Азотты органикалық қосылыстар. Алифатты аминдер мен нитроқосылыстар

12-дәріс

Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

Азотты органикалық қосылыстар

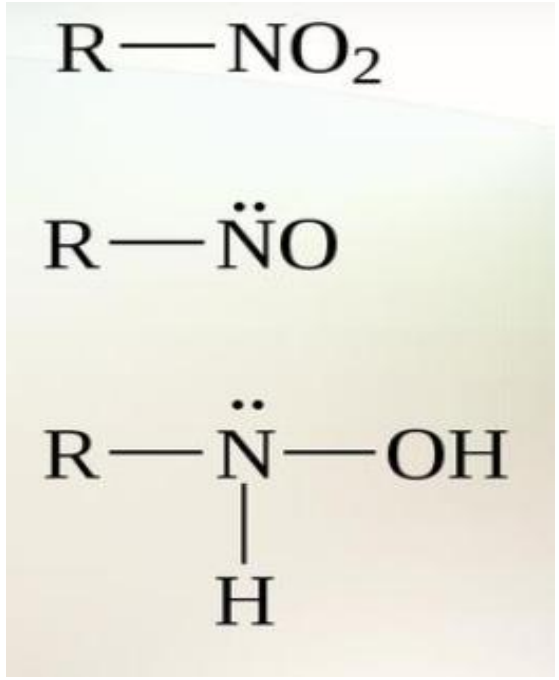
N-элементі бар қосылыстар:

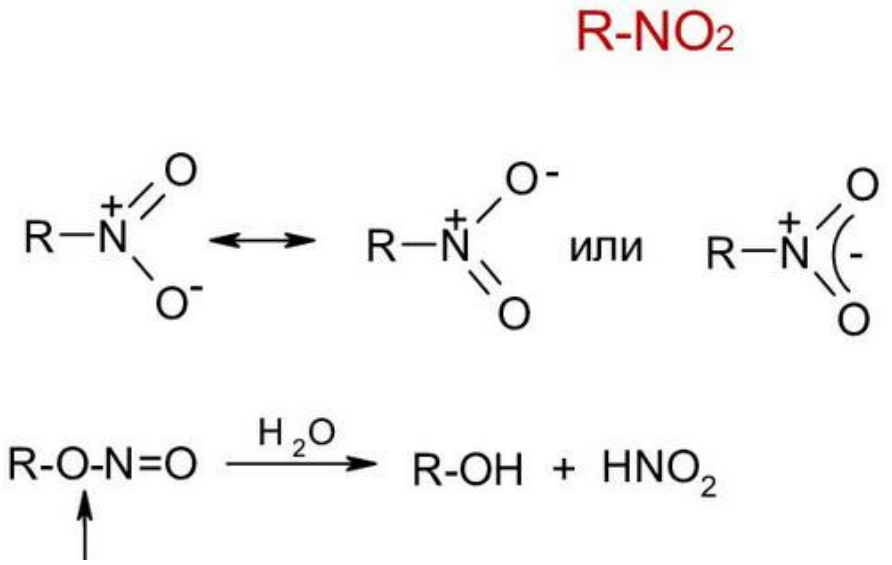
- **Нитроқосылыстар** — $R\text{-}NO_2$
- **Аминдер** — $R\text{-}NH_2$
- **Нитрилдер** $R\text{-}C\equiv N$
  Изонитрилдер $R\text{-}N\equiv C$

Нитроқосылыстар

Жалпы формуласы – $\mathbf{C_nH_{2n+1}NO_2}$ немесе $\mathbf{R\text{-}NO_2}$.
Азот қышқылының эфирлері алкилнитриттерге-R-ONO изомерлі.

- Нитроқосылыс
- Нитрозоқосылыс
- Гидроксиламин





Азот қышқылының күрделі эфирі

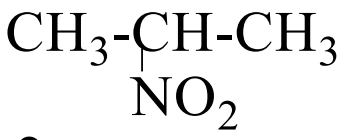
Изомерия. Номенклатура.

