

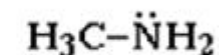
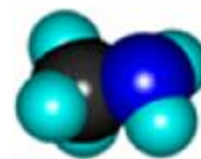
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Амины

Амины – органические производные аммиака NH_3 , в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы:

RNH_2 , R_2NH , R_3N

Простейший представитель – **метиламин**:



Амины классифицируют по двум структурным признакам.

1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
2. По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

АМИНЫ

АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин(анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Смешанные	–	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Кроме того, к аминам относятся азотсодержащие циклы, в которых атом азота связан с углеродными атомами.

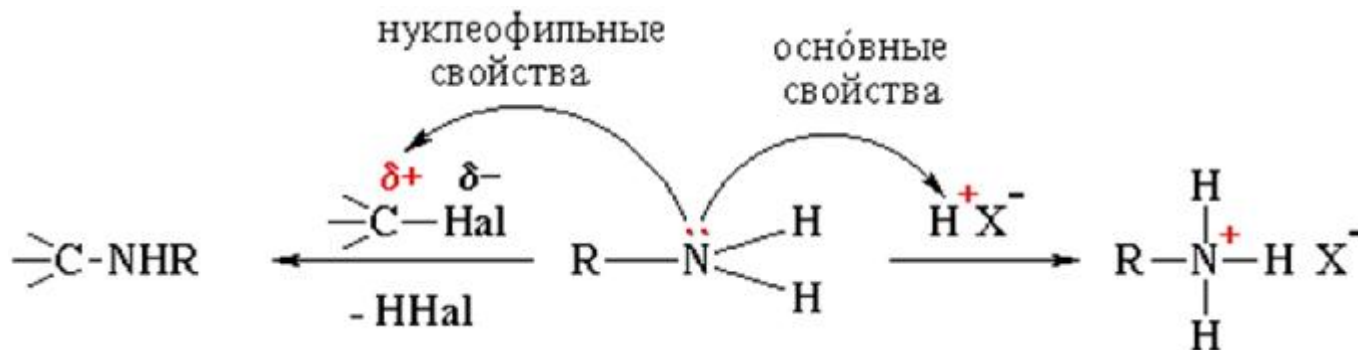
Например, уротропин может рассматриваться как третичный амин.



Свойства аминов

В аминах имеются связи C–H и C–C, а также связи N–H и N–C. Связи азота с углеродом или водородом – полярные ковалентные. Разрыв полярных связей, как известно, происходит преимущественно гетеролитически. Следовательно, для реакций с участием этих связей характерен **ионный механизм**.

Исходя из распределения электронной плотности в молекуле и наличия неподеленной пары электронов на азоте, можно считать, что амины обладают **основными** и **нуклеофильными** свойствами:



Свойства аминов

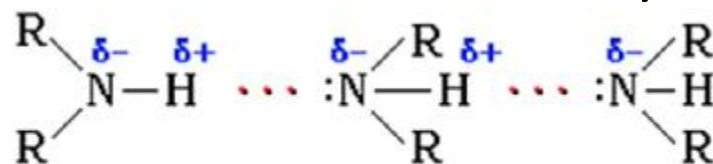
Нуклеофильность - способность частицы предоставить электронную пару на образование связи с углеродом или с другим положительно заряженным атомом, кроме протона (H^+). Стремление отдать пару электронов протону называется *основностью*.

Кроме того, атом азота в аминах имеет самую низкую для этого элемента степень окисления (-3). Поэтому амины могут вступать в реакции **окисления** по связям C-N и N-H, проявляя восстановительные свойства.

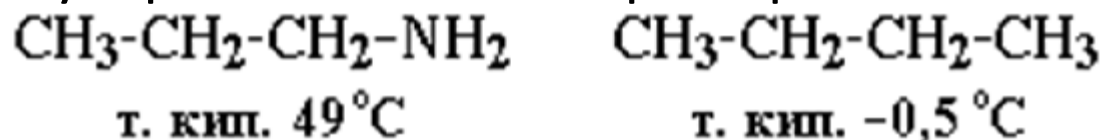


Физические свойства аминов

Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O–H).



Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой. Например:



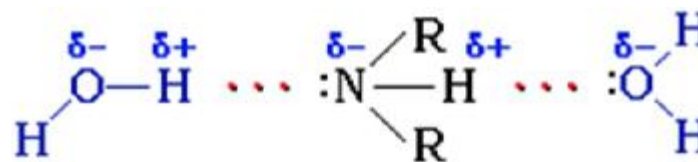
Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N–H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов (триэтиламин кипит при 89°C , *ан*-гексиламин – при 133°C).

Физические свойства аминов

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. метанола $+64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это свидетельствует о том, что амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты, поскольку прочность водородных связей с атомом азота меньше, чем с участием более электроотрицательного кислорода.

При обычной температуре только низшие алифатические амины CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие – твердые вещества без запаха. Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины способны к образованию водородных связей с водой:

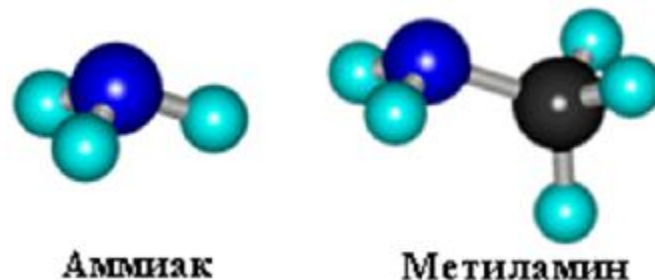


Гидратация аминов

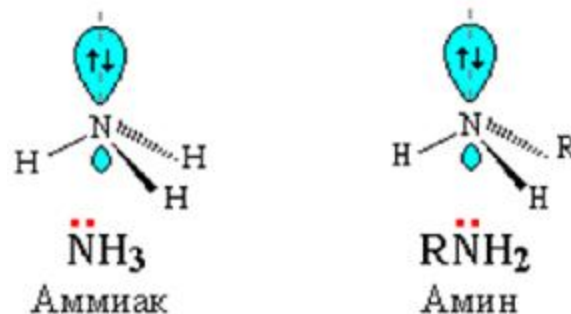
Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

Строение аминов

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства.



Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподеленную пару электронов:

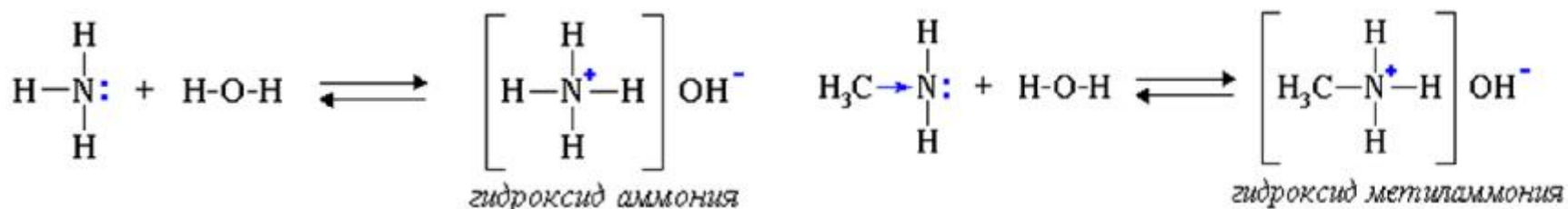


Поэтому амины и аммиак обладают свойствами оснований (акцепторов протона) и нуклеофильных реагентов (частиц, способных предоставить пару электронов для связи с атомом углерода).

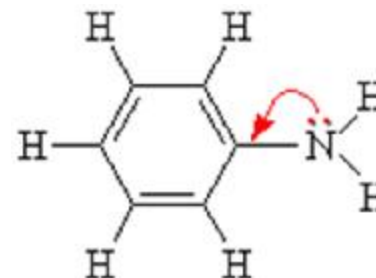
Основность аминов

Для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями).

1. Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



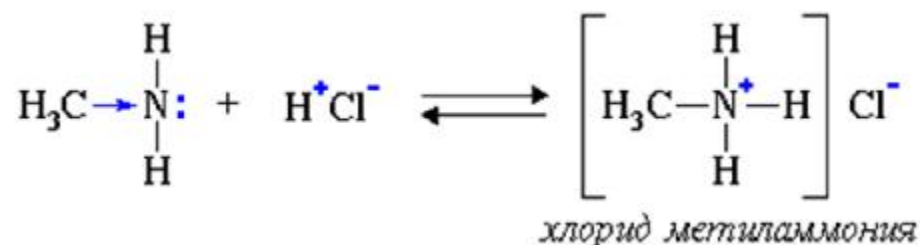
Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами.



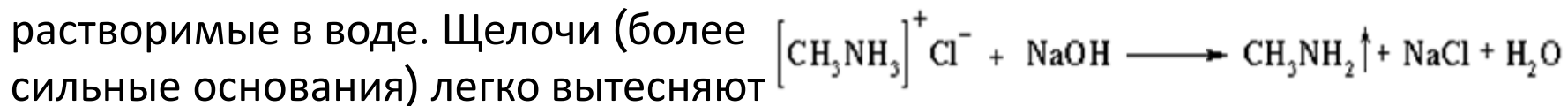
Основность аминов

Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄) и, в отличие от алифатических аминов и аммиака, не образует с водой гидроксида.

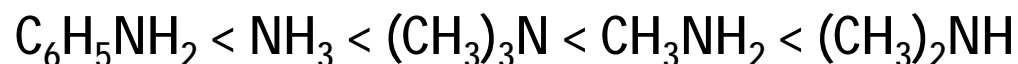
2. Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи (более сильные основания) легко вытесняют из них амины:



Основность простейших аминов (в растворе) возрастает в ряду:



Окисление аминов

Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

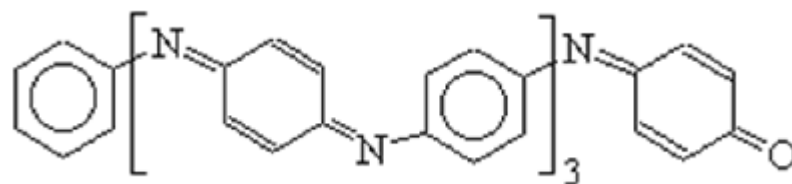


Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны.

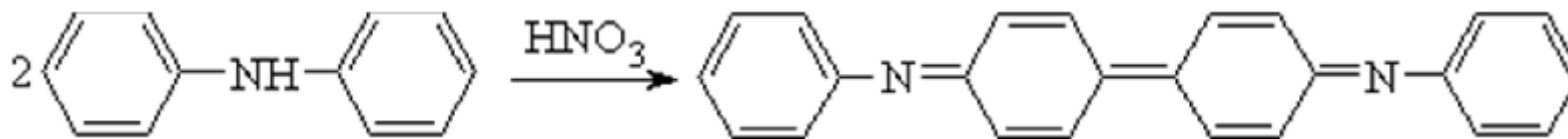


Окисление аминов

Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:



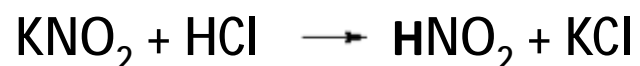
Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:



Эта реакция применяется в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на NO_3^- и NO_2^-).

