ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 11. ТЕМА 2.4. АЗОТОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

1. Амины

Понятие об аминах. Амины — органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекулах которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами: $R–NH_2$, R_2NH, R_3N. Наличие неподелённой электронной пары на атоме азота обусловливает нуклеофильность и основные свойства этого класса соединений.

Классификация алифатических аминов. По числу углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают:

- первичные амины $R–NH_2$ (метиламин CH_3NH_2, этиламин $C_2H_5NH_2$);
- вторичные амины R_2NH (диметиламин $(CH_3)_2NH$);
- третичные амины R_3N (триметиламин $(CH_3)_3N$).

По природе радикалов амины делят на алифатические (радикалы — предельные или непредельные углеводороды), ароматические (радикалы содержат бензольное кольцо) и смешанные (жирноароматические).

Номенклатура. В рациональной номенклатуре амины рассматривают как производные аммиака с перечислением радикалов: метиламин, диэтиламин, метилэтиламин. По заместительной номенклатуре ИЮПАК к названию углеводорода добавляют приставку «амино» с указанием положения: этанамин ($CH_3CH_2NH_2$), 1-аминопропан, 2-аминопропан. Для вторичных и третичных аминов используют приставку N- (N-метилэтанамин и т. п.).

Физические свойства и строение. Метиламин, этиламин, диметиламин — газы с характерным «рыбным» запахом, хорошо растворимы в воде; высшие амины — жидкости или твёрдые вещества с ограниченной растворимостью. Молекула амина имеет форму пирамиды: валентный угол $H–N–H$ в первичных аминах близок к 108°, что объясняется sp^3-гибридизацией атома азота и наличием неподелённой электронной пары.

Основные свойства. Атом азота в аминах обладает меньшей электроотрицательностью, чем кислород, поэтому амины — более сильные основания, чем спирты и вода. Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли замещённого аммония:

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+Cl^-$$

В водном растворе устанавливается равновесие с образованием гидроксида метиламмония:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

Основные свойства алифатических аминов выражены сильнее, чем у аммиака, поскольку алкильные группы проявляют положительный индуктивный эффект и повышают электронную плотность на атоме азота. Соли аминов разлагаются сильными основаниями с выделением исходного амина.

Анилин как органическое основание. Анилин $C_6H_5NH_2$ — простейший ароматический амин, бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, слабо растворимая в воде, легко окисляется на воздухе и приобретает бурую окраску. Анилин проявляет свойства основания, однако значительно более слабые, чем алифатические амины и аммиак: аминогруппа сопряжена с бензольным кольцом, электронная плотность на атоме азота понижена. Анилин реагирует с сильными кислотами с образованием солей — например, хлорида фениламмония (фениламмоний хлорид):

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_3Cl$$

С щелочами анилин не реагирует. В то же время кольцо активировано аминогруппой: реакции электрофильного замещения (бромирование, нитрование) протекают легче, чем у бензола, и ориентируются в орто- и пара-положения. При бромировании анилина образуется нерастворимый в воде 2,4,6-трибромanилин — белая взвесь, что используется как качественная реакция на анилин.

Получение анилина из нитробензола. Реакция восстановления нитробензола водородом (в момент выделения или в присутствии катализатора) называется реакцией Зинина (открыта Н. Н. Зининым в 1842 г.):

$$C_6H_5NO_2 + 6[H] \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

В промышленности восстановление проводят в присутствии никелевого катализатора либо обрабатывают нитробензол хлоридом железа(II) с последующим разложением образующейся соли анилина известью. Исходный нитробензол получают нитрованием бензола азотной кислотой в присутствии серной кислоты.

Применение анилина. На основе анилина (анилиновых красителей — например, малахитового зелёного, анилиновых синтетических красителей) развилась промышленность органического синтеза. Анилин служит сырьём для производства красителей, лекарственных веществ (сульфаниламидных препаратов, парацетамола), фотореактивов, ускорителей вулканизации каучука, полиуретанов и анилиноформальдегидных смол.

2. Аминокислоты

Аминокислоты как амфотерные дифункциональные соединения. Аминокислоты — карбоновые кислоты, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную группу –COOH и аминогруппу –NH_2 (предельные аминокислоты общей формулы $NH_2–CH(R)–COOH$). Наличие двух функциональных групп противоположной природы делает эти соединения амфотерными: они реагируют и как кислоты, и как основания. В твёрдом состоянии и в растворе при определённых значениях pH аминокислоты существуют преимущественно в виде внутренних солей — биполярных ионов (цвиттер-ионов):

$$H_2N–CH(R)–COOH \rightleftharpoons {}^{+}H_3N–CH(R)–COO^{-}$$

Благодаря этому аминокислоты — кристаллические вещества с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в воде.

