

Лекція №27

Тема: Аміни. Азо- та діазосполуки.

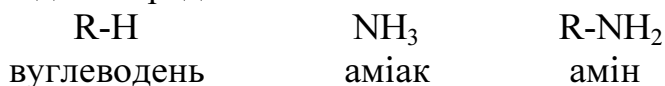
План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.
5. Діазосполуки та азосполуки (азобарвники).

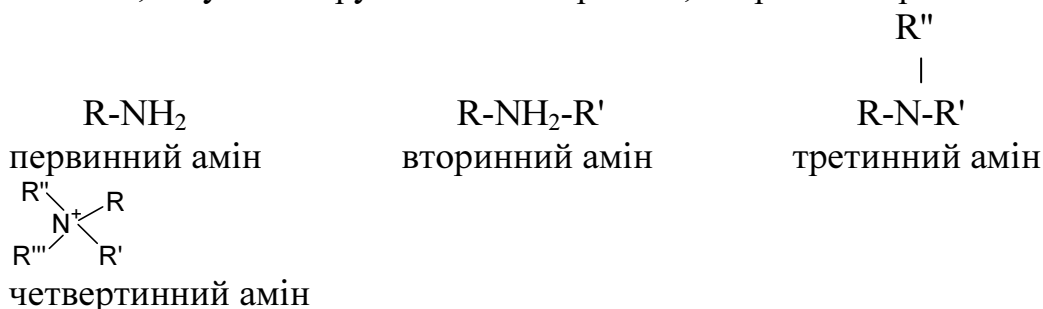
1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.

Аміни – органічні сполуки, які можна розглядати як похідні вуглеводнів, утворені в наслідок заміщення атомів водню залишками аміаку.

Аміни розглядають і як похідні аміаку, в якому атоми водню заміщені вуглеводними радикалами:

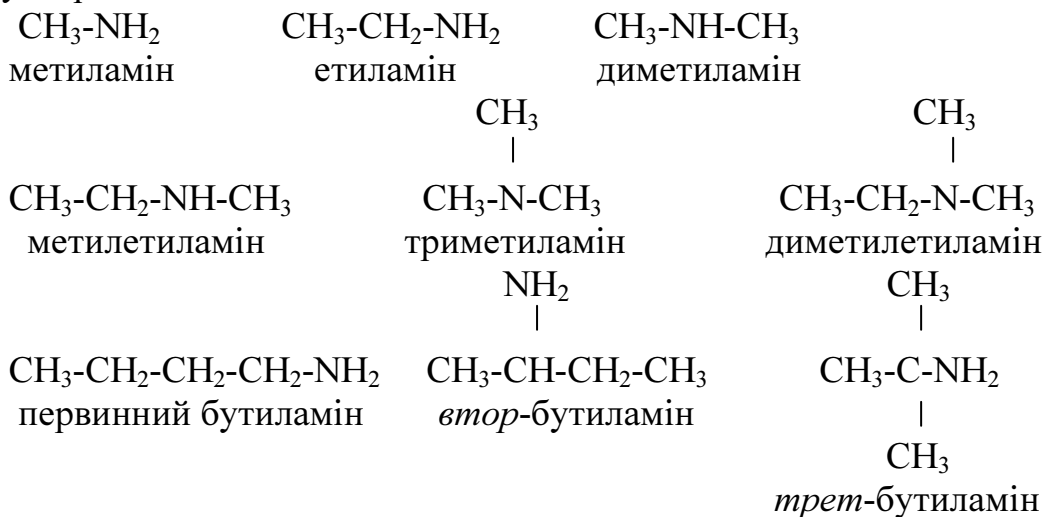


Так як у аміаку радикалами можуть бути послідовно заміщені всі водневі атоми, існують 3 групи амінів: первинні, вторинні й третинні.

