



## ĆWICZENIE 6 i 7

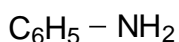
### Aminy i amidy kwasowe

Do amin zaliczamy związki organiczne, których wzór można wyprowadzić ze wzoru amoniaku przez podstawienie w nim atomu lub atomów wodoru grupą lub grupami alkilowymi lub aryłowymi. Ze względu na różną liczbę wiązań azot – węgiel występujących w poszczególnych aminach, rozróżnia się aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe. Ponieważ atom azotu posiada wolną parę elektronów zdolną do utworzenia wiązania koordynacyjnego, istnieją związki, w których jest on czwartorzędowy. Są to niektóre sole i wodorotlenki typu amoniowego.

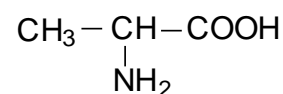
Nazwy pierwszorzędowych amin  $R-NH_2$  tworzy się dodając przyrostek „amina” do nazwy grupy  $R$ . Jeśli grupa  $NH_2$  nie jest grupą główną, wskazuje się jej obecność w cząsteczce przy pomocy przedrostka „amino”, np.:



etyloamina



fenyloamina, anilina

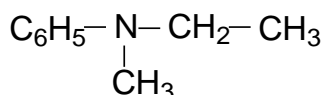


kwas 2-aminopropanowy

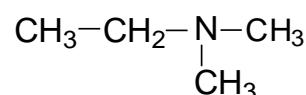
Nazwy symetrycznych amin drugo- i trzeciorzędowych tworzy się dodając do nazwy grupy  $R$  odpowiednio przedrostek „di” lub „tri” oraz przyrostek „amina”. Niesymetryczne drugo- i trzeciorzędowe aminy nazywa się jako N-podstawione pochodne amin pierwszorzędowych. Jako podstawę macierzystej aminy pierwszorzędowej wybiera się najbardziej złożoną spośród grup  $R$ , np.



dimetyloamina

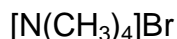


N-etylo-N-metylofenyloamina  
 N-etylo-N-metyloanilina

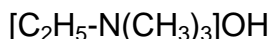


N,N-dimetylo-  
 etyloamina

Nazwy soli i wodorotlenków zawierających czterowiazalny (w tym również czwartorzędowy) atom azotu tworzy się dodając do nazwy grup węglowodorowych związanych z atomem azotu przyrostek „amoniowy” i umieszczając nazwę anionu na początku jako oddzielne słowo, np.:



bromek  
 tetrametyloamoniowy



wodorotlenek trimetylo-  
 etyloamoniowy

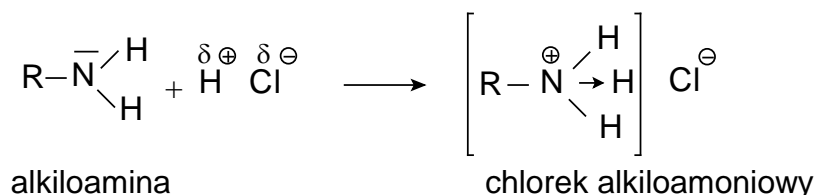


wodorosiarczan(VI)  
 fenyloamoniowy lub  
 wodorosiarczan(VI) aniliniowy

Najważniejsze chemiczne własności amin wynikają z obecności w cząsteczkach amin atomu azotu z wolną parą elektronów i skłonnością do jej uwspólnienia. Dzięki temu aminy (donory elektronów) łatwo wchodzi w reakcje z odczynnikami elektrofilowymi (akceptory elektronów), łącząc się z nimi za pomocą wiązania