Құрамындағы радикал санына байланысты:
біріншілік- $R\text{-}CH_2\text{-}NO_2$, екіншілік- $R_2CH\text{-}NO_2$ және үшіншілік- $R_3C\text{-}NO_2$

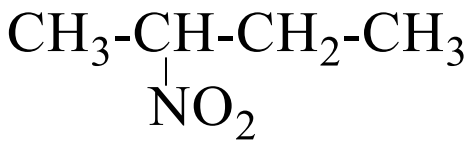
$CH_3\text{-}NO_2$
нитрометан

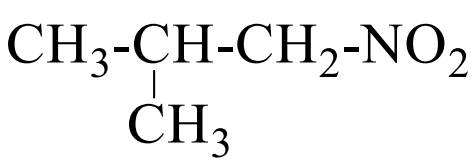
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2$
нитроэтан

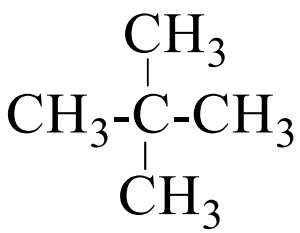
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NO_2$
1-нитропропан


2-нитропропан


1-нитробутан

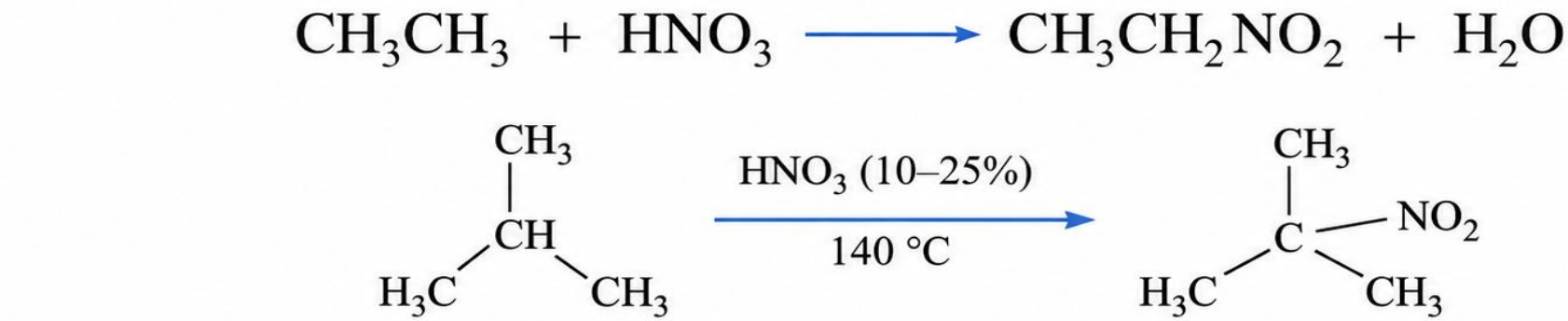

2-нитробутан


1-нитро-2-метилпропан

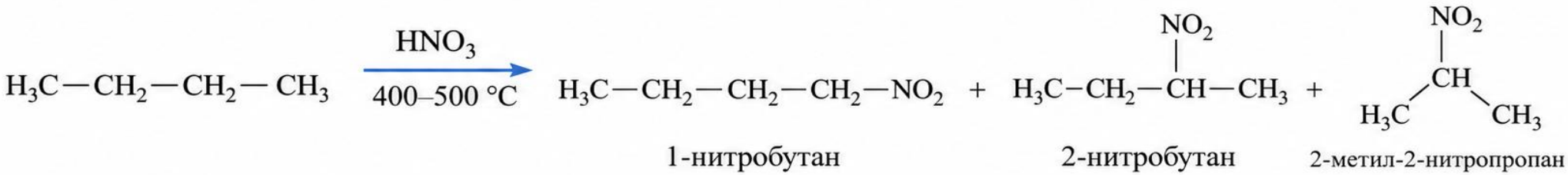

2-нитро-2-метилпропан

Синтездеу жолдары

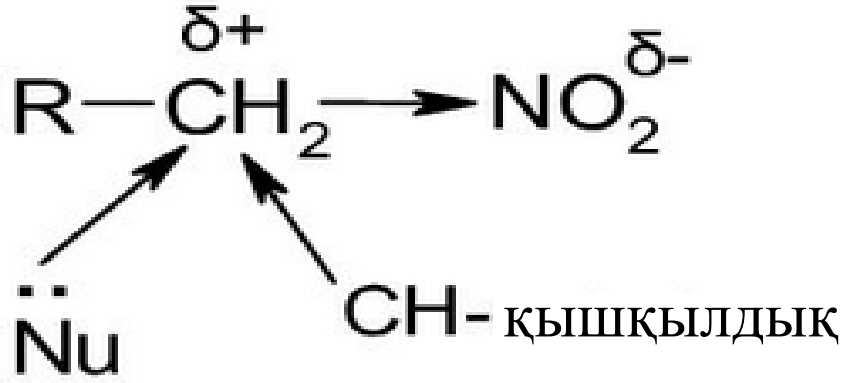
1. *М. И. Коновалов реакциясы*



Алкандарды және галогеналкандарды газды фазада (350–500 °C) нитрлеу: жоғары алкандарда концентрлі азот қышқылының әсерінен C–H байланысы үзіліп, қоспа түзіледі.