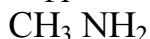


В залежності від природи радикалу розрізняють аліфатичні й ароматичні аміни

По раціональній номенклатурі назви радикалів, що входять до їх складу з приєднанням закінчення –амін



По Міжнародній номенклатурі (ІЮПАК) збережені раціональні назви амінів. У випадку більш складних радикалів назви амінів утворюють ще й так: до назви вуглецю приєднують закінчення амін. положення аміногрупи позначають цифрою:

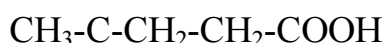


3-метил-2-бутанамін

В сполуках зі змішаними функціями, коли поряд з аміногрупою існує інша функцій на група – спиртова, альдегідна, кетонна або карбоксильна, аміногрупа позначається префіксом –*аміно*, наприклад:

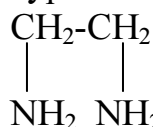


2-аміно-1-пропанол

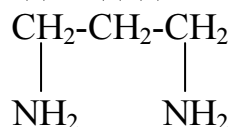


4-аміно-4-метилпентанова кислота

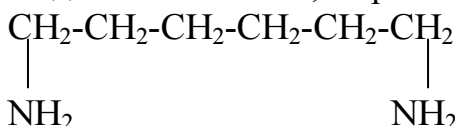
Сполуки, які мають дві аміногрупи називають діамінами. По номенклатурі ІЮПАК до назви вуглеводню додають закінчення –*діамін*.



1,2-етандіамін

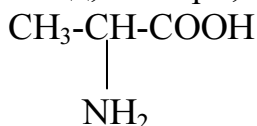


2,3-пропандіамін (триметилендіамін)

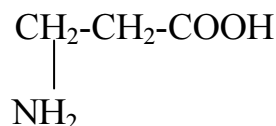


1,6-гександіамін (гексаметилендіамін)

Наприклад, ізомери, які відрізняються положенням аміногрупи:



α -амінопропіонова кислота
2-амінопропіонова кислота
аланін



β -амінопропіонова кислота
3-амінопропіонова кислота

В молекулі гліцину немає асиметричного атому вуглецю, а в молекулі аланіну α -вуглецевий атом виявляється асиметричним. Тому аланін являє собою звичайну оптично активну амінокислоту, існуючу у вигляді двох дзеркальних ізомерів:



Д(-)-аланін



α (+)-аланін

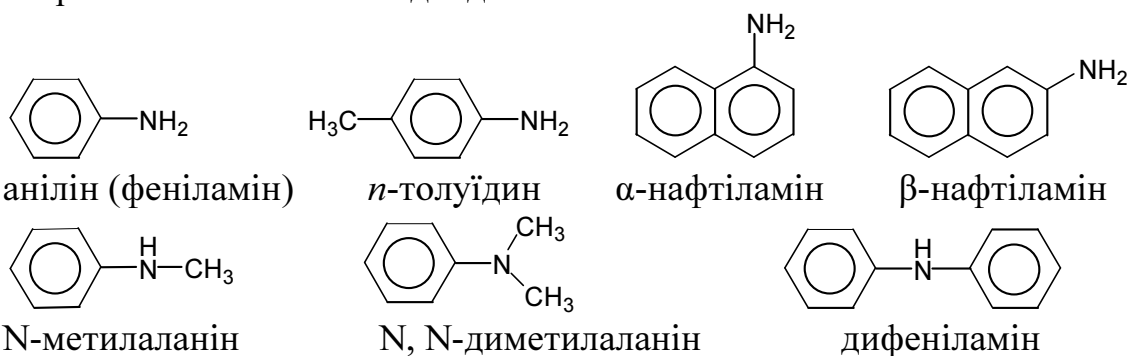
Оптична ізомерія аланіна подібна ізомерії молочної кислоти.

Д-аланін обертає площину поляризації світла ліворуч (-), а 4-аланін – праворуч.

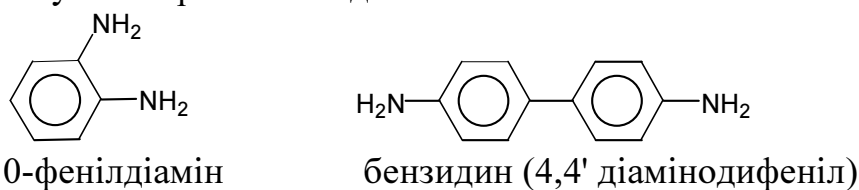
Амінокислоти широко розповсюджені в природі. Багато серед них мають виключне значення і являють собою структурні елементи, з яких складаються молекули білків. Природні амінокислоти можуть бути здобуті при гідролізі білкових речовин тваринного і рослинного походження. Багато із амінокислот білків мають окрім карбоксильних і аміногруп ще й інші угруповання: гідроксильні, сірковмісні радикали ароматичних і гетероциклічних сполук.

Усі амінокислоти природних білків становлять α -амінокислоти і мають асиметричні атоми вуглецю (крім гліцину). Всі α -амінокислоти білків становлять α -ізомерами, незалежно від того.

Із ароматичних амінів слід відмітити:



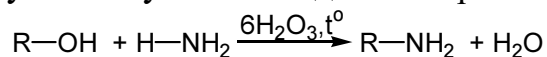
Існують і ароматичні діаміни:



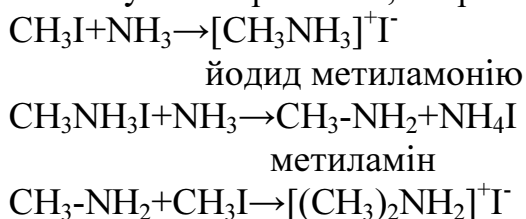
Ізомерія амінів залежить від положення аміногрупи у вуглеводневому ланцюгу, від кількості і будови радикалів, сполучених з атомом азоту. Наприклад, ізомерами є діетиламін $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ і метилпропіламін $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$, триметиламін $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$, метилетиламін $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ і пропіламін $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

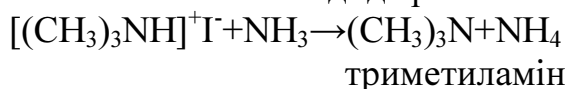
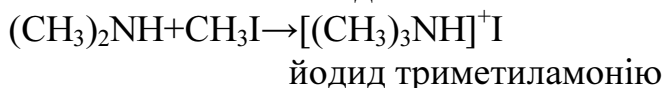
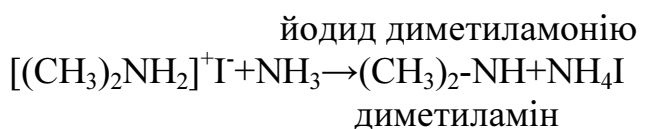
2. Методи добування.

1) Пропусканням парів спиртів і аміаку при 300°C над каталізатором (Al_2O_3 , ThO_2) здобувають суміш первинних, вторинних і третинних амінів, більшу частину якої складають первинні аміни:

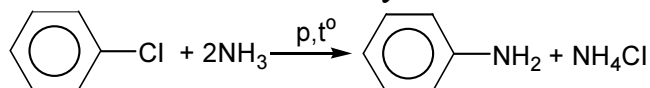


2) Дією аміаку на галогенпохідні (реакція Гофмана). В наслідок реакції здобувають суміш первинних, вторинних і третинних амінів:

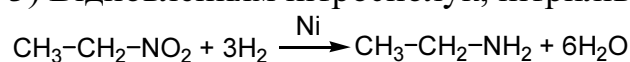




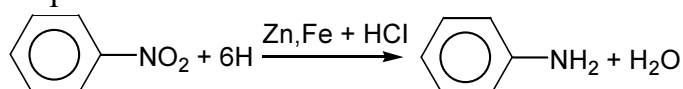
Аналогічно можна здобути анілін:



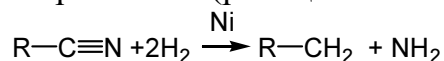
3) Відновленням нітросполук, нітрилів, оксимів, гідразонів:



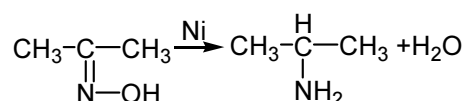
нітроетан



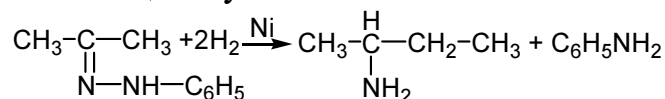
нітробензол (реакція Зініна)



амін

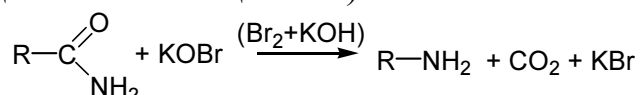


оксим ацетону



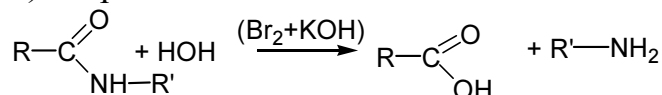
фенілгідрозон метилетилкетону

4) Розщеплення амідів кислот під дією гіпобромиду або гіпохлориду (розщеплення за Бецманом):



Ця перегрупировка зменшує кількість атомів карбону.

5) Гідролізом заміщених амідів:



3. Фізичні властивості.

Метиламін, диметиламін і три метиламін – гази, інші нижчі аміни – рідини. Нижчі газоподібні і рідкі аміни мають аміачний запах і подібно до аміаку добре розчиняються у воді. Більш складні аміни – рідини з неприємним запахом зіпсованої риби. Зі збільшенням молекулярної маси рідини збільшується температура кипіння та зменшується розчинність у воді. Вищі аміни – тверді речовини, без запаху, не розчинні у воді.

В ІЧ-спектрах первинних і вторинних амінів спостерігається поглинання в області $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$, яке відповідає валентним коливанням

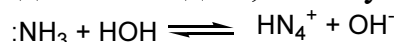
N-H-зв'язків. Смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням зв'язків N-C, розміщуються в області 1100-1300 cm^{-1} і важко ідентифікуються.

4. Хімічні властивості.

Властивості амінів визначаються в першу чергу наявністю в їх молекулах аміногрупи.

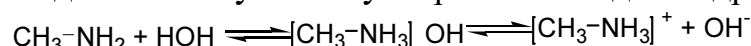
1) Основні властивості амінів.

Як похідні аміаку аміни проявляють основні властивості і являються органічними основами. Водні розчини аміаку мають лужну реакцію, так як взаємодіючи з водою, аміак утворює гідроксид амонію:



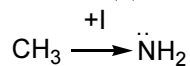
Аміак – слабка основа. При нагріванні його водного розчину, приведена вище реакція протікає в зворотному напрямку й іони амонію розкладаються, утворюючи аміак і воду.

Подібно аміаку аміни утворюють з водою гідроксиди, наприклад:



гідроксид метиламонію іон метиламонію

Гідроксиди амінів мають лужну реакцію, зафарбовують лакмус у синій колір, а фенолфталеїн – у малиновий. Більш того, під впливом алкільних радикалів основні властивості аміногрупи збільшуються, тому аміни першого ряду являються значно більш сильнішими основами, ніж аміак. Збільшення основних властивостей аміногрупи в амінах зрівняно з аміаком пояснюються електронодонорними властивостями алкільних радикалів, здібністю радикалів подавати електрони (індукційний ефект):



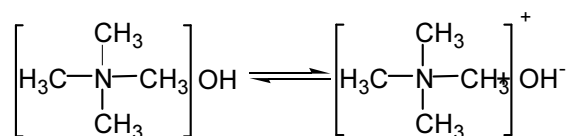
Алкїли збільшують загальну електронну густину атому азоту й здібність приєднувати протон., що віднімається при утворенні йону амонію від води. Таким чином, збільшується кількість гідроксильних іонів в розчині, тобто його основність. В ароматичних амінах основні властивості аміногрупи, безпосередньо з'єднаною з бензольним ядром, під впливом останнього послаблені, тому ароматичні аміни є більш слабкими основами ніж аміак. Так водний розчин аніліну не дає лужної реакції на лакмус.

Зниження основних властивостей аніліну зрівняно з аліфатичними амінами обумовлено спряженням неподіленої електронної пари атому азоту з π -електронною системою ядер.



При цьому знижається електронна густина на атомі азоту, а збільшується – в орто- і пара-положеннях ядра.

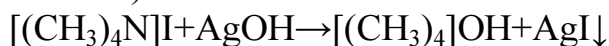
Особливо сильні основні властивості виявляють четвертинні амонійні основи. Так гідроксид тетраметиламонію, що дисоціює за рівнянням



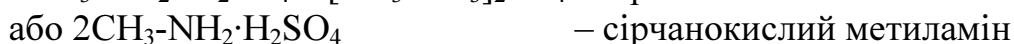
по силі подібний гідроксидам Na і K.

Здобувають четвертинні амонійні основи з третинних амінів:

$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{I}$ – йодид тетараметиламонію (четвертинна амонійна сіль)



Як основи аміни, подібно аміаку, взаємодіючи з кислотами дають сіль:



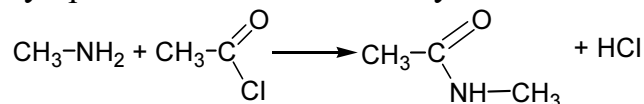
Сіль амінів – кристалічна речовина, яка добре розчиняється у воді. Солі четвертинних амонійних основ – важливі біологічно активні речовини.

2) Алкілування амінів.

Реакція алкілування відбувається шляхом заміщення атомів водню аміногрупи алкільними радикалами та розглянута вище, як метод синтезу різних амінів (реакція Гофмана).

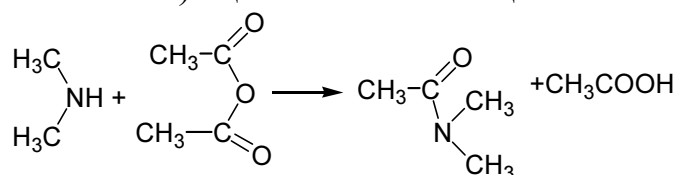
3) Ацилування амінів.

При дії галоген ангідридами або ангідридами кислот на первинні і вторинні аміни водень в аміногрупі заміщується на ацильний залишок. У випадку аліфатичних амінів здобувають алкільні похідні амідів кислот, а у випадку ароматичних амінів добувають аніліди кислот:



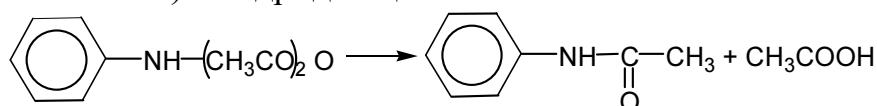
метиламін хлорангідрид метиламід

(первинний амін) оцтової кислоти оцтової кислоти



диметиламін оцтовий диметиламід

(вторинний амін) ангідрид оцтової кислоти



ацетанлід (анлід оцтової кислоти)

Третинні аміни, оскільки у них при N немає водню, в реакцію ацилування не вступають.

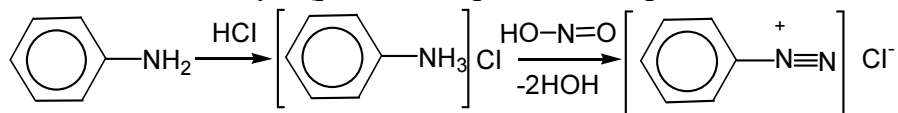
4) Реакції амінів з азотистою кислотою HNO_2 .

Ця реакція має важливе аналітичне значення, так як дозволяє розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни.

Аліфатичні первинні аміни при взаємодії з азотистою кислотою утворюють спирти, при цьому виділяється вільний азот:



Первинні ароматичні аміни інакше реагують з азотистою кислотою. У кислих розчинах первинні ароматичні аміни взаємодіють з HNO_2 з утворенням діазосполук (реакцію проводять при охолодженні):

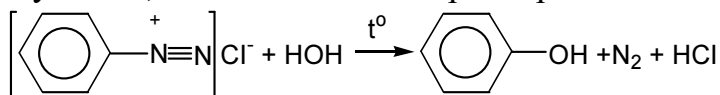


Анілін

хлорид феніламонію
(солянокислий амін)

хлорид фенілдіазонію
(діазосполука)

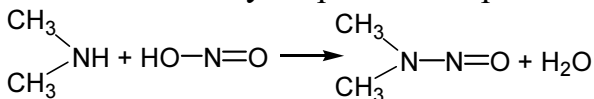
Ця реакція називається реакцією діазування первинних ароматичних амінів. Діазосполуки нестійкі: при нагріванні або під дією світла вони гідролізуються, виділяючи N_2 і перетворюються в феноли:



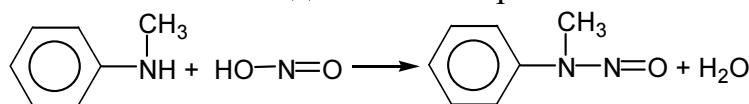
Таким чином і в ароматичних амінах первинна аміногрупа при дії азотистою кислотою може бути заміщена на гідроксильну групу.

Відрізняючи від аліфатичних амінів, первинні ароматичні аміни утворюють феноли, але реакція протікає через проміжну стадію утворення.

Вторинні аміни, як аліфатичні так і ароматичні, при взаємодії з азотистою кислотою утворюють нітрозаміни:



діметилетнітрозамін

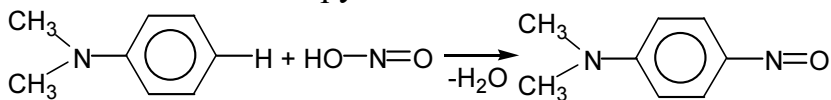


метилфенілнітрозамін

Аліфатичні третинні аміни, у яких при азоті немає водню, не реагують з азотистою кислотою.

Ароматичні третинні аміни взаємодіють з азотистою кислотою, але реакція йде по бензольному кільцю, а не по аміногрупі.

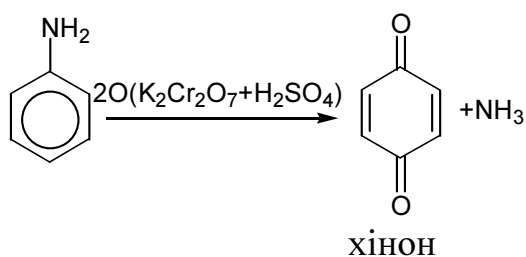
Третинна аміногрупа проявляє себе як замісник I роду, тому залишок азотистою кислоти – нітрозогрупа легко заміщує водень в бензольному ядрі в пара-положенні до аміногрупи:



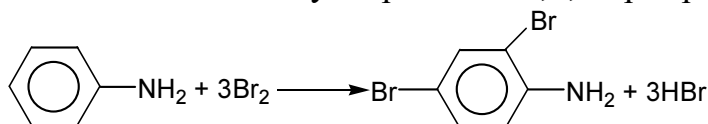
n-нітроз N, N-діметиланілін

5) Реакції за рахунок ароматичного ядра.

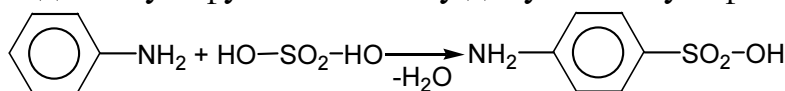
Ароматичні аміни легко окислюються, так як під впливом аміногрупи бензольне ядро втрачає стійкість до дії окислювачів:



Для ароматичних амінів характерна реакція електрофільного заміщення в ароматичному ядрі. Аміногрупа, як замісник I роду, полегшує реакцію заміщення в бензольному ядрі, при цьому заміщення атомів водню відбувається в *орто*- і *пара*- положеннях до аміногрупи. Наприклад, при дії бромної води із аніліном утворюється 2,4,6-триброманілін.

