

Раздзел 4

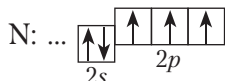
АЗОТЗМЯШЧАЛЬНЫЯ АРГАНІЧНЫЯ ЗЛУЧЭННІ

§ 45. Будова і фізічныя ўласцівасці амінаў

Вывучаючы папярэднія параграфы, вы даведаліся аб будове і ўласцівасцях спіртоў, альдэгідаў, карбонавых кіслот, складаных эфіраў, вугляводаў. Малекулы ўсіх гэтых злучэнняў змяшчаюць кісларод, таму яны адносяцца да кіслародзмяшчальных арганічных рэчываў. У той жа час існуе вялікая колькасць арганічных злучэнняў, якія змяшчаюць азот. Гэтымі злучэннямі з'яўляюцца бялкі, нуклеінавыя кіслоты і многія іншыя. Перш чым прыступіць да вывучэння азотзмяшчальных арганічных рэчываў, разгледзім будову і ўласцівасці вядомага вам неарганічнага рэчыва аміяку.

Будова малекулы аміяку і іона амонію. Донарна-акцэптарная сувязь

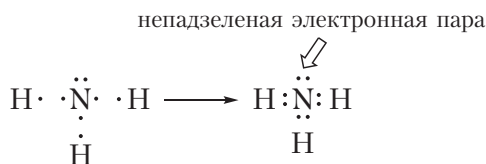
Формула аміяку — NH_3 . Разгледзім, як утвараюцца кавалентныя сувязі ў малекуле аміяку. На знешнім электронным слоі атама азоту маецца тры няспараныя электроны:



У атаме вадароду — адзін неспараны электрон:

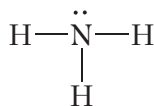


Тады схему ўтварэння кавалентных сувязей у малекуле аміяку можна прадставіць наступным чынам:

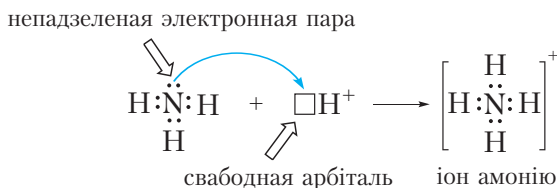


Мал. 45.1. Схема ўтварэння квалентных сувязей у малекуле аміяку NH₃

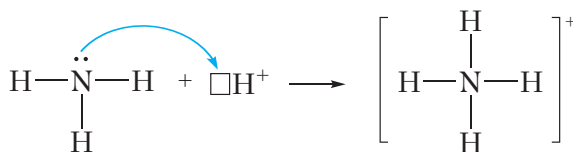
Са схемы відаць, што тры няспараныя электроны атама азоту ўдзельнічаюць ва ўтварэнні трох квалентных сувязей N—H. У той жа час на знешнім слоі атама азоту застаецца электронная пара. Такая электронная пара называецца *непадзеленай* электроннай парай. Структурная формула аміяку:



Дзякуючы наяўнасці непадзеленай электроннай пары атам азоту малекулы аміяку можа ўтвараць яшчэ адну квалентную сувязь. Напрыклад, малекула аміяку здольна далучаць катыён вадароду H⁺, утвараючы іён амонію:



або

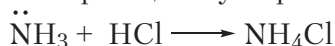


Мал. 45.2. Схема ўтварэння іона амонію NH₄⁺

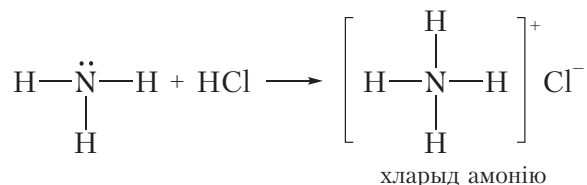
З малюнка 45.2 відаць, што ўсе чатыры квалентныя сувязі N—H у іоне амонію аднолькавыя. Яны ўтвораны з дапамогай агульных электронных пар паміж атамамі азоту і вадароду. Аднак механізм утварэння гэтых сувязей адрозніваецца. Тры сувязі N—H утвараюцца за кошт няспараных электронаў атамаў азоту і вадароду (мал. 45.1). Такі спосаб утварэння квалентнай сувязі называецца *абменным*. Чацвёртая сувязь N—H у іоне

амонію ўтвараецца за кошт непадзеленай электроннай пары атама азоту і свабоднай арбіталі катыёну H^+ (мал. 45.2). Такі спосаб утварэння кавалентнай сувязі называецца *донарна-акцэптарным*. Пры гэтым атам азоту, які прадстаўляе электронную пару, называецца *донарам*, а катыён вадароду, які прымае электронную пару на сваю свабодную арбіталь, — *акцэптарам*.

