визначаються аміногрупою, нітроген якої містить рухому неподілену пару електронів. Тому аміни проявляють основні властивості.

1. Основні властивості. Аліфатичні аміни є сильними основами. Основність їх проявляється вже у водних розчинах, які мають лужну реакцію (наявність іонів OH⁻):

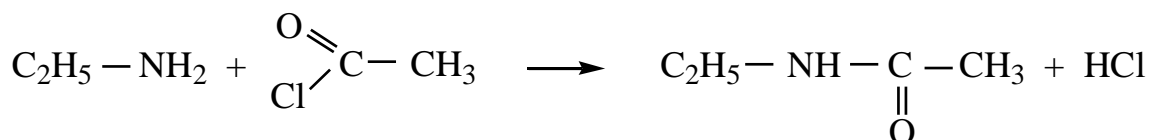
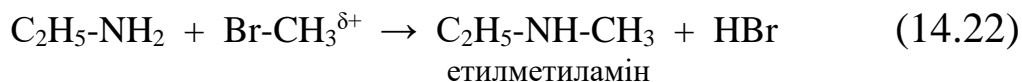


Під час взаємодії з мінеральними кислотами аміни утворюють солі:



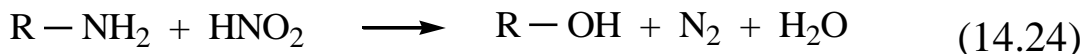
Протон кислоти H⁺ з атомом нітрогену утворює зв'язок донорно-акцепторного (координаційного) типу. Основність амінів вища за основність амоніаку за рахунок +I-ефекту алкільних груп, які збільшують електронну густину на атомі нітрогену. Унаслідок цього його вільна електронна пара отримує додаткову енергію і міцніше зв'язує протон кислоти. У неводних середовищах сила амінів зростає від первинних до третинних.

2. Реакції алкілування й ацилювання (S_E). Як сильні нуклеофіли аміни легко реагують з електрофільними агентами в реакціях алкілування і ацилювання:

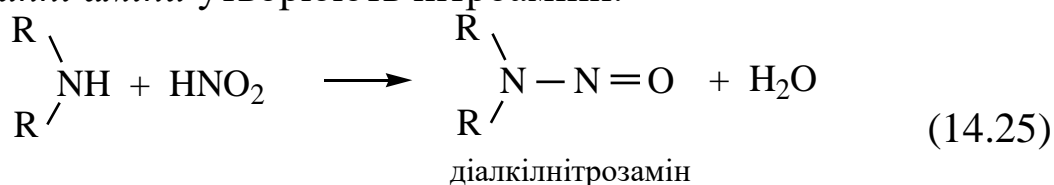


3. Взаємодія з нітритною кислотою (SE). За взаємодією з нітритною кислотою (HNO_2) розрізняють первинні, вторинні й третинні аміни.

Первинні аміни утворюють спирти:

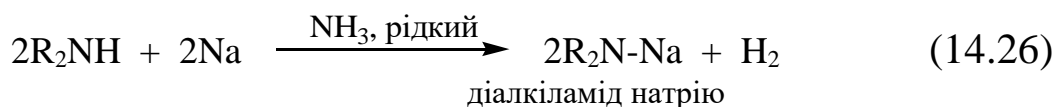


Вторинні аміни утворюють нітроаміни:



Третинні аміни за кімнатної температури з нітритною кислотою утворюють нестабільні солі, які під час нагрівання розкладаються з утворенням альдегідів або кетонів, нітросамінів і нітроген оксиду.