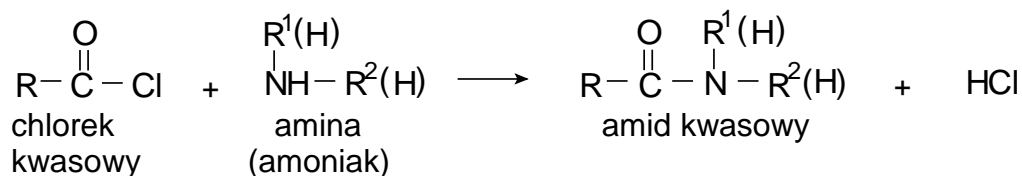


koordynacyjnego. Zgodnie z teorią kwasów i zasad Lewisa, substancja będąca donorem elektronów jest zasadą Lewisa, a akceptor elektronów - kwasem Lewisa. Zatem, w reakcjach amin z kwasami nieorganicznymi i organicznymi, które prowadzą do utworzenia soli amoniowych, zasadą jest amina, a kwasem Lewisa - kation wodoru, np.

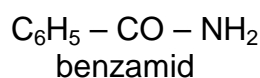
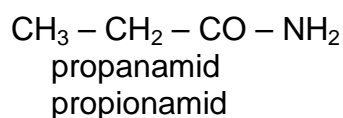


Zasadowość amin jest zróżnicowana; im łatwiej jest dostępna dla protonu wolna para elektronów na atomie azotu, tym amina jest mocniejszą zasadą. Dla amin alifatycznych zasadowość wzrasta ze wzrostem rzędowości, dla aromatycznych – maleje.

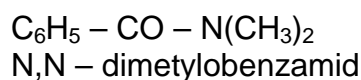
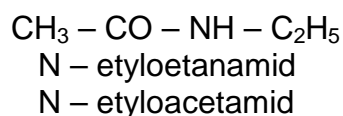
Aminy pierwszo- i drugorzędowe, pod wpływem chlorków lub bezwodników kwasowych, ulegają acylowaniu dając odpowiednie amidy kwasowe drugo- lub trzeciorzędowe. Amidy pierwszorzędowe są produktem acylowania amoniaku.



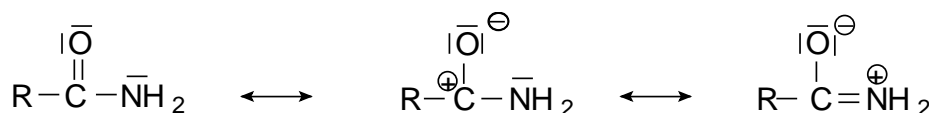
Nazwy amidów tworzy się zmieniając końcówkę „oil” lub „yl” w nazwie grupy acylowej na przyrostek „amid”, np.



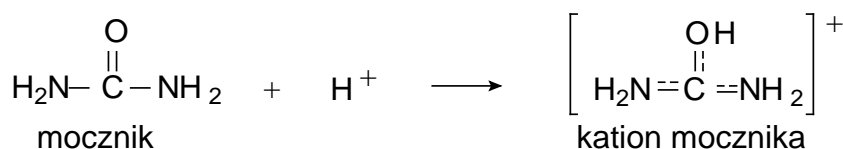
Natomiast nazwy N-podstawionych i N,N-dipodstawionych amidów wyprowadza się z nazwy odpowiedniego amidu pierwszorzędowego, którą poprzedza się nazwami podstawników R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup>, np.



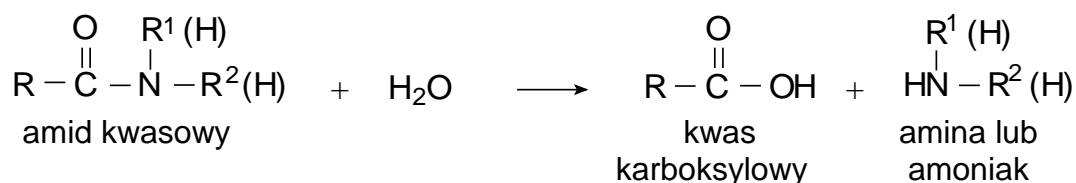
Obecność silnie spolaryzowanej grupy karbonylowej w sąsiedztwie atomu azotu w amidach powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie azotu i tym samym znaczny spadek jego zasadowości, wskutek czego amidy nie mają zdolności tworzenia soli z kwasami.