Рэчывы, здольныя далучаць катыён вадароду H^+ , з'яўляюцца асновамі. Такім чынам, аміяк — аснова. Асноўныя ўласцівасці аміяку праяўляюцца ў рэакцыях з кіслотамі. У гэтых рэакцыях утвараюцца солі амонію:

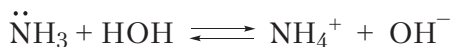


або

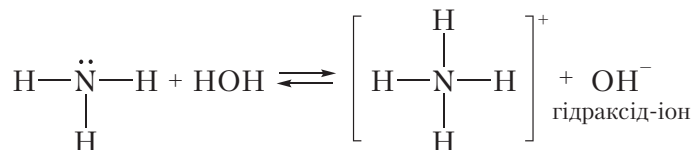


Відаць, што ў рэакцыі з HCl малекула NH_3 далучае катыён H^+ і ператвараецца ў іон амонію NH_4^+ . У іоне амонію атам азоту ўтварае чатыры кавалентныя сувязі $\text{N} - \text{H}$, таму валентнасць азоту роўная IV. У хларыдзе амонію, акрамя кавалентных сувязей $\text{N} - \text{H}$, маецца іонная сувязь паміж катыёнам NH_4^+ і аніёнам Cl^- .

Аміяк праяўляе асноўныя ўласцівасці не толькі пры ўзаемадзеянні з кіслотамі, але і з вадой. Так, пры растварэнні аміяку ў вадзе працякае абарачальная рэакцыя:



або



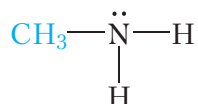
Відаць, што пры ўзаемадзеянні з вадой малекула аміяку далучае катыён вадароду. Пры гэтым утвараюцца іон амонію NH_4^+ і гідраксід-іон OH^- . Наяўнасць іонаў OH^- абумоўлівае шчолачную рэакцыю водных раствораў аміяку.

Пяройдзем да разгляду будовы арганічных азотзмяшчальных рэчываў — амінаў.

Будова малекул амінаў

Аміны можна разглядаць як вытворныя аміяку, у малекуле якога адзін, два ці тры атамы вадароду замешчаны на вуглевадародныя радыкалы.

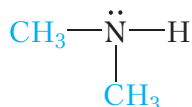
Напрыклад, замесцім адзін атам вадароду малекулы аміяку на метыльны радыкал:



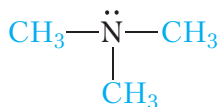
Такое злучэнне называецца *метыламін*. Метыламін уяўляе сабой бясколерны газ ($t_{\text{кіп}} = -6 \text{ }^\circ\text{C}$) з рэзкім пахам, які нагадвае пах аміяку.

Метыламін з'яўляецца найпрасцейшым прадстаўніком амінаў. Яго формулу можна запісаць наступным чынам: CH_3-NH_2 . Відаць, што ў малекуле метыламіну маецца група $-\text{NH}_2$, якая называецца *амінагрупай*.

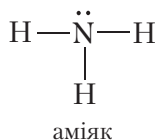
Калі замясціць два атамы вадароду малекулы аміяку на метыльныя радыкалы, то атрымаецца дыметыламін:



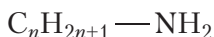
Нарэшце, пры замяшчэнні ўсіх трох атамаў вадароду малекулы аміяку на метыльныя радыкалы атрымаем трыметыламін:



У залежнасці ад ліку замешчаных атамаў вадароду аміны падзяляюць на *першасныя* (замешчаны адзін атам вадароду), *другасныя* (замешчаны два атамы вадароду) і *трацічныя* (замешчаны тры атамы вадароду):

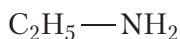


Метыламін $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ з'яўляецца першасным амінам. Улічваючы, што агульная формула алкільных радыкалаў $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—}$, лёгка атрымаць агульную формулу гамолагаў метыламіну:



У малекулах амінаў, як і ў малекуле аміяку, у атама азоту маецца непадзеленая электронная пара. Дзякуючы гэтаму аміны, як і аміяк, могуць далучаць катыён вадароду H^+ . Гэта значыць аміны з'яўляюцца арганічнымі асновамі.