Химиялық қасиеттері

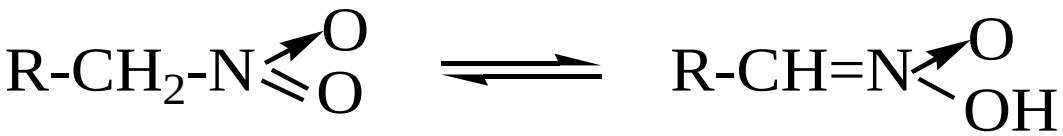


Химиялық қасиеттері оның құрамындағы нитро топтың құрылысының ерекшелігіне байланысты

1. **Тотықсыздану.**

$$RNO_2 + 3H_2 \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

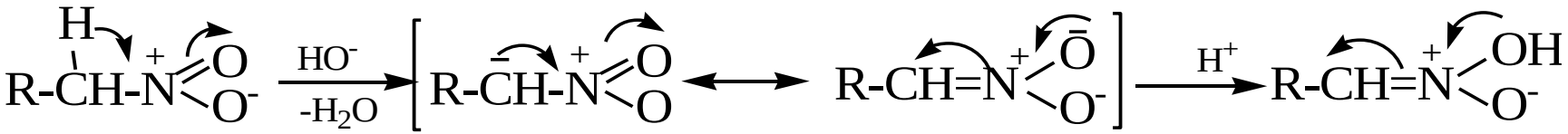
2. Тұздар түзу. Біріншілік және екіншілік нитроқосылыстар сілтілерде еріп тұздар түзеді. Бұл нитротоппен байланысқан С атомындағы Н оның әсерінен активтеліп сілтілік ортада *аци-нитро*-формаға (қышқылды) қайта топтасады.



нитро-форма аци-нитро-форма

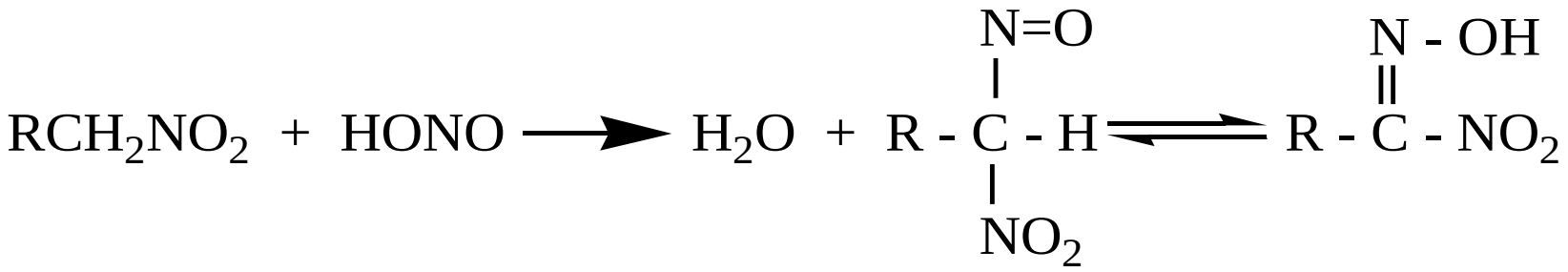
Нитротоптың саны артқан сайын қышқылдығы артады

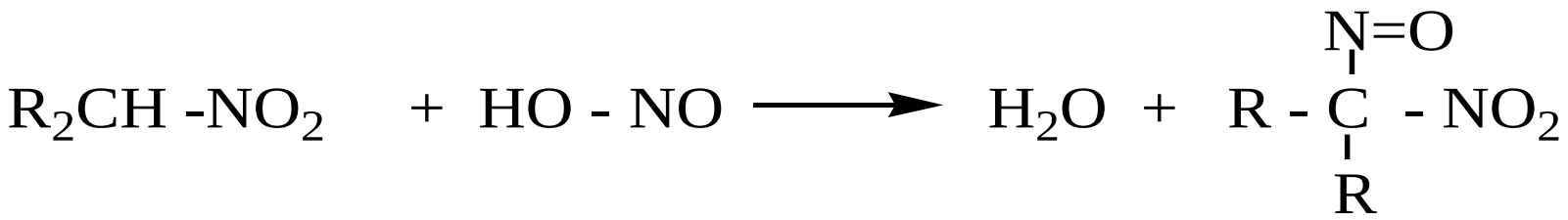
Нитроқосылыстар *нитро-* және *аци-нитро*-формада болатын *таутомерлі заттар*
Нитроқосылыстардың ерітінділерін минералды қышқылдармен өңдесе,
күшті қышқылды *аци-формасы* түзіліп, соңынан нейтралды формаға изомерленеді.