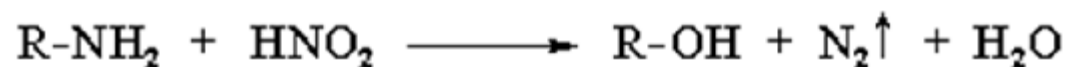
Взаимодействие с азотистой кислотой

Азотистая кислота HNO_2 - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2 , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой:



Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами

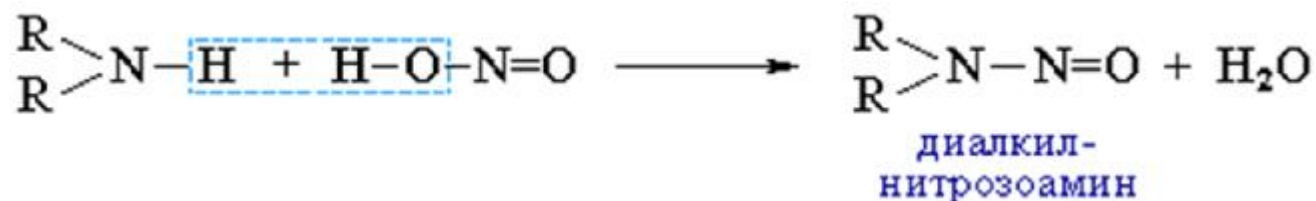
• **Первичные алифатические амины** с HNO_2 образуют **спирты**. Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



• **Первичные ароматические амины** при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя **фенолы** и выделяя азот. При низкой температуре (около 0°C) реакция идет иначе .

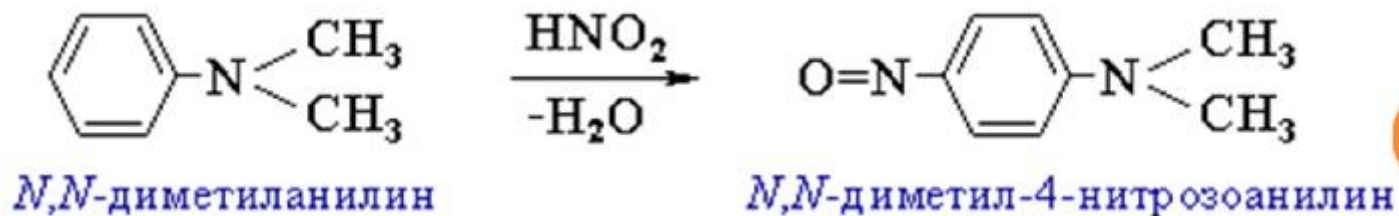
• **Вторичные амины** (алифатические, ароматические и смешанные) под действием HNO_2 превращаются в **нитрозоамины** $\text{R}_2\text{N-N=O}$ – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо* – название группы $-\text{N=O}$):

Взаимодействие с азотистой кислотой



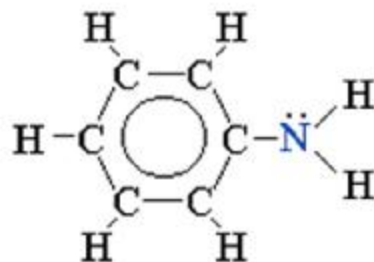
• **Третичные алифатические амины** при комнатной температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

• **Третичные жирноароматические амины** при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в **пара-нитрозопроизводные** (кристаллические вещества зеленого цвета):

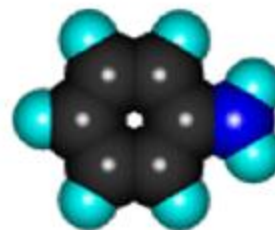


Анилин

Анилин (*фениламин*) $C_6H_5NH_2$ – важнейший из ароматических аминов:



структурная формула



модель молекулы

Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184 °С, т. пл. – 6 °С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурю окраску.

Ядовит.

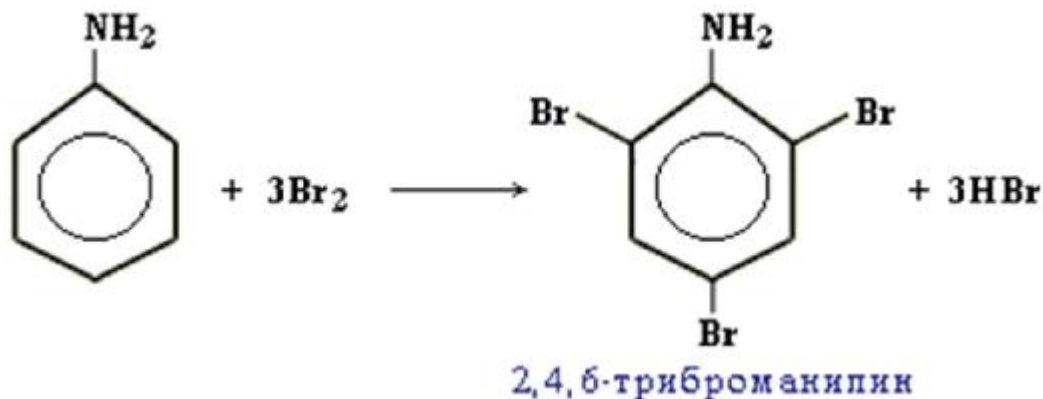
Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

Анилин

С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

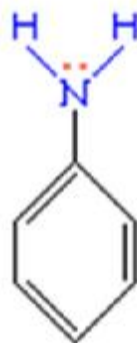
С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.

Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием *2,4,6-триброманилина* (белый осадок). Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина:

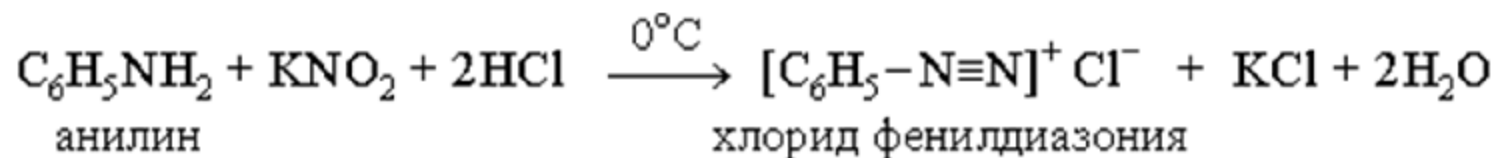


Анилин

Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π -электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+M-эффект аминогруппы):

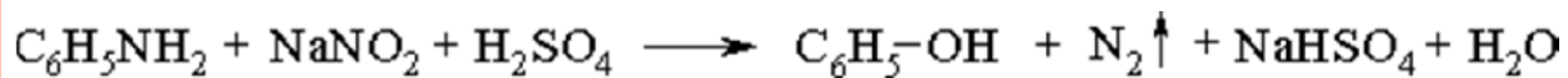


Практическое значение имеет реакция анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около $0\text{ }^{\circ}\text{C}$). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония (арилдiazониевые соли), которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



Анилин

При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:



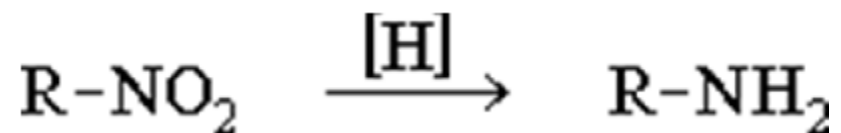
Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.