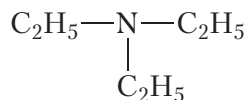
Назвы амінаў складаюцца з назваў вуглевадародных радыкалаў, звязаных з атамамі азоту, і канчатка *-амін*. Прывядзём назвы некаторых амінаў:



этыламін

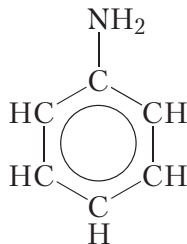


метылэтыламін



трыэтыламін

Акрамя алкільных радыкалаў малекулы амінаў могуць змяшчаць і іншыя замяшчальнікі. Прыкладам такога аміну з'яўляецца *анілін*:



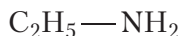
У малекуле аніліну група —NH_2 звязана з радыкалам $\text{—C}_6\text{H}_5$, які называецца *феніл*. Таму анілін называюць таксама феніламінам.

Анілін уяўляе сабой бясколерную алеістую вадкасць, дрэнна растваральную ў вадзе, з тэмпературай кіпення $184\text{ }^\circ\text{C}$. Анілін ядавіты.

Ізамерыя амінаў

Метыламін $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ не мае ізамераў.

Наступныя прадстаўнікі алкіламінаў змяшчаюць два атамы вугляроду ў малекуле. У гэтым выпадку магчыма існаванне двух ізамераў:



этыламін



дыметыламін

Фізічныя ўласцівасці амінаў

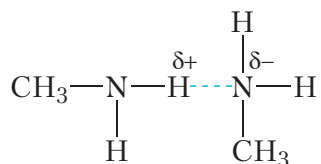
У табліцы 45.1 прыведзены структурныя формулы, назвы і тэмпературы кіпення некаторых насычаных амінаў.

Табліца 45.1. Структурныя формулы, назвы і тэмпературы кіпення насычаных амінаў

Формула	Назва	$t_{\text{кіп}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	метыламін	-6
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	этыламін	17
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	прапіламін	49
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	бутыламін	78

З даных табліцы відаць, што толькі метыламін мае тэмпературу кіпення ніжэй за 0°C , такім чынам, пры нармальных умовах толькі метыламін з'яўляецца газам.

Больш высокія, у параўнанні з вугледаародамі, тэмпературы кіпення амінаў абумоўлены ўтварэннем вадародных сувязей паміж іх малекуламі:



Палярнасць сувязі N—H ніжэй, чым сувязі O—H. Таму тэмпературы кіпення амінаў ніжэйшыя, чым спіртоў з тым самым лікам атамаў вугляроду.

Падобна аміяку, ніжэйшыя аміны добра растваральныя ў вадзе. З ростам вугледаародных радыкалаў растваральнасць амінаў у вадзе памяншаецца. Напрыклад, анілін маларастваральны ў вадзе. У 100 г вады пры пакаёвай тэмпературы можна растварыць прыкладна 3,5 г аніліну.

Аміны можна разглядаць як вытворныя аміяку, у малекуле якога адзін, два ці тры атамы вадароду замешчаны на вугледаародныя радыкалы.

У залежнасці ад ліку замешчаных атамаў вадароду аміны падзяляюць на першасныя (замешчаны адзін атам вадароду), другасныя (замешчаны два атамы вадароду) і трацічныя (замешчаны тры атамы вадароду).

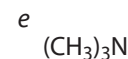
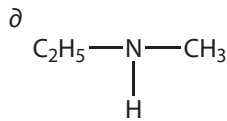
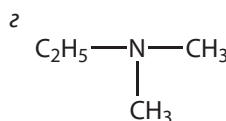
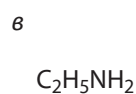
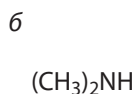
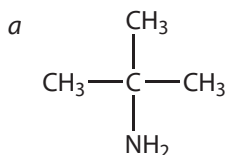
У малекулах амінаў, як і ў малекуле аміяку, у атама азоту маецца непадзеленая электронная пара. Таму аміны могуць далучаць катыён вадароду H^+ і з'яўляюцца арганічнымі асновамі.