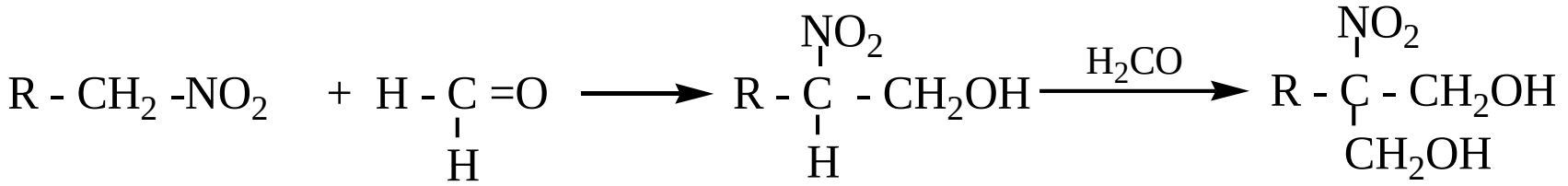
Сондықтан нитроқосылыстарды ***псевдоқышқылдарға*** жатқызады.

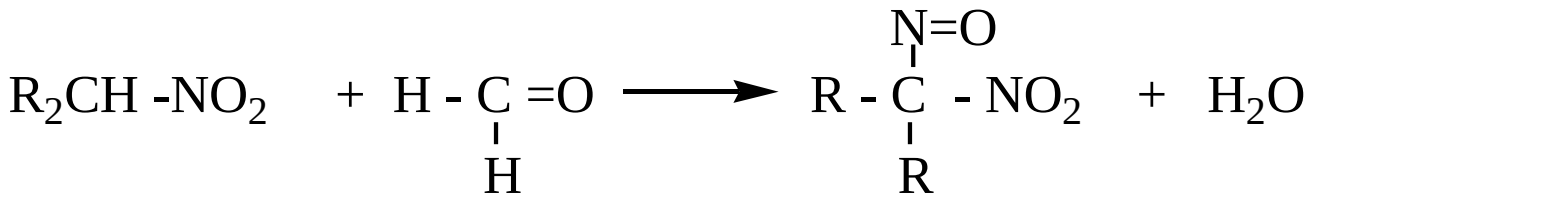
3. NO2 байланысқан С атомындағы Н басқа да реакцияларда белсенділік көрсетеді.

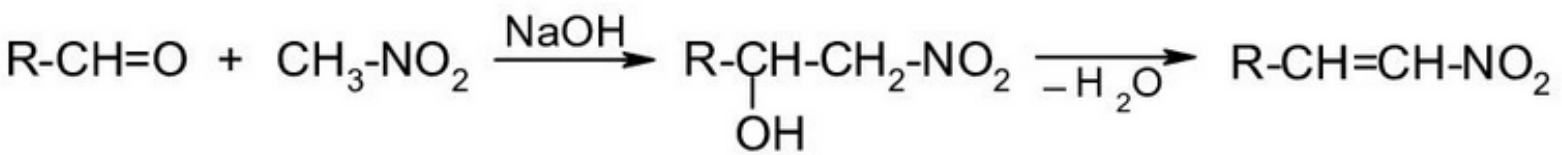




4. Біріншілік және екіншілік нитроқосылыстар сілті қатысында альдегидтермен конденсирленіп нитропрусидтер түзеді (нуклеофильді қосылу реакциясы).





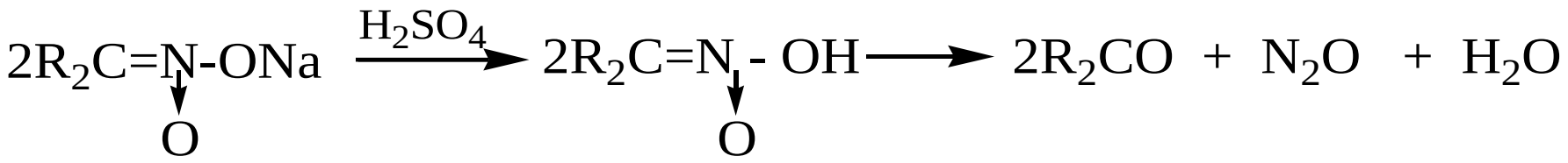


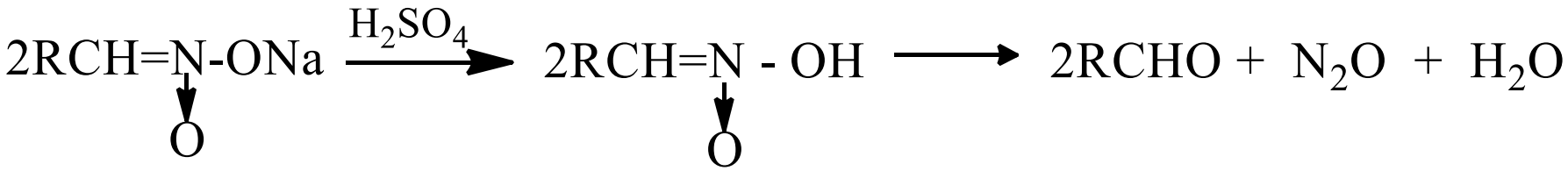
Нитрометан формальдегидпен әрекеттесіп триметилнитрометан- $O_2N\text{-}C(CH_2OH)_3$ түзеді.