Jednym z amidów o silniejszym charakterze zasadowym jest mocznik, czyli diamid kwasu węglowego, zdolny do tworzenia soli z kwasami. W czasie takiej reakcji kation wodoru przyłączany jest do cząsteczki mocznika przez atom tlenu spolaryzowanej grupy karbonylowej. W powstałym jednowartościowym kationie mocznika, wskutek rezonansu, ładunek dodatni jest rozproszony w jego obrębie.

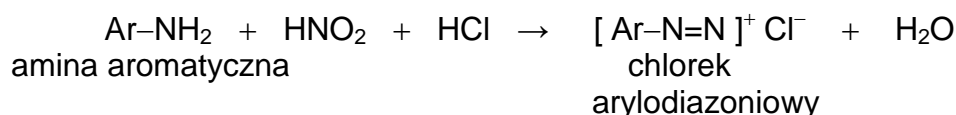
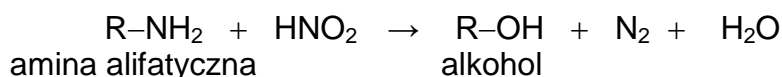


Wszystkie amidy ulegają reakcji hydrolizy, której produktami są odpowiedni kwas i amoniak lub amina.

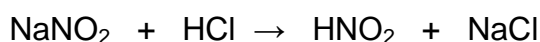


Reakcję hydrolizy przeprowadza się w środowisku kwasowym lub zasadowym, dlatego zawsze jeden z produktów reakcji otrzymuje się w postaci soli.

Kolejną ważną reakcją amin, obok reakcji tworzenia soli i amidów kwasowych, jest reakcja diazowania. Jest to reakcja amin pierwszorzędowych z kwasem azotowym (III), w wyniku której powstają sole diazoniowe wykazujące bardzo małą trwałość. Aromatyczne sole diazoniowe można otrzymać tylko w roztworze wodnym w temperaturze około 0°C. Szczególnie nietrwale są alifatyczne sole diazoniowe, które w momencie powstania ulegają rozkładowi na alkohol, azot i wodę.

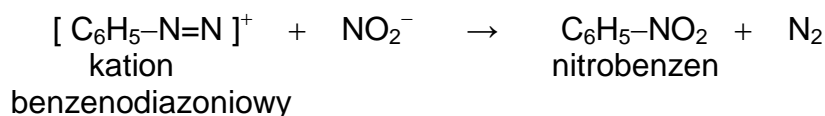


Diazowanie przeprowadza się w środowisku silnie kwaśnym przez wprowadzenie nadmiaru stężonego HCl. Dzięki temu możliwe jest także wytworzenie niezbędnego do reakcji kwasu azotowego(III) z jego soli bezpośrednio w środowisku reakcji.