4. Кислотні властивості амінів. Первинні й вторинні аміни є дуже слабкими кислотами, але реагують з лужними металами з утворенням *алкіл-* або *діалкіл-*амідів:



14.3 Аліфатичні діаміни

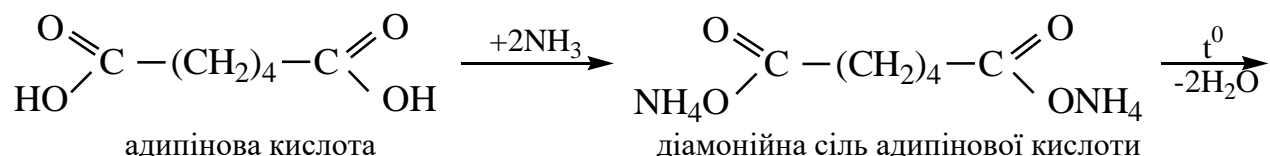
Аміни, що містять у молекулі дві аміногрупи, називаються **діамінами**. Назви їх за номенклатурою IUPAC складаються з назви вуглеводню (алкану) і суфікса *-діамін*. Використовують і назви за раціональною номенклатурою:

$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – етандіамін, етилендіамін;

$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – гександіамін-1,6; гексаметилендіамін.

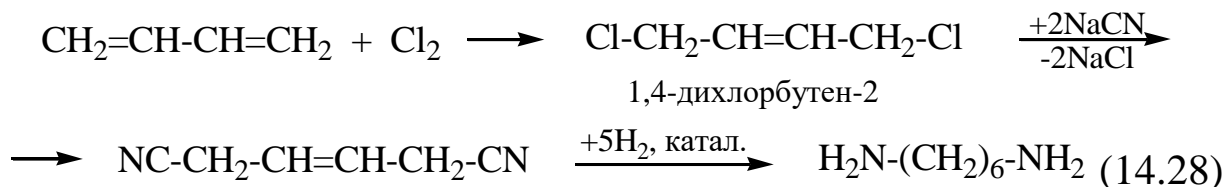
Діаміни одержують тими ж методами, що й моноаміни. Нижчі діаміни розчинні у воді і є більш сильними основами, ніж моноаміни.

Найбільш широко застосовують гексаметилендіамін, який у промисловості добувають з адипінової кислоти:

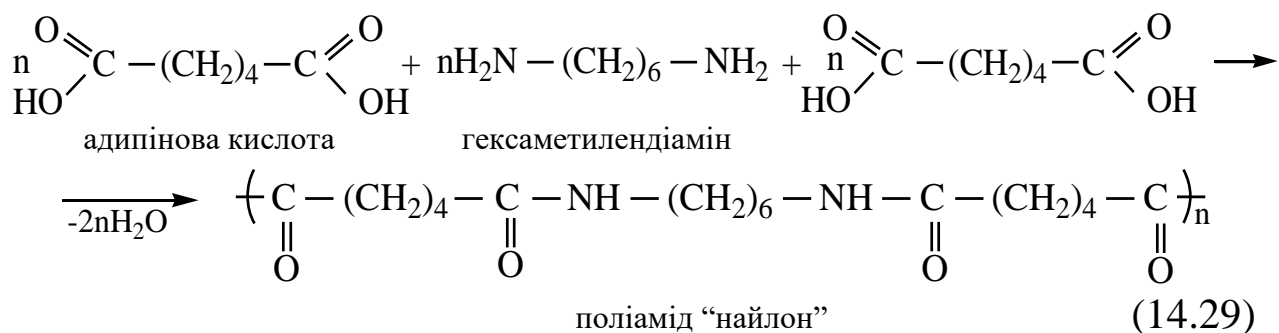




Отримання гексаметилендіаміну з бутадієну-1,3 (дивінілу):



На основі гексаметилендіаміну добувають поліаміди й синтетичне волокно найлон за допомогою реакції поліконденсації:



Питання для самоконтролю

Нітроалкани

1. Нітросполуки, класифікація, ізомерія, будова, одержання. Хімічні властивості: відновлення, гідроліз, взаємодія з лугами, альдегідами.
2. Зобразіть структури нітрометану, нітроетану, 2-нітробутану за допомогою октетних формул і вкажіть вид хімічного зв'язку в цих сполуках.
3. Які електронні ефекти будуть проявлятися в сполуках:
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$; $\text{CH}_2=\text{CHCl}$; CH_3CHO ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$?
4. Напишіть структурні формули сполук: 2-нітробутан; 2,2-диметил-4-нітропентан; 4-нітро-2-пентен.
5. Напишіть структурні формули нітросполук ізомерних бутиловому естеру нітритної кислоти. Укажіть первинні, вторинні й третинні нітросполуки.
6. Напишіть структурні формули нітросполук складу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ і назвіть їх.
7. Назвіть такі сполуки:
 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHNO}_2-\text{CH}_3$; $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NO}_2$;
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$; $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_3-\text{COOH}$.
8. Подайте схему нітрування етану, пропану й метилпропану нітратною кислотою за Коноваловим.
9. Які нітропохідні утворюються при нітруванні бутану в газовій фазі?