Оны тотықсыздандырса, жуғыш заттар мен эмульгатор өндірісінде қолданылатын аминоспирт- $H_2N\text{-}C(CH_2OH)_3$ түзіледі.

Нитроспирттердің азот қышқылды эфирлері мысалы, $O_2N\text{-}C(CH_2ONO_2)_3$ – **күшті қопарылғыш зат.**

5. Біріншілік және екіншілік нитроқосылыстардың *аци-формалары* сулы ерітінділерде минерал қышқылдардың әсерінен альдегид және кетон түзеді.





6. Біріншілік нитроқосылыстар 85% H_2SO_4-пен қыздырғанда гидроксил тобы бөлініп карбон қышқылына айналады. Бұл реакция өндірісте *гидроксиламин* алу үшін қолданылады:



АМИНДЕР

Аммиак құрамындағы бір Н атомы алкил тобына алмасқан қосылыстар ***(NH_2R)***

Аминдер – молекуласының бір немесе бірнеше атомдары Н-нің радикалына ауысқан амиактың туындысы

Радикалдың қанша Н атомының орнын басатынына байланысты аминдер:

Біріншілік-RNH_2,

Екіншілік-R_2NH

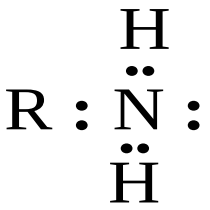
Үшіншілік аминдер- R_3N

$CH_3 - NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$(CH_3)_3N$
метиламин	диэтиламин	триметиламин

Молекуласында екі амин тобы бар аминдерді *диаминдер*

$NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ Гексаметилендиамин

Аммиактағы сияқты аминдердің азот атомында оның негізгі қасиеттерін анықтайтын бөлінбеген электрон жұбы:



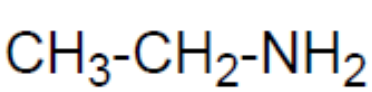
НОМЕНКЛАТУРА

$CH_3 - CH_2 - NH_2$

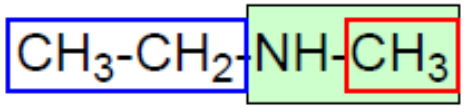
этил**амин**

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$

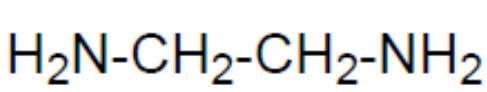
1-аминбутан (бутиламин)



этанамин
этиламин



N-метилэтанамин
метилэтиламин



1,2-этандиамин
этилендиамин

$C_4H_{11}N$ *аминдері*

Қосылыс	Номенклатура	
Біріншілік	**халықаралық**	**тривиалдық**
$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1-аминобутан (1-бутанамин)	бутиламин
$CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{C}}HCH_2CH_3$	2-аминобутан (2-бутанамин)	екіншілік бутиламин
$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2NH_2$	1-амино-2-метилпропан (2-метил-1-пропанамин)	изобутиламин
$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}-NH_2$	2-амино-2-метилпропан (2-метил-2-пропанамин)	үшіншілік бутиламин
Екіншілік		
$CH_3NHCH_2CH_2CH_3$	1-метиламинопропан	метилпропиламин
$C_2H_5NHC_2H_5$		диэтиламин
$CH_3NH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$	2-метиламинопропан	метилизопропиламин
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-C_2H_5$	диметиламиноэтан	диметилэтиламин

СИНТЕЗДЕУ ЖОЛДАРЫ

Өнеркәсіпптік синтездер.

1. Аммонолиз. 300°С-да катализатор – AI_2O_3, ThO_2 қатысында:

$$R\text{-}OH + HNH_2 \xrightarrow[ThO_2]{AI_2O_3} H_2O + R\text{-}NH_2$$

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[450^0\ C]{Al_2O_3} \boxed{CH_3NH_2} \xrightarrow[-H_2O]{CH_3OH} \boxed{CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3} \xrightarrow[-H_2O]{CH_3OH} \boxed{\begin{matrix} H_3C & & \\ & N-CH_3 & \\ H_3C & & \end{matrix}}$$

2. Галогентуындыларға аммиакпен әсер етіп, әр түрлі амин қоспасын алады. Олар аммиак тұздарына ыдырауынан галогеналкилдермен Гофман реакциясына түсіп жеке аминдер түзеді. Реакция S_N2 механизммен жүреді.