Дзякуючы наяўнасці палярных сувязей $N-H$ паміж малекуламі амінаў могуць утварацца вадародныя сувязі. Таму тэмпературы кіпення амінаў вышэйшыя, чым тэмпературы кіпення алканаў з такім самым лікам атамаў вугляроду ў малекулах.

Ніжэйшыя аміны добра растваральныя ў вадзе. З ростам вуглядародных радыкалаў растваральнасць амінаў у вадзе памяншаецца.

Пытанні і заданні

1. Прывядзіце прыклады рэакцый, у якіх аміяк праяўляе ўласцівасці асновы. Якая часціца далучаецца да малекулы аміяку ў гэтых рэакцыях?
2. Чаму водны раствор аміяку афарбоўвае фенолфталеін у малінавы колер?
3. Знайдзіце першасныя, другасныя і трацічныя аміны сярод рэчываў, формулы якіх:



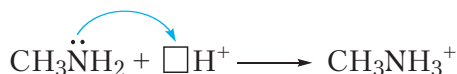
4. Напішыце агульную формулу гамолагаў метыламіну.
5. Напішыце структурныя формулы ўсіх ізамераў прапіламіну.
6. Адлюструйце ўтварэнне вадародных сувязей паміж малекуламі этыламіну. Ці могуць утварацца вадародныя сувязі паміж малекуламі трыметыламіну?
7. Масавая доля вугляроду ў малекуле гамолага метыламіну роўна 61,0 %. Прывядзіце магчымую формулу гэтага рэчыва.

§ 46. Хімічныя ўласцівасці, атрыманне і прымяненне амінаў

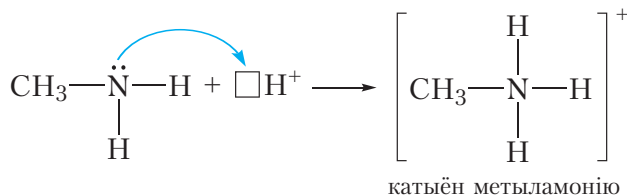
Хімічныя ўласцівасці насычаных амінаў

1. Асноўныя ўласцівасці

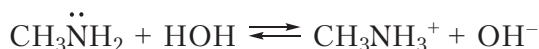
У малекулах амінаў у атама азоту маецца непадзеленая электронная пара, таму яны могуць далучаць катыён вадароду H^+ :



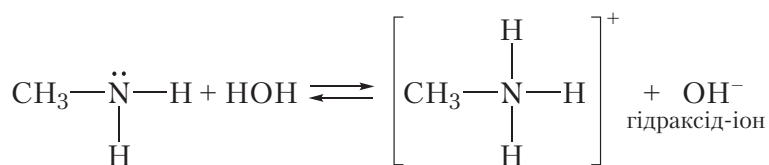
або



Гэта значыць, таксама як і аміяк, аміны праяўляюць асноўныя ўласцівасці. Так, пры растварэнні метыламіну ў вадзе працякае абарачальна-ная рэакцыя:

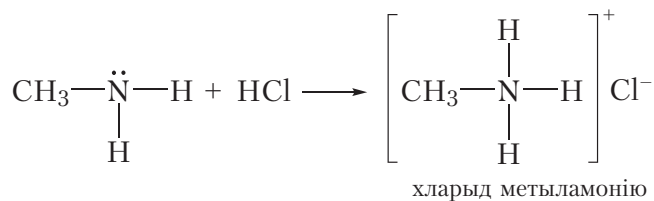
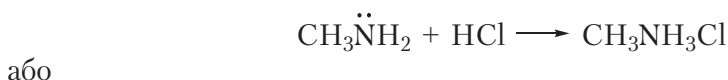