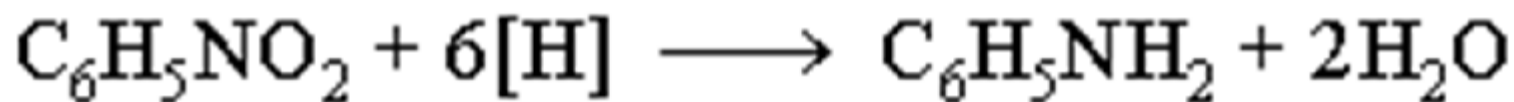
Получение аминов

В аминах атом азота находится в низшей степени окисления, поэтому многие способы их получения основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов (нитропроизводных углеводородов, амидов, нитрилов).

1. Наиболее общим методом получения первичных аминов является восстановление нитросоединений:



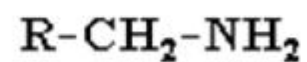
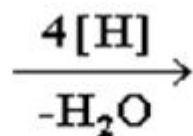
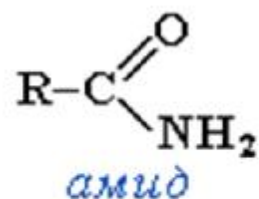
Важнейший ароматический амин - анилин - образуется при восстановлении нитробензола (восстановители - водород в присутствии металлических катализаторов, Fe + HCl, сульфиды):



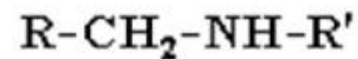
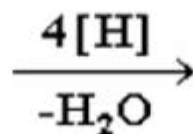
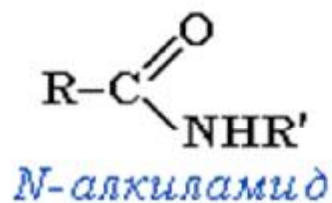
Эта реакция носит имя русского химика Н.Н. Зинина, осуществившего ее впервые в 1842 г.

Получение аминов

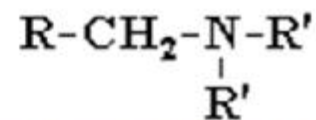
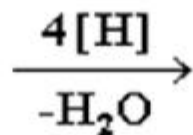
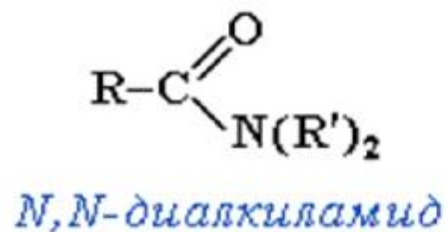
2. Восстановление амидов (восстановитель - алюмогидрид лития LiAlH₄):



первичный амин



вторичный амин

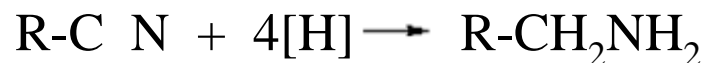


третичный амин

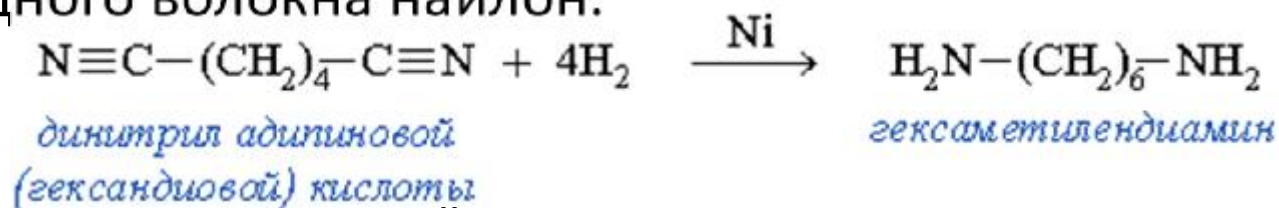


Получение аминов

3. Восстановление нитрилов с образованием первичных аминов:

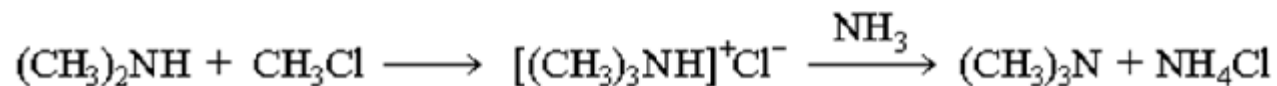
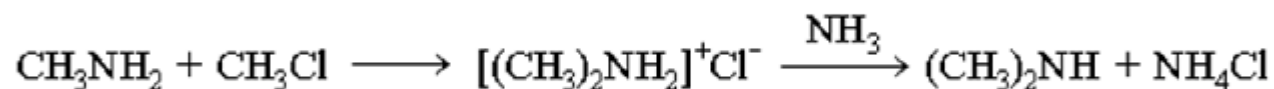
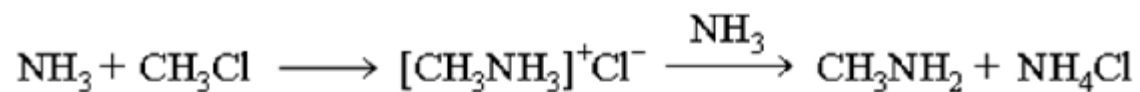


Этим способом в промышленности получают гексаметилендиамин, который используется в производстве полиамидного волокна *найлон*.