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 \cdot HI + \cdot NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4I$$

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_2NH \cdot HI$$

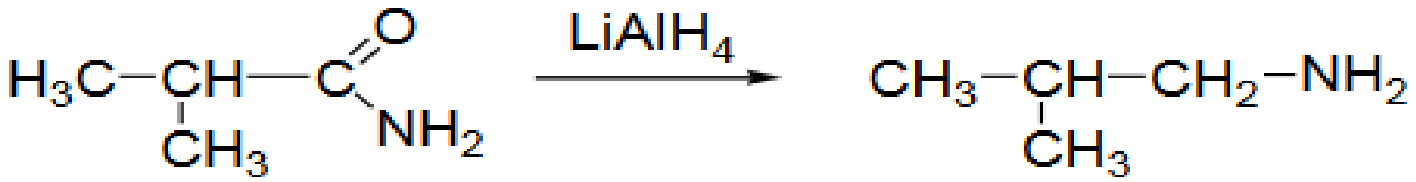
$$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot HI$$

$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+ I^-$$

ЗЕРТХАНАЛЫҚ СИНТЕЗДЕР

3. Қышқыл амидтері гипобромитпен (Гофман р-ясы) біріншілік аминдер түзеді.

$$RCONH_2 \xrightarrow[(Br_2+KOH)]{KBrO} RNH_2 + KBr + CC$$



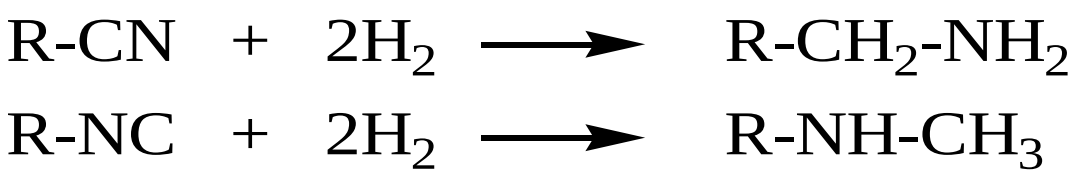
4. Нитроқосылыстарды Pt, Pd, Ni катализаторлары қатысында тотықсыздандыру арқылы біріншілік аминдер алуға болады.

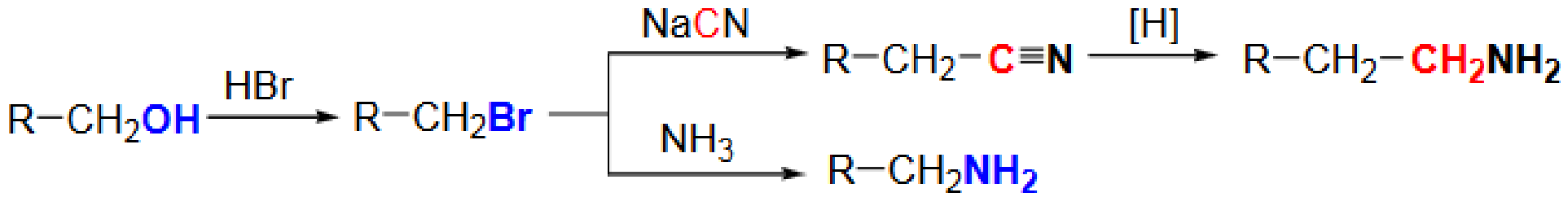
$$RNO_2 + 3H_2 \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

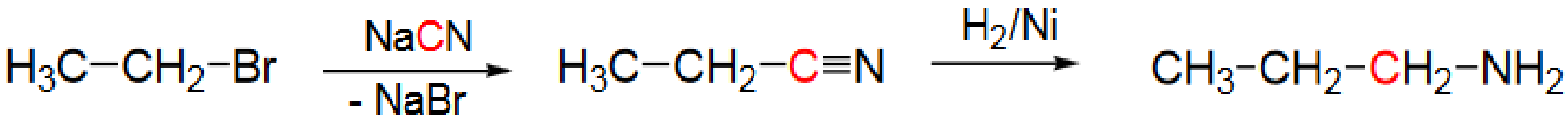
$$C_2H_5NO_2 \xrightarrow{H_2\ (Pd)} C_2H_5NH_2 + H_2O$$

(Зайцев М.М., 1872 г.)