або



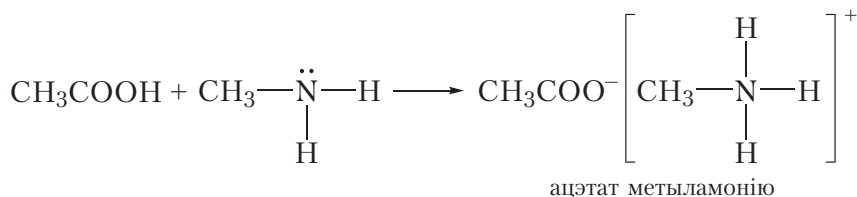
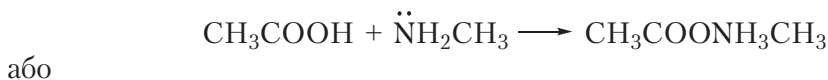
Відаць, што пры ўзаемадзеянні з вадой малекула метыламіну далучае катыён вадароду. Пры гэтым утвараюцца іон метыламонію CH_3NH_3^+ і гідроксід-іон OH^- . Наяўнасць іонаў OH^- абумоўлівае шчолачную рэакцыю водных раствораў метыламіну, таму раствор метыламіну ў вадзе афарбоўвае фенолфталеін у малінавы колер.

Асноўныя ўласцівасці амінаў праяўляюцца таксама ў рэакцыях з кіслотамі. Напрыклад, пры ўзаемадзеянні метыламіну з саянай кіслотой утвараецца соль — хларыд метыламонію:



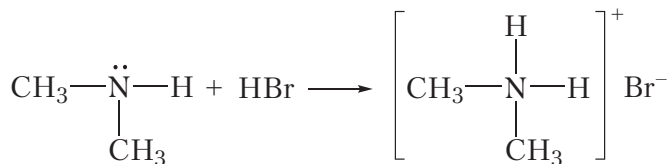
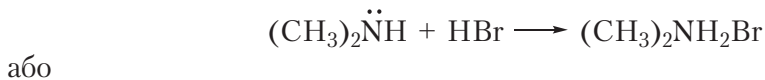
Як і ўсе солі, хларыд метыламонію мае іонную будову. Ён складаецца з катыёну метыламонію і хларыд-аніёну. Хларыд метыламонію — цвёрдае, добра растваральнае ў вадзе рэчыва.

Аналагічна працякаюць рэакцыі метыламіну і з іншымі кіслотамі:

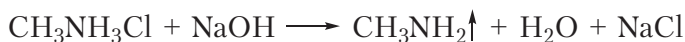


Гэтыя рэакцыі заключаюцца ў далучэнні катыёну вадароду H^+ да малекулы метыламіну.

Мы разгледзілі ўзаемадзеянне метыламіну з вадой і кіслотамі. Відавочна, падобным чынам гэтыя рэакцыі будуць працякаць і для іншых амінаў:



Солі амінаў — цвёрдыя, добра растваральныя ў вадзе рэчывы. Шчолачы выцясняюць аміны з солей:



Падобную рэакцыю вы сустрэкалі пры вывучэнні неарганічнай хіміі, калі разглядалі выцясненне аміяку з солей амонію пад дзеяннем шчолачаў.

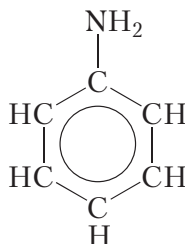
2. Гарэнне

Як і большасць арганічных злучэнняў, аміны гараць у кіслародзе. Пры гэтым утвараюцца вуглякіслы газ, вада і азот:



Хімічныя ўласцівасці аніліну

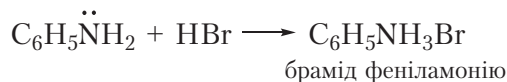
Структурная формула аніліну:



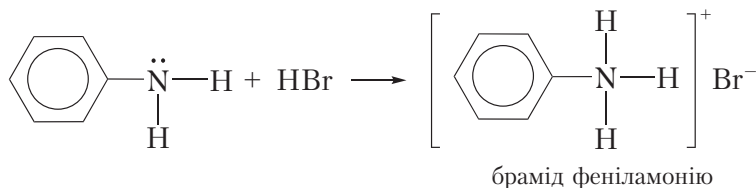
З-за ўплыву бензольнага кольца на амінагрупу некаторыя ўласцівасці аніліну адрозніваюцца ад хімічных уласцівасцей насычаных амінаў. З другога боку, амінагрупа ў малекуле аніліну аказвае ўплыў на ўласцівасці бензольнага кольца.

Рэакцыі на амінагрупе

З-за ўплыву бензольнага кольца на амінагрупу асноўныя ўласцівасці аніліну выяўлены слабей, чым у насычаных амінаў. Так, у адрозненне ад насычаных амінаў, водны раствор аніліну не змяняе афарбоўку індыкатараў. У той жа час, падобна насычаным амінам, анілін утварае солі пры ўзаемадзеянні з кіслотамі:

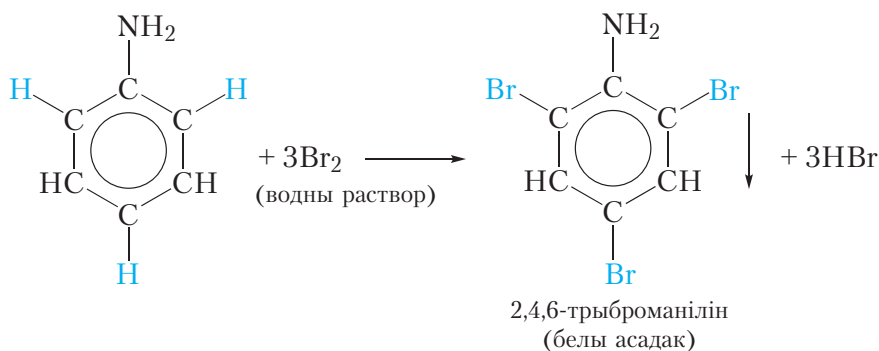


або



Рэакцыі замяшчэння ў бензольным кольцы

У малекуле аніліну амінагрупа ўплывае на ўласцівасці бензольнага кольца, палягчаючы замяшчэнне атамаў вадароду. Так, пры змешванні раствора аніліну з бромнай вадой назіраецца яе абясколерванне і выпадзенне белага асадку. Ураўненне рэакцыі, якая працякае:



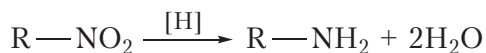
У выніку рэакцыі адбываецца замяшчэнне трох атамаў вадароду бензольнага кольца атамамі броду і ўтвараецца 2,4,6-трыброманілін. Адзначым, што замяшчэнне атама вадароду бензольнага кольца атамамі броду магчыма і для бензолу, але ўмовы працякання рэакцыі значна больш жорсткія, чым для аніліну. Напомнім, што падобны ўплыў на бензольнае кольца аказвае гідраксільная група ў малекуле фенолу (§ 28).

Атрыманне амінаў

Аміны можна атрымаць з нітразлучэнняў, з якімі вы пазнаёміліся пры вывучэнні нітравання бензолу (§ 20). Сутнасць рэакцыі атрымання амінаў з нітразлучэнняў становіцца зразумелай, калі разгледзець формулы нітразлучэнняў і амінаў:



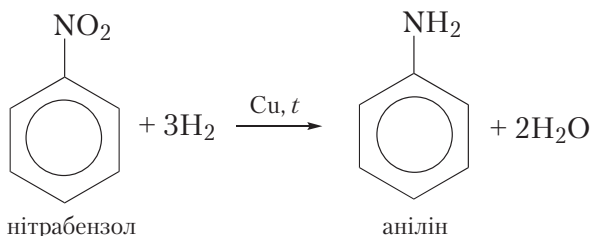
Як бачна, каб атрымаць амін з нітразлучэння, неабходна ў малекуле нітразлучэння «замяніць» атамы кіслароду на атамы вадароду, гэта значыць аднавіць рэчыва. Прывядзём схему такой рэакцыі:



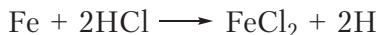
Прыведзеная схема не паказвае, якое рэчыва выкарыстоўваецца для аднаўлення нітразлучэння, адноўнік тут умоўна пазначаны [H].

Разгледзім, якія рэчывы выкарыстоўваюць на практыцы для аднаўлення нітразлучэнняў.

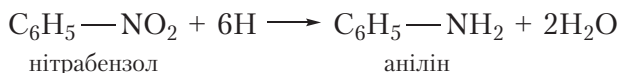
Аднаўленне нітразлучэнняў вадародам у прысутнасці каталізатара:



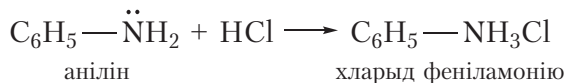
Аднаўленне нітразлучэнняў вадародам у момант вылучэння. Для атрымання аніліну такім метадам у колбу змяшчаюць нітрабензол, канцэнтраваную салыную кіслату і жалезнае пілавінне. Жалеза ўзаемадзейнічае з салынай кіслатай з утварэннем вадароду, які ў першы момант вылучаецца ў атамарным выглядзе:



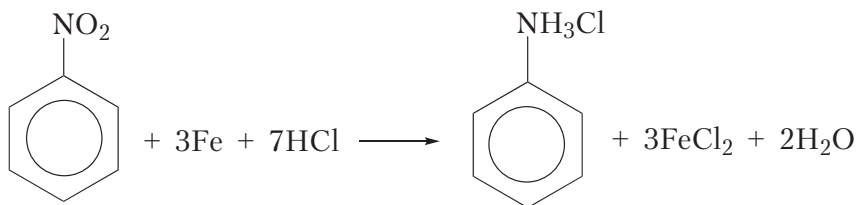
Атамарны вадарод мае высокую рэакцыйную здольнасць і, не паспеўшы злучыцца ў менш актыўныя малекулы H_2 , аднаўляе нітрагрупу малекулы нітрабензолу:



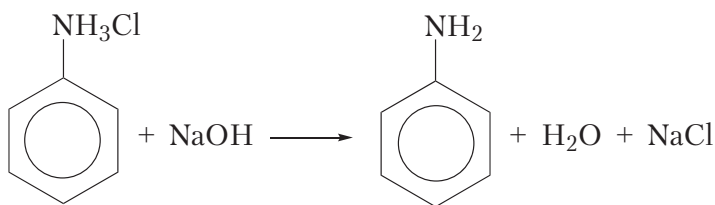
Анілін, які атрымліваецца пры гэтым, узаемадзейнічае з салынай кіслатай, утвараючы соль:



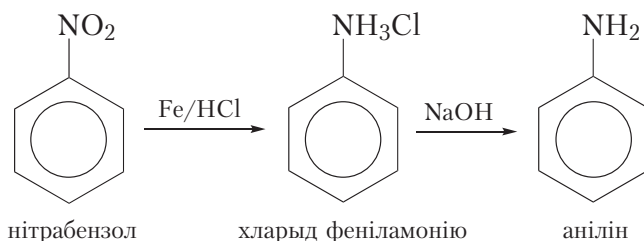
Сумарнае ўраўненне рэакцыі аднаўлення нітрабензолу вадародам у момант вылучэння:



З атрыманай солі дзеяннем шчолачы выцясняюць анілін:



Такім чынам, працэс атрымання аніліну шляхам аднаўлення нітрабензолу вадародам у момант вылучэння можна адлюстравать схемай:



Мал. 46.1. Мікалай Мікалаевіч Зінін

Цікава ведаць

Рэакцыя атрымання амінаў аднаўленнем нітразлучэнняў носіць імя вядомага рускага хіміка Мікалая Мікалаевіча Зініна (1812–1880). Ён не толькі зрабіў значны ўклад у развіццё арганічнай хіміі, але і стварыў бліскучую школу рускіх хімікаў-арганікаў. Яго вучнямі былі Аляксандр Міхайлавіч Бутлераў — заснавальнік тэорыі будовы арганічных злучэнняў — і Аляксандр Парфір'евіч Барадзін — вядомы хімік і кампазітар, аўтар оперы «Князь Ігар».

Аб іншых метадах атрымання амінаў вы можаце даведацца, перайшоўшы па спасылцы ў QR-кодзе.

Аміны шырока выкарыстоўваюцца ў арганічным сінтэзе. Яны з'яўляюцца зыходнымі рэчывамі для атрымання фарбавальнікаў, лекавых прэпаратаў і многіх іншых рэчываў.



* Атрыманне амінаў

Аміны таксама, як і аміяк, праяўляюць асноўныя ўласцівасці. Водныя растворы насычаных амінаў маюць шчолачную рэакцыю і таму змяняюць афарбоўку індыкатараў. Аміны ўтвараюць солі пры ўзаемадзеянні з кіслотамі.

Аміны гараць у кіслародзе. Пры гэтым утвараюцца вуглякіслы газ, вада і азот.

