

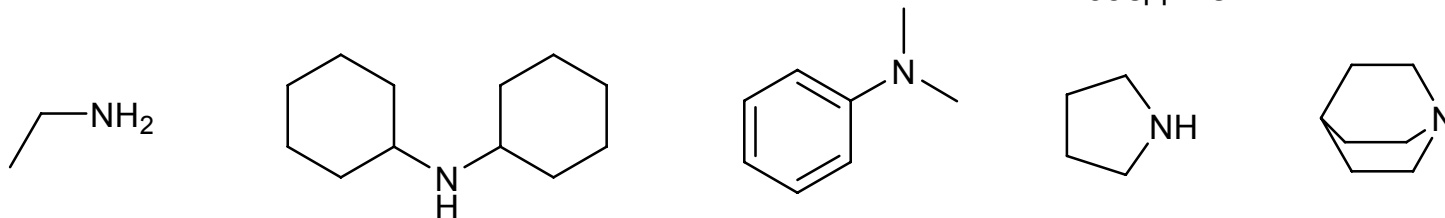
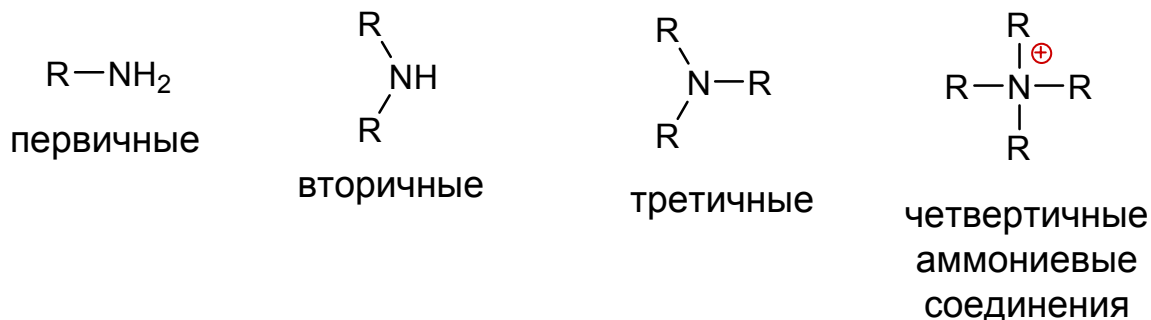
# АМИНЫ

 **BASF**  
The Chemical Company

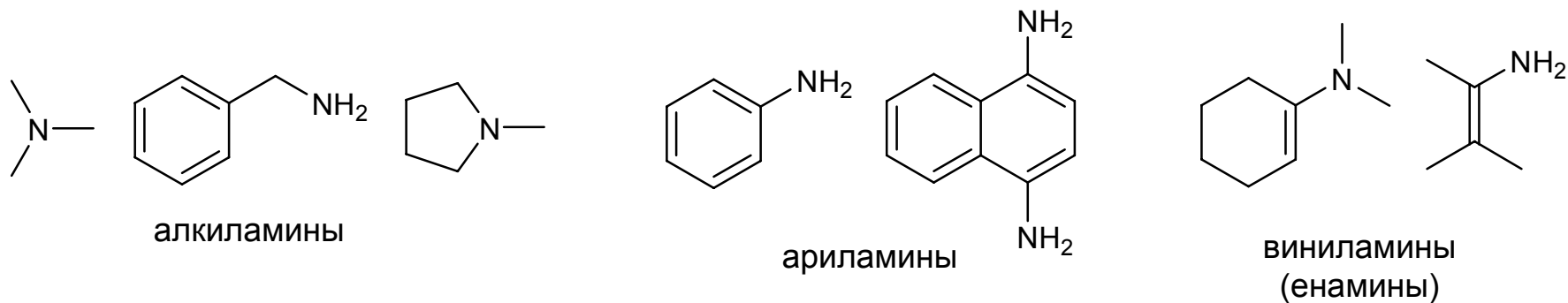


# КЛАССИФИКАЦИЯ АМИНОВ

по числу связанных с атомом N органических заместителей

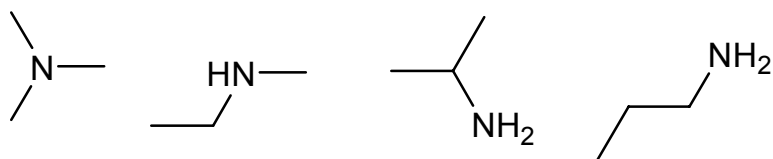


по типу связанных с атомом N органических заместителей

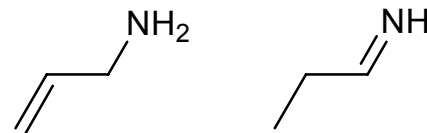


# ИЗОМЕРИЯ АМИНОВ

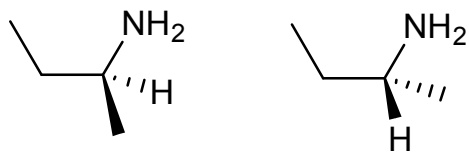
## структурная и стереоизомерия.



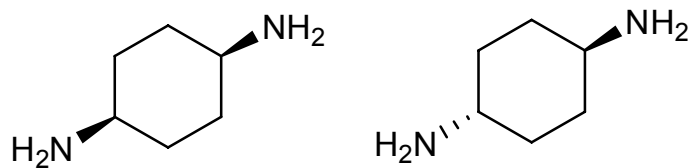
структурные изомеры  $C_3H_9N$



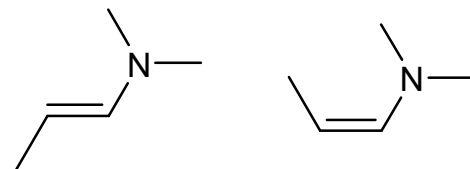
структурные изомеры,  
не являющиеся изомерными аминами



энантиомеры



$\sigma$ -диастереомеры

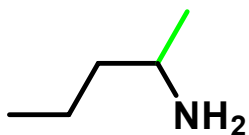


$\pi$ -диастереомеры

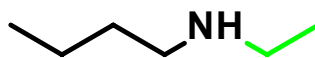
# НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ

2 основных подхода:

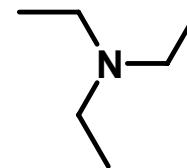
- основа названия – **амин**. Остальная органическая часть молекулы – **совокупность заместителей**.
- основа названия – **старший углеводородный фрагмент**; заместители обозначают **локантами** (цифры или буква **N**) и добавляют окончание **амин**



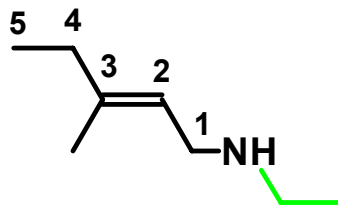
1-метилбутиламин  
2-пентанамин



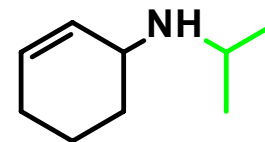
N-бутил-N-этиламин  
N-этил-1-бутанамин



N,N,N-триэтиламин  
N,N-диэтилэтанамин

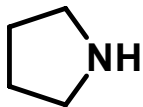


N-[(2E)-3-метил-2-пентенил]-N-этиламин  
(2E)-3-метил-N-этил-2-пентен-1-амин

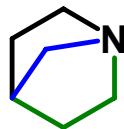


N-изопропил-N-(2-циклогексен-1-ил)амин  
N-изопропил-2-циклогексен-1-амин

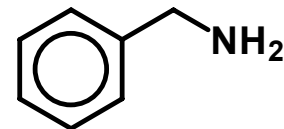
# НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ



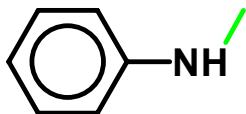
пирролидин



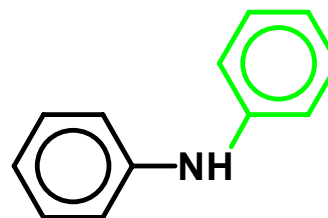
1-азабицикло[2.2.1]гептан



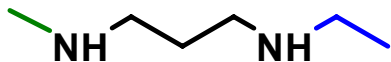
бензиламин  
фенилметанамина



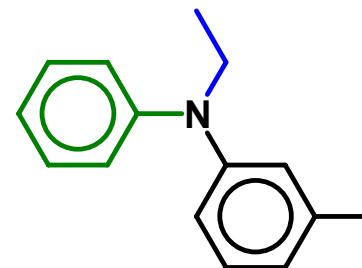
N-метил-N-фениламин  
N-метиланилин



N,N-дифениламин  
N-фениланилин



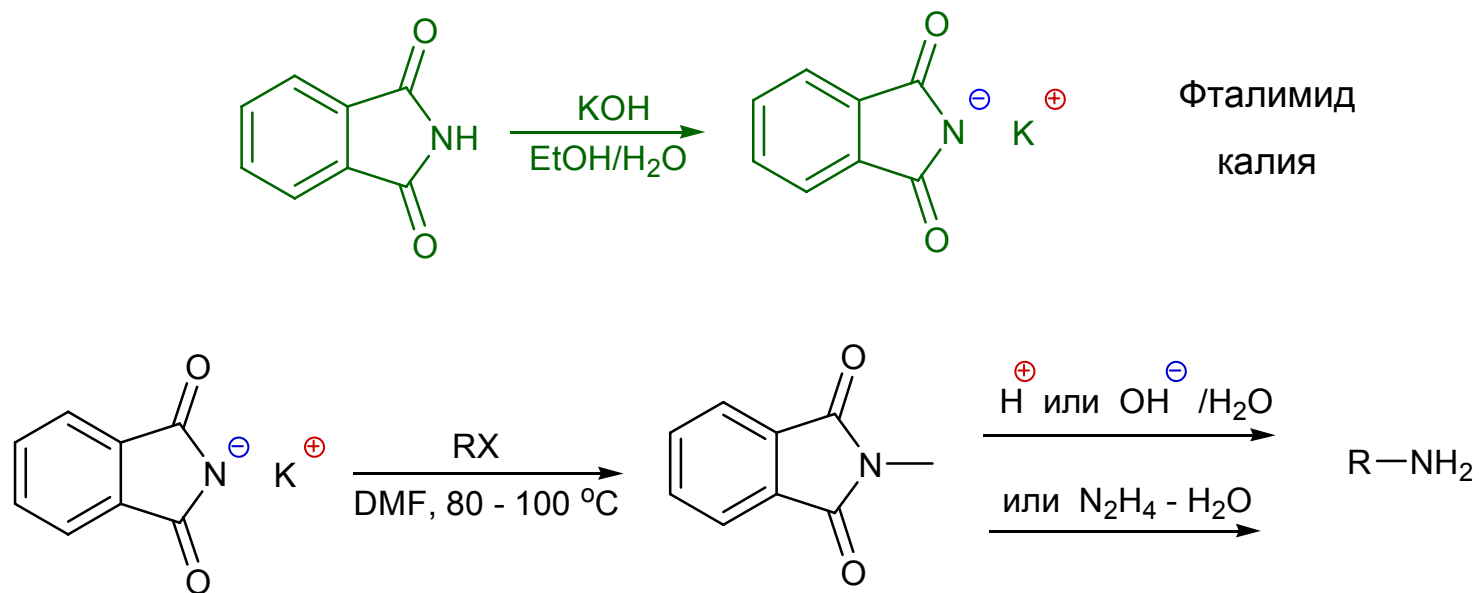
N<sup>1</sup>-метил-N<sup>3</sup>-этил-  
1,3-пропандиамин



N-(3-метилфенил)-N-фенил-N-этиламин  
3-метил-N-этил-N-фениланилин



## 2. Синтез первичных аминов по ГАБРИЭЛЮ



Фталимид  
калия

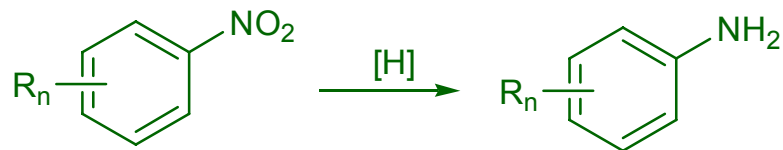
**R – первичный, вторичный  
но не третичный!**

### 3. Восстановление нитросоединений



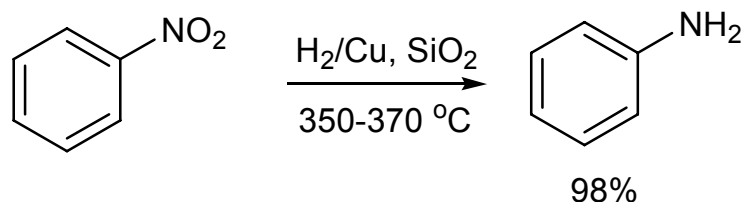
Николай Николаевич  
**Зинин**  
1812-1880

метод наиболее важен для получения **анилинов**, etc.



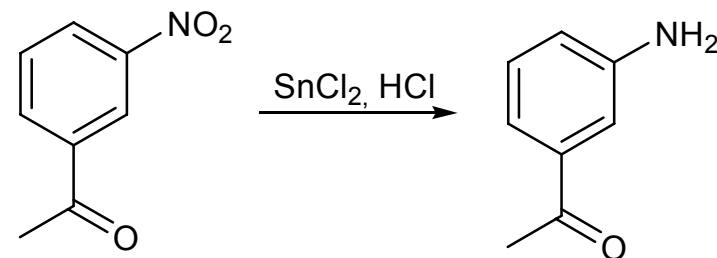
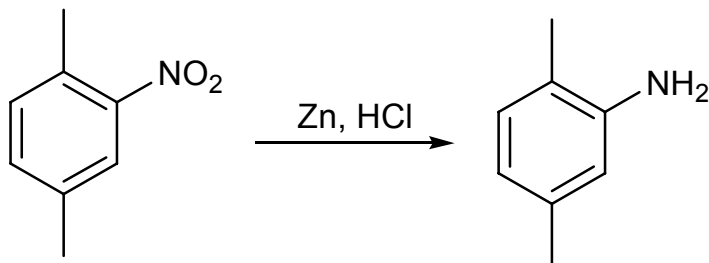
- первооткрыватель реакции. Восстановитель - **(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S**

**промышленное**  
производство  
анилина:



металлы платиновой группы **НЕ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ!**

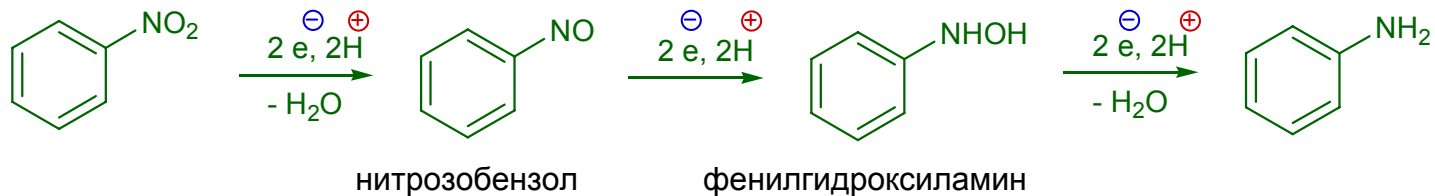
лабораторные  
методы:



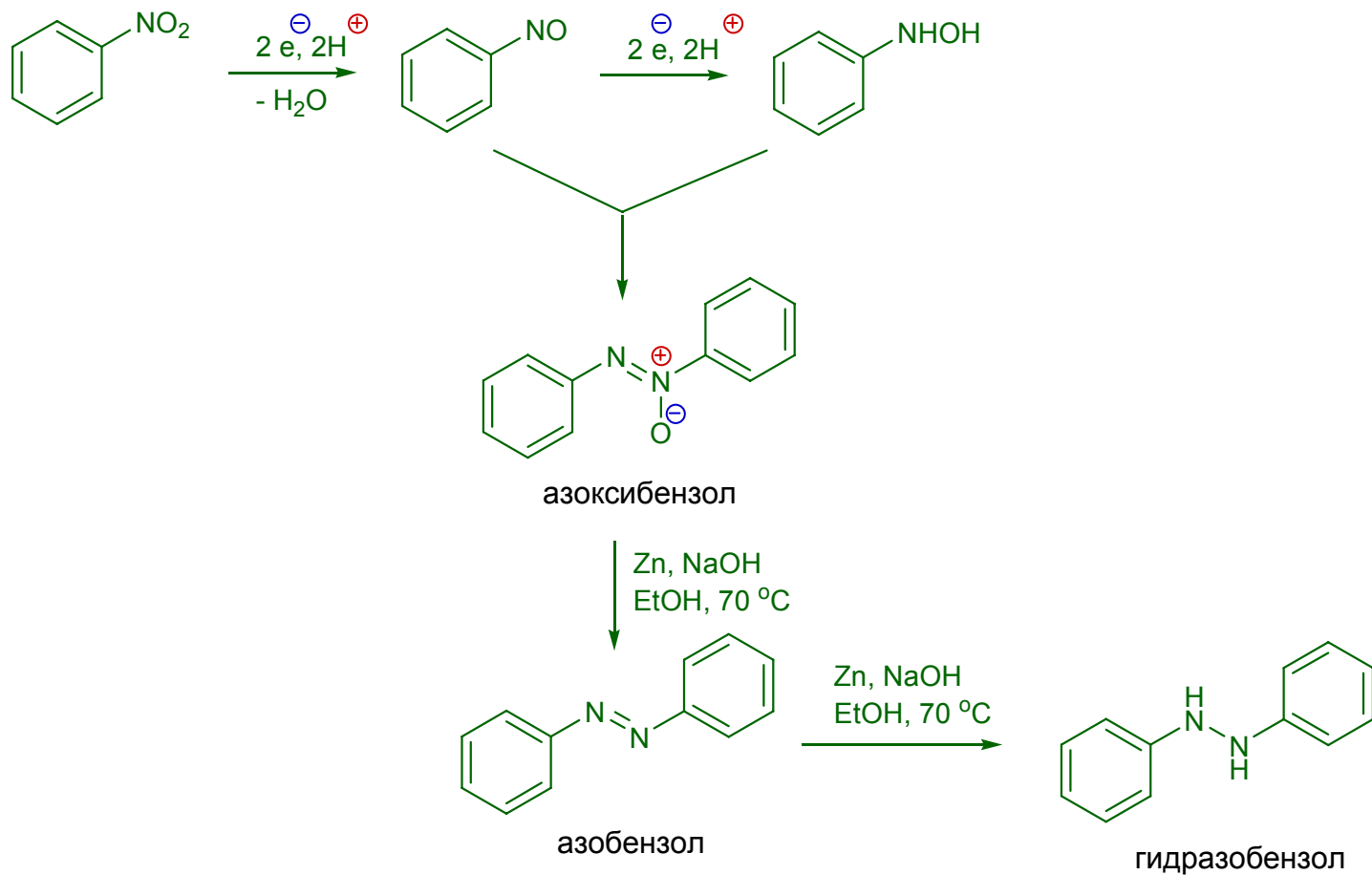


### 3. Восстановление нитросоединений

в кислой среде:

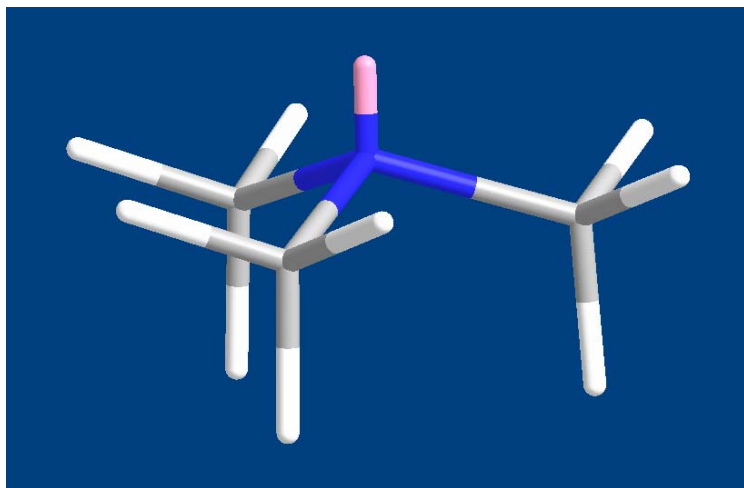
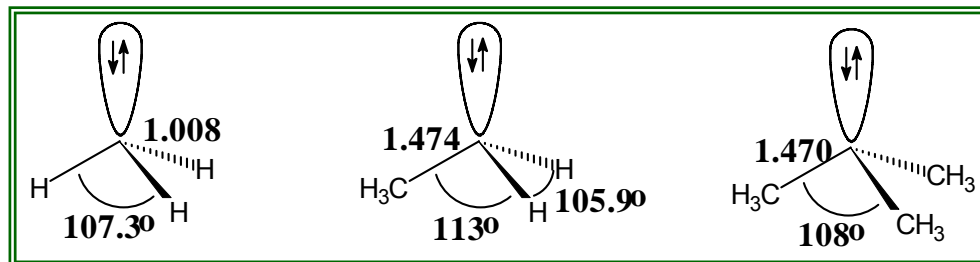


в щелочной среде:



## Строение аминов

пирамидальное строение;  
используется концепция об  
 $sp^3$ -гибридации атома N

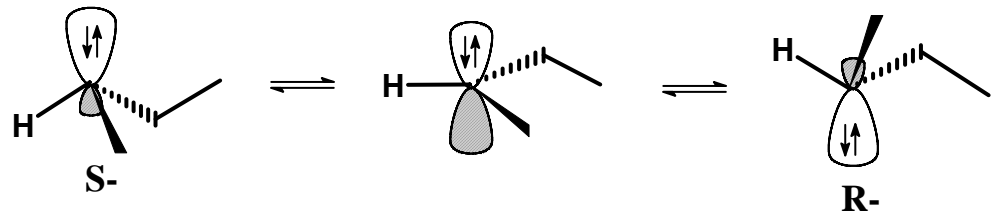


величина энергетического барьера  
**ИНВЕРСИИ** атома N составляет для  
алифатических аминов **~25 кДж/моль**

# Асимметрический атом азота

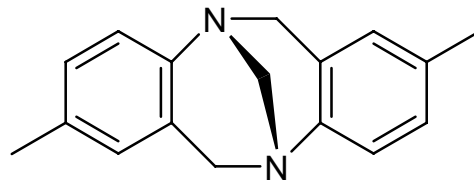
ВОЗМОЖНО ЛИ СУЩЕСТВОВАНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АТОМА АЗОТА?

молекула амина **хиральна**,  
однако амин **оптически неактивен**:  
инверсия при атоме азота протекает  
**легко**



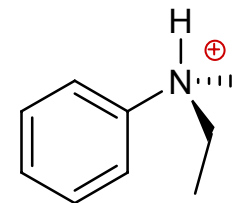
**Асимметрический атом азота** наблюдается:

в голове моста  
бициклической системы



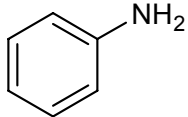
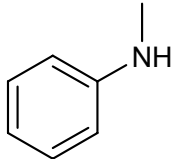
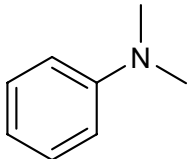
основание Трегера  
(S,S)-изомер

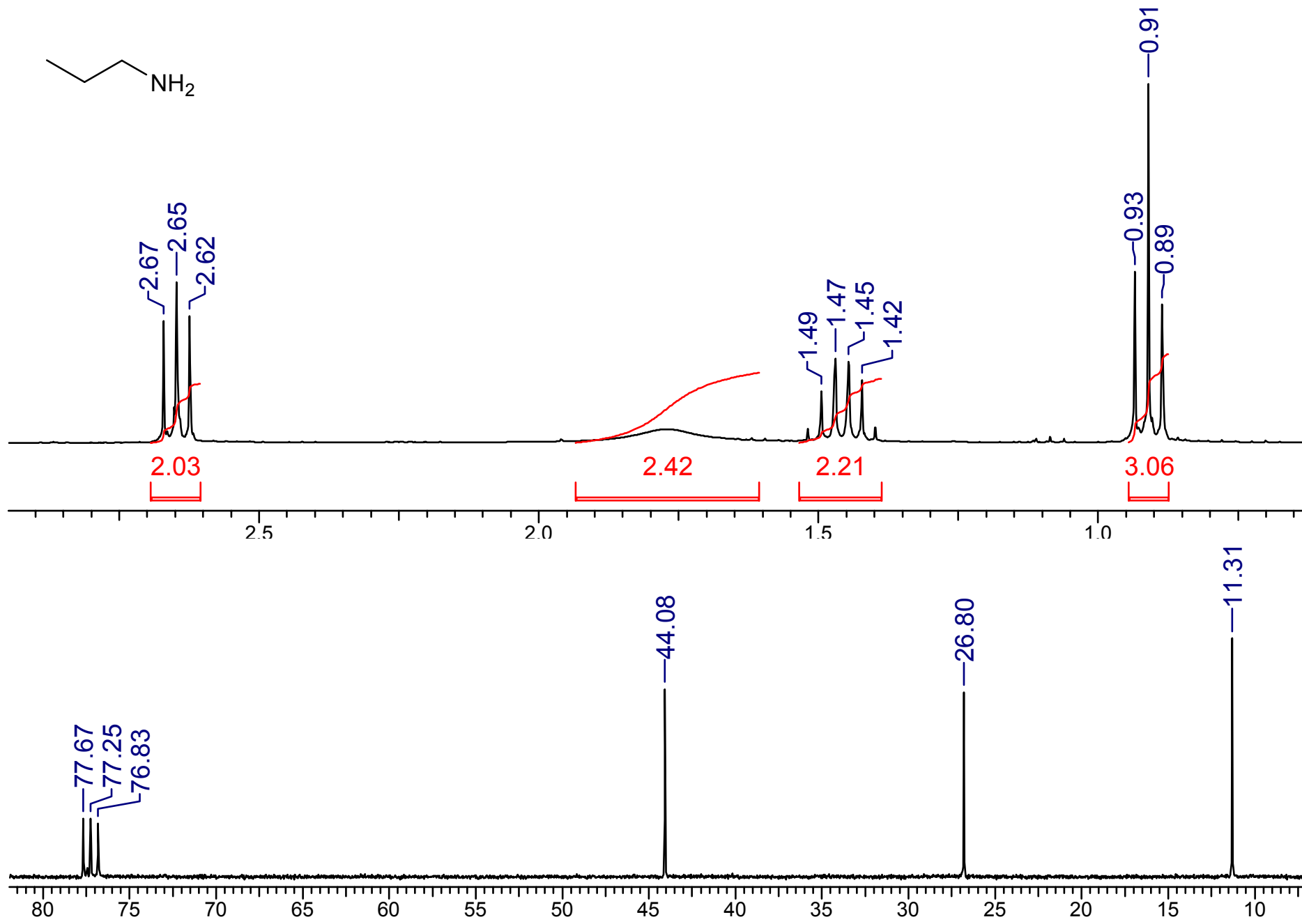
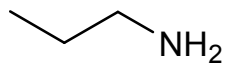
в четвертичных  
аммониевых  
соединениях

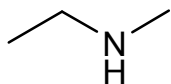


(R)-изомер

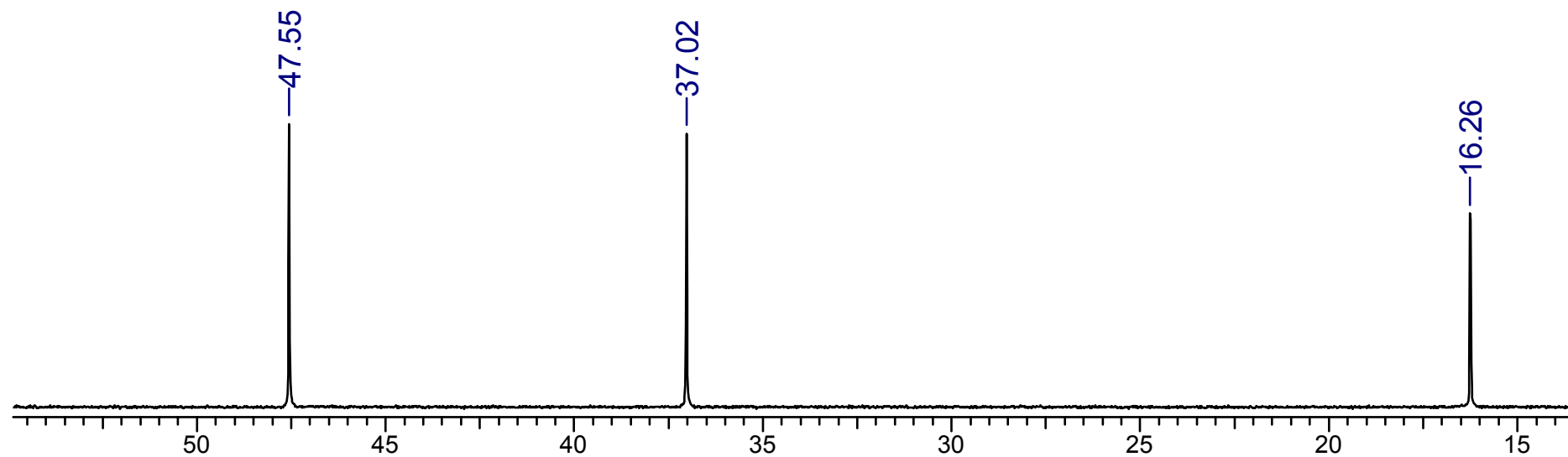
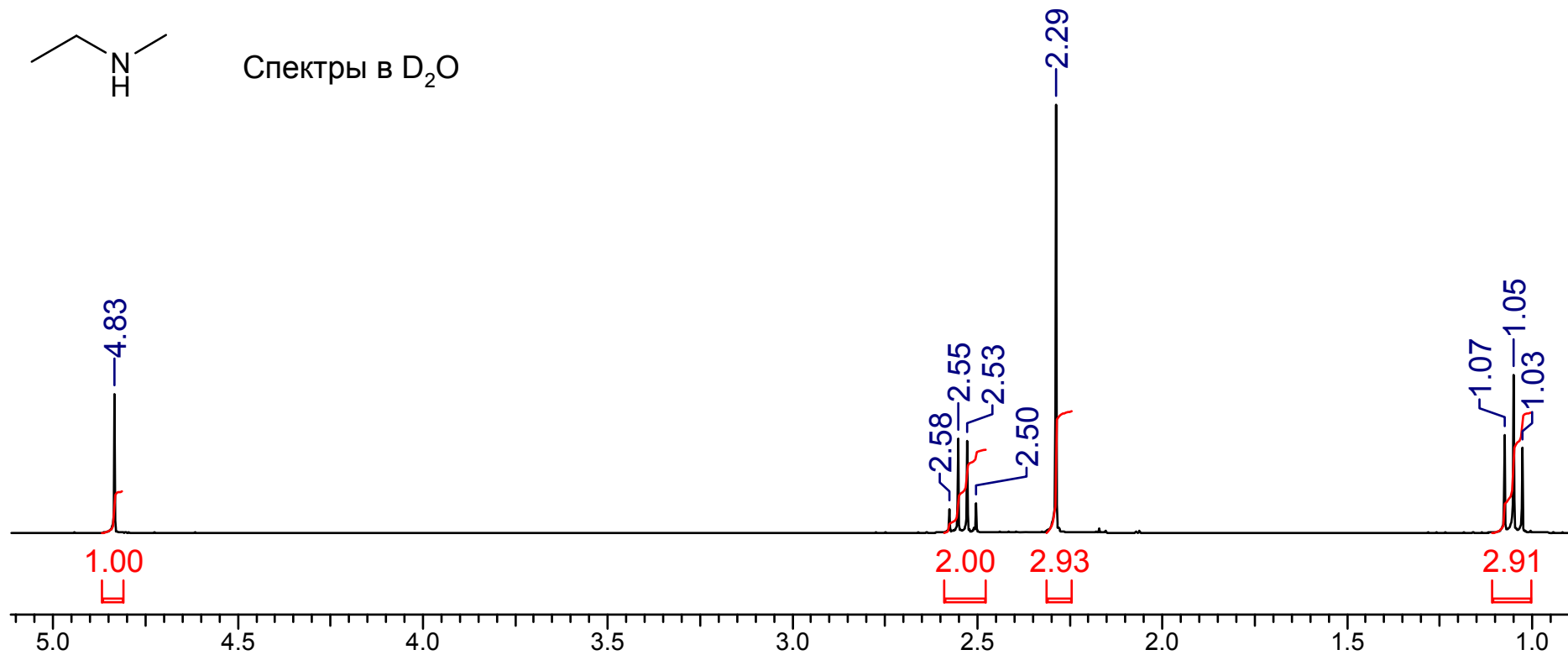
## Физические свойства аминов

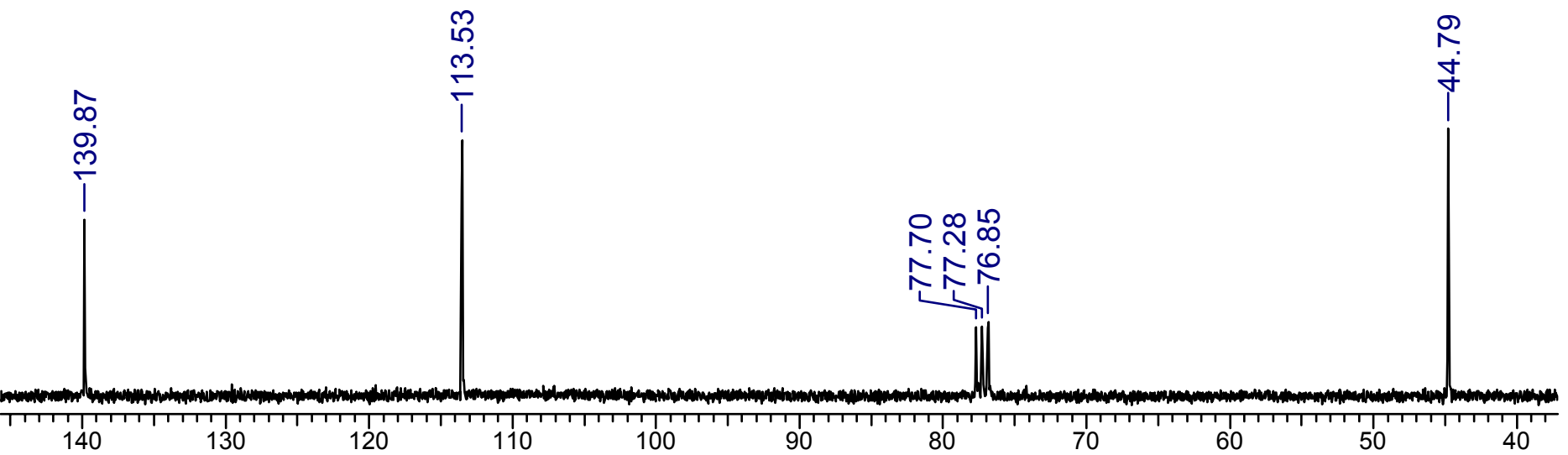
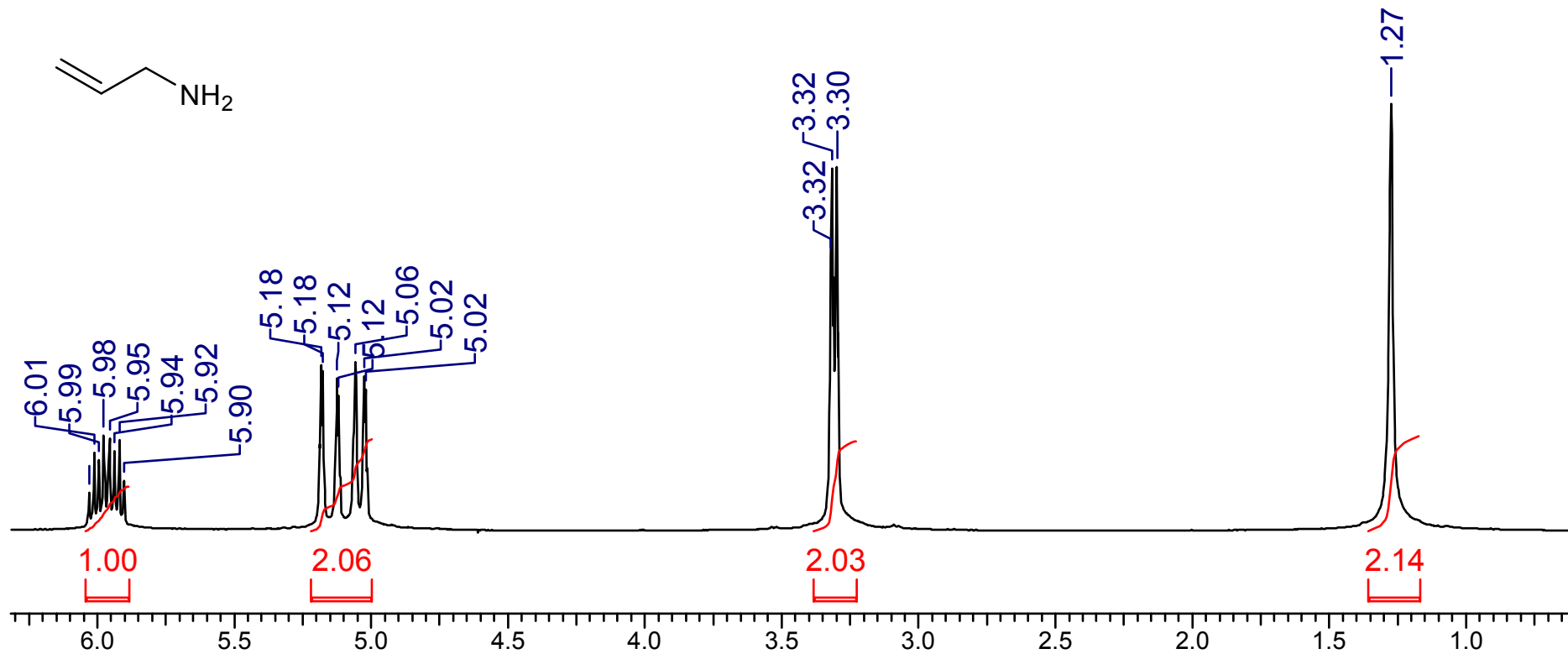
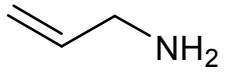
		Т. пл.	Т. кип.
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	- 92.5	- 6.5
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	- 96	7.4
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	- 124	3.5
Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-80.6	16.6
Диэтиламин	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-50	55.8
Триэтиламин	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-11.5	89.5
Пропиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-83	48.7
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	8.5	116.5
Анилин		6.2	184.4
N-Метиланилин		-57	196.3
N,N-Диметиланилин		2.5	192.5

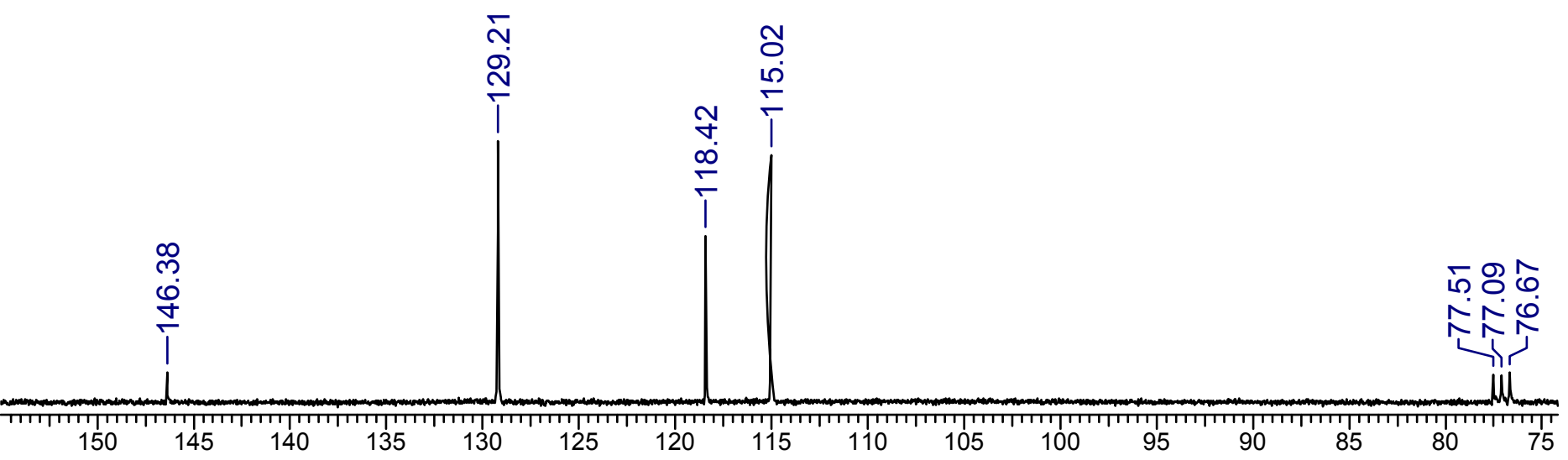
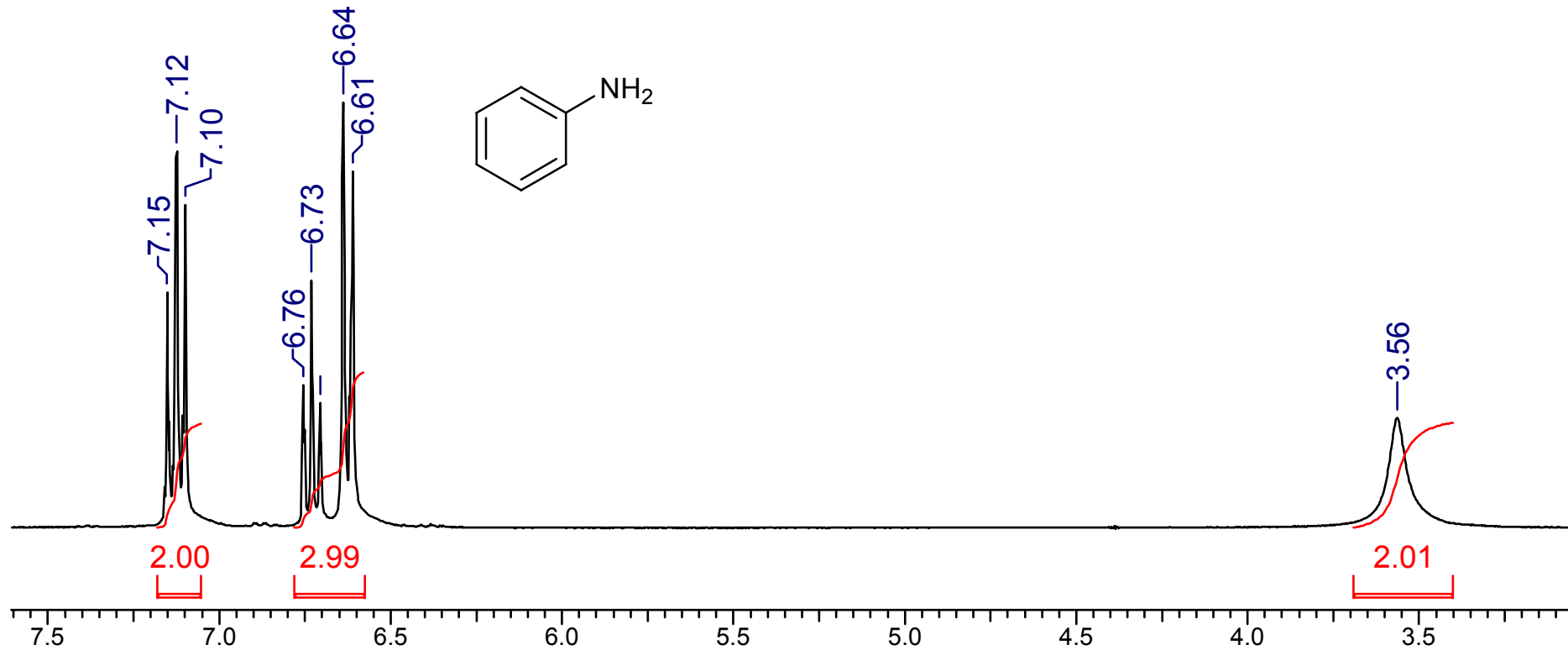




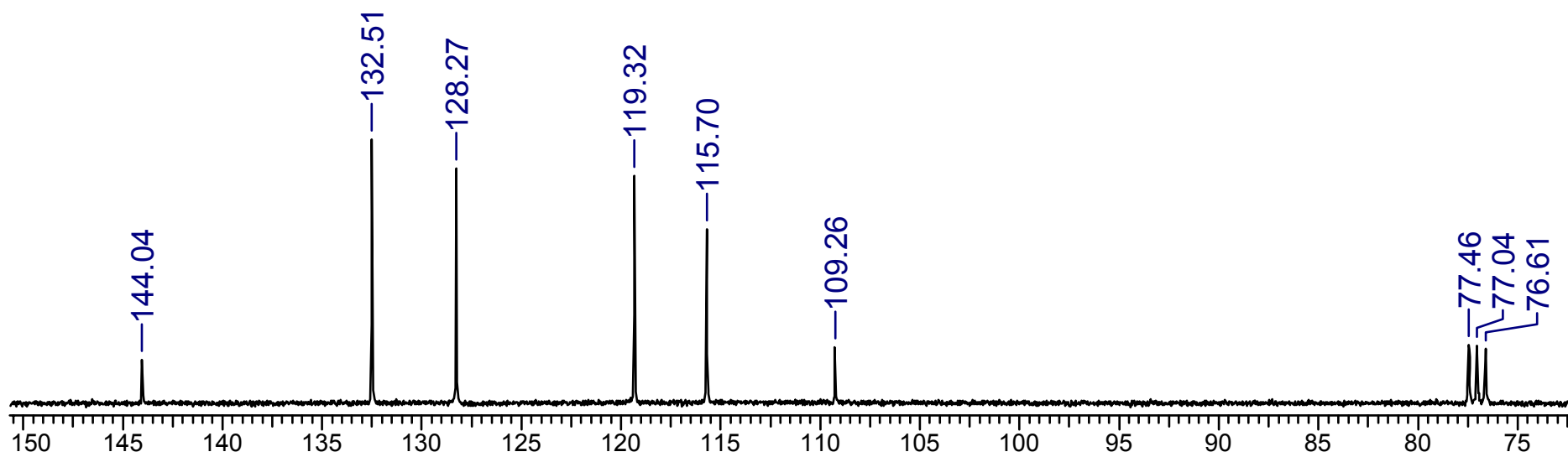
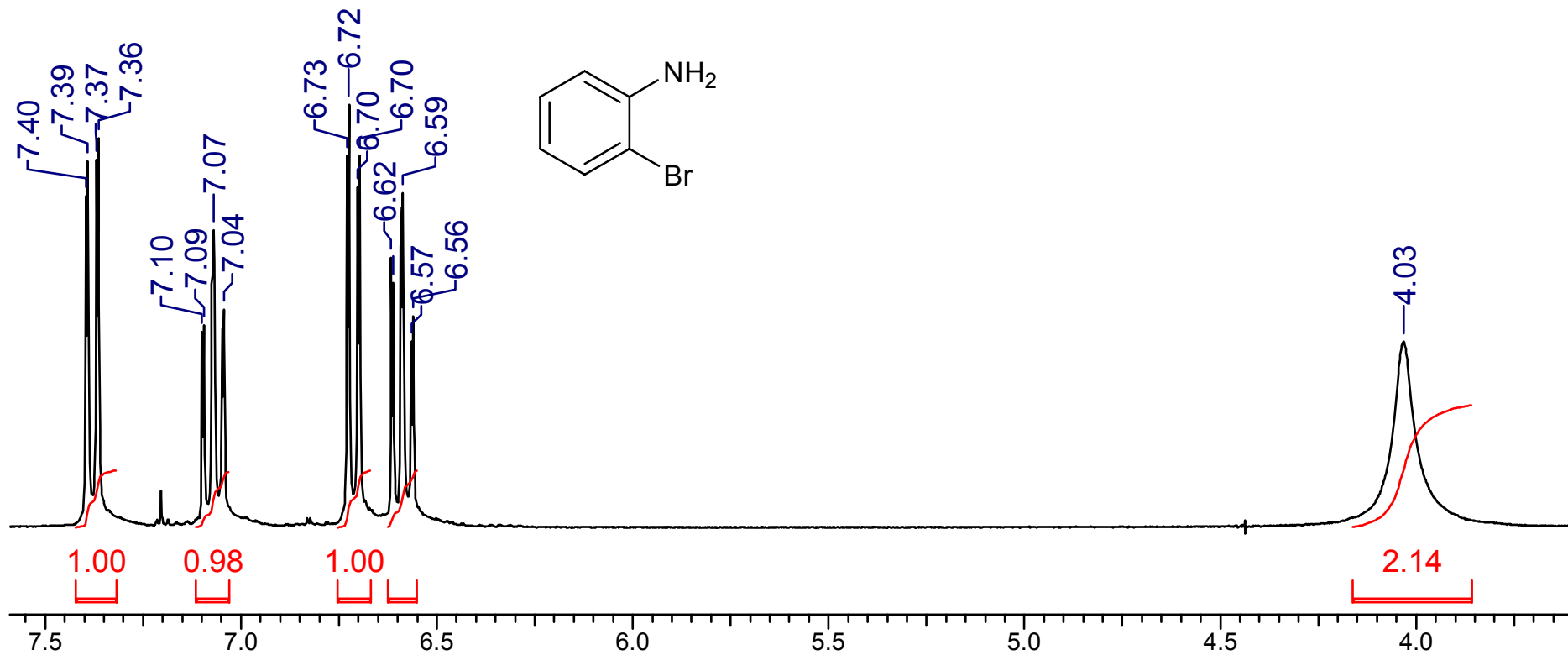
Спектры в D<sub>2</sub>O





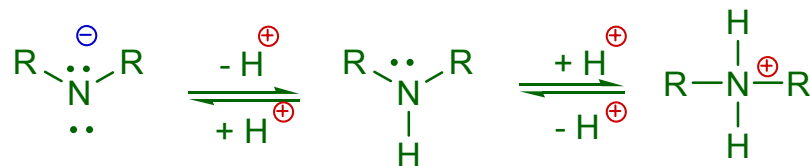




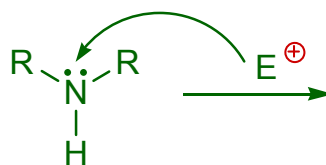


# Основные реакции, в которые вступают амины

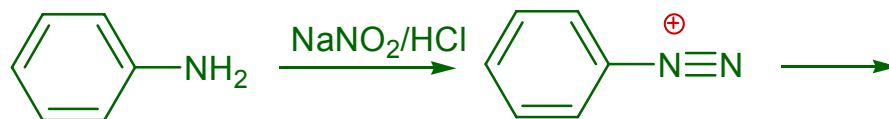
## A. Кислотно-основные реакции



## B. Реакции по **аминогруппе**



## C. Реакции **солей арендиазония**

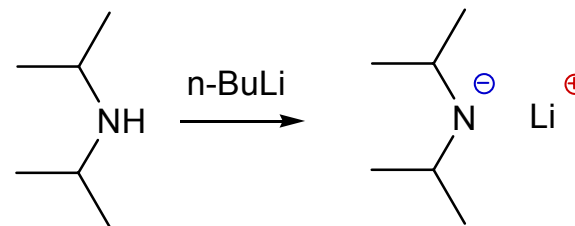


## D. Реакции, протекающие без формального участия аминогруппы (**электрофильное замещение** у анилинов)

## А1. Амины как кислоты

Амины – слабые N-H кислоты

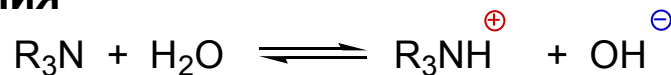
соли – амиды – сильные основания



## А2. Амины как основания

Амины – достаточно сильные основания

равновесное взаимодействие  
с водой



$$K_b = \frac{[R_3NH^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[R_3N]}$$

константа  
основности

предпочитают пользоваться константой кислотности сопряженной кислоты - иона аммония

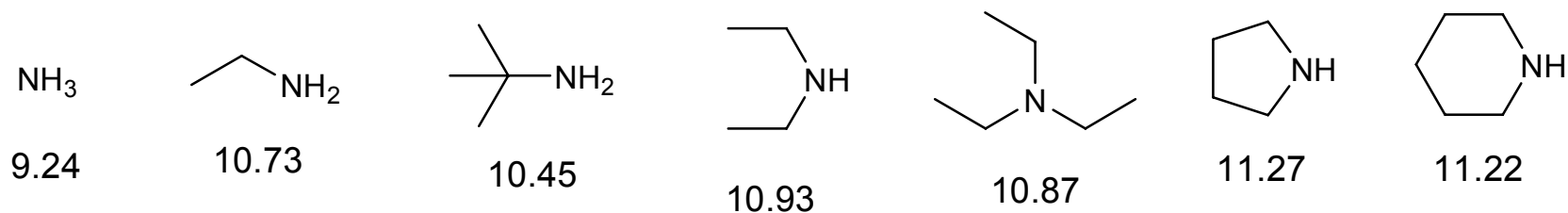
$$K_a = \frac{[R_3N][H_3O^{\oplus}]}{[R_3NH^{\oplus}]} = \frac{[R_3N][H_3O^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[R_3NH^{\oplus}][OH^{\ominus}]} = \frac{[H_3O^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{K_b} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14 - pK_b$$

- и чем больше эта величина, тем сильнее основание

## А2. Амины как основания

**Алкиламины:** R проявляет +I – эффект, что приводит к **увеличению** электронной плотности на атоме N и **повышению основности** амина по сравнению с NH<sub>3</sub>



т.е. NH<sub>3</sub> – **самое слабое** основание

RNH<sub>2</sub> – **более сильное** основание (+I-эффект алкильной группы)

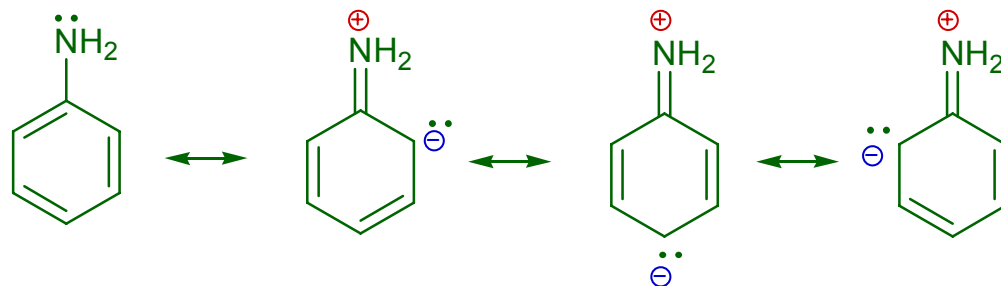
R<sub>2</sub>NH – **еще более сильное** основание (+I-эффект двух алкильных групп)

R<sub>3</sub>N – основание, **промежуточное** по силе между первичными и вторичными аминами: +I-эффект трех алкильных групп повышает основность, однако усиливаются стерические затруднения в ионе аммония

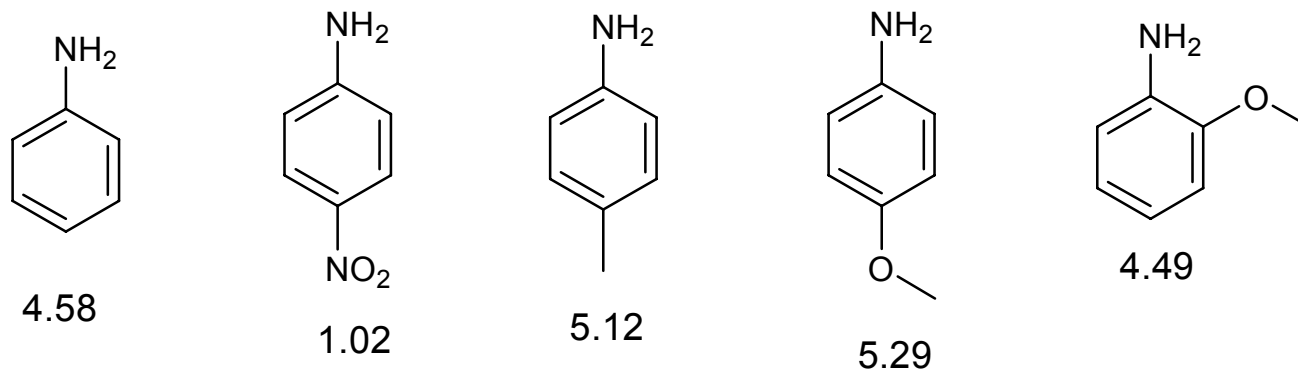
**ВТОРИЧНЫЕ** амины – **самые сильные основания**

## А2. Амины как основания

**Ариламины:** электронная пара атома N частично сопряжена с ароматической системой, что приводит к снижению основности анилина по сравнению с  $\text{NH}_3$



**ДОНОРНЫЕ заместители:** уменьшение вклада аммониевых структур  
**АКЦЕПТОРНЫЕ заместители:** увеличение

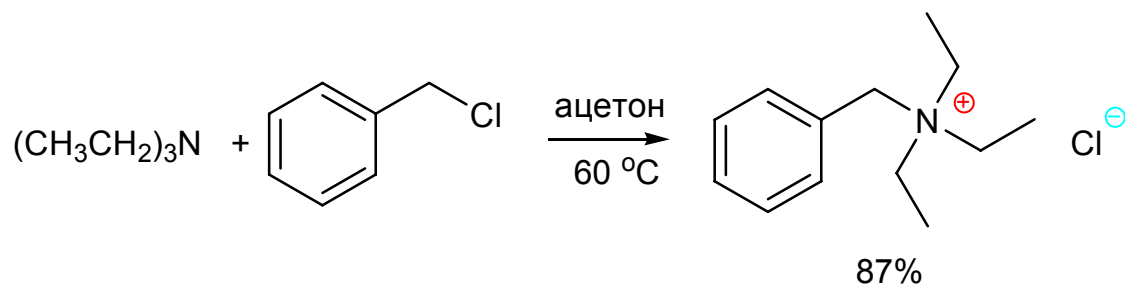
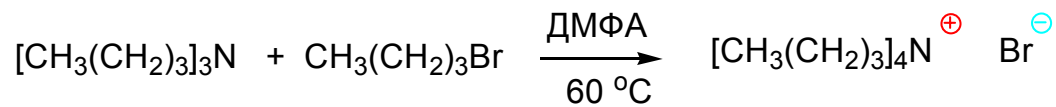


**ДОНОРНЫЕ заместители в пара- и (слабее) в мета-положениях увеличивают**  
 ОСНОВНОСТЬ

**АКЦЕПТОРНЫЕ заместители сильно снижают** ОСНОВНОСТЬ

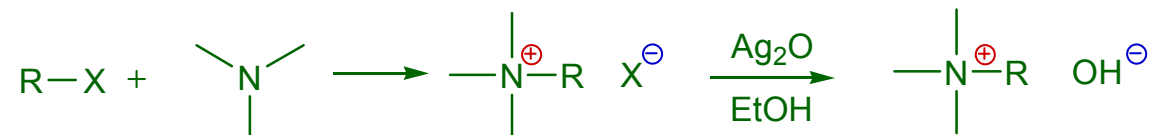
## В1. Алкилирование

рекомендуется проводить в **апротонных полярных** растворителях

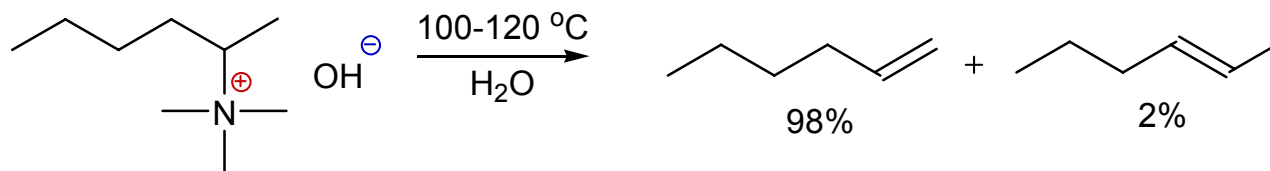


четвертичные соли аммония – катализаторы **межфазных реакций**

## В2. Элиминирование по Гофману

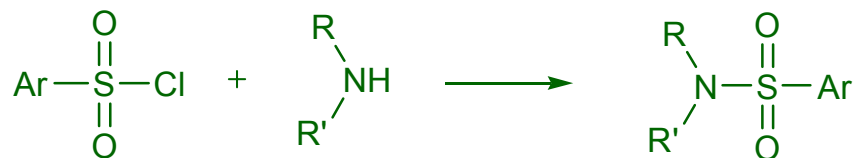


нагревание приводит к образованию **менее замещенного алкена**:



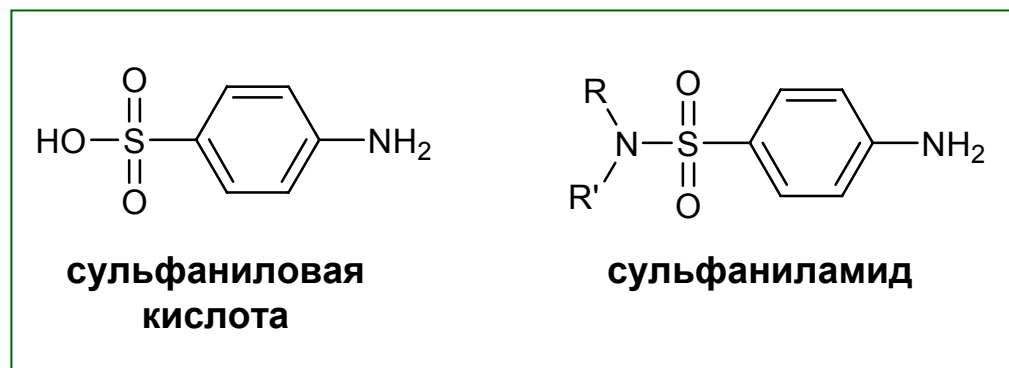
реакция находит широкое синтетическое применение