Химические свойства.

1. **Реакции с кислотами** (проявление основных свойств аминогруппы):

$$NH_2CH_2COOH + HCl \rightarrow Cl^{-}[H_3N^{+}CH_2COOH]$$

2. **Реакции со щелочами** (проявление кислотных свойств карбоксильной группы):

$$NH_2CH_2COOH + NaOH \rightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$$

3. **Реакция этерификации** со спиртами (свойства кислоты):

$$NH_2CH_2COOH + C_2H_5OH \rightarrow NH_2CH_2COOC_2H_5 + H_2O$$

4. **Реакция поликонденсации.** Молекулы аминокислот реагируют друг с другом: аминогруппа одной молекулы взаимодействует с карбоксильной группой другой с отщеплением воды и образованием пептидной (амидной) связи:

$$NH_2CH_2COOH + NH_2CH(R)COOH \rightarrow NH_2CH_2CO–NH–CH(R)COOH + H_2O$$

Последовательное присоединение множества молекул даёт полипептиды, а при очень длинных цепях — белки. Реакция поликонденсации — важнейший путь биосинтеза белков и промышленного получения полиамидов (капрона, найлона — из аминокапроновой и адипиновой кислот соответственно).

Применение аминокислот. Аминокислоты применяются в медицине (искусственное питание, коррекция белкового обмена, производство антибиотиков и витаминов), пищевой промышленности (усилители вкуса — глутамат натрия; добавки в корма), микробиологической промышленности. Глицин используют в фармакологии и в органическом синтезе. Получают аминокислоты гидролизом белков, микробиологическим синтезом и методами органического синтеза (например, из альдегидов — синтез по Штреккеру).

3. Белки

Общая характеристика. Белки (протеины) — высокомолекулярные природные полимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединённых пептидными связями –CO–NH–. В природе обнаружено более 20 аминокислот, входящих в состав белков; восемь из них (для взрослого человека) являются незаменимыми и должны поступать с пищей. Молекулярная масса белков варьирует от нескольких тысяч до миллионов атомных единиц.

Уровни структурной организации.

• **Первичная структура** — последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи, связей пептидными связями. Она определяется генетической информацией и определяет все последующие уровни организации.

• **Вторичная структура** — пространственная конфигурация полипептидной цепи, стабилизированная водородными связями между группами C=O и N–H соседних участков цепи. Основные элементы: α-спираль и β-складчатая структура.

• **Третичная структура** — пространственная упаковка всей полипептидной цепи (глобулы или фибриллы), поддерживаемая водородными, дисульфидными (–S–S–), ионными и гидрофобными взаимодействиями.

• **Четвертичная структура** (у олигомерных белков) — объединение нескольких полипептидных субъединиц в единый комплекс (например, гемоглобин состоит из четырёх субъединиц).

Химические свойства.

• **Горение.** Белки горят с образованием оксида углерода(IV), воды и азотсодержащих продуктов; при горении ощущается запах жжёного рога (характерная реакция на белок, например шерсти).

• **Денатурация** — необратимое разрушение вторичной, третичной и четвертичной структур (первичная сохраняется) под действием нагревания, кислот, щелочей, солей тяжёлых металлов, спиртов, радиации. Денатурированный белок теряет биологическую активность и растворимость (свертывание). Обратный процесс — ренатурация — возможен лишь в отдельных случаях.

• **Гидролиз.** Под действием кислот, щелочей или ферментов (пепсин, трипсин) пептидные связи разрываются с образованием пептидов и, в конечном счёте, $\alpha\alpha$-аминокислот. Гидролиз — основа пищеварения и получения аминокислот из белкового сырья.

• **Цветные реакции.** Биуретовая реакция (со свежеосаждённым гидроксидом меди(II) в щелочной среде — фиолетовое окрашивание) обнаруживает пептидные связи. Ксантопротеиновая реакция (с концентрированной азотной кислотой — жёлтое окрашивание) обнаруживает ароматические аминокислотные остатки (тирозин, фенилаланин, триптофан). Обе реакции используются как качественные на белок.