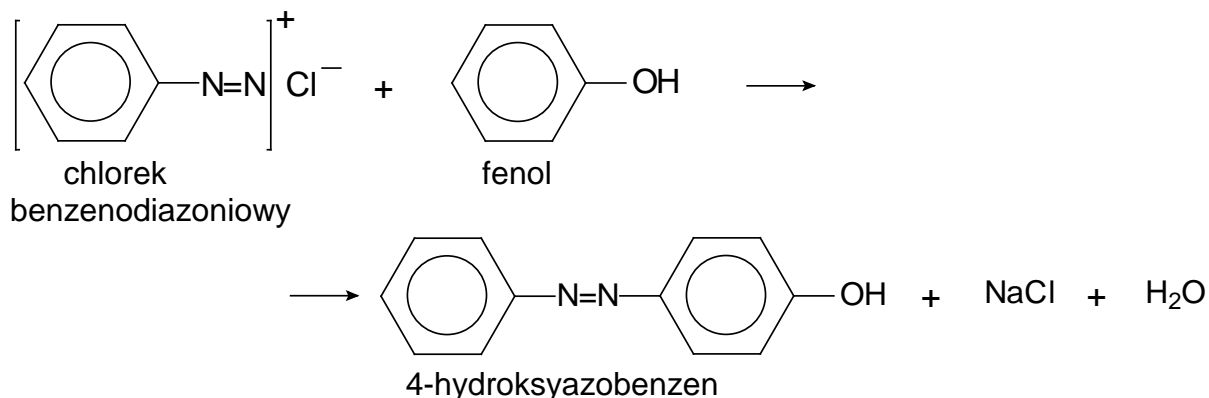


Ze względu na swą dużą reaktywność sole diazoniowe ulegają licznym reakcjom, które znalazły zastosowanie w wielu syntezach organicznych. Do reakcji takich należą reakcje podstawienia grupy diazoniowej przez inne grupy lub atomy. Większość tych reakcji zachodzi w obecności kationów  $\text{Cu}^{+1}$  jako katalizatora. W ten sposób można otrzymać m.in. chloro-, bromo-, cyjano- i nitropochodne oraz, bez użycia katalizatora, jodopochodne i fenole. Np.

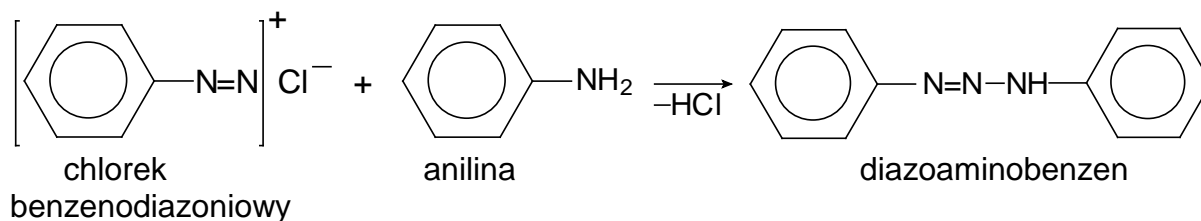


W innych reakcjach związków diazoniowych oba atomy azotu pozostają w cząsteczce głównego produktu reakcji. Przykładem są reakcje sprzęgania soli diazoniowych z fenolami lub aminami aromatycznymi, które prowadzą do otrzymania jaskrawo zabarwionych związków azowych.

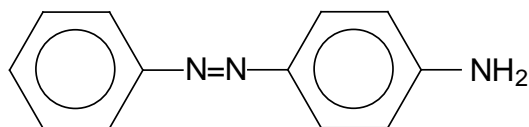
Reakcję sprzęgania z fenolami wykonuje się w środowisku alkalicznym. Przebiega ona zgodnie z mechanizmem substytucji elektrofilowej w pierścieniu aromatycznym. Zapis cząsteczkowy reakcji przedstawia poniższe równanie.



W czasie sprzęgania soli diazoniowych z aminami aromatycznymi w środowisku zasadowym lub obojętnym tworzą się związki diazoaminowe, np.



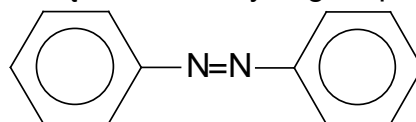
Po zakwaszeniu środowiska połączenia diazoaminowe przechodzą w związki azowe:



4-aminoazobenzen

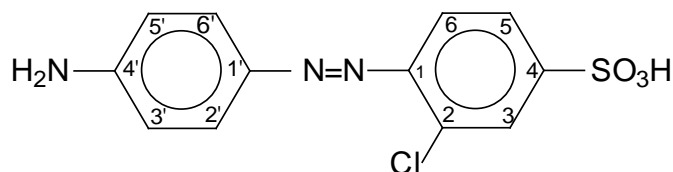
Zasady nazewnictwa związków azowych:

Jeśli grupa azowa – N=N – łączy się z identycznymi niepodstawionymi grupami aromatycznymi tworząc związki typu Ar-N=N-Ar, wówczas nazwę urabia się dodając przedrostek „azo” do nazwy związku macierzystego, np.



azobenzen

Jeśli zaś w grupach aromatycznych znajdują się podstawniki, numeruje się atomy węgla obu pierścieni, przy czym jeden zespół cyfr oznacza się za pomocą wskaźników górnych (primów). Grupa azowa ma pierwszeństwo przy wyborze najniższego wskaźnika cyfrowego:



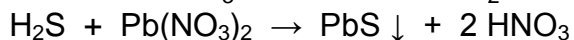
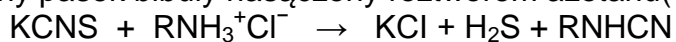
kwas 4'-amino-2-chloroazobenzeno-4-sulfonowy

### **Doświadczenie 1. Wykrywanie amin**

Podczas stapiania soli amoniowych z tiocyjanianem potasu (KCNS) powstaje siarkowodór, który można bardzo łatwo wykryć przy pomocy papierka ołowiowego.

Benzen, kwas chlorowodorowy rozcz. w stos. 1:10, tiocyjanian potasu stały, 5% roztwór azotanu(V) ołowiu(II), butyloamina.

Rozpuścić ok. 0,2 cm<sup>3</sup> butyloaminy w 1 cm<sup>3</sup> benzenu. Do otrzymanego roztworu dodać 3-4 krople rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego. Zawartość próbówki odparować do sucha. Do suchej pozostałości dodać ok. 0.5 g tiocyjanianu potasu, wymieszać bagietką i wyprażyć. Do powstających gazów wprowadzić wilgotny pasek bibuły nasączony roztworem azotanu(V) ołowiu(II).



### **Doświadczenie 2. Badanie odczynu amin**

Aminy alifatyczne wobec lakmusu wykazują słabo zasadowy odczyn, a aminy aromatyczne wobec lakmusu są obojętne.



a. Papierek Kongo, 0.1 M roztwór kwasu chlorowodorowego, butyloamina.  
Papierek Kongo zabarwić na niebiesko 0.1M roztworem kwasu chlorowodorowego i nanieść na niego dwie krople butyloaminy.  
Wystąpienie czerwonego zabarwienia świadczy o obecności aminy.

b. 0.01 M roztwór kwasu chlorowodorowego, alkoholowy roztwór oranżu metylowego, butyloamina, płytka do analiz kroplowych.  
W zagłębieniu płytki do analiz kroplowych umieścić 2 -3 krople 0.01 M roztworu kwasu chlorowodorowego. Dodawać po kropli alkoholowy roztwór oranżu metylowego aż do wystąpienia trwałego różowego zabarwienia. Następnie dodać 2 krople butyloaminy. Pojawienie się żółtego zabarwienia świadczy o obecności aminy.

### Badanie właściwości mocznika

#### **Doświadczenie 3. Azotan(V) mocznika**

18% roztwór mocznika, stężony kwas azotowy

Do 1 cm<sup>3</sup> roztworu mocznika dodać kilka kropli stężonego kwasu azotowego(V). Obserwować powstawanie białego osadu azotanu(V) mocznika.

#### **Doświadczenie 4. Szczawian(V) mocznika**

18% roztwór mocznika, nasycony roztwór kwasu szczawowego.

Do 1 cm<sup>3</sup> roztworu mocznika dodać kilka kropli nasyconego roztworu kwasu szczawowego. Obserwować powstawanie białego osadu szczawianu mocznika

#### **Doświadczenie 5. Hydroliza mocznika**

a. Hydroliza zasadowa

Mocznik stały, 10% roztwór wodorotlenku sodu, uniwersalny papierek wskaźnikowy.