4. Получение аминов путём введения алкильных групп в молекулы аммиака и аминов (реакции алкилирования).

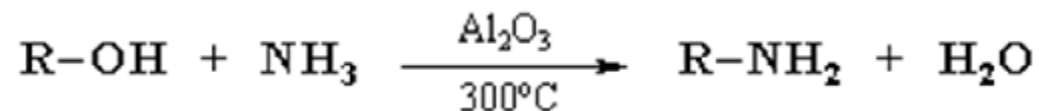
При нагревании галогеналканов с аммиаком образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.



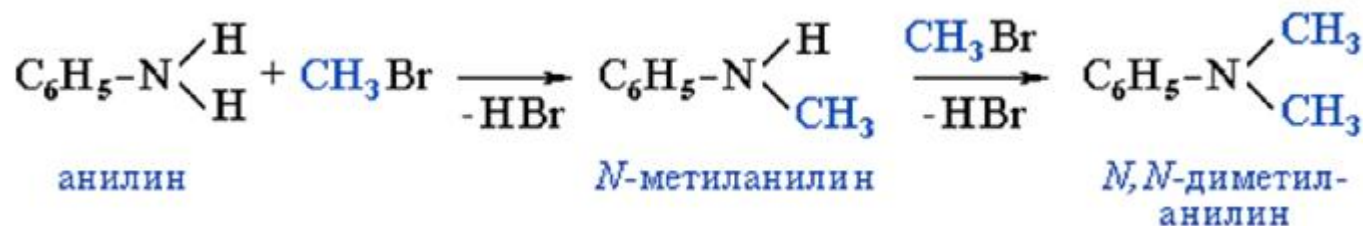
Получение аминов

В основе этих превращений лежит реакция нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах. Роль нуклеофила играют молекулы аммиака и аминов, имеющие неподделенную пару электронов на атоме азота.

В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится не галогеналканами, а спиртами, в молекулах которых происходит нуклеофильное замещение OH-группы на аминогруппу.

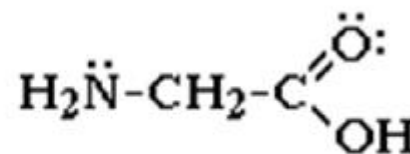


Действием галогеналканов на первичные алифатические и ароматические амины получают вторичные и третичные амины, в том числе, смешанные.



АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты — органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$. Это замещенные карбоновые кислоты, в молекулах которых один или несколько атомов водорода углеводородного радикала заменены аминогруппами. Простейший представитель — аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (глицин)

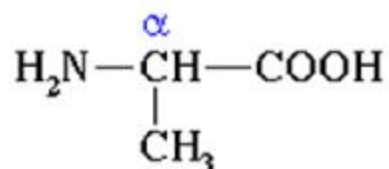


Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

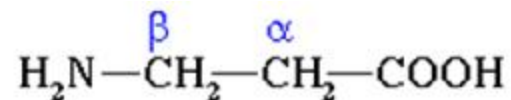
1. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д.



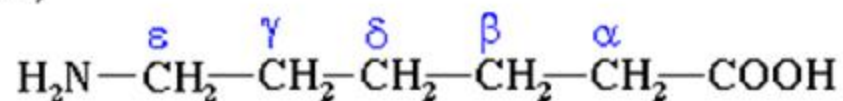
АМИНОКИСЛОТЫ



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая,
аланин)

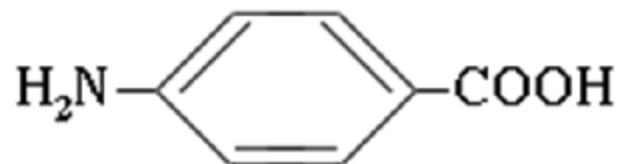


3-аминопропановая кислота
(β -аминопропионовая)



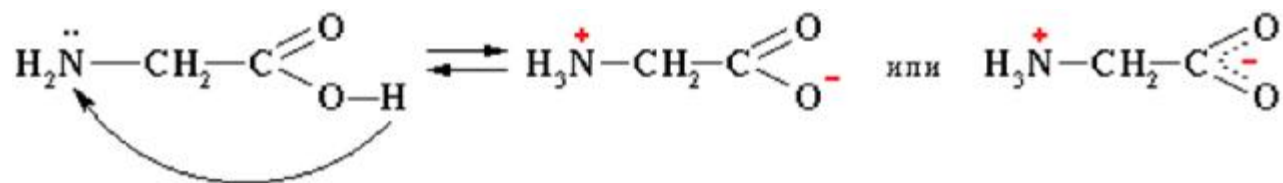
6-аминогексановая кислота
(ϵ -аминокапроновая)

2. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные) и ароматические аминокислоты. Приведенные выше аминокислоты относятся к жирному ряду. Примером ароматической аминокислоты может служить пара-аминобензойная кислота:



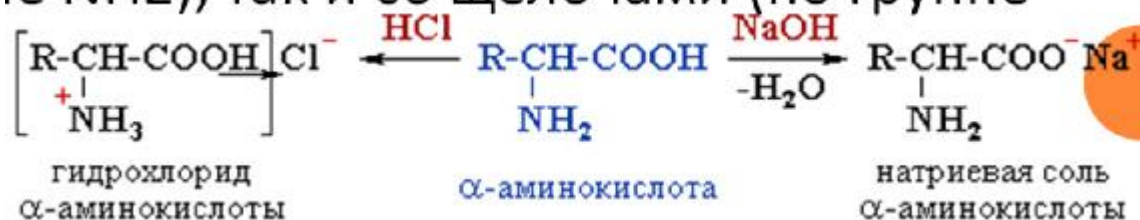
Свойства аминокислот

Физические свойства. Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе:



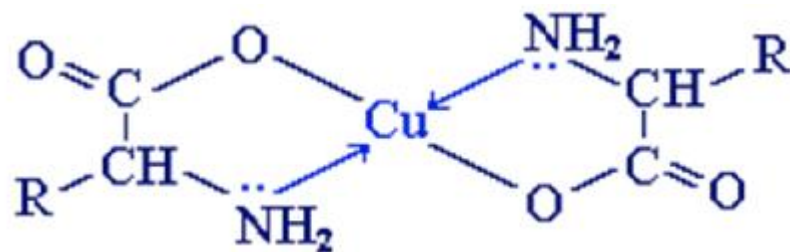
Аминокислоты с одной карбоксильной группой и одной аминогруппой имеют нейтральную реакцию.