5. Нитрилдер мен изонитрилдерді Pt, Pd, Ni катализаторлары қатысында тотықсыздандырса, нитрилмен реакция жағдайына байланысты біріншілік немесе екіншілік аминдер не олардың қоспасы түзіледі. Изонитрилдер тотықсызданғанда көбінесе екіншілік аминдер түзіледі.



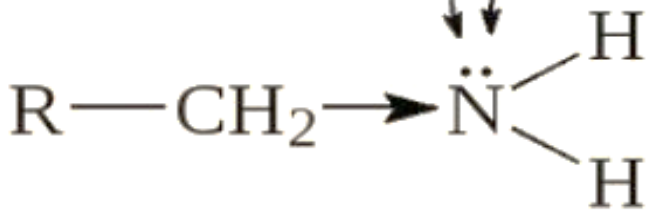




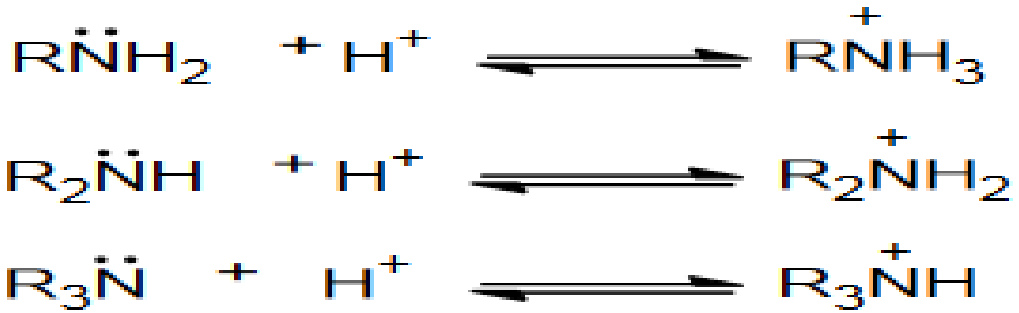
ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Нуклеофильдік орталық

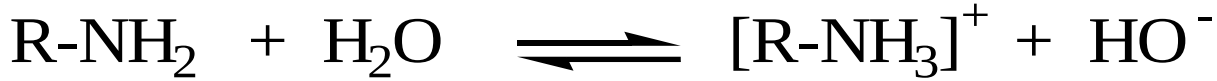
Негіздік орталық



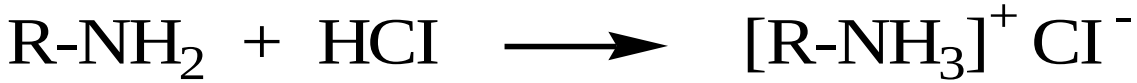
Химиялық қасиеттері жағынан аминдер аммиакқа өте ұқсас:
нулеофильді реагенттермен реакцияға түседі.
Алифатты аминдер күшті негіздер және нуклеорфильдік қасиет көрсетеді.
Біріншілік және екіншілік аминдер – әлсіз NH қышқылдар.



1. Аминдердің сулы ерітінділері негіздік қасиет көрсетеді. Оны толық ионизацияланған алкил алмасқан аммоний гидрототығын түзуімен түсіндіруге болады.



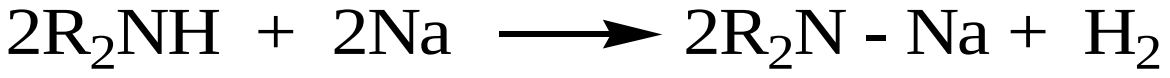
2. Аминдер минерал қышқылдармен алкил алмасқан аммоний тұздарын түзеді.



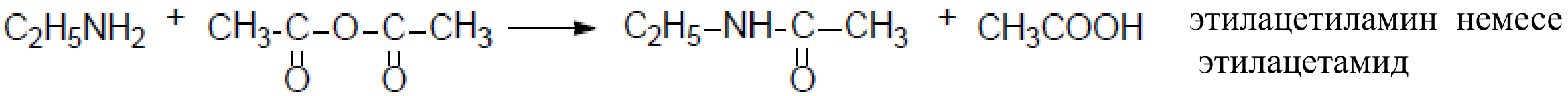
Аминдердің негіздік қасиеттері азот атомындағы бос электрондардың протон қосып алуға қабілеттілігіне байланысты:



Аминдердің негізділігі аммиакпен салыстырғанда азоттағы электрон тығыздығын артыратын радикалдардың индукциялық эффектісіне байланысты біршама жоғары болады. Аминдердің өте әлсіз қышқылдық та қасиеттері болады. Олар сілтілік металдармен алкил немесе диалкиламид тұздарын түзеді.

