

Самарский государственный аэрокосмический университет
Центр новых информационных технологий

Самарский государственный университет
Кафедра органической химии

*Автоматизированный учебный
комплекс для средней школы*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть V

Азотсодержащие соединения

Учебное пособие

**Г.И. Дерябина
Г.В. Кантария
А.В. Соловов**

Дерябина Г.И., Кантария Г.В., Соловов А.В. Органическая химия: часть 5. Азотсодержащие соединения /Учебное пособие для средней школы. - Самара: ЦНИТ СГАУ, 2000. - 44 с.

Данное пособие входит в состав пятой части автоматизированного учебного комплекса по органической химии, состоящего из шести частей. В пособии представлены основные классы органических соединений, содержащих азот. Дана краткая характеристика нитросоединений, нитратов, амидов и нитрилов карбоновых кислот. Рассмотрены строение и свойства аминов, азотистых гетероциклов и аминокислот, их роль в природе. В целом содержание пособия соответствует образовательным стандартам средней школы, а по глубине и обоснованности основных положений несколько выходит за его рамки.

Основное назначение пособия - предварительное знакомство с учебным материалом, осмысление и закрепление которого в ходе компьютерного тренинга, контроль и/или самоконтроль знаний осуществляются с помощью мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Пособие может использоваться и без поддержки компьютерных компонентов комплекса.

Сферы применения пособия: школы, профессионально-технические училища и техникумы с углубленным изучением химии (фармацевтика, биология, нефтехимия), подготовительные курсы для поступления в вуз, младшие курсы вузов.

Пособие подготовлено в центре новых информационных технологий Самарского государственного аэрокосмического университета (ЦНИТ СГАУ) сотрудниками центра, преподавателями кафедры органической химии Самарского государственного университета и школы 124 г. Самары.

© **Дерябина Галина Ивановна,
Кантария Галина Валерьевна,
Соловов Александр Васильевич,
2000**

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Общая характеристика органических соединений, содержащих азот.....	6
1.1. Классификация азотсодержащих соединений	6
1.2. Строение атома азота и его химические связи.....	7
2. Нитросоединения	11
3. Нитраты	13
4. Амиды.....	14
5. Нитрилы.....	16
6. Амины	17
6.1. Номенклатура	17
6.2. Изомерия.....	18
6.3. Свойства аминов	19
6.3.1. Физические свойства.....	20
6.3.2. Химические свойства	21
6.4. Анилин.....	23
6.5. Получение аминов	25
6.6. Контрольные вопросы.....	26
7. Гетероциклические соединения	27
7.1. Пиридин.....	27
7.2. Пиррол	29
7.3. Пиримидин и пурип	31
7.3.1. Пиримидиновые основания.....	32
7.3.2. Пуриновые основания	33
7.4. Контрольные вопросы.....	34
8. Аминокислоты	35
8.1. Номенклатура	36
8.2. Изомерия аминокислот	38
8.3. Свойства аминокислот	38
8.4. Получение аминокислот.....	41
8.5. Контрольные вопросы.....	41
Заключение	43
Литература	44

ВВЕДЕНИЕ

Известно множество природных и синтетических органических соединений, содержащих азот. Этот элемент входит в состав таких жизненно важных природных органических веществ, как аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, гемоглобин, хлорофилл и др. Азот содержится в антибиотиках, витаминах, алкалоидах (основаниях растительного происхождения), органических удобрениях, природных и синтетических красителях.

В первом разделе данного пособия дается общая характеристика азотсодержащих органических соединений (классификация по функциональным группам, строение атома азота и характеристика его химических связей с углеродом, водородом и кислородом). В разделах 2-5 представлены краткие характеристики тех классов азотсодержащих соединений, которые уже упоминались в предыдущих частях учебного комплекса как *производные углеводородов (часть II "Углеводороды")* или *кислородсодержащих соединений (часть IV "Кислородсодержащие соединения")*. В разделах 6-8 рассматриваются другие важнейшие классы: "Амины", "Гетероциклические соединения" и "Аминокислоты". Для соединений каждого класса анализируется их строение, номенклатура, изомерия и свойства, образование производных, обсуждаются способы получения, практическое значение и роль в природе. В конце 6-8 разделов приведены вопросы для самоконтроля знаний. Материал для углубленного изучения представлен, как правило, мелким шрифтом.

Основное назначение пособия - первоначальное знакомство с учебным материалом, предшествующее его более глубокому осмыслению и закреплению с помощью соответствующего (пятого) раздела мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Он-лайн версия электронного учебника в Интернет размещена по двум адресам: на сервере ЦНИТ СГАУ (<http://cnit.ssau.ru>) и копия на сервере Университетского центра Интернет г. Самары (www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry). Эти компьютерные средства поддержки обучения подготовлены по технологии системы КАДИС (системы Комплексов Автоматизированных Дидактических Средств) с использованием современных средств компьютерной графики и анимации. В электронном учебнике имеются возможности не только для мультимедийного просмотра учебного

материала, но и для компьютерного тренинга, контроля и/или самоконтроля, учебной работы с развивающими химическими играми.

В подготовке данного пособия и разработке соответствующего раздела электронного учебника принимали участие: зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, к.т.н. А.В. Соловов (общее и методическое руководство), доцент СамГУ, к.х.н. Г.И. Дерябина (основной разработчик), учитель химии Самарской школы 124 Г.В. Кантария (подготовка содержания учебного материала и контрольных вопросов), сотрудники ЦНИТ СГАУ (Меньшикова А.А., Мищук В.Т., Чегодаева О.П.) и СамГУ (доцент, к.х.н. Лосев В.Ю., к.х.н. Данилин А.А., Ларионов Н.Н., Репин А.Е.).

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ

Азот - один из наиболее распространенных химических элементов. В атмосфере его содержание достигает 79%. Но как довольно инертный элемент, азот существует преимущественно в виде устойчивых молекул N_2 и в обычных условиях не способен к образованию связей с другими элементами. С другой стороны, известно, что азот содержат многие природные органические вещества (белки, нуклеиновые кислоты, алкалоиды и т.д.).

Каким же образом азот входит в состав этих соединений?

Главную роль здесь играют процессы *азотфиксации*, т.е. превращение атмосферного азота в связанные формы (аммиак, соединения аммония), которые ассимилируются растениями и затем поступают в пищу животных.

К процессам азотфиксации относятся (в порядке значимости):

- промышленная фиксация азота (производство аммиака, азотной кислоты, удобрений и др.);
- жизнедеятельность сине-зеленых водорослей и азотфиксирующих бактерий в клубеньках бобовых растений;
- ионизирующие факторы в атмосфере.

1.1. Классификация азотсодержащих соединений

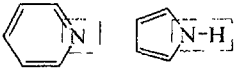
Атом азота входит в состав различных функциональных групп, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу (табл. 1.1).

Некоторые из этих соединений уже встречались в предыдущих частях учебника (нитросоединения, нитраты, амиды и нитрилы карбоновых кислот). В данной части мы дадим краткую характеристику этим веществам (*разделы 2-5*) и рассмотрим другие важные азотсодержащие соединения: **амины**, некоторые **азотистые гетероциклы** (гетероциклические амины) и **аминокислоты** (*разделы 6-8*).

Строение и свойства этих соединений определяются электронным строением атома азота и характером его химических связей с другими атомами (водородом, углеродом, кислородом).

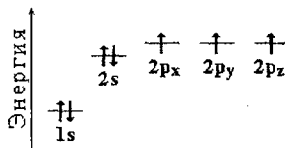
Таблица 1.1

Основные классы органических соединений, содержащих азот

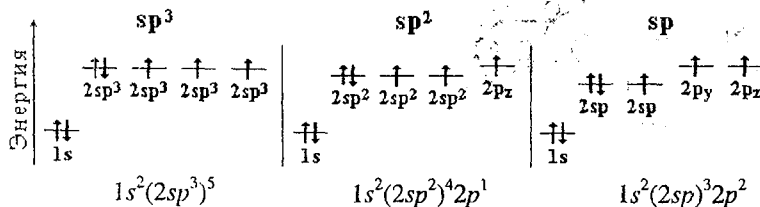
Функциональная группа	Класс соединений	Общая формула
-NO ₂	Нитросоединения	R-NO₂
-ONO ₂	Нитраты	R-O-NO₂
-CONH ₂	Амиды	R-CONH₂
-C≡N	Нитрилы	R-CN
-NH ₂ >NH >N-	Амины (первичные, вторичные и третичные)	R-NH₂ R₂NH R₃N
	Гетероциклические амины	
-NH ₂ и -COOH	Аминокислоты	H₂N-R-COOH

1.2. Строение атома азота и его химические связи

Азот – элемент VA группы 2-го периода Периодической системы элементов; порядковый номер 7; атомная масса 14,01; электроотрицательность 3,0. Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$.

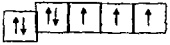




Состояния атома азота в органических молекулах. Подобно углероду, азот в различных соединениях может находиться в состояниях sp^3 , sp^2 или sp -гибридизации.



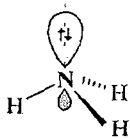
Тип гибридизации атомных орбиталей азота определяется числом связанных с ним атомов (часть I, раздел 4.3). В свою очередь, состояние

гибридизации азота влияет на пространственное строение молекул и свойства его химических связей.

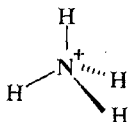
Тип гибридизации азота	Электронная конфигурация	Число гибридных орбиталей	Валентный угол
sp^3	$1s^2 (2sp^3)^5$ 	4	$\approx 107^\circ$
sp^2	$1s^2 (2sp^2)^4 2p^1$ 	3	120°
sp	$1s^2 (2sp)^3 2p^2$ 	2	180°

Примеры соединений и атомных группировок, содержащих атом азота в различных состояниях гибридизации:

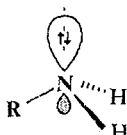
1) sp^3 – атом N



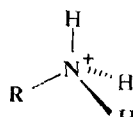
$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$
аммиак



NH_4^+
ион аммония



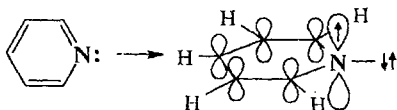
$\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
амин



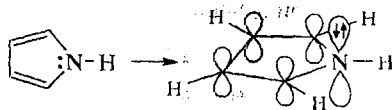
RNH_3^+
ион алкиламмония

2) sp^2 – атом N

- гетероциклы:

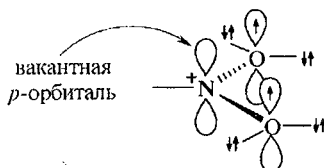
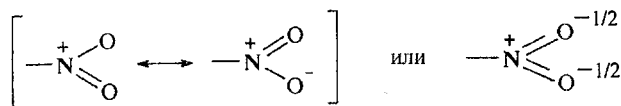


пиридин

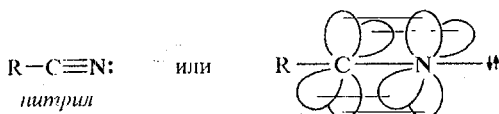


пиррол

- нитрогруппа $-\text{NO}_2$:

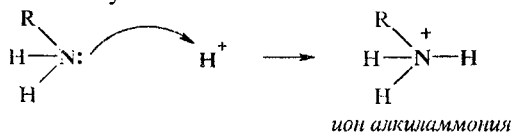


3) sp – атом N

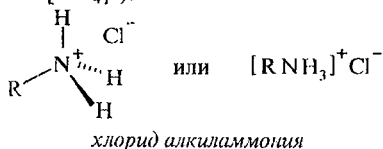


Химические связи азота. Строение и свойства соединений азота определяются характером его химических связей и типом гибридизации, влияющей на форму молекулы.

На внешнем (валентном) электронном уровне у атома азота имеется три орбитали, которые содержат по одному электрону, и одна орбиталь, занятая двумя электронами. Три одноэлектронные АО азота могут участвовать в образовании трех ковалентных связей с другими атомами по обменному механизму. При этом азот проявляет валентность 3 и имеет неподеленную электронную пару (на четвертой АО). Такой атом может выступать донором пары электронов, образуя четвертую связь по донорно-акцепторному механизму.



В этом случае азот приобретает максимальную валентность 4 (напомним, что максимальная валентность атома не может превышать числа его внешних атомных орбиталей). Четырехвалентный азот несет на себе положительный заряд и способен участвовать в образовании ионной связи (подобно иону аммония $[\text{NH}_4]^+$):



Таким образом, азот может проявлять валентность 3 или 4 и при различной гибридизации образовывать разнообразные связи с другими атомами (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Химические связи азота с другими атомами

Атом	H	C		O
		3-х валентный атом N	4-х валентный атом N	
СВЯЗИ	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \text{H}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \ddot{\text{O}} \text{---}$
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \text{H}$	$\text{---} \ddot{\text{N}} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ sp^2	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^2 \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	$\text{---} \ddot{\text{N}} \text{---} \ddot{\text{O}} \text{---}$ sp^2
	$\text{=N} \begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^2 \end{array} \text{---} \text{H}$	$\text{:N} \equiv \text{C} \text{---}$ sp	$\text{---} \overset{+}{\text{N}} \equiv \text{C} \text{---}$ sp	$\text{:O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} \text{O} \text{---}$ sp^2
	-	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \text{C} \text{=}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^3 \end{array} \text{---} \text{C} \text{=}$	$\text{=N} \begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \text{---} \\ \text{sp}^2 \end{array} \text{---} \ddot{\text{O}} \text{---}$

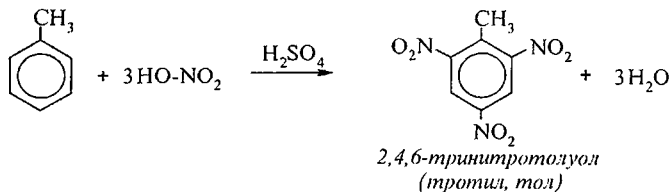
Как влияет характер связей азота на механизм реакций с их участием?

Электроотрицательности азота, водорода, углерода и кислорода равны 3,0, 2,1, 2,5 и 3,5 соответственно. Поэтому связи N-H, C-N и N-O являются ковалентными полярными. В связях трехвалентного азота с углеродом или водородом электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому азота, создавая на нем частичный отрицательный заряд, а на углероде или водороде - частичный положительный. В связях азота с кислородом, напротив, электронная плотность смещена от атома азота к атому кислорода, электроотрицательность которого выше. Связи с четырехвалентным азотом, несущим положительный заряд, отличаются более высокой полярностью.



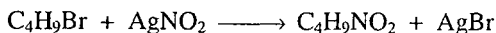
Распределение электронной плотности на атомах в молекуле определяет ее поведение в химических реакциях. Полярный характер связей азота с водородом, кислородом и углеродом способствует их гетеролитическому разрыву. Следовательно, реакции с участием этих связей должны происходить по ионному механизму.

Гомологи бензола C_6H_5-R более активны в этой реакции по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола $C_6H_5CH_3$ уже при комнатной температуре происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:

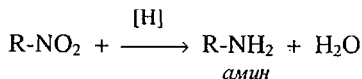


Тротил хорошо известен как взрывчатое вещество. Взрывается только от детонации. Горит коптящим пламенем без взрыва.

Нитросоединения можно получить также при взаимодействии галогенопроизводных с нитритом серебра:



Практическое значение имеет реакция восстановления нитросоединений с образованием аминов:



Нитросоединения широко используются в органическом синтезе как полупродукты для получения красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ и др. Некоторые из нитросоединений обладают фунгицидными свойствами и применяются как противогрибковые и противомикробные лекарственные средства.

3. НИТРАТЫ

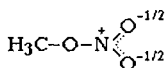
- Нитраты – соединения, в состав которых входит остаток азотной кислоты $-\text{ONO}_2$.

Общая формула органических нитратов: R-ONO_2 .

Простейший представитель – метилнитрат $\text{CH}_3\text{-ONO}_2$

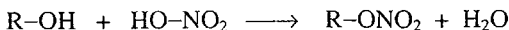


модель молекулы



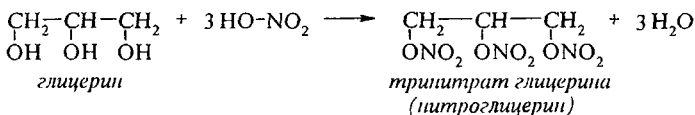
структурная формула

Нитраты представляют собой сложные эфиры спирта и азотной кислоты (*часть IV, раздел 2.5.1*):

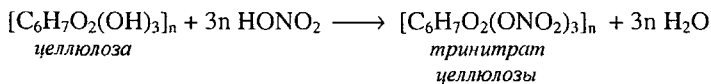


Практическое значение имеют реакции получения следующих нитратов:

- *нитроглицерина* (тринитрата глицерина)



- *нитроцеллючатки* (тринитрата целлюлозы)



Нитроцеллючатка – основа исторически первой искусственной пластмассы *целлулоида*; используется как бездымный порох.

Моно- и динитраты целлюлозы применяются в медицине (коллоидная вата, коллоксилин).

Непосредственное использование органических нитратов как взрывчатых веществ и компонентов твердого ракетного топлива основано на их способности выделять большое количество энергии при сгорании и образовывать значительный объем газов (N_2 и CO_2), являющихся продуктами полного окисления этих веществ.

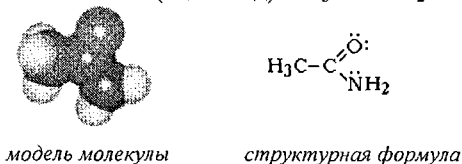
4. АМИДЫ

- Амиды – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа –OH замещена на аминогруппу –NH₂:

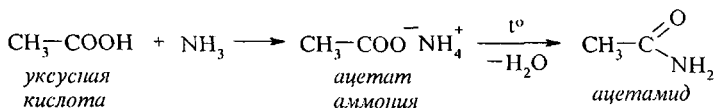


Общая формула амидов: **R-CONH₂**. Функциональная группа **-CONH₂** называется амидной. Названия амидов строят из слова *амид* с добавлением названия соответствующей кислоты.

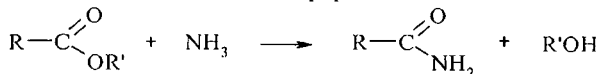
Пример: амид уксусной кислоты (ацетамид) **CH₃-CONH₂**



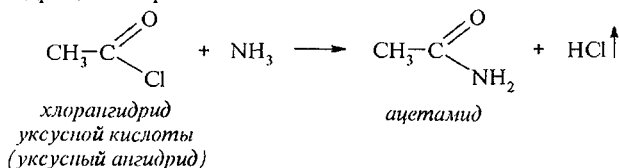
Амиды получают при взаимодействии кислот с аммиаком и нагревании образовавшейся аммонийной соли (*часть IV, раздел 4.5*):



или действием аммиака на сложные эфиры:



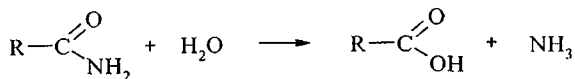
С высоким выходом амиды образуются в реакции аммиака с галогенангидридами карбоновых кислот:



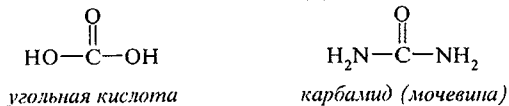
Амид муравьиной кислоты (формамид) **H-CONH₂** – жидкость, амиды всех других кислот – белые кристаллические вещества. Низшие амиды хорошо

растворимы в воде. Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус.

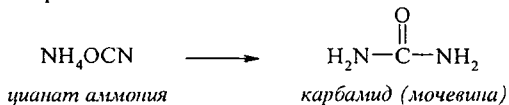
Амиды способны к гидролизу в присутствии кислот или оснований. В результате гидролиза амида образуются соответствующая карбоновая кислота и аммиак:



Одним из важнейших амидов является мочеви́на (карбамид), которая представляет собой полный амид (диамид) угольной кислоты:



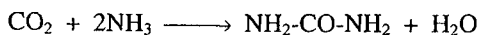
Мочевина – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Впервые была получена из цианата аммония немецким ученым Велером (1828 г), который впервые доказал возможность синтеза органических соединений из неорганических:



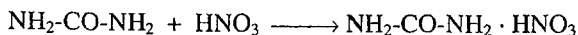
Мочевина – конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Образуется при распаде белков и выделяется вместе с мочой.

Мочевина является ценным высококонцентрированным азотным удобрением (46,6% азота), которое используется на всех почвах и под все культуры. Как источник азота, мочеви́ну добавляют в корм скоту. Применяется также как исходное вещество для получения мочевиноформальдегидных смол и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.).

В промышленности мочеви́ну получают из оксида углерода (IV) и аммиака при нагревании до 150°C и повышенном давлении:



С сильными минеральными кислотами мочеви́на образует соли:



Важную роль в природе играют полимерные ами́ды, к которым относятся белки. Молекулы белков построены из α-аминокислот с участием амидных групп по схеме:



5. НИТРИЛЫ

• Нитрилы – органические соединения, в которых углеводородный радикал связан с группой $-\text{C}\equiv\text{N}$ (циан).

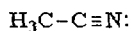
Общая формула нитрилов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

При гидролизе этих соединений образуются карбоновые кислоты, поэтому нитрилы обычно рассматриваются как производные соответствующих кислот.

Простейший представитель – нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил) CH_3-CN

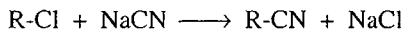


модель молекулы



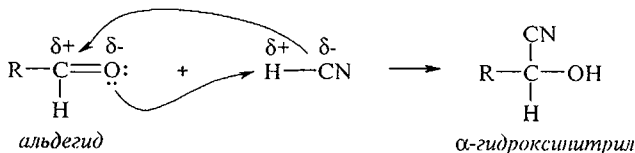
структурная формула

Нитрилы получают из галогенуглеводородов действием цианидов калия или натрия (нуклеофильное замещение галогена):

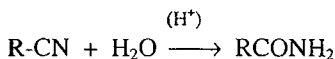
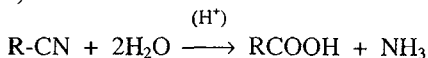


Эта реакция применяется в органическом синтезе для удлинения углеродной цепи.

Присоединение циановодородной кислоты HCN к альдегидам или кетонам приводит образованию α -гидроксинитрилов (*часть IV, раздел 3.4.1*):



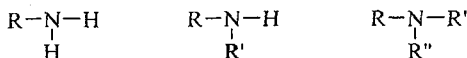
Нитрилы используются для получения карбоновых кислот и их амидов (гидролиз нитрилов):



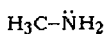
При гидролизе α -гидроксинитрилов образуются α -гидроксикислоты $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

6. АМИНЫ

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



Простейший представитель – метиламин:



модель молекулы

структурная формула

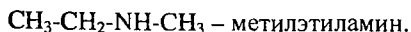
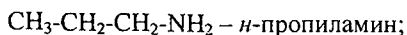
Амины классифицируют по двум структурным признакам.

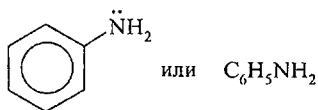
- По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
- По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

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	-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Диметилфениламин

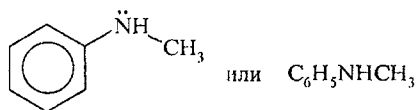
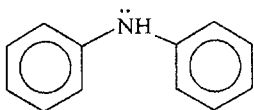
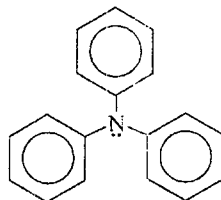
6.1. Номенклатура

Названия большинства аминов образуются из названий углеводородного радикала (радикалов в порядке увеличения) и суффикса –**амин**:

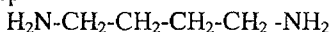




Фениламин (анилин)

Метилфениламин (*N*-метиламилин)Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ Трифениламин $(C_6H_5)_3N$

Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы $-NH_2$. Аминогруппа при этом рассматривается как заместитель, а ее местоположение указывается цифрой в начале названия. Например:

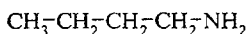
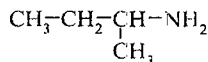
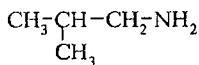
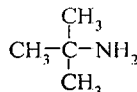
*1,4*-диаминобутан.

Анилин (фениламин) $C_6H_5NH_2$ в соответствии с этим способом называется *аминобензолом*.

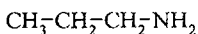
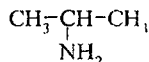
6.2. Изомерия

Структурная изомерия:

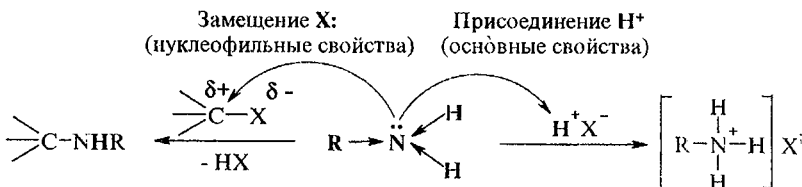
- углеродного скелета, начиная с $C_4H_9NH_2$

1-аминобутан
(*n*-бутиламин)2-аминобутан
(*втор*-бутиламин)1-амино-2-метилпропан
(*изобути*ламин)2-амино-2-метилпропан
(*трет*-бутиламин)

- положения аминогруппы, начиная с $C_3H_7NH_2$

1-аминопропан
(*n*-пропиламин)2-аминопропан
(*изопропи*ламин)

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

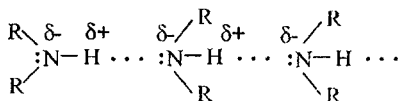


Нуклеофильность - способность частицы предоставить электронную пару на образование связи с углеродом.

Кроме того, атомы азота в аминах имеют низкие степени окисления (<0). Поэтому амины легко **окисляются** с участием связей C-N и N-H.

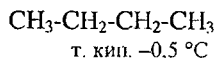
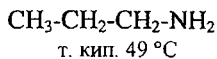
6.3.1. Физические свойства

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).



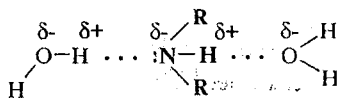
Ассоциация молекул амина

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



При обычной температуре только низшие жирные амины CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – газы, (с запахом аммиака), средние амины – жидкости с резким запахом гниющей рыбы, высшие – твердые вещества без запаха.

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 – бесцветные жидкости и твердые вещества с неприятным запахом, в воде практически не растворяются.

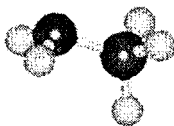
6.3.2. Химические свойства

Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему свойства.

Модели молекул

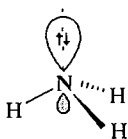


Аммиак

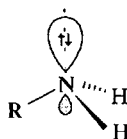


Метиламин

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



аммиак

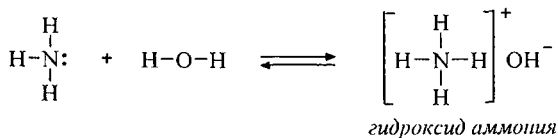


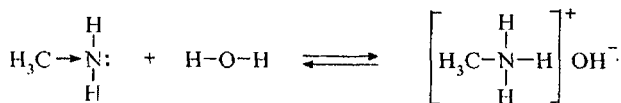
амин

Поэтому амины подобно аммиаку проявляют свойства оснований (акцепторов протона). За это свойство их часто называют органическими основаниями.

Свойства аминов как оснований

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





гидроксид метиламмония

Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота.

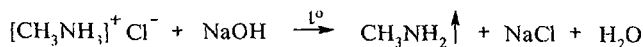
Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет $+I$ -эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

2. Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:

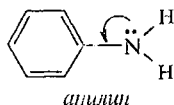


хлорид метиламмония

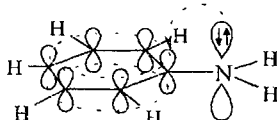
Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. При нагревании щелочи вытесняют из них амины:



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.

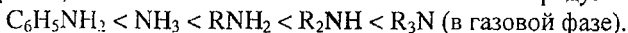


или



Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl , H_2SO_4), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет.

Таким образом, основные свойства аминов изменяются в ряду:



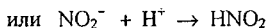
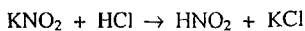
Окисление аминов

Амины, особенно ароматические, легко окисляются на воздухе. В отличие от аммиака, они способны воспламеняться от открытого пламени.



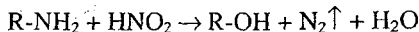
Взаимодействие с азотистой кислотой

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:



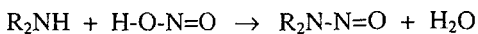
Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов.

- Первичные алифатические амины с HNO_2 образуют спирты:



- Первичные ароматические амины при повышенной температуре реагируют аналогично, образуя фенолы. При низкой температуре (около 0°C) реакция идет иначе (см. ниже, раздел 6.4).

- Вторичные амины (алифатические и ароматические) под действием HNO_2 превращаются в нитрозосоединения (вещества с характерным запахом):

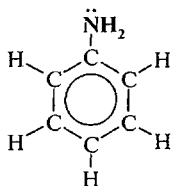


алкилнитрозамин

- Реакция с третичными аминами приводит к образованию неустойчивых солей и не имеет практического значения.

6.4. Анилин

Анилин (фениламин, аминобензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – важнейший из ароматических аминов:



Структурная формула



Модель молекулы

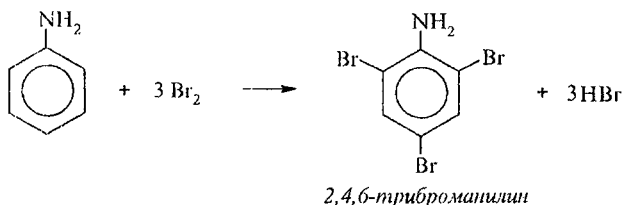
Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, т.кип. 184°C , т.пл. -6°C . Ядовит.

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

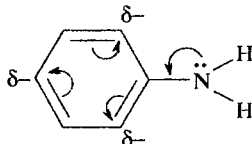
С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, бензольное кольцо под влиянием аминогруппы становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок):

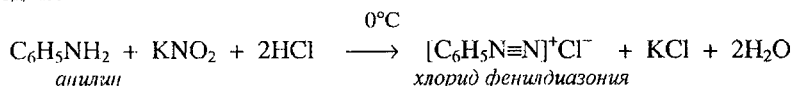


Аминогруппа - заместитель I-го рода, т.е. активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре (*часть II, раздел 7.3.2*).