Аминокислоты как амфотерные соединения образуют соли как с кислотами (по группе NH_2), так и со щелочами (по группе COOH):



Свойства аминокислот

С ионами тяжелых металлов α -аминокислоты образуют внутрикомплексные соли. Комплексы меди (II), имеющие глубокую синюю окраску, используются для обнаружения α -аминокислот.



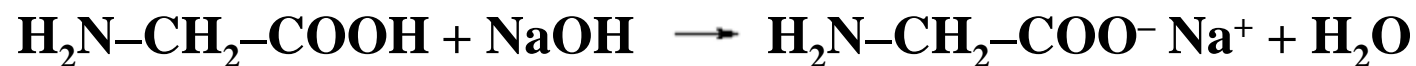
Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т.е. являются амфотерными соединениями. Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония:



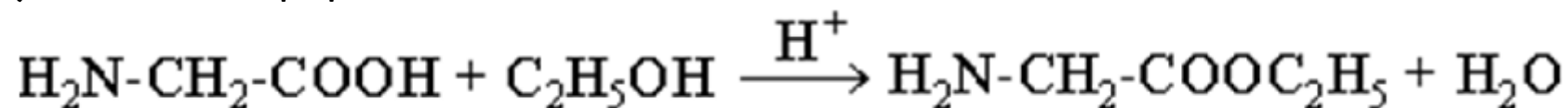
Свойства аминокислот

Как карбоновые кислоты они образуют функциональные производные:

а) соли

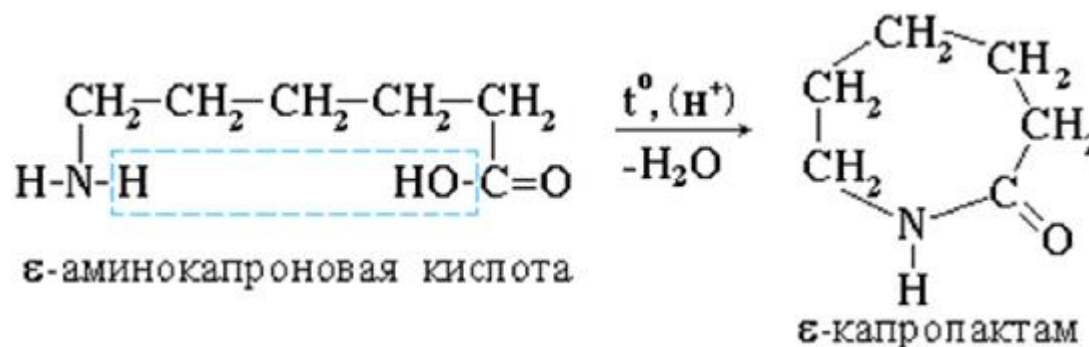


б) сложные эфиры



Кроме того, возможно взаимодействие amino- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ϵ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактам (полупродукт для получения капрона):

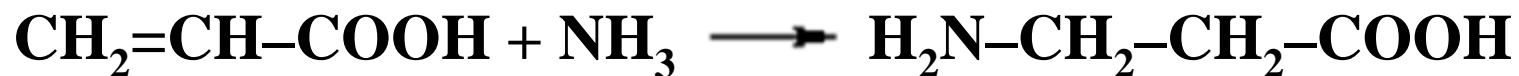


Получение аминокислот

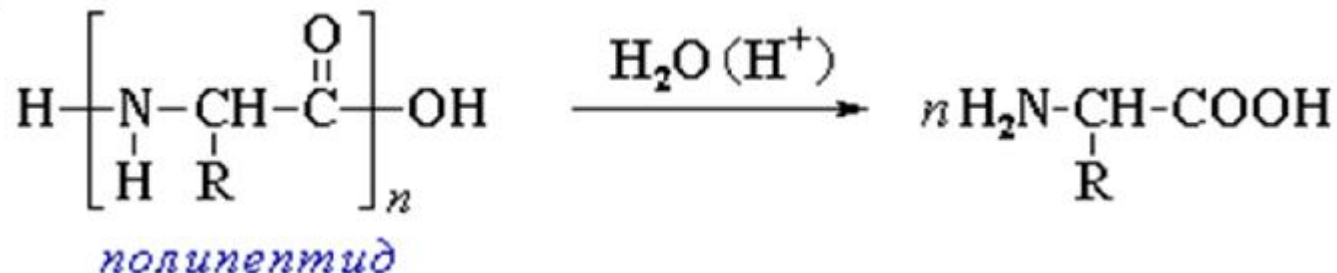
1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:



2. Присоединение аммиака к α,β -непредельным кислотам с образованием β -аминокислот:

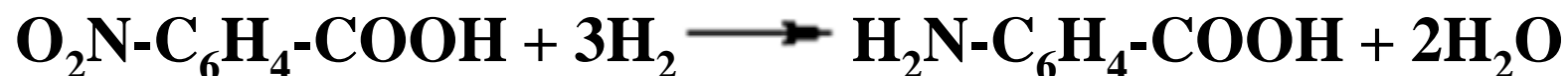


3. α -Аминокислоты образуются при гидролизе пептидов и белков.