10. Отримайте 1-нітробутан з йодистого бутилу. Поясніть чому поряд з нітросполукою утворюється бутилнітрит.
11. Отримайте з ізобутилового спирту 2-метил 1-нітропропан.
12. Запропонуйте схему переходу від метану до нітрометану. Який продукт буде утворюватися при відновленні останнього?
13. Напишіть реакцію конденсації нітрометану з формальдегідом, а для отриманої сполуки реакцію естерифікації з нітратною кислотою.
14. Нітрометан. Методи отримання та використання.

Аміни

1. Органічні аміни. Класифікація, будова, номенклатура. Способи одержання: відновлення, метод Габрієля, перегрупування Гофмана. Хімічні властивості: алкілювання, ацилювання, взаємодія з кислотами.
2. Яка електронна конфігурація атома нітрогену в триметиламіні й просторова будова триметиламіну?
3. Напишіть структурні формули таких сполук: а) етилметилпропіламіну; б) 2-гептанаміну; в) хлористого діетилдиметиламонію; г) 1,2-етандіаміну.
4. Напишіть структурні формули сполук: а) ізопентиламіну; б) диметилпентиламіну; в) 2-метил-1,5-пентандіаміну.
5. Напишіть усі можливі структурні формули амінів складу C_3H_9N і $C_4H_{11}N$. укажіть первинні й вторинні аміни.
6. Напишіть будову сполук за допомогою октетних формул: а) хлориду етиламіну; б) етиламіну; в) гідроксиду тетраетиламонію. Укажіть види хімічних зв'язків у цих сполуках.
7. Назвіть такі сполуки:
 $CH_3-CH(CH_3)-NH_2$; $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$;
 $CH_3-CH(CH_3)-N(CH_3)-CH_2CH_3$; $(C_2H_5)_4NOH$.
8. Яка зі сполук має найвищу температуру кипіння:
а) $(C_2H_5)_3N$; б) $(CH_3CH_2CH_2)_2NH$; в) $CH_3(CH_2)_5NH_2$.
9. Розташуйте такі сполуки в порядку зростання їх основних властивостей: метиламін, триметиламін, гідроксид тетраметиламонію, карбамід. Відповідь обґрунтуйте.
10. Порівняйте основні властивості сполук:
 $CH_3CONHCH_2CH_3$; *n*- $C_4H_9NH_2$; $CH_3CH_2N(CH_3)_2$; $(C_2H_5)_2NH$.
11. Запропонуйте схему перетворення ізобутилену в *трет*-бутиламін.
12. Напишіть реакції, за допомогою яких з етилену можна отримати: а) етиламін; б) пропіламін; в) хлористий тетраетиламоній.
13. Напишіть реакції, за допомогою яких масляну кислоту можна перетворити в бутиламін.
14. Отримайте триметиламін, використовуючи як вихідні речовини: а) метиловий спирт; б) формальдегід.
15. Отримайте ізобутиламін, використовуючи як вихідні речовини: а) ізобутиловий спирт; б) ізовалер'янову кислоту.
16. Напишіть реакції отримання ізопентиламіну з таких речовин: а) хлористого ізопентилу; б) 4-метилпентанової кислоти.
17. З диметилпропану отримайте 2,2-диметилпропіламін.

18. Використовуючи як вихідну сировину ізовалер'яновий альдегід, отримайте ізопентиламін.
19. Використовуючи ацетилен як вихідну сполуку, отримайте метиламін, пропіламін, етиламін.
20. Перетворіть *втор*-бутиловий спирт у *втор*-бутиламін двома методами.
21. Як взаємодіє кожний із реагентів з первинними амінами: а) гідроген хлорид; б) ацетилхлорид; в) йодометан.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганушак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,е-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського