

Азотсодержащие органические соединения

В состав органических соединений, кроме углерода, водорода и кислорода, часто входит азот. Простейшие представители азотсодержащих органических веществ — это нитросоединения, эфиры азотной кислоты и амины.

Нитросоединения — это углеводороды, в которых атом водорода замещен на нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Их названия образуют, прибавляя к названию углеводорода приставку нитро- (если необходимо, с указанием положения нитрогруппы). Например: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ — 1-нитропропан, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ — 2-нитропропан.

Реакция получения нитропроизводных алканов названа по фамилии своего первооткрывателя реакцией Коновалова. Она протекает по механизму радикального замещения под давлением и при повышенной температуре ($400 - 500^\circ$):

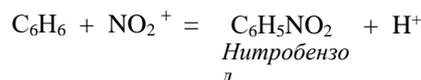


В этой реакции участвует радикал NO_2 , образующийся из азотной кислоты при нагревании.

Чтобы ввести нитрогруппу в состав ароматического соединения, применяют нитрующую смесь — смесь концентрированных азотной и серной кислот:

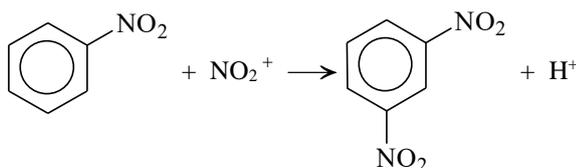


В реакционной смеси образуется частица NO_2^+ . Она замещает водород в бензольном ядре:

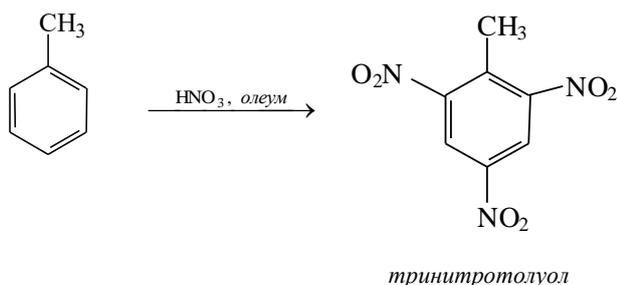


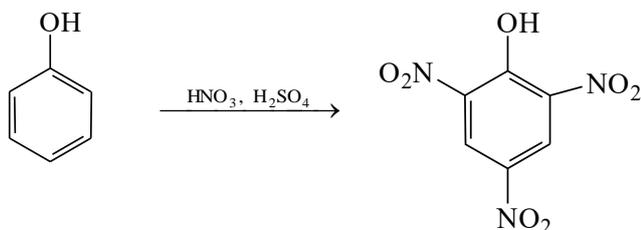
Нитрогруппа, кроме своей массы, привносит в молекулу значительную полярность. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия у нитропроизводных велики, и даже самое легкое из них — нитрометан — является жидкостью, а не газом. Как правило, моонитропроизводные — жидкости желтоватого цвета. Вещества с несколькими нитрогруппами в молекуле (например, тринитротолуол и тринитрофенол) — твердые, окрашены в желто-оранжевые тона.

Нитрогруппа состоит из сильно электроотрицательных атомов (кислород — второй элемент после фтора по электроотрицательности, азот — третий). В ароматических соединениях нитрогруппа, взаимодействуя с бензольным ядром, вытягивает из него электронную плотность и затрудняет реакции замещения положительно заряженными частицами. Ввести второй заместитель в бензольное кольцо в таких веществах, как нитробензол, очень трудно, для этого требуются жесткие условия и агрессивные реагенты. Если замещение все же происходит, то нитрогруппа направляет второй заместитель в мета-положение:



Когда в молекуле уже есть заместитель, подающий в бензольное кольцо электронную плотность ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$, $\text{OH}-$ и т.п.), замещение проходит в более мягких условиях, и возможно ввести в молекулу даже несколько нитрогрупп. В замещенных аренах и феноле можно заместить три атома водорода — в пара- и орто-положениях по отношению к углеводородному радикалу или OH -группе:



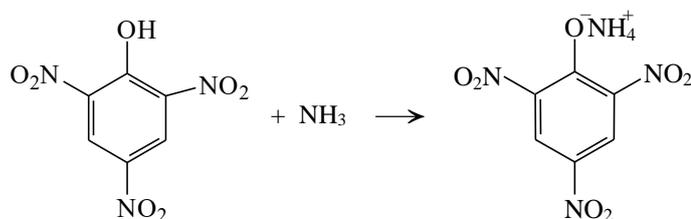


тринитрофенол

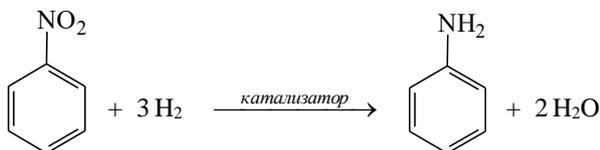
Так получают тринитротолуол и тринитрофенол (см. Лекцию 19).

Присутствие нескольких нитрогрупп в молекуле делает ее нестабильной. Ди- и тринитропроизводные являются взрывчатыми веществами. Возможно, вам известны другие названия тринитротолуола — тротил, тол; тринитрофенола — пикриновая кислота. Тринитротолуол — одно из самых старых (впервые получен в 1863 году) и самых широко используемых взрывчатых веществ. Тринитрофенол — пикриновая кислота — тоже служил военным с конца XIX века, им снаряжали снаряды, бомбы, мины. Сейчас это желтое вещество применяют в мирных целях — как индикатор для определения белков и аминокислот и при синтезе некоторых красителей.

Кстати, почему тринитрофенол называют кислотой? Ведь в его молекуле нет карбоксильной группы. Это — еще один пример взаимного влияния атомов. Три нитрогруппы так сильно вытягивают электронную плотность из бензольного ядра, что оно стремится компенсировать эту потерю за счет оттягивания электронной плотности с OH-группы. В результате H^+ отщепляется от тринитрофенола гораздо легче, чем от фенола. Пикриновая кислота по силе сравнима с диссоциацией серной кислоты по второй ступени — ее константа диссоциации равна $4,2 \cdot 10^{-1}$, на девять порядков больше, чем константа диссоциации фенола: $1 \cdot 10^{-10}$ (если вы помните, фенол проявляет слабые кислотные свойства). Пикриновая кислота, реагируя с активными металлами, щелочами, аммиаком, образует соли — пикраты:

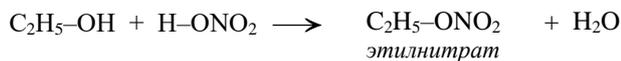


При действии восстановителей, например, водорода на катализаторе, нитрогруппа превращается в аминогруппу $-NH_2$. Эта реакция была открыта русским ученым Зининым в 1842 г и называется реакцией Зинина:

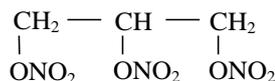


Можно сказать, что с реакции Зинина началась эпоха современного промышленного органического синтеза. Восстановление нитробензола — это первая реакция, которую стали проводить в промышленных масштабах для получения синтетических продуктов — аминбензола (анилина), а из него — анилиновых красителей. Метод не устарел, анилин так получают до сих пор.

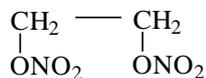
Эфиры азотной кислоты. Как вы уже знаете, сложные эфиры образуются при взаимодействии спиртов с кислотами. Кислота не обязательно должна быть карбоновой: так, в лекции 18 упоминались эфиры серной кислоты. Спирты также реагируют с азотной кислотой с образованием эфиров:



Многоатомные спирты могут образовывать эфиры с участием всех гидроксильных групп: так, при реакции глицерина с азотной кислотой получается тринитроглицерин (см. Лекцию 19):



Это вещество, как и другие эфиры азотной кислоты, взрывчато и наряду с динитроэтиленгликолем



применяется для изготовления динамита. Интересно, что тринитроглицерин также употребляется в качестве лекарственного средства при сердечной недостаточности.

Амины. Амины можно рассматривать как производные аммиака NH_3 . Если заменить один из атомов водорода в аммиаке на органический радикал, получится первичный амин RNH_2 . Замена двух или трех атомов водорода дает вторичные R_2NH и третичные R_3N амины. Конечно, радикалы в составе вторичных и третичных аминов могут быть и разными.

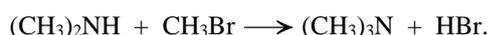
Названия аминов строятся, исходя из корня “амин”. К нему присоединяются приставки, обозначающие радикалы. Например, вещество CH_3NH_2 называется метиламин; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{N}$ — метилдиэтиламин.

Получение аминов. Один из методов получения ароматических аминов мы уже рассмотрели — это восстановление нитросоединений (реакция Зинина).

Можно превратить галогеналкан в амин, действуя на него аммиаком. При этом атом галогена замещается на аминогруппу:



В избытке галогеналкана образуются вторичные и третичные амины:



Физические свойства аминов. Большинство аминов — жидкости, лишь первые члены гомологического ряда метиламин и этиламин — газы. Амины имеют резкий запах, с одной стороны, похожий на запах аммиака, а с другой — на запах гниющей рыбы (в процессе гниения рыбы образуется триметиламин, он-то и придает ей неповторимый “аромат”). Амины есть в продуктах разложения белков, поэтому они присутствуют в отходах жизнедеятельности животных и выделяются при разложении их останков. Некоторые амины сильно ядовиты — достаточно сказать, что аминами являются печально известные трупные яды.

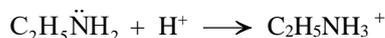
Амины полярны, а потому растворимы в воде (вспомните: подобное растворяется в подобном). Атом азота первичных и вторичных аминов может образовывать с водой водородную связь, что облегчает растворение. Растворимость третичных аминов меньше. Амины с большими углеводородными радикалами растворяются плохо (сравните с зависимостью растворимости спиртов от величины углеводородного радикала).

Химические свойства аминов. Будучи сходны по строению с аммиаком и с алканами, амины проявляют и схожие свойства. Но поскольку аминогруппа влияет на углеводородный радикал, а он, в свою очередь, на аминогруппу, свойства аминов не являются простым повторением свойств аммиака и алканов.

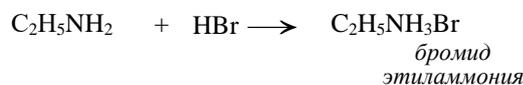
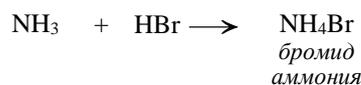
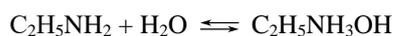
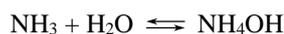
При поджигании амины, как и алканы, горят на воздухе. Азот аминогруппы при этом окисляется до молекулярного азота, а не до оксида азота, так как все оксиды азота малоустойчивы.



Так же, как и у аммиака, атом азота в аминах имеет неподеленную электронную пару, за счет которой может образовываться донорно-акцепторная связь с ионом водорода:



Таким образом, подобно аммиаку, амины проявляют свойства оснований:

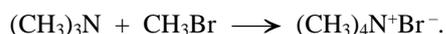


Водные растворы растворимых аминов имеют щелочную реакцию, с кислотами образуют соли алкиламмония. Сильные основания — щелочи — вытесняют из этих солей амины:



Основные свойства аминов несколько выше, чем у аммиака. Образование донорно-акцепторной связи с ионом водорода происходит тем легче, чем выше электронная плотность на атоме азота. Атомы водорода в аммиаке не могут предоставить атому азота значительную электронную плотность: ведь у них всего по одному электрону. Углеводородные же радикалы содержат много электронов и охотно “делятся” ими с атомом азота.