Получение аминокислот

4. Восстановление нитрозамещенных карбоновых кислот (применяется обычно для получения ароматических аминокислот):



5. Биотехнологический способ получения чистых α -аминокислот в виде индивидуальных оптических изомеров. Этот способ основан на способности специальных микроорганизмов вырабатывать в питательной среде определенную аминокислоту.

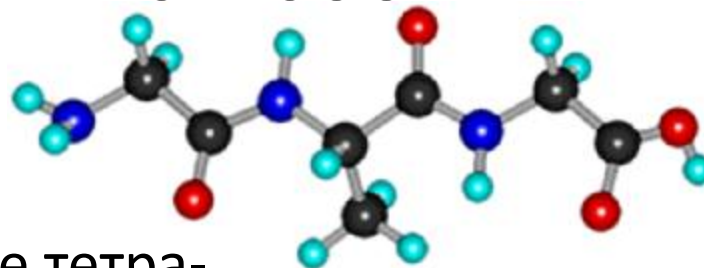


Белки

Из трех молекул α -аминокислот (глицин+аланин+глицин) можно получить трипептид:



глицилаланилглицин



Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов.

Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 000 до нескольких миллионов.

Макромолекулы белков имеют стереорегулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств.

Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки не более 22 α -аминокислот.



Белки

Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т.д.

Разнообразные функции белков определяются α -аминокислотным составом и строением их высокоорганизованных макромолекул.



Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты - это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев - нуклеотидов. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

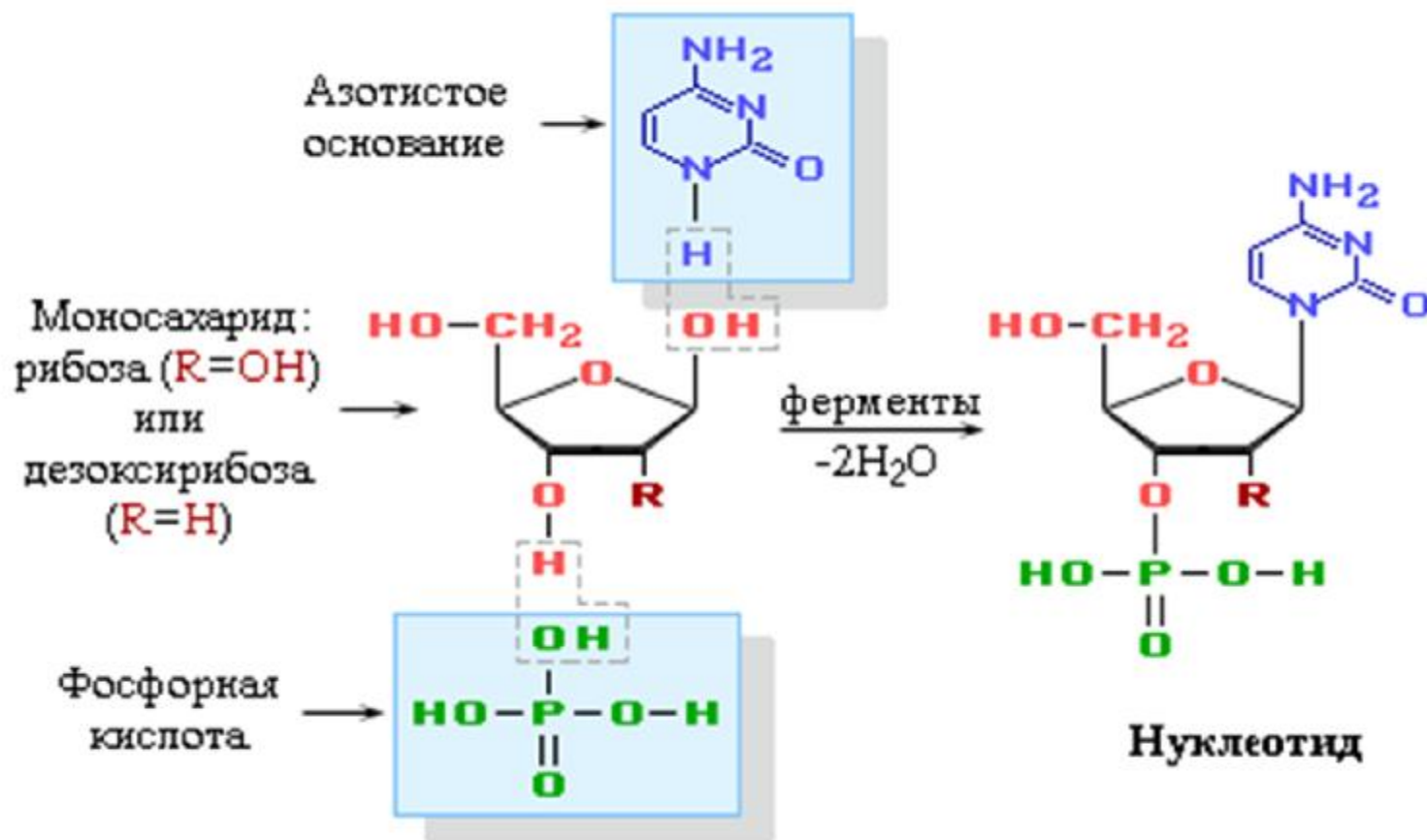
В состав нуклеотида - структурного звена нуклеиновых кислот - входят три составные части:

- азотистое основание - пиримидиновое или пуриновое
- моносахарид - рибоза или 2-дезоксирибоза;
- остаток фосфорной кислоты.



