

## Тема 2.4. Азотсодержащие органические соединения. Полимеры.

Известно множество природных и синтетических органических соединений, содержащих в своем составе атомы азота. Среди них:

- нитросоединения R-NO<sub>2</sub>;
- нитраты R-O-NO<sub>2</sub>;
- амиды карбоновых кислот R-CONH<sub>2</sub>;
- нитрилы R-CN;
- амины R-NH<sub>2</sub>,
- некоторые азотистые гетероциклы (гетероциклические амины);
- аминокислоты (NH<sub>2</sub>-R-COOH).

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

Тип гибридизации азота	Электронная конфигурация	Число гибридных орбиталей	Валентный угол
sp <sup>3</sup>	1s <sup>2</sup> (2sp <sup>3</sup> ) <sup>5</sup>		» 107°
sp <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> (2sp <sup>2</sup> ) <sup>4</sup> 2p <sup>1</sup>		120°
sp	1s <sup>2</sup> (2sp) <sup>3</sup> 2p <sup>2</sup>		180°

За счет трех одноэлектронных АО азот способен к образованию трех ковалентных связей с другими атомами по обменному механизму. В этом случае азот проявляет валентность 3 и имеет неподеленную электронную пару. Такой атом азота может выступать донором пары электронов, образуя четвертую связь по донорно-акцепторному механизму. При этом азот приобретает максимальную валентность 4 (напомним, что максимальная валентность атома определяется числом его внешних атомных орбиталей; у азота их четыре - одна 2s и три 2p).

Четырехвалентный азот несет на себе положительный заряд и может участвовать в образовании ионной связи (подобно иону аммония [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

## Химические связи азота с другими атомами

АТОМ	Н	С		О
		3-х валентный атом N	4-х валентный атом N	
СВЯЗИ	$\begin{array}{c} \text{>}\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\ddot{\text{N}}-\text{C}\equiv \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{C}\equiv \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}- \\ \text{sp}^3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H} \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\ddot{\text{N}}=\text{C}\langle \\ \text{sp}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{N}}=\text{C}\langle \\ \text{sp}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}: \\ \text{sp}^2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} =\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \text{sp}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{N}}\equiv\text{C}- \\ \text{sp} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}- \\ \text{sp} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\overset{-1/2}{\text{O}}\equiv\overset{+}{\text{N}}\equiv\overset{-1/2}{\text{O}}: \\ \text{sp}^2 \end{array}$
	-	$\begin{array}{c} \text{>}\ddot{\text{N}}-\text{C}=\text{ } \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{C}=\text{ } \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} =\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}: \\ \text{sp}^2 \end{array}$

Электроотрицательности азота, водорода, углерода и кислорода равны, соответственно, 3.0, 2.1, 2.5 и 3.5. Поэтому связи азота с Н, С или О 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.

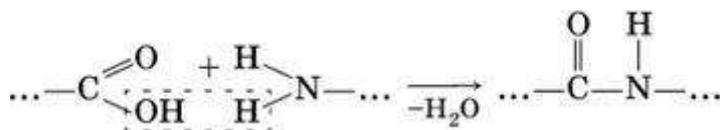
Связи с четырехвалентным азотом, несущим положительный заряд, отличаются более высокой полярностью.

Распределение электронной плотности на атомах в молекуле определяет ее реакционную способность.

**Белки** – органические природные соединения; представляют собой биополимеры, построенные из остатков аминокислот. В молекулах белков азот присутствует в виде амидогруппы – C(O) – NH– (так называемая *пептидная связь* C – N). Белки обязательно содержат С, Н, N, О, почти всегда S, часто Р и др.

По числу остатков аминокислот в молекуле белка различают *дипептиды* (приведенный выше глицилаланин), *трипептиды* и т. д. Природные белки (протеины) содержат от 100 до  $1 \cdot 10^5$  остатков аминокислот, что отвечает относительной молекулярной массе  $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$ .

Образование макромолекул протеинов (*биополимеров*), т. е. связывание молекул аминокислот в длинные цепи, происходит при участии группы COOH одной молекулы и группы NH<sub>2</sub> другой молекулы:



Физиологическое значение белков трудно переоценить, не случайно их называют «носителями жизни». Белки – основной материал, из которого построен живой организм, т. е. протоплазма каждой живой клетки.

При биологическом синтезе белка в полипептидную цепь включаются остатки 20 аминокислот (в порядке, задаваемом генетическим кодом организма). Среди них есть и такие, которые не синтезируются вообще (или синтезируются в недостаточном количестве) самим организмом, они называются незаменимыми аминокислотами и вводятся в организм вместе с пищей. Пищевая ценность белков различна; животные белки, имеющие более высокое содержание незаменимых аминокислот, считаются для человека более важными, чем растительные белки.

Синтетические полимеры - это ненатуральные полимерные материалы, произведенные для замены природным материалам.

Промышленное изготовление искусственных полимеров осуществляется несколькими способами - путем переделки натуральных органических полимеров в искусственные полимерные материалы, а также способом «добывания» искусственных полимеров из органических низкомолекулярных соединений.

Среди синтетических полимеров есть отдельная группа, включающая каучуки и каучукоподобные полимеры. Эти материалы характеризуются удивительной деформативностью и высокоэластичными свойствами, из-за чего им и дали название эластомер.

Синтетические полимеры формируются благодаря полимеризации и поликонденсации. Карбоцепные полимеры зачастую синтезируются полимеризацией мономеров с одним или более кратным углеродными связями или мономеров, держащих в себе неустойчивые карбоциклические группировки.

Первый материал был изготовлен из физической модифицированной целлюлозы еще в начале двадцатого века и до сегодняшнего времени из этого же

материала производят волокна, пленки, загустители и лаки. Он приобрел название целлулоид, который всем известен как целлюлоза.

Полимер это (от греч. πολύ- - «много» и μέρος - «часть») -высокомолекулярное соединение, вещество с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), состоит из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок - составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные (например, целлюлоза) или разветвленные (например, амилопектин) цепи, а также пространственные трёхмерные структуры.

Часто в его строении можно выделить мономер - повторяющийся структурный фрагмент, включающий несколько атомов. Полимеры состоят из большого числа повторяющихся группировок (звеньев) одинакового строения, называют например поливинилхлорид  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ , каучук натуральный и др.

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок, называют сополимерами.

Полимер образуется из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук и другие органические вещества. В большинстве случаев понятие относят к органическим соединениям, однако существует и множество неорганических полимеров. Большое число полимеров получают синтетическим путём на основе простейших соединений элементов природного происхождения путём реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений.

Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой поли-: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат...

Благодаря ценным свойствам полимеры применяются в машиностроении, текстильной промышленности, сельском хозяйстве и медицине, автомобиле- и судостроении, в быту (текстильные и кожаные предметы торговли, посуда, клей и лаки, украшения и другие предметы). На основании высокомолекулярных соединений изготавливают резины, волокна, пластмассы, пленки и лакокрасочные покрытия. Все ткани живых организмов представляют высокомолекулярные соединения.