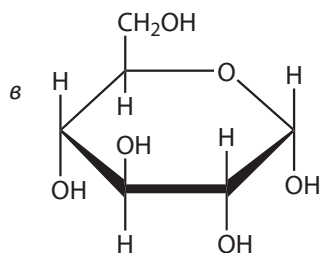
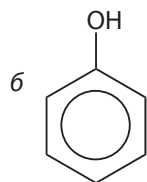
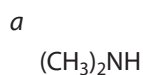
Асноўныя ўласцівасці аніліну выяўлены слабей, чым у насычаных амінаў. Водны раствор аніліну не змяняе афарбоўку індыкатараў. У той жа час анілін, як і насычаныя аміны, утварае солі пры ўзаемадзеянні з кіслотамі.

Амінагрупа малекулы аніліну ўплывае на бензольнае кольца, палягчаючы замяшчэнне атамаў вадароду ў становішчах 2, 4, 6, таму, у адрозненне ад бензолу, анілін аб'ясколервае бромную ваду.

Аміны атрымліваюць аднаўленнем нітразлучэнняў.

Пытанні і заданні

1. Арганічнае рэчыва **A** растварылі ў вадзе. У атрыманы раствор дабавілі некалькі кропель фенолфталеіну. У выніку раствор набыў малінавую афарбоўку. Укажыце формулу рэчыва **A**.



Прывядзіце ўраўненне рэакцыі, якая працякае, пры растварэнні рэчыва **A** ў вадзе.

2. Напішыце ўраўненне рэакцыі паміж этыламінам (2 моль) і растворам сернай кіслаты (1 моль). Назавіце прадукт рэакцыі.

3. Як можна атрымаць анілін, выкарыстоўваючы ў якасці зыходнага рэчыва бензол? Напішыце ўраўненні адпаведных рэакцый.

4. У колбу змясцілі нітрабензол, бромавадародную кіслату (**лішак**) і жалезнае пілавінне. Пры гэтым утварылася арганічнае рэчыва **X**, масавая доля броду ў якім роўна 46,0 %.

а) Напішыце ўраўненне рэакцыі, якая працякае, і назавіце рэчыва **X**.

б) Напішыце малекулярнае і іоннае ўраўненні рэакцыі рэчыва **X** з гідраксідам натрыю ў водным раствору.

в) Напішыце малекулярнае і іоннае ўраўненні рэакцыі рэчыва **X** з нітратам серабра ў водным раствору.

5. Цвёрдае, растваральнае ў вадзе арганічнае рэчыва **A** пры ўзаемадзеянні з водным раствором нітрату серабра ўтварае белы тварожысты асадак. Пры дзеянні гідраксіду калію на рэчыва **A** ўтвараецца злучэнне **B**, бясколерная алеістая вадкасць, маларастваральная ў вадзе. Пры дзеянні бромнай вады на **B** утвараецца белы асадак рэчыва **C**. Масавая доля азоту ў рэчыве **A** роўна 10,8 %. Што ўяўляюць сабой рэчывы **A**, **B** і **C**? Прывядзіце іх формулы і ўраўненні апісаных рэакцый.

6. Дадзена схема ператварэнняў:



Напішыце ўраўненні рэакцый, якія працякаюць.

7. Пры згаранні 0,45 г арганічнага рэчыва вылучылася 0,448 л (н. у.) вуглякіслага газу, 0,63 г вады і 0,112 л (н. у.) азоту. Адносная шчыльнасць пароў арганічнага рэчыва па азоту роўна 1,607. Устанавіце малекулярную формулу гэтага рэчыва.

8. Некаторае арганічнае злучэнне акрамя вугляроду і вадароду змяшчае азот, масавая доля якога 23,7 %. Гэта злучэнне ўзаемадзейнічае з салянай кіслатай з утварэннем солі, яго малекула змяшчае два вуглевадародныя радыкалы і адзін атам азоту. На падставе гэтых даных:

а) Устанавіце малекулярную формулу арганічнага злучэння.

б) Састаўце яго структурную формулу.

в) Прывядзіце ўраўненне рэакцыі яго ўзаемадзеяння з салянай кіслатай.

9*. Ці можна атрымаць метыламін узаемадзеяннем метану з аміякам? Коротка растлумачце свой адказ.

10*. Прапануйце схему атрымання метыламіну, зыходзячы з метану і неарганічных рэчываў. Напішыце ўраўненні адпаведных рэакцый.

11*. Прапануйце схему атрымання этыламіну, зыходзячы з этылену, вады і аміяку. Напішыце ўраўненні адпаведных рэакцый.