Нуклеиновые кислоты

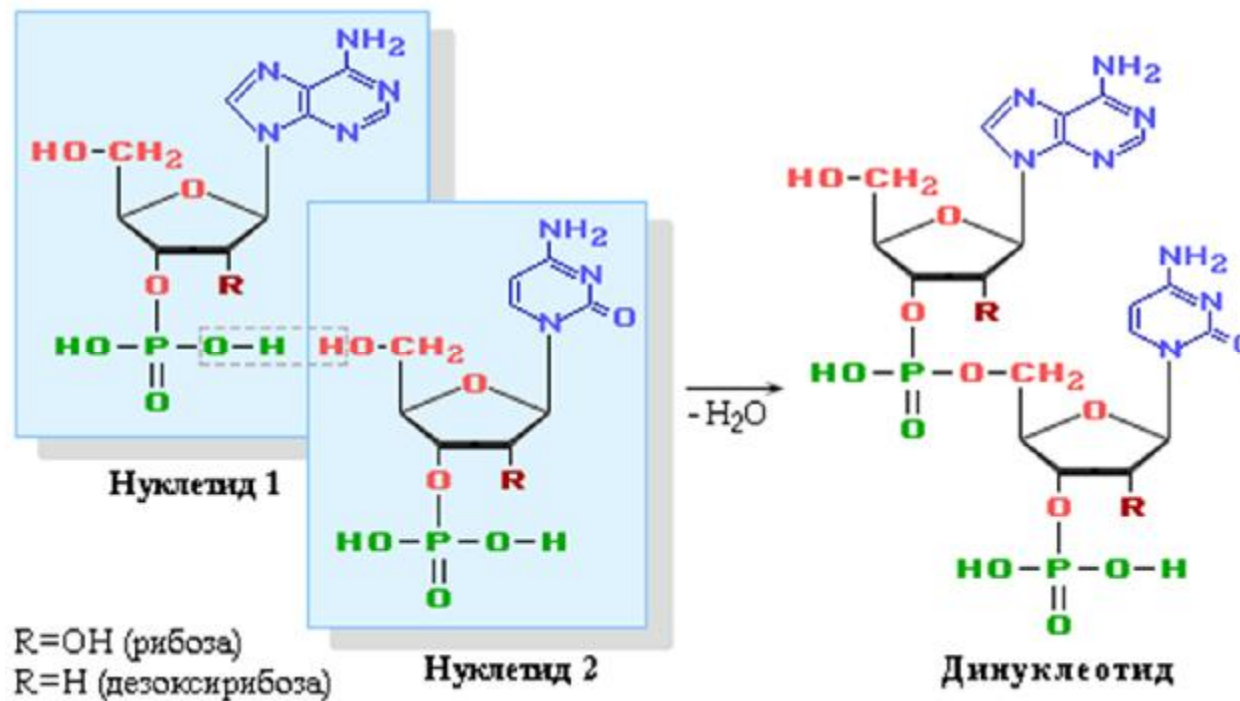
Строение и составные части нуклеотида



Ди- и полинуклеотиды

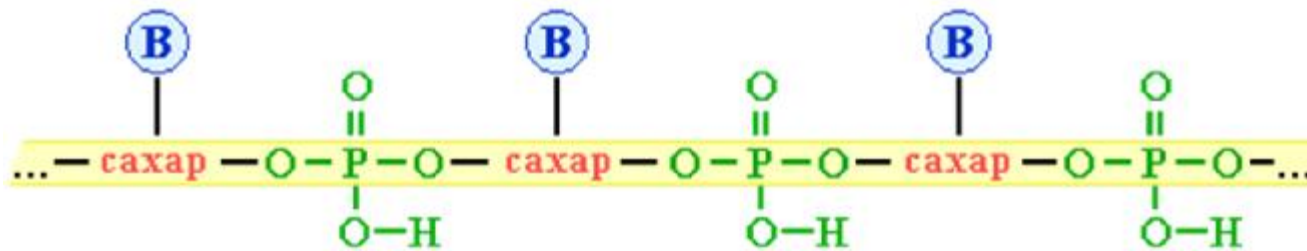
При конденсации под действием катализаторов (или ферментов) из двух нуклеотидов образуется **динуклеотид**:

Нуклеотидные звенья соединяются через фосфатную группу двумя сложноэфирными связями: с 3'-атомом углерода одного нуклеотида и с 5'-атомом - другого.



Ди- и полинуклеотиды

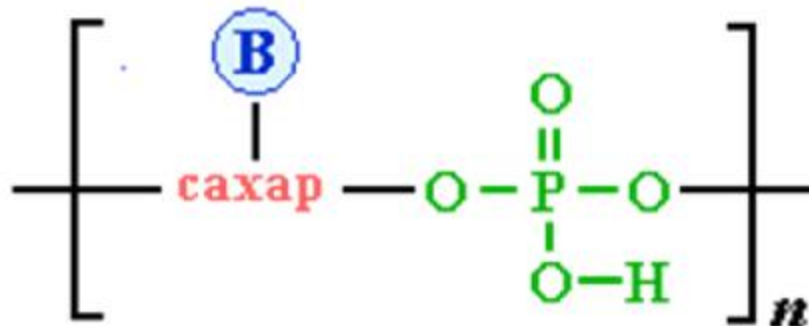
Поликонденсация множества нуклеотидов приводит к образованию **полинуклеотидов** (нуклеиновых кислот). Главная цепь всех полинуклеотидов построена по единой схеме – она содержит остатки моносахарида (сахара) и фосфорной кислоты. Поэтому главную цепь макромолекулы называют *сахарофосфатной*.



B Азотистые (пуриновые и пиримидиновые) основания: *аденин (А), гуанин (Г), тимин (Т), цитозин (Ц), урацил (У)*, которые связаны с главной цепью как заместители.

Ди- и полинуклеотиды

Схематически структуру макромолекул нуклеиновых кислот можно представить формулой:



При этом учитывается, что подобные структурные звенья отличаются входящими в их состав азотистыми основаниями (B = A, Г, Т, Ц, У).

Полинуклеотиды относят к кислотам, т.к. в каждом структурном звене их макромолекул содержится остаток ортофосфорной кислоты, определяющий кислотные свойства за счет диссоциации связи O-H. Последовательность нуклеотидных звеньев в полинуклеотидной цепи характеризует *первичную структуру* нуклеиновых кислот, которую записывают в виде однобуквенных обозначений азотистых оснований (или соответствующих нуклеотидов):

... – А – Г – Ц – Т – Ц – А – Т – ...