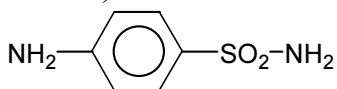


Під час сульфонування аніліну добувають сульфанілову кислоту:

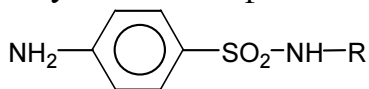


сульфанілова кислота
(*n*-аміноссульфабензол)

Важливе значення має амід сульфанілової кислоти, або сульфаніламід (стрептоцид):



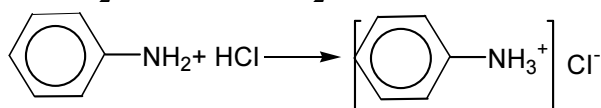
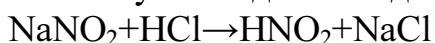
Стрептоцид – цінний лікувальний препарат, що застосовується для лікування інфекційних захворювань. Похідні сульфаніламіду типу



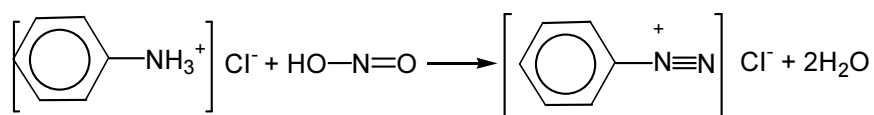
, де R – залишки різних гетероциклічних сполук, що являють собою групу дуже важливих сульфаніламідних лікувальних речовин.

5. Діазосполуки і азосполуки (азобарвники).

Як зазначалося вище, діазосполуки отримують під час взаємодії первинних ароматичних амінів з азотистою кислотою – реакція дізотування. Так як азотиста кислота в вільному вигляді не стійка, то звичайно до розчину аміаку в надмірі соляної кислоти додають розчин нітриту натрію NaNO_2 . Нітрит натрію розкладається соляною кислотою і азотиста кислота, що виділяється, відразу взаємодіє з аміаком. В цих умовах діазосполуки утворюються у вигляді солей діазонію, наприклад:



фенілдіазонійхлорид



хлористий фенілдіазоній

Діазотування ведуть при охолодженні, так як діазосполуки нестійкі – деякі розкладаються при кімнатній температурі.

Солі діазонію – реакційноздібні речовини. Використовують їх як проміжні сполуки. Можна отримати різноманітні органічні сполуки.

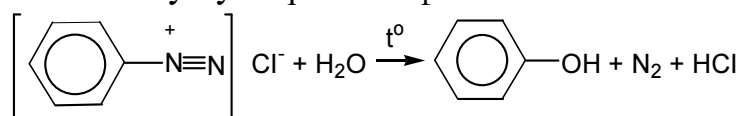
Розрізняють два типи перетворень діазосполук:

I реакції, що протікають з виділенням азоту;

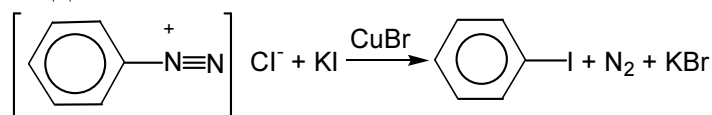
II реакції, що протікають без виділення азоту;

I реакції, що протікають з виділенням азоту:

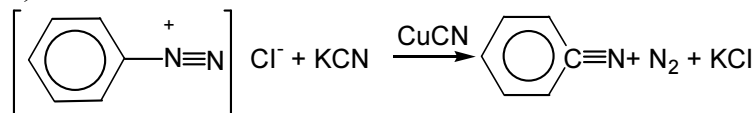
а) при нагріванні водних розчинів солей діазонію відбувається розпад з виділенням азоту і утворенням фенолів:



б) при нагріванні хлористої, бромистої або йодистої солі діазонію з відповідною сіллю (KCl, KBr, KI) за наявності каталізатору – солі міді (I), також виділяється азот:



в)



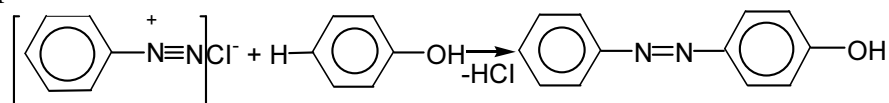
нітрил бензойної кислоти

II реакції, що протікають без виділення азоту:

Серед реакцій цього типу найбільш важливі реакції взаємодії солей діазонію з фенолами і ароматичними амінами, які призводять до утворення азосполук (азобарвників).