Амины, подобно аммиаку, способны реагировать с галогеналканами, замещая атом галогена (уравнения реакций записаны в разделе “Получение аминов”). Остается добавить, что замещать галоген могут и третичные амины, так что реакция может пойти и дальше:

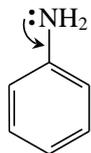


Образуется четвертичная аммониевая соль $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ — бромид тетраметиламмония.

Анилин и другие ароматические амины. Простейший представитель класса ароматических аминов — анилин. Это маслянистая жидкость, немного растворимая в воде.

Анилин состоит из бензольного кольца и присоединенной к нему аминогруппы, т. е. формально анилин — первичный амин. Однако свойства анилина (и прочих ароматических аминов) довольно существенно отличаются от свойств неароматических первичных аминов.

Если вы вспомните про строение и свойства фенола, то, возможно, сообразите, как отражается на свойствах вещества сочетание бензольного кольца и заместителя, имеющего неподеленную электронную пару.

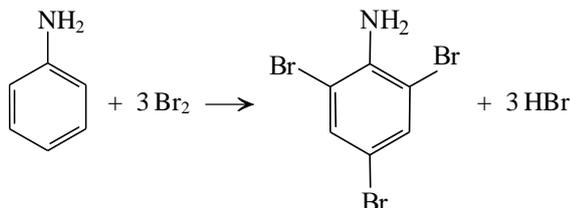


анилин

Неподеленная пара атома азота вовлекается в общую электронную плотность бензольного кольца. Давайте рассмотрим, к чему это приводит.

Основные свойства аминов и аммиака проявляются благодаря неподеленной электронной паре. Однако электронная пара анилина “втянута” в кольцо, и электронная плотность на азоте анилина понижена. Значит, анилин будет более слабым основанием, чем амины и аммиак (сравните с фенолом, который является более сильной кислотой, чем спирты и вода).

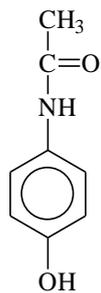
Электронная плотность в бензольном кольце у анилина, напротив, повышена. Это приводит к облегчению электрофильного замещения. В отличие от менее активного в подобных реакциях бензола, анилин реагирует с бромной водой, при этом сразу образуется 2,4,6-триброманилин — белый осадок:



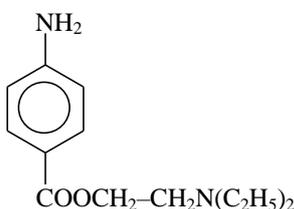
Это — качественная реакция на анилин и другие аминобензолы.

Высокая электронная плотность в кольце облегчает также его окисление. Так, анилин обычно окрашен в коричневый цвет из-за того, что часть его окисляется кислородом воздуха даже в нормальных условиях (напомним, что фенол также легко окисляется, в отличие от бензола). Из продуктов окисления анилина получают анилиновые красители, отличающиеся стойкостью и яркостью.

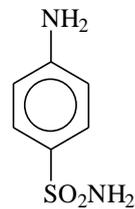
Многие производные ароматических аминов физиологически активны. Из анилина получают применяющиеся для местного наркоза анестезин и новокаин; противобактериальное средство стрептоцид (пара-аминобензолсульфамид); популярное обезболивающее и жаропонижающее средство парацетамол (пара-ацетоаминофенол) — действующее начало таких препаратов, как эффералган, панadol, калпол, тайленол.



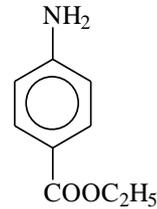
парацетамол



Анестезин

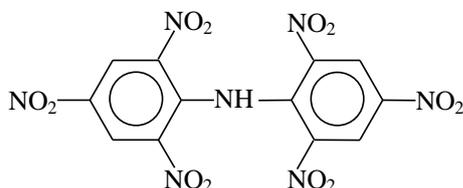


новокаин



стрептоцид

Анилин также является сырьем для производства пластмасс, фотореактивов, взрывчатых веществ. (Одно из них, под названием гексанитродифениламин или гексил, изображено на рисунке.



Обратите внимание, сколько в нем нитрогрупп, — именно им это вещество обязано своими взрывчатыми свойствами.)