Szczyptę mocznika ogrzewać z roztworem wodorotlenku sodu. Obecność amoniaku wykrywamy przy pomocy uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

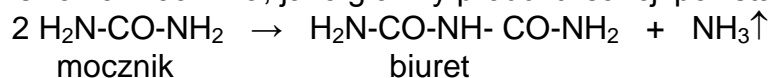
b. Hydroliza kwasowa

Mocznik stały, 20% kwas chlorowodorowy

Ogrzewać szczyptę mocznika z roztworem kwasu chlorowodorowego. Podczas reakcji nie czuć zapachu amoniaku ponieważ zostaje on związany przez nadmiar kwasu chlorowodorowego.

#### **Doświadczenie 6. Otrzymywanie biuretu**

Podczas ogrzewania mocznika, jako główny produkt reakcji powstaje biuret.



Mocznik

W suchej próbówce ogrzewać ok. 0,5 g mocznika. W trakcie ogrzewania mocznik ulega stopieniu i równocześnie wydziela się amoniak.



### **Doświadczenie 7. Reakcja biuretowa**

W środowisku alkalicznym związki chemiczne, zawierające co najmniej dwa ugrupowania amidowe w cząsteczce, tworzą z solami miedzi(II) związki kompleksowe o fioletowym zabarwieniu. Ta barwna reakcja nosi nazwę reakcji biuretowej.

Biuret, 10% roztwór NaOH, 1% roztwór  $\text{CuSO}_4$

Suchą pozostałość z poprzedniej reakcji rozpuścić w kilku  $\text{cm}^3$  wody, dodać po  $1 \text{ cm}^3$  10% roztworu NaOH i 1% roztworu  $\text{CuSO}_4$ . Pojawia się czerwono-fioletowe zabarwienie.

### **Doświadczenie 8. Otrzymywanie Sudanu I (1-azobenzenu-2-naftolu)**

#### **S p r z ę t:**

2 Zlewki  $150 \text{ cm}^3$

2 Menzurki 10 i  $25 \text{ cm}^3$

Wkrapłacz  $50 \text{ cm}^3$

Termometr O -  $100^\circ\text{C}$

Łażnia chłodząca

Mieszadło mechaniczne

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

#### **O d c z y n n i k i:**

Anilina

HCl stężony

2 - Naftol

$\text{NaNO}_2$

NaOH roztwór 10%-owy

Lód

Zlewkę o pojemności  $150 \text{ cm}^3$  umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej lodem. Do zlewki tej wprowadza się 2 g aniliny ( $d = 1,022 \text{ g-cm}^3$ ), 20 g lodu i  $6 \text{ cm}^3$  stęż. HCl. Po uruchomieniu mieszadła i oziębieniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury  $2^\circ\text{C}$  rozpoczyna się wolne wkraplanie roztworu 1,6 g  $\text{NaNO}_2$  w  $3,5 \text{ cm}^3$  wody, uważając aby temperatura nie przekroczyła  $5^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu wkrapłania otrzymuje się klarowny roztwór soli diazoniowej.

W zlewce na  $150 \text{ cm}^3$  rozpuszcza się 3,1 g 2-naftolu w  $14,5 \text{ cm}^3$  10% NaOH. Roztwór miesza się przez 10 min., po czym dodaje 15 g lodu. Gdy temperatura opadnie poniżej  $10^\circ\text{C}$  wkrapla się do niego otrzymany uprzednio roztwór soli diazoniowej z taką prędkością, aby nie przekroczyć temperatury  $10^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu wkrapłania miesza się jeszcze zawartość zlewki przez 40 min. utrzymując temperaturę  $7-10^\circ\text{C}$ . Następnie wydzielony osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy w suszarce w temperaturze  $110^\circ\text{C}$ , po czym waży i oblicza wydajność procesu.