### В3. Образование сульфамидов. Сульфаниламидные препараты

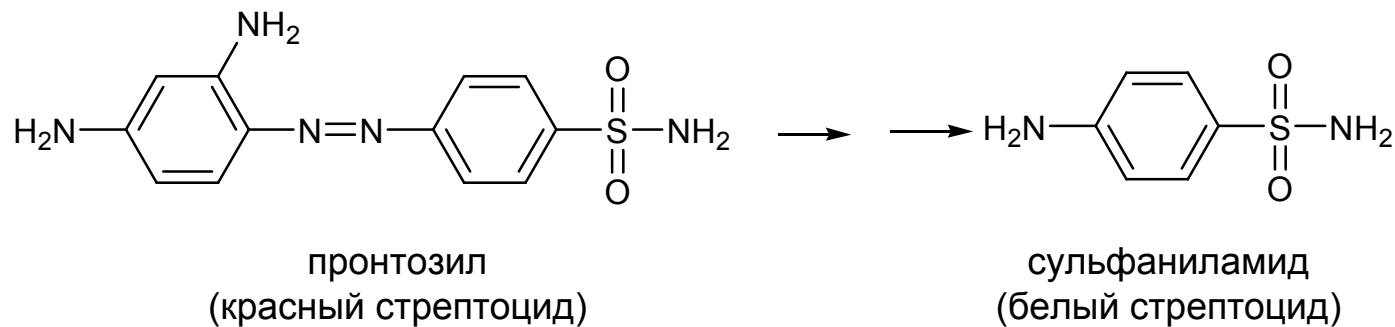


Практическое применение:  
**антибактериальные препараты**

**сульфамиды**

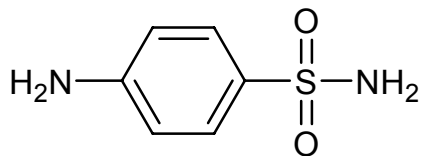


**ФУРНО**  
1935

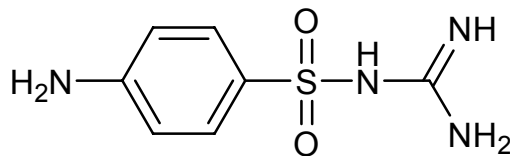




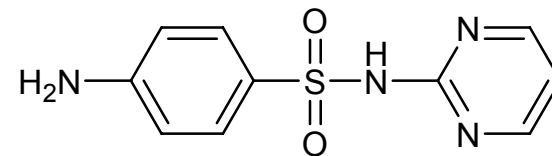
В3. Сульфаниламидные препараты



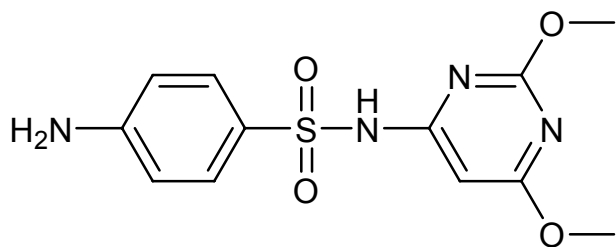
стрептоцид



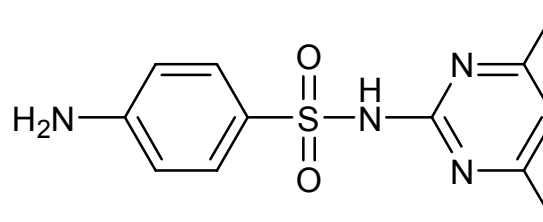
сульгин



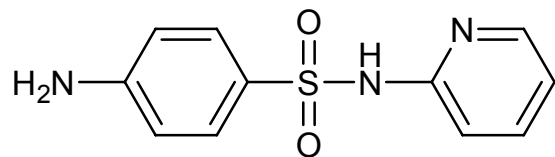
сульфаргин



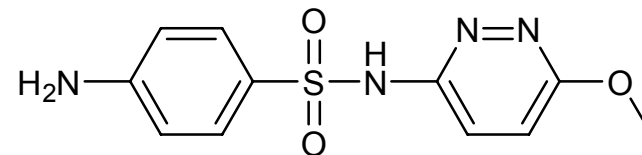
сульфадиметоксин



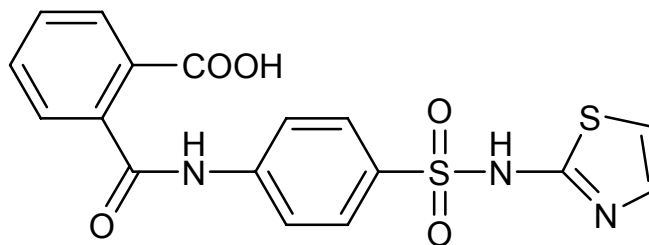
сульфадимезин



сульфидин



сульфациридазин

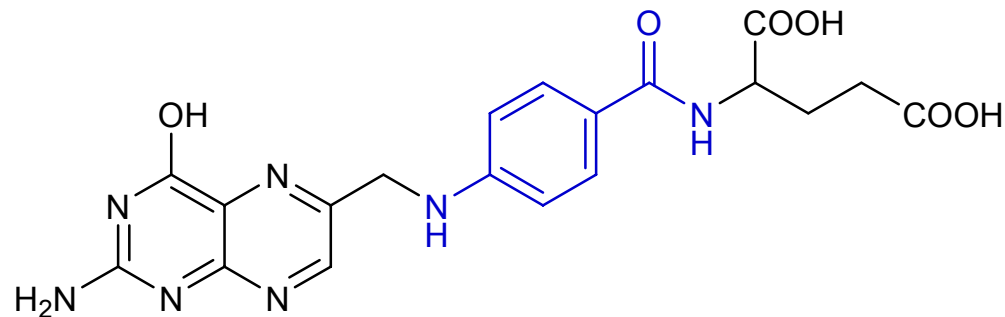


фталазол

### В3. Сульфаниламидные препараты

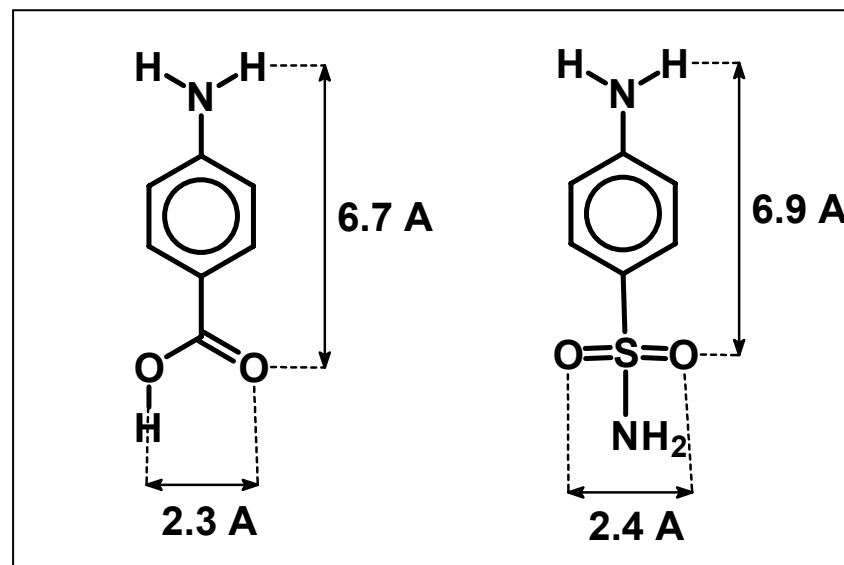
механизм действия:  
затрудняют биосинтез  
фолиевой кислоты  
в бактериях

**АНТИМЕТАБОЛИТ**



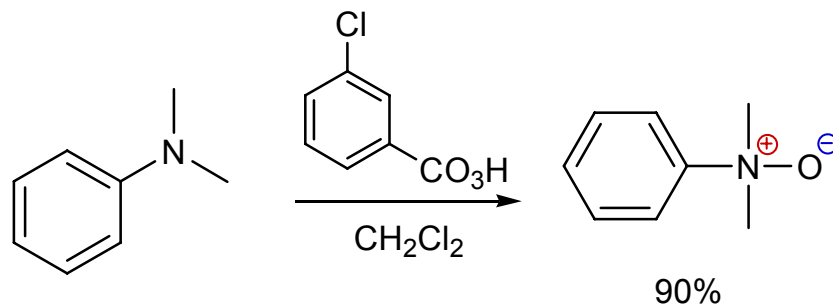
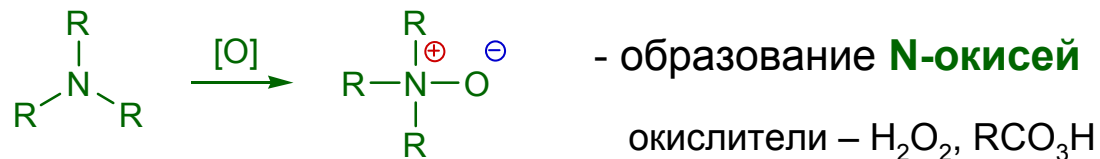
Фолиевая  
кислота

основано на структурной близости  
сульфаниламида и п-аминобензойной кислоты



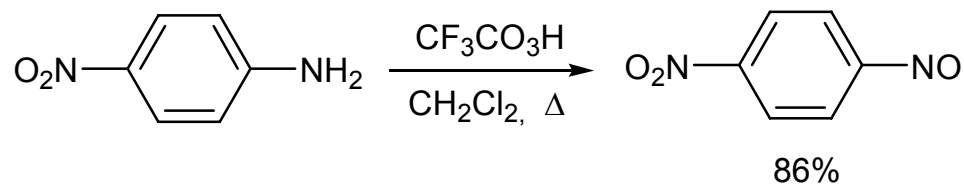
## В4. Окисление

Гладко протекает для **третичных** аминов



**Первичные и вторичные амины** – сложные смеси соединений, низкие выходы индивидуальных веществ

за исключением:

