НИТРОСОЕДИНЕНИЯ-

производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу

Классификация нитросоединений

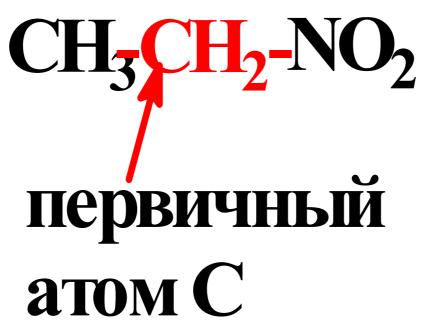
1. В зависимости от природы углеводородного радикала, с которым связана нитрогруппа, различают:

а) алифатические

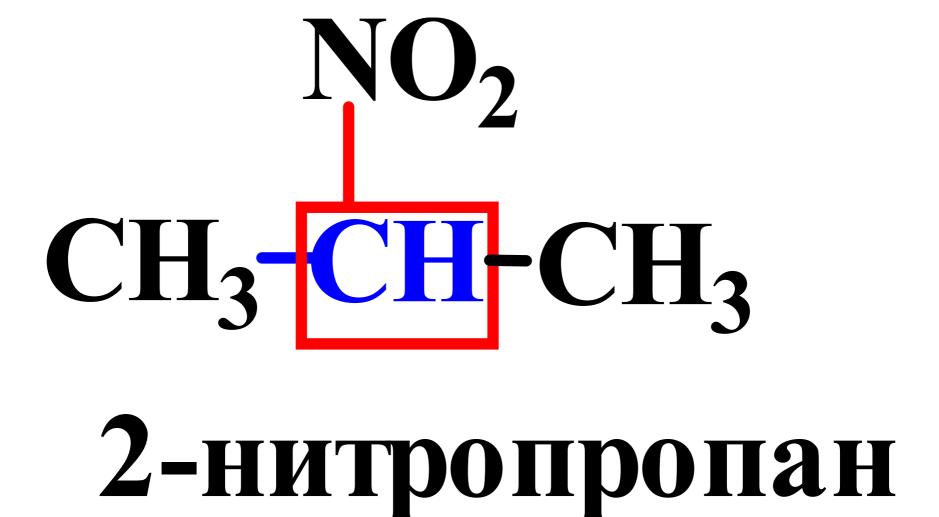
б)ароматические



- 2. В зависимости от характера *sp*³-гибридного атома углерода, с которым связана нитрогруппа, различают:
- первичные нитроалканы



- вторичные нитросоединения



- третичные

Номенклатура

Названия нитросоединений образуют от названия углеводорода, добавляя префикс нитрос указанием номера атома углерода при нитрогруппе

Способы получения

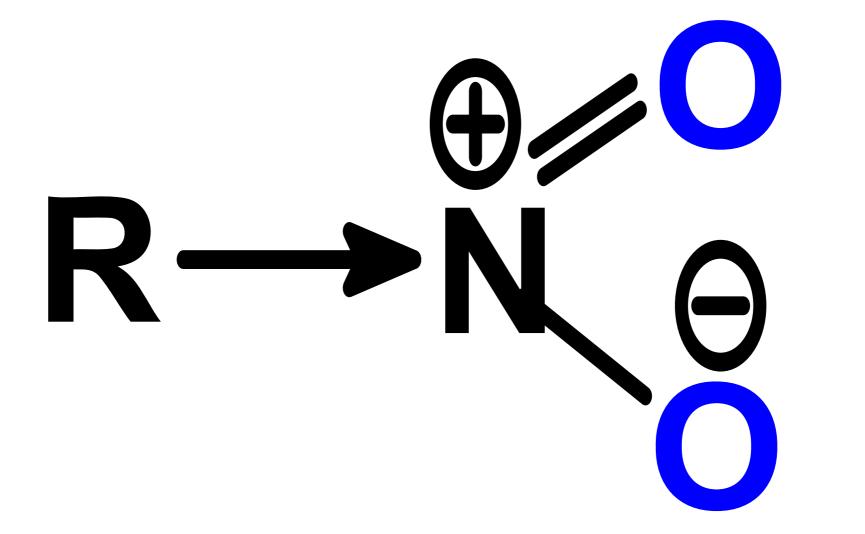
- 1. Реакции нитрования алканов
- 2. Нитрование бензола и его гомологов
- 3.Замещение галогена на нитрогруппу действием нитритов

 \longrightarrow CH₃CH₂CH₂NO₂ + HBr

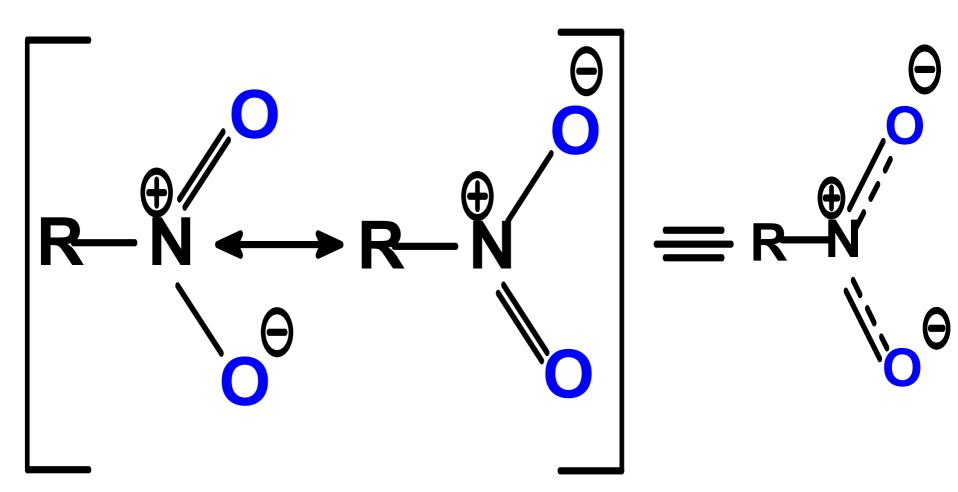
1-нитропропан

Физические свойства и строение Нитроалканы представляют собой бесцветные жидкости с высокими температурами кипения: нитрометан, т.кип. 101,2°C; нитроэтан, т.кип. 114°C. Нитроарены- жидкие или твёрдые вещества желтоватого цвета. Эти нитросоединения имеют острый

запах и высоко токсичны.



Равноценность атомов кислорода в нитрогруппе можно показать следующими резонансными структурами:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основные реакции нитросоединений:

- 1. Восстановление нитрогруппы;
- 2.Реакции по α-углеродному атому;
- 3. Реакции по ароматическому кольцу (реакции электрофильного замещения)

1. Восстановление нитросоединений Все нитросоединения можно восстановить до аминов Нитроалканы восстанавливают до алкиламинов:

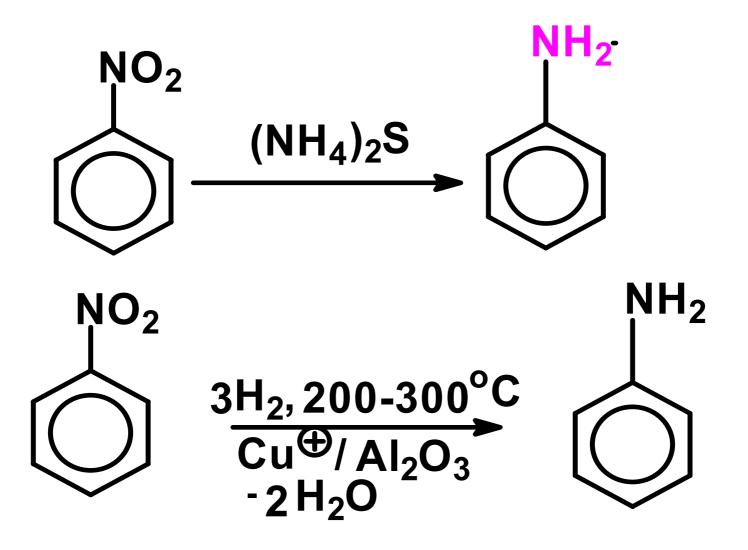
- -Fe в кислой среде,
- $-NH_2NH_2$ или гидридами металлов (LiAlH₄).

Нитроарены восстановливаются до анилина (реакция Зинина).

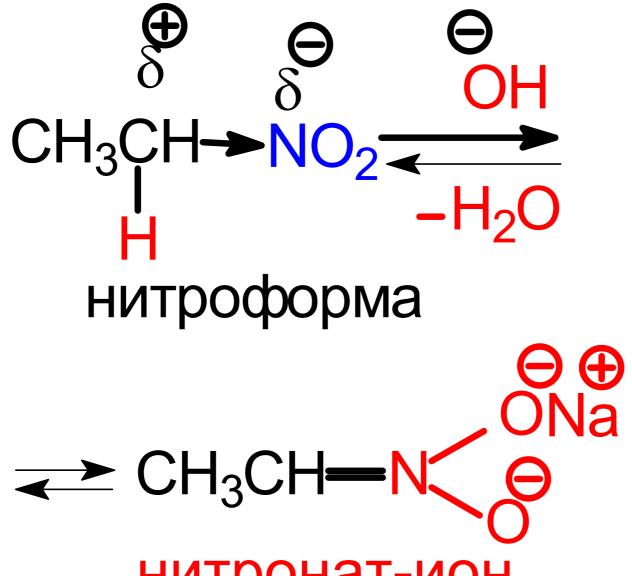
Восстановление нитроалканов

$$R-NO_2 \xrightarrow{Zn+HCI} R-NH_2$$

Восстановление нитроаренов



2. Реакции по α-углеродному атому: С-Н-кислотность обусловлена подвижностью водорода при α-углеродном атоме, ввиду высокой электроотрицательности атома азота нитрогруппы 2.1.Реакции со щелочью



нитронат-ион ацинитроформа

Нитро-форма и ацинитроформа являются изомерами, находящимися в состоянии динамического равновесия. Это явление называется таутомерией, а сами изомеры — *таутомерами*.

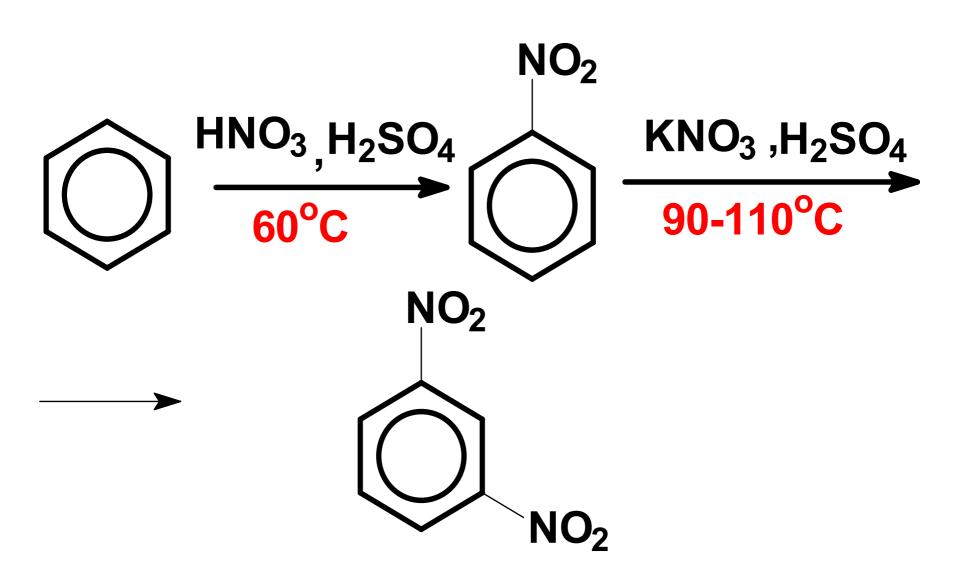
2.2. Первичные и вторичные нитроалканы можно отличить друг от друга и от третичных нитросоединений реакцией с азотистой кислотой NaNO₂+HCI→HNO₂+ NaCI Третичные нитросоединения с НОО2 не реагируют.

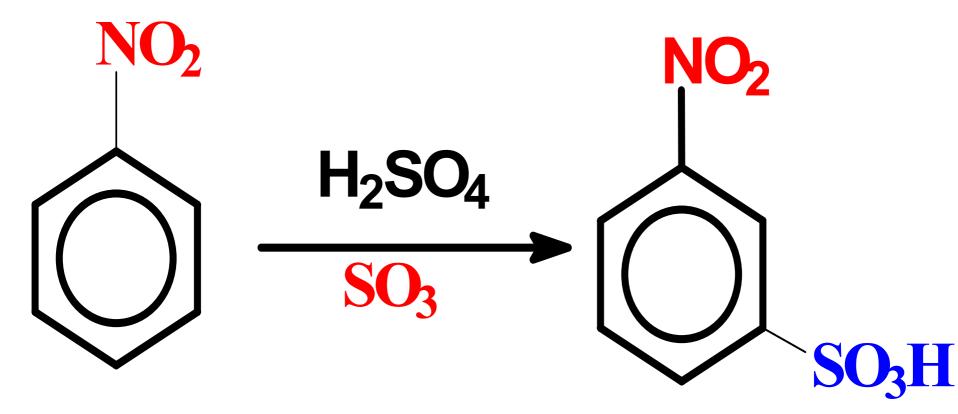
Первичные нитросоединения с азотистой кислотой образуют

Вторичные нитросоединения образуют с HNO₂ синий псевдонитрол

3. Реакции нитроаренов по ароматическому кольцу. Нитроарены взаимодействуют только с сильными электрофильными реагентами и при повышенных температурах (реакции нитрования, сульфирования)

- Сульфирование олеумом при нагреваении.
- Hитрование конц. $HNO_3+H_2SO_4$,





Амины

Производные аммиака, у которых атомы водорода замещены углеводородными радикалами

Классификация аминосоединений

1. В зависимости <u>от числа</u> <u>углеводородных групп различают</u>:

R-NH₂ первичные амины R-NH-R' вторичные амины R-N-R" третичные амины

2. В зависимости <u>от природы</u> углеводородных заместителей различают амины алифатические, ароматические и алкилароматические.

НОМЕНКЛАТУРА

Чаще всего амины называют по рациональной номенклатуре.

-Алифатические амины:

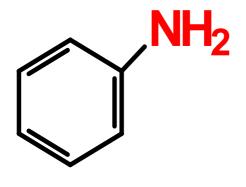
С₂Н₅NН₂
этиламин
(первичный амин)

СН₃-NH-С₂Н₅
метилэтиламин
(вторичный амин)

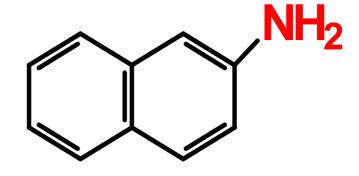
CH₃-N-CH₃
CH₃-CH-CH₃

диметилизопропиламин

Ароматические амины:



анилин (первичный амин)



 β -нафтиламин (первичный амин)

По номенклатуре ИЮПАК названия алифатических аминов образуют от названий соответствующих углеводородов прибавлением суффикса

-амин.

CH₃-CH-CH₂CH₃ NH₂ 2-бутанамин CH₃-CH₂-CH-CH₂-CH₃ NH-CH₃ **N-метил-3-пентанамин**

Способы получения

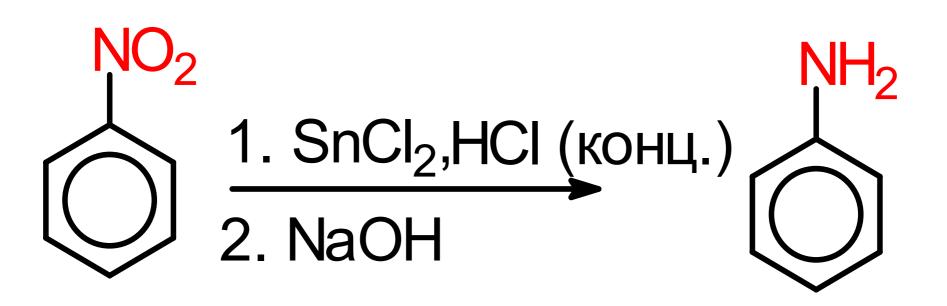
1. Реакции алкилирования аммиака и аминов (Реакция между галогеналканом и амином)

CH₃CH₂Br этилбромид

NH₃ (изб.) ———— NH₄Br

 \rightarrow CH $_3$ CH $_2$ NH $_2$ этиламин

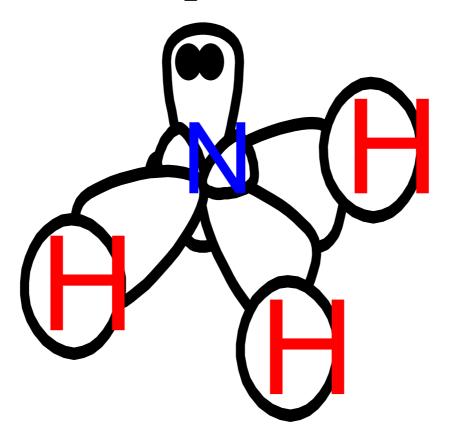
2. Восстановление нитросоединений.

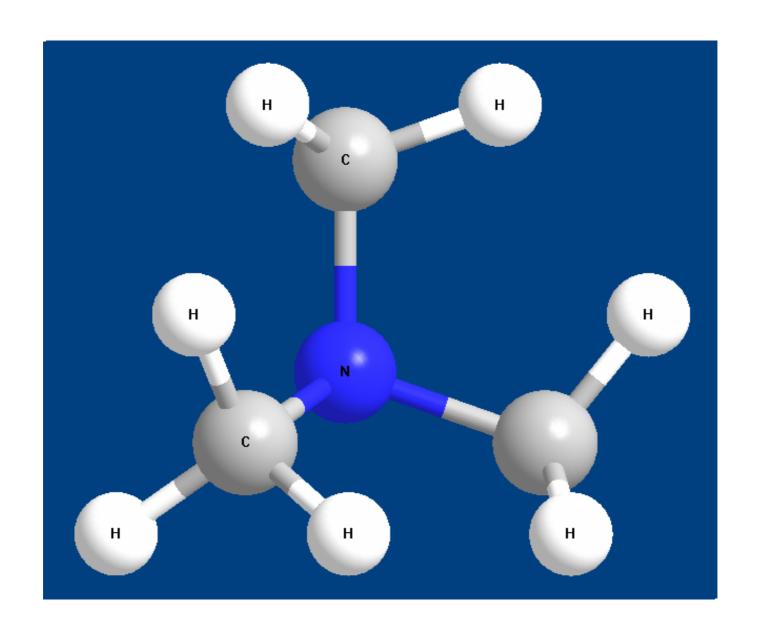


СТРОЕНИЕ и СВОЙСТВА

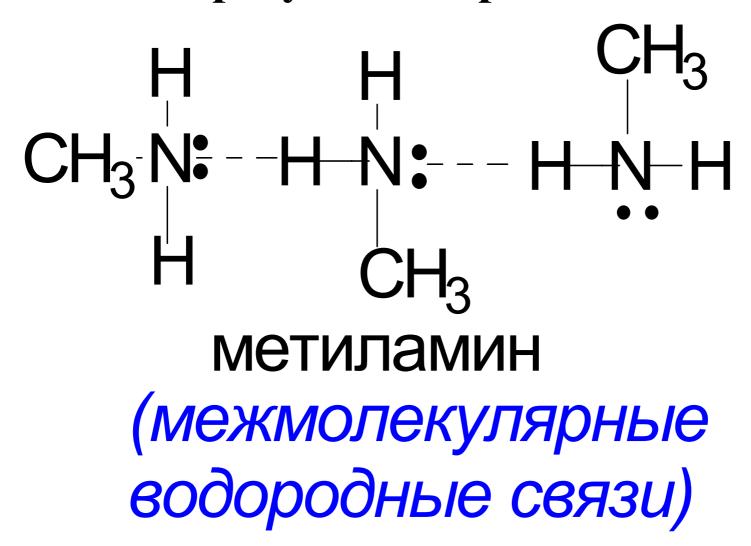
В аммиаке и в аминах атом азота находится в sp^3 -гибридизациии образует $4 sp^3$ -гибридные орбитали.

ФИЗИЧЕСКИЕ





Вследствие полярности связей N-H амины образуют водородные связи:



Эти связи менее прочны, чем у воды, поэтому Т. кип. ниже, чем у воды и спиртов:

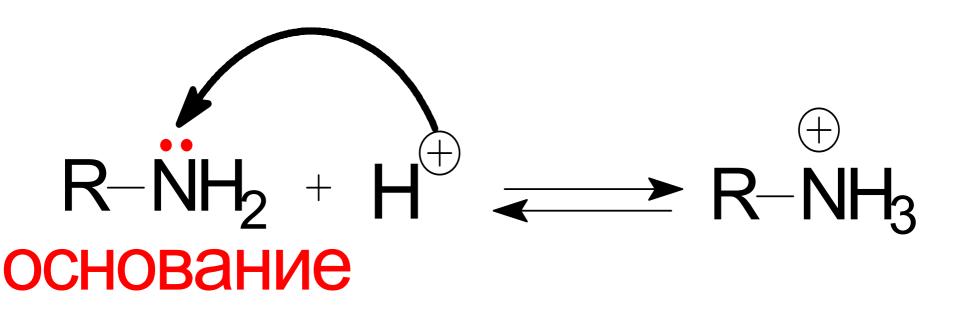
метиламин – газ (т. кип.-6,5 °C), остальные - жидкости.

Химические свойства аминов определяются наличием неподеленной электронной пары на атоме азота. Благодаря этой паре амины

- 1. проявляют свойства оснований;
- 2. выступают в роли нуклеофильных реагентов;
- 3. могут атаковаться некоторыми электрофилами.

1. Основность аминов.

- Способность присоединять протон кислоты



Ряд основности аминов

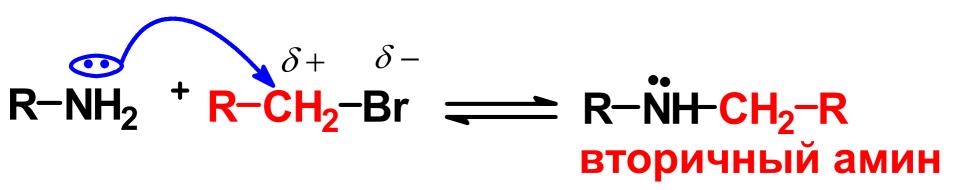
$$NH_3 < R-NH_2 < R_1 > R_1 > R_1 > R_1$$

Благодаря основным свойствам амины образуют соли с кислотами.

$$C_6H_5-NH_2+HBr \xrightarrow{H_2O} [C_6H_5-NH_3]Br$$
 анилин фениламмоний бромид $(C_2H_5)_2NH_+H_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5)_2NH_2HSO_4$ диэтиламин диэтиламмоний-гидросульфат

2. РЕАКЦИИ АМИНОВ КАК НУКЛЕОФИЛОВ

- алкилирования



-реакции ацилирования

$$2\ddot{N}H_{3} + R-\ddot{C} \longrightarrow R-\ddot{C} + NH_{4}CI$$

$$2R-\ddot{N}H_{2} + R-\ddot{C} \longrightarrow R-\ddot{C} + [R-\ddot{N}H_{3}] CI$$

$$2R-\ddot{N}H_{2} + R-\ddot{C} \longrightarrow R-\ddot{C} + [R-\ddot{N}H_{3}] CI$$

3. Взаимодействие аминов с электрофилами:

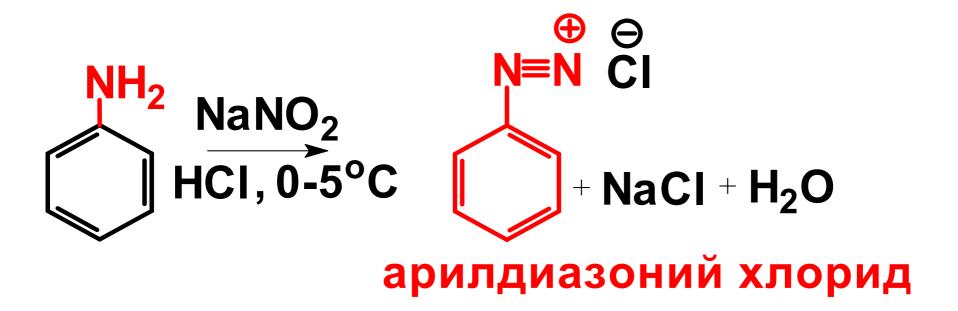
- с азотистой кислотой

Первичные амины

$$CH_3CH_2CH_2NH_2$$
 \longrightarrow $CH_3CH_2CH_2N=N$ X \longrightarrow N_2 СОЛЬ ДИАЗОНИЯ \longrightarrow $CH_3CH_2CH_2OH$ + $CH_3CH=CH_2$ СПИРТ АЛКЕН

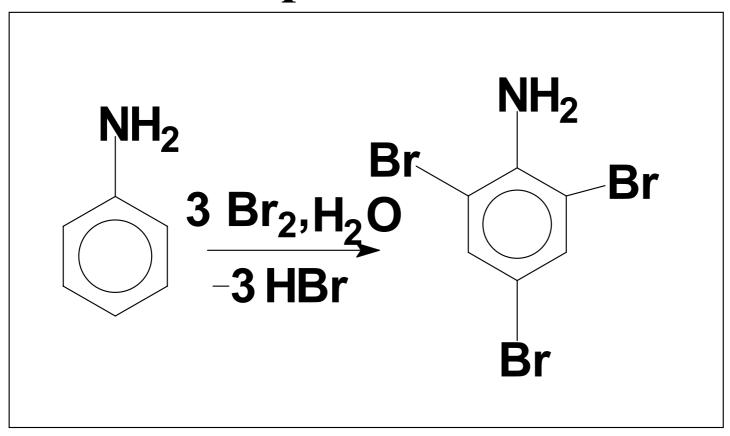
Вторичные амины

Первичные ароматические амины с азотистой кислотой подвергаются диазотированию образованием солей диазония:

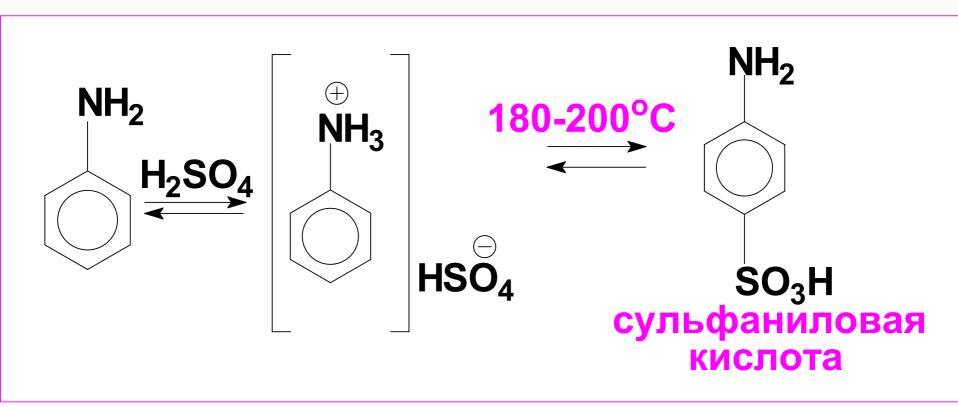


4. Реакции аминов по бензольному кольцу.

Галогенирование:



Сульфирование:



Азосочетание:

$$\begin{bmatrix} \bigcirc \\ - \\ N = \\ N \end{bmatrix} X^{\ominus} + \underbrace{ \bigcirc \\ - \\ N(CH_3)_2 }_{pH 4-5}$$

$$\longrightarrow$$
 $N=N-(CH_3)_2$

п-N, N-диметиламиноазобензол