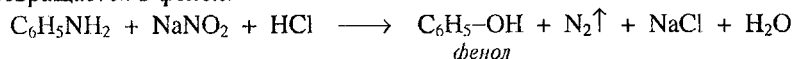
Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π -электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+*M*-эффект аминогруппы):



Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0°C). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



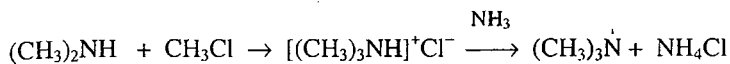
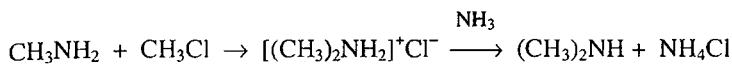
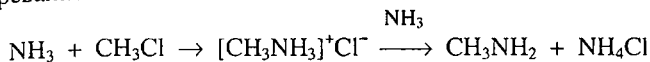
При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:



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

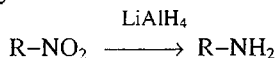
6.5. Получение аминов

1. Нагревание галогеналканов с аммиаком:



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

2. Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:



Важнейший ароматический амин – анилин – образуется при восстановлении нитробензола:



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

ЗИНИН Николай Николаевич (25.VIII.1812 - 18.II.1880)



Русский химик-органик, акад. Петербургской Академии Наук (с 1865 г.). Родился в Шуше (Азербайджан). Окончил Казанский университет (1833). Работал там же, с 1837 г. - в лабораториях и на заводах в Германии, Франции, Англии. В 1841-1848 профессор Казанского университета, в 1848-1874 - Медико-хирургической академии в Петербурге. Один из организаторов Русского химического общества и первый его президент (1868-1877).

Научные исследования Н.Н.Зинина посвящены органической химии.

- Открыл (1842) реакцию восстановления ароматических нитросоединений, послужившую основой новой отрасли химической промышленности - анилино-красочной.
- Разработал (1841) один из универсальных способов получения ароматических кетонов (бензоиновая конденсация).
- Показал, что амины - основания, способные образовывать соли с различными кислотами.
- Впервые синтезировал большое число новых соединений различных классов (аллиловый спирт, аллиловый эфир изотиоциановой кислоты - "летучее горчичное масло", ди- и тетрахлорбензолы, толан, стильбен и др.).
- Открыл "бензидиновую перегруппировку" (1845), уреиды (1854) и др.
- Совместно с А.А.Воскресенским является основателем большой школы русских химиков. В числе его учеников были А.М.Бутлеров, Н.Н.Бекетов, А.П.Бородин и др.

6.6. Контрольные вопросы

1. Вещество $\text{CH}_3\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)_2$ относится к ряду ...

Ответ 1. Фенолов.

Ответ 2. Ароматических аминов.

Ответ 3. Алифатических аминов.

Ответ 4. Нитросоединений.

2. Вещество, формула которого имеет вид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, называется ...

Ответ 1. Анилин.

Ответ 2. Диметилфениламин.

Ответ 3. Диметилфенол.

Ответ 4. Диметилнитробензол.

3. Какую реакцию на индикатор показывают амины жирного ряда?

Ответ 1. Кислотную.

Ответ 2. Нейтральную.

Ответ 3. Щелочную.

Ответ 4. Не действуют на индикатор.

4. Характерной химической реакцией аминов, обусловленной наличием в их молекулах аминогруппы, является ...

Ответ 1. Радиальное замещение.

Ответ 2. Взаимодействие с кислотами с образованием солей.

Ответ 3. Электрофильное присоединение.

Ответ 4. Нуклеофильное присоединение.

5. Какие реакции характерны для анилина?

а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$

б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$

в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$

г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$

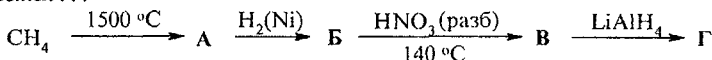
Ответ 1 : б.

Ответ 3 : б, г.

Ответ 2 : а, в.

Ответ 4 : г.

6. В приведенной схеме превращений соединением, относящимся к классу аминов, является ...



Ответ 1. А.

Ответ 3. В.

Ответ 2. Б.

Ответ 4. Г.

7. Определите массу хлорида фениламмония, если к анилину массой 13,95 г добавили хлороводород, выделившийся на первой стадии хлорирования метана объемом 5 л при н.у.

Ответ 1. 18,2 г.

Ответ 3. 19,4 г.

Ответ 2. 21,2 г.

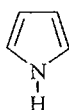
Ответ 4. 17,5 г.

7. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

• Гетероциклические соединения - это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

Наиболее распространены гетероциклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы. Примером кислородсодержащих гетероциклических соединений служат циклические формы моносахаридов (глюкозы, рибозы и т.п.), которые рассмотрены в *части IV, раздел 5.1.*

Важную роль в природе играют некоторые азотсодержащие гетероциклы. К ним относятся циклы с одним или двумя атомами азота, а также сочлененные циклические системы, содержащие два гетероцикла:



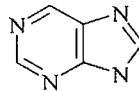
Пиррол



Пиридин



Пиримидин

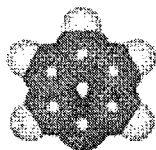


Пурин

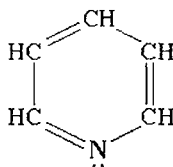
Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как **циклические амины**.

7.1. Пиридин

Пиридин C_5H_5N – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота.



Модель молекулы

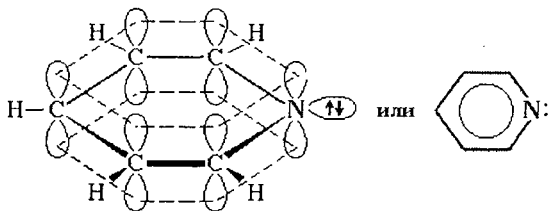


Структурная формула

Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, т.кип. $115^{\circ}C$. Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.

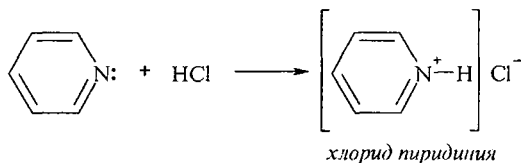
Электронное строение молекулы пиридина сходно со строением бензола. Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все

σ -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120° . Поэтому цикл имеет плоское строение



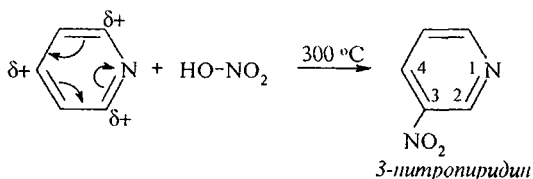
Шесть электронов, находящихся на негибридных p-орбиталях, образуют π -электронную ароматическую систему.

Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют σ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в π -электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет **свойства основания**. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния. Например:

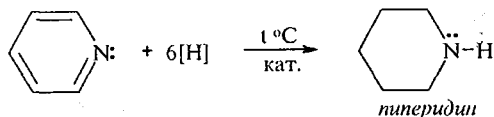


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет **свойства ароматического соединения**. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2 и 4 (*орто*- и *пара*-положения).

Поэтому, например, реакция нитрования пиридина проходит в жестких условиях (при 300°C) и с низким выходом. Ориентирующее влияние атома азота на вступление нового заместителя при электрофильном замещении в пиридине подобно влиянию нитрогруппы в нитробензоле (*часть II, раздел 7.3.2, "Правила ориентации"*), т.е. реакция идет в положение 3 (*мета*-положение).



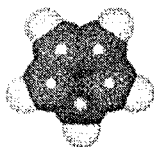
Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения *пиперидина*.