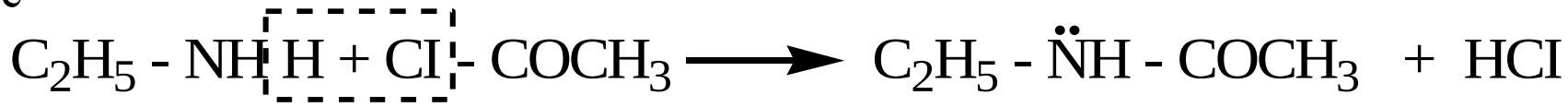


3. Аминдер алкилдеу, ацилдеу, көбінесе ацетилдеу реакциясына түседі (яғни амин тобының Н атомы алкил немесе ацил топтарына алмасады). Ацилдеу реакциясы – S_N1 және S_N2 механизмі бойынша жүретін нуклеофильдік орын басу реакциясы.



этилацетиламин немесе этилацетамид

немесе



N-этилэтанамид

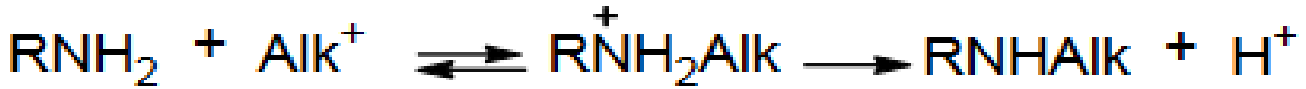


метилэтиламин

$[C_2H_5 - NH_2 - CH_3]^+Cl^-$ метиламмоний хлориді

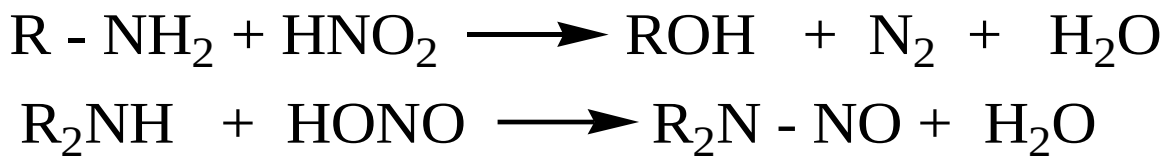
Механизм:





$$4C_2H_5NH_2 + 15O_2 = 8CO_2 + 14H_2O + 2N_2$$

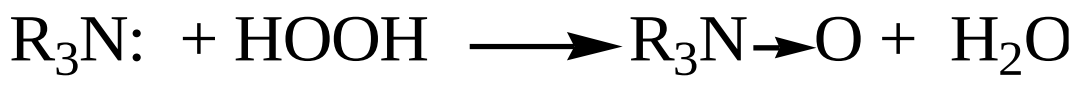
4. Біріншілік аминдер азотты қышқылмен әрекеттесіп, спирттер, алкен немесе басқа заттар, ал екіншілік аминдер нитрозаминдер түзеді. Үшіншілік аминдер суықта әрекеттеспейді.



$$R - NH_2 + HNO_2 \longrightarrow ROH + N_2 + H_2O$$

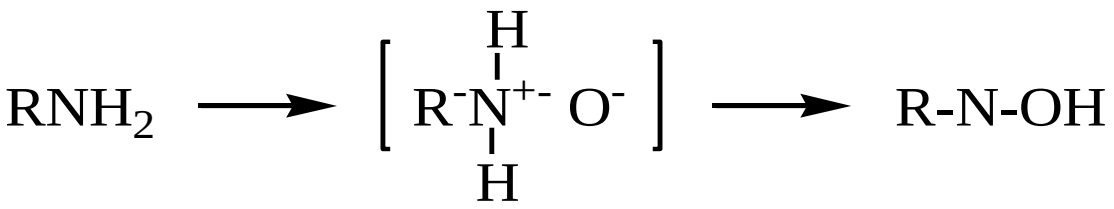
$$R_2NH + HONO \longrightarrow R_2N - NO + H_2O$$

5. Аминдердің тотықсыздандырғыштық қасиеті де болады. Үшіншілік аминдер гидрототықтармен амин тотықтарына дейін тотығады.



$$R_3N: + HOOH \longrightarrow R_3N \rightarrow O + H_2O$$

Біріншілік және екіншілік аминдер гидроксиаминдер түзеді.



$$RNH_2 \longrightarrow \left[R^{-}\overset{H}{\underset{H}{N^{+-}}} O^{-} \right] \longrightarrow R\text{-}N\text{-}OH$$

ҚОЛДАНЫЛУЫ



Дәрілік заттар алу



Бояғыштар алу



Органикалық синтезде



Жарылғыш заттар алу



Косметика өнеркәсібінде



Тамақ өнеркәсібінде



Мұнай-химия өнеркәсібінде



Полиамид талшықтарын алу