Биологические функции белков. Белки выполняют в организме многообразные функции: каталитическую (ферменты), структурную (коллаген, кератин), транспортную (гемоглобин), регуляторную (гормоны белковой природы), защитную (иммуноглобулины, антитела), сократительную (актин и миозин мышц), запасную (альбумины яиц, казеин молока). Суточная потребность человека в белке составляет в среднем 80–100 г.

4. Полимеры

Полимеры и биополимеры. Полимеры — высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Белки и полисахариды (крахмал, целлюлоза, гликоген) — природные биополимеры. Белковые макромолекулы построены из остатков аминокислот, полисахариды — из остатков моносахаридов (глюкозы), соединённых гликозидными связями. Массы биополимеров достигают миллионов атомных единиц массы; молекулы имеют линейную или разветвлённую структуру.

Пластмассы. Пластмассы — материалы на основе синтетических полимеров, в которые для придания необходимых свойств вводят наполнители (сажа, стекловолокно, древесная мука), пластификаторы, красители. По поведению при нагревании пластмассы делят на:

• **термопластичные** (термопласты) — при нагревании размягчаются и плавятся многократно, поддаются повторной переработке: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат (оргстекло);

• **термореактивные** (реактопласты) — при первом нагревании (или отверждении) необратимо переходят в нерастворимое и неплавкое состояние за счёт образования сшитой пространственной сетки: фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, аминопласты, полиуретаны.

Получение полимеров.

• **Реакция полимеризации** — соединение большого числа молекул мономеров с кратными связями (или циклами) без выделения побочных продуктов. Так получают полиэтилен из этилена, полипропилен из пропилена, поливинилхлорид из винилхлорида, полистирол из стирола, полиизопрен из изопрена.

$$n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

• **Реакция поликонденсации** — образование полимера из мономеров с функциональными группами, сопровождающееся выделением низкомолекулярного побочного продукта (воды, аммиака, хлороводорода). Так получают полиамиды (капрон — из аминокапроновой кислоты, найлон-6,6 — из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты), полиэфиры (лавсан — из терефталевой кислоты и этиленгликоля), фенолформальдегидные смолы (из фенола и формальдегида).

Волокна. Волокна — тонкие гибкие нити, применяемые для производства текстильных материалов. Классификация:

• **природные** волокна: растительного происхождения (хлопок, лён — целлюлоза) и животного происхождения (шерсть, шёлк — белки);

• **химические** волокна, подразделяющиеся на искусственные (полученные химической переработкой природных полимеров — вискозное и ацетатное волокно из целлюлозы) и синтетические (полученные из синтетических полимеров — капрон, найлон, лавсан, нитрон).

Получение волокон. Основной метод — формование: полимер растворяют или расплавляют и продавливают через фильеры (тонкие отверстия), полученные нити охлаждают или осаждают в осадительной ванне, затем вытягивают для ориентации макромолекул и упрочнения. Вискозное волокно получают переработкой целлюлозы: обработку ксантогенированием (присоединение сероуглерода в присутствии щелочи) с последующим продавливанием раствора через фильеры и осаждением в кислотной ванне. Синтетические волокна формуют из расплавов (капрон, лавсан) или растворов (нитрон — полиакрилонитрил).

Отдельные представители химических волокон. Капрон — полиамидное волокно из поликапроамида (полимеризации ε-капролактама); обладает высокой прочностью, эластичностью, устойчивостью к истиранию, применяется в трикотаже, корде, канатах, рыболовных сетях. Лавсан — полиэфирное волокно из полиэтилентерефталата; отличается малой сминаемостью, стойкостью к свету, используется в тканях в смеси с хлопком и шерстью. Нитрон — полиакрилонитрильное волокно, по внешнему виду напоминает шерсть, теплоустойчиво, применяется в шерстяных изделиях. Вискозное волокно — искусственное волокно из регенерированной целлюлозы; гигроскопично, приятное на ощупь, но с невысокой механической прочностью во влажном состоянии.

Таким образом, азотсодержащие органические соединения — амины, аминокислоты и белки — образуют единый ряд нарастающей сложности: от простейшего производного аммиака через амфотерные бифункциональные соединения к высокомолекулярным биополимерам, определяющим функционирование живых систем. Реакции полимеризации и поликонденсации лежат в основе как природного биосинтеза, так и промышленного получения пластмасс и химических волокон, занимающих ключевое место в современном материаловедении.