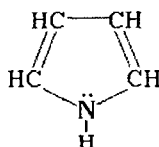
Пиперидин относится к вторичным аминам и является сильным основанием.

7.2. Пиррол

Пиррол $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота.



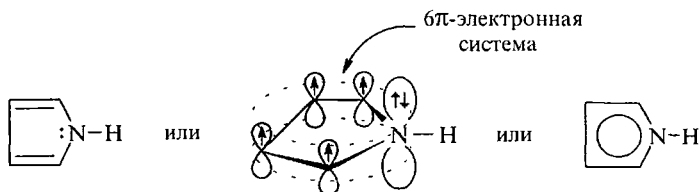
Модель молекулы



Структурная формула

Это бесцветная жидкость с температурой кипения 130°C , плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет.

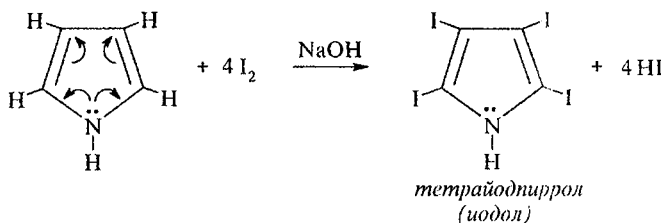
Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения.



Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. σ -Связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной p -орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которая вступает в сопряжение с четырьмя p -электронами атомов углерода. Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет **ароматические свойства** пиррола.

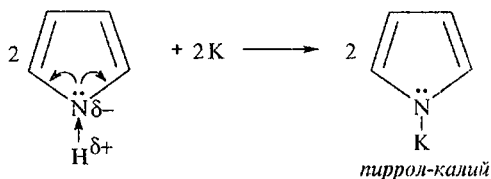
Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, т.к. атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+M-эффект), повышает электронную плотность в цикле.

Пример - замещение 4-х атомов водорода при взаимодействии пиррола с йодом:



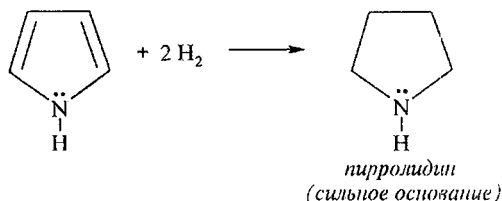
Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего 4 электрона) и проявляются свойства диена, например, способность к полимеризации.

Связывание неподеленной электронной пары атома азота системой сопряжения приводит к резкому ослаблению основных и проявлению **кислотных свойств**. Как слабая кислота пиррол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – пиррол-калий:



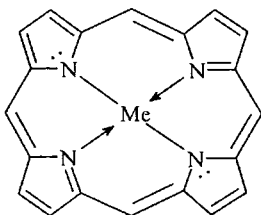
Пиррол может участвовать в **реакциях присоединения**:

- гидрирование приводит к образованию *пирролидина*



- под действием сильных минеральных кислот пиррол вступает в реакции полимеризации.

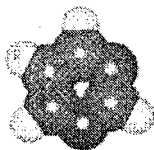
Пиррол применяют для синтеза различных органических веществ. Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине В₁₂ и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (*порфин*) в виде комплекса с металлом:



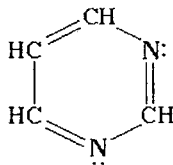
где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине B₁₂).

7.3. Пиримидин и пурин

Пиримидин C₄H₄N₂ - шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота.



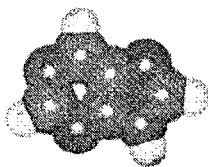
Модель молекулы



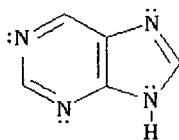
Структурная формула

Проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в sp^2 -гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Пурин C₅H₄N₄ – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.



Модель молекулы



Структурная формула

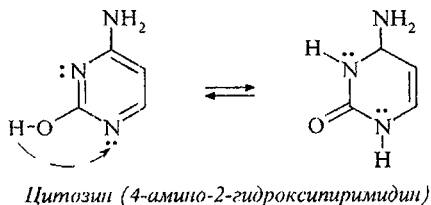
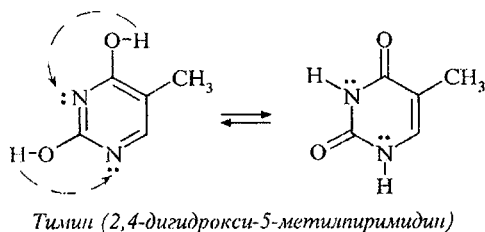
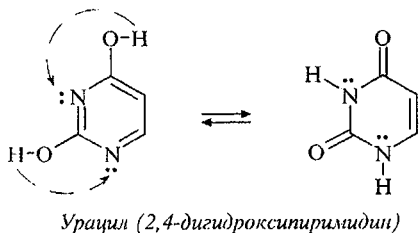
Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N-H пятичленного цикла (по аналогии с пирролом).

Эти соединения являются основой *пиримидиновых* и *пуриновых оснований*, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

7.3.1. Пиримидиновые основания

Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: *урацил*, *тимин*, *цитозин*.

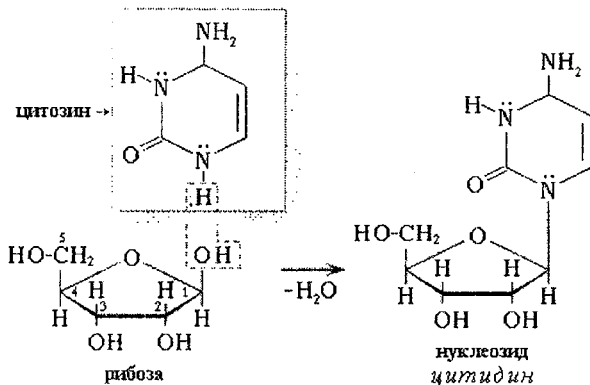
Для оснований, содержащих группу –ОН, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту и наоборот.



Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называется *таутомерией*. Данный частный случай относят к *лактим-лактамной таутомерии*.

Пиримидиновые основания входят в состав *нуклеозидов* - структурных компонентов нуклеиновых кислот (*часть VI, раздел 6.4*). Нуклеозиды образуются за счет отщепления водорода от N–H-связи в молекуле азотистого основания и гидроксила при C-1 в молекуле углевода рибозы (или 2-дезоксирибозы).

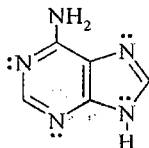
Например:



Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N-H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению *полуацетального гидроксила* (при C-1) в молекуле углевода (часть IV, раздел).

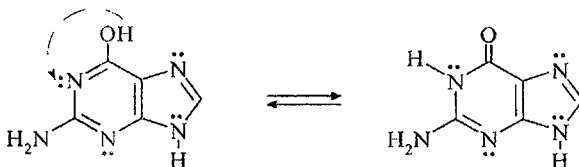
7.3.2. Пуриновые основания

Пуриновые основания - производные пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот: *аденин, гуанин*.



Аденин (6-аминопурин)

Гуанин существует в виде двух структурных изомеров:

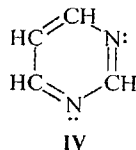
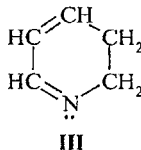
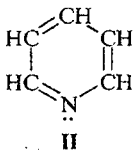
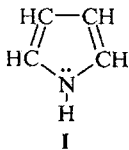


Гуанин (2-амино-6-гидроксипуриин)

Образование нуклеозидов происходит, как и в случае пиримидиновых оснований, по связи N-H.

7.4. Контрольные вопросы

1. Какие гетероциклы являются ароматическими?



Ответ 1. I, II.

Ответ 3. I, II, IV.

Ответ 2. II.

Ответ 4. II, III.

2. Какая формула соответствует пиримидину?



Ответ 1. I.

Ответ 3. III.

Ответ 2. II.

Ответ 4. IV.

3. Укажите правильный порядок увеличения свойства основания для пиррола, пиридина, диметиламина, аммиака.

Ответ 1. Пиррол < пиридин < диметиламин < аммиак.

Ответ 2. Аммиак < пиррол < пиридин < диметиламин.

Ответ 3. Диметиламин < аммиак < пиридин < пиррол.

Ответ 4. Пиррол < пиридин < аммиак < диметиламин.

4. В каком порядке возрастает легкость реакций электрофильного замещения для пиридина, бензола, пиррола?

Ответ 1. Пиридин < бензол < пиррол.

Ответ 2. Пиррол < бензол < пиридин.

Ответ 3. Бензол < пиридин < пиррол.

Ответ 4. Бензол < пиррол < пиридин.

8. АМИНОКИСЛОТЫ

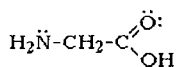
• Аминокислоты – органические соединения, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа $-\text{NH}_2$ и карбоксильная группа $-\text{COOH}$.

Эти соединения можно рассматривать как *замещенные карбоновые кислоты*, в молекулах которых один или несколько атомов водорода углеводородного радикала заменены аминогруппами.

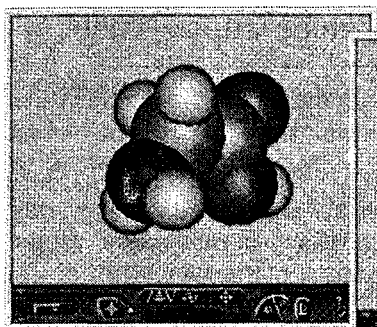
Простейший представитель – аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$



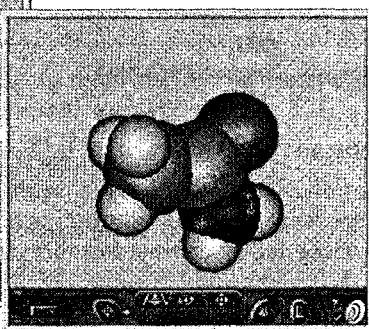
модель молекулы



структурная формула



а

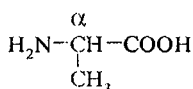
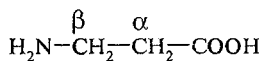
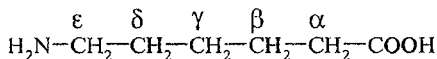


б

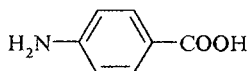
Трехмерные модели аминокислоты (а) и амида уксусной кислоты (б)

Аминокислоты классифицируют по различным структурным признакам.

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

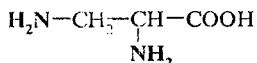
 α -аминопропионовая кислота β -аминопропионовая кислота ϵ -аминокапроновая кислота

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

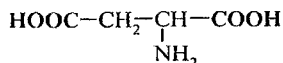


3. В зависимости от числа аминогрупп аминокислоты подразделяют на моноаминокарбоновые, диаминокарбоновые, и т.д.;

по числу карбоксильных групп — на аминотрикарбоновые, аминодикарбоновые и т.д. Например:



диаминокарбоновая кислота

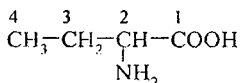


аминодикарбоновая кислота

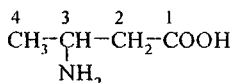
8.1. Номенклатура

По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки **амино** и указанием места расположения аминогруппы в углеродной цепи.

Например:

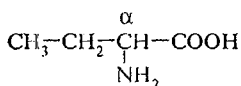
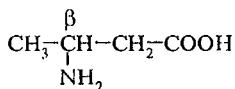


2-аминобутановая кислота



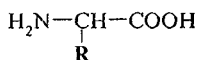
3-аминобутановая кислота

Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка **амино** с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита. Пример:

 α -аминомасляная кислота β -аминомасляная кислота

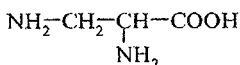
Для α -аминокислот, которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Некоторые важнейшие α -аминокислоты общей формулы

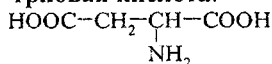
Аминокислота	Сокращенное обозначение	-R
Глицин	<i>Gly</i>	-H
Аланин	<i>Ala</i>	-CH ₃
Фенилаланин	<i>Phe</i>	-CH ₂ -C ₆ H ₅
Валин	<i>Val</i>	-CH(CH ₃) ₂
Лейцин	<i>Leu</i>	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
Серин	<i>Ser</i>	-CH ₂ OH

Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка **диамино**, три группы NH₂ – **триамино** и т.д. Пример:



2,3-диаминопропановая кислота

Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом **-диовая** или **-триовая кислота**:

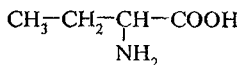


2-аминобутандиовая кислота

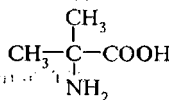
8.2. Изомерия аминокислот

Структурная изомерия:

- изомерия углеродного скелета

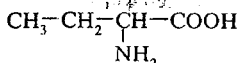


2-аминобутановая кислота

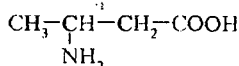


2-амино-2-метилпропановая кислота

- изомерия положения функциональных групп



2-аминобутановая кислота

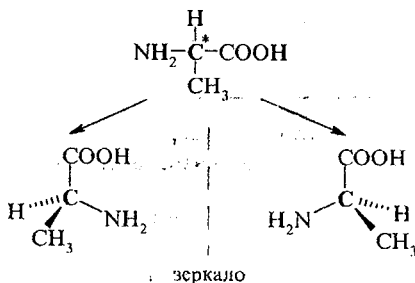


3-аминобутановая кислота

Пространственная изомерия

Все α -аминокислоты, кроме глицина $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$, содержат асимметрический атом углерода (α -атом) и могут существовать в виде *оптических изомеров* (зеркальных антиподов).

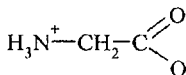
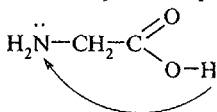
Оптические изомеры аланина



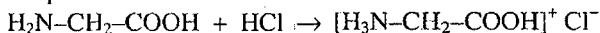
Оптическая изомерия природных α -аминокислот играет важную роль в процессах биосинтеза белка.

8.3. Свойства аминокислот

Физические свойства. Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой т. пл., при плавлении разлагаются. 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.

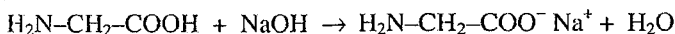


Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т.е. являются амфотерными соединениями. Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония:

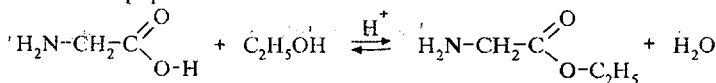


Как карбоновые кислоты они образуют функциональные производные:

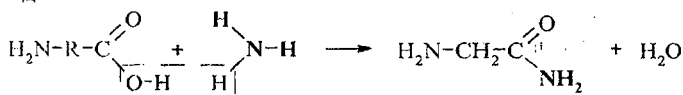
а) соли



б) сложные эфиры

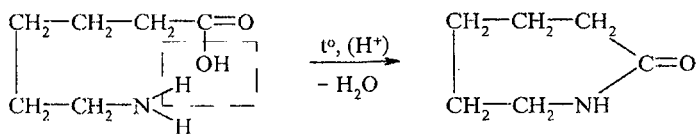


в) амиды



Кроме того, возможно взаимодействие amino- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция для γ -, δ -, ϵ - и т.д. аминокислот), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция). Внутримолекулярная реакция приводит к образованию циклических амидов (*лактамов*), а межмолекулярная – к амидам линейного строения.