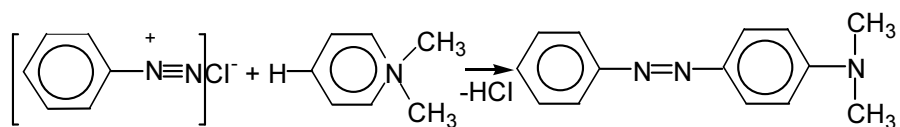
Азосполуки містять азогрупу $-\text{N}=\text{N}-$, загальна формула їх $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, де Ar – ароматичні радикали.

При взаємодії солей діазонію з фенолами отримують оксіазосполуки, а при взаємодії діазонію з ароматичними амінами отримують аміноазосполуки. Ці реакції називають реакціями азосполучення, а продукти цих реакцій являють собою великий клас барвникових речовин та називаються азобарвниками:



фенол

азобарвник
(оксіазосполука
n-оксілазобензол)



N, N-диметиланілін

азобарвник

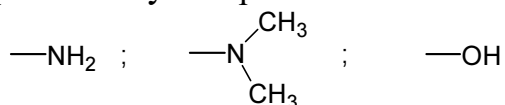
аміноазосполука

n-N, N-диметиламінобензол

Як бачимо із приведених рівнянь, при азосполученні феноли і аміни вступають до цієї реакції за рахунок атома водню ароматичного ядра в *para*-положенні до -OH або -NH₂ групи, які направляють цю реакцію як замісники I роду. Якщо *para*-положення займане, то у реакції приймає участь водень в *ortho*-положенні до цих груп. З β-нафтолом в α-положення.

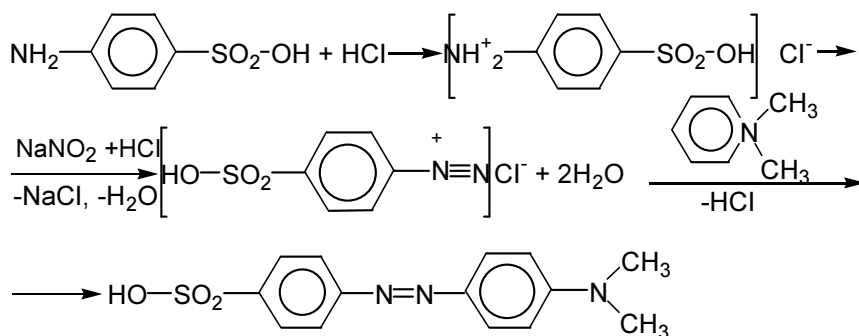
Початковий для отримання азобарвників первинний ароматичний амін, який шляхом діазотування перетворюється в діазосполуку, називається діазоскладаючою барвника. Використовуючи різні комбінації діазоскладаючих і азоскладаючих отримують безліч азобарвників різних кольорів. Кольори азобарвників обумовлені наявністю хромофорної групи -N=N- і системи спряжених подвійних зв'язків. Окрім хромофорних груп в барвниках є групи, які поглиблюють колір і сприяють з'єднанню барвників з волокном.

Такі групи називають ауксохромними, або ауксохромами. У азобарвниках ауксохромами являються групи:

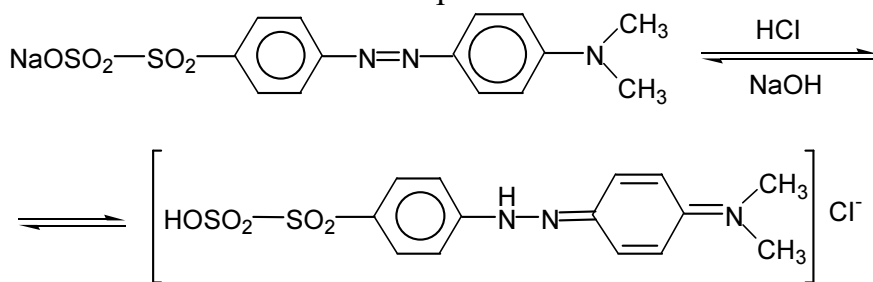


Зразком азобарвника є широко застосований індикатор метиловий оранжевий:

сульфанілова кислота



метиловий оранж



лужне середовище –
жовтий колір

кисле середовище –
рожевий колір

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991