Практическое значение имеет циклическое производное ϵ -аминокапроновой (6-аминогексановой) кислоты – ϵ -капролактam (полупродукт для получения ценного полимерного материала *капрон*). Образование ϵ -капролактама можно представить как внутримолекулярную реакцию между группами $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$:



ϵ -аминокапроновая кислота

ϵ -капролактam

Однако в промышленности для получения капролактама используется не эта реакция, а многостадийный синтез из более доступного фенола.

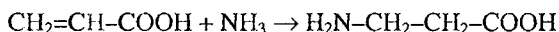
Фрагменты молекул α -аминокислот $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$, образующие пептидную цепь, называются α -аминокислотными остатками, а связывающие группировки $-\text{CO}-\text{NH}-$ - *пептидной связью*.

8.4. Получение аминокислот

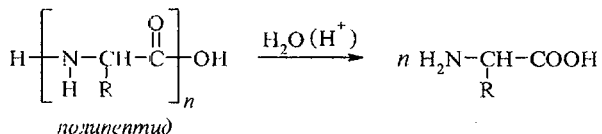
1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:



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

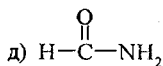
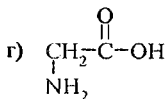
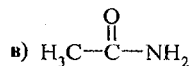
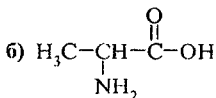
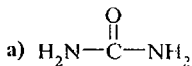


3. α -Аминокислоты образуются при гидролизе белков и пептидов.



8.5. Контрольные вопросы

1. Какие из приведенных формул органических веществ относятся к аминокислотам?



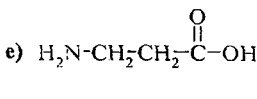
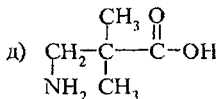
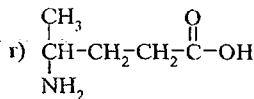
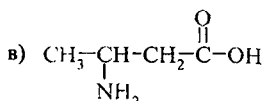
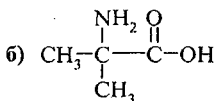
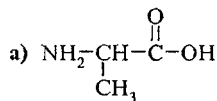
Ответ 1. а, в.

Ответ 3. б, г.

Ответ 2. а, д.

Ответ 4. в, д.

2. Укажите изомеры аминокислоты.



Ответ 1. а, г.

Ответ 3. г, д.

Ответ 2. б, в.

Ответ 4. д, е.

3. Аминокислоты не могут реагировать . . .

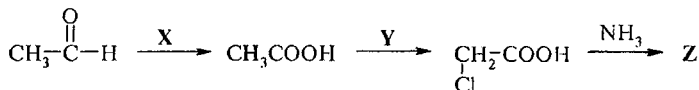
Ответ 1. С основаниями и кислотами.

Ответ 2. С кислотами и спиртами.

Ответ 3. С предельными углеводородами.

Ответ 4. Между собой.

4. В схеме превращений:



веществами X, Y и Z могут быть:

Ответ 1. X - [O]; Y - Cl₂; Z - аминокснтановая кислота.

Ответ 2. X - H₂; Y - Cl₂; Z - аминокснтановая кислота.

Ответ 3. X - [O]; Y - HCl; Z - амид уккусной кислоты.

Ответ 4. X - H₂; Y - HCl; Z - амид уккусной кислоты.

5. Сложный эфир образуется при взаимодействии аминокснтановой кислоты . . .

Ответ 1. С гидроксидом натрия.

Ответ 2. С раствором серной кислоты.

Ответ 3. С аминокснтановой кислотой.

Ответ 4. С этанолом.

6. Сколько потребуется уккусной кислоты (по массе) для получения 139,05 г этилового эфира аминокснтановой кислоты при 90% выходе?

Ответ 1. 45 г.

Ответ 3. 135 г.

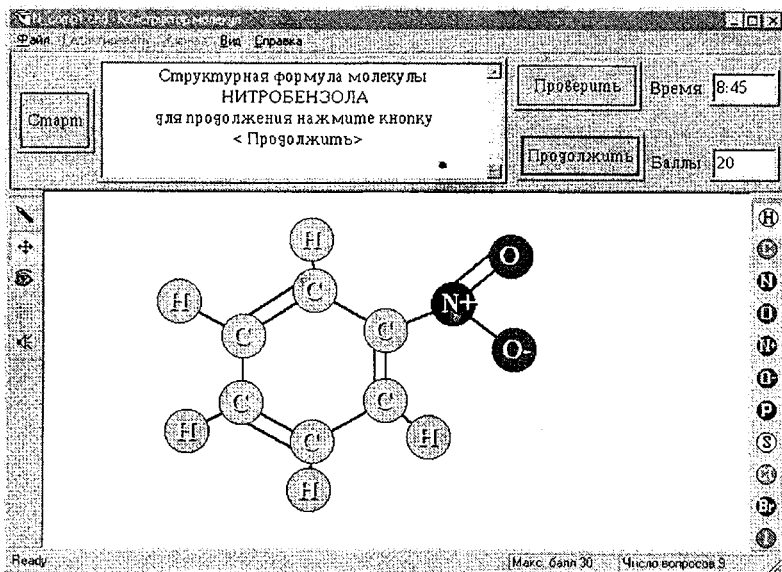
Ответ 2. 90 г.

Ответ 4. 180 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закончив знакомство с учебным материалом данного пособия, целесообразно осмыслить и закрепить его с помощью электронного мультимедийного учебника на CD ROM или в Интернет (<http://cnit.ssau.ru>, www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry). При этом рекомендуется поработать с интерактивными анимациями и виртуальными моделями, ответить на все контрольные вопросы и решить задачи по теме "Азотсодержащие соединения" из третьей части комплекса "Как решать задачи", обращаясь, при необходимости, к теоретическому материалу.

Для развития навыков в изображении структурных формул и закрепления представлений о молекулярном строении азотсодержащих соединений можно воспользоваться играми-тренажерами, например, "Конструктором молекул", размещенным в электронном учебнике.



Такая последовательность учебной работы (знакомство с теорией по пособию, осмысление учебной информации и компьютерный тренинг с электронным учебником, решение расчетных задач) гарантирует успешное (глубокое и прочное) усвоение учебного материала с минимальными затратами времени.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. **Нифантьев Э.Е., Цветков Л.А.** Химия. 10-11. - М.: Просвещение, 1998.
2. **Рудзитис Г.Е. и др.** Химия 10. - М.: Просвещение, 1994-1996.
3. **Артеменко А.И., Тикунова И.В.** Химия 10-11. - М.: Просвещение, 1993.
4. **Хомченко Г. П.** Химия для поступающих в вузы. - М.: Высшая школа, 1993.
5. **Еремина Е.А., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е.** Справочник школьника по химии. - М.: Издательский дом «Дрофа», 1996.

Дополнительная

6. **Потапов В.М.** Органическая химия. 10-11 кл. - М.: 1995, 1997.
7. **Чертков И.Н., Корощенко А.С. и др.** Обучение химии в 10 классе. Часть I, - М.: Просвещение, 1992.
8. **Энциклопедия для детей. Том 17. Химия.** Глав. ред. В.А. Володин. - М.: Аванта+, 2000.
9. **Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.** Биоорганическая химия. 2-е изд., часть 1. М.: Медицина, 1991.

Подписано в печать 06.12.2000. Формат 60x84 /16.

Бумага офсетная. Печать оперативная. Гарнитура "Таймс".

Усл. печ. л. 2,67. Тираж 200 экз. Заказ 369.

Отпечатано с готовых оригинал-макетов

в типографии ООО "Офорт"

Лицензия ПД 7-0050 от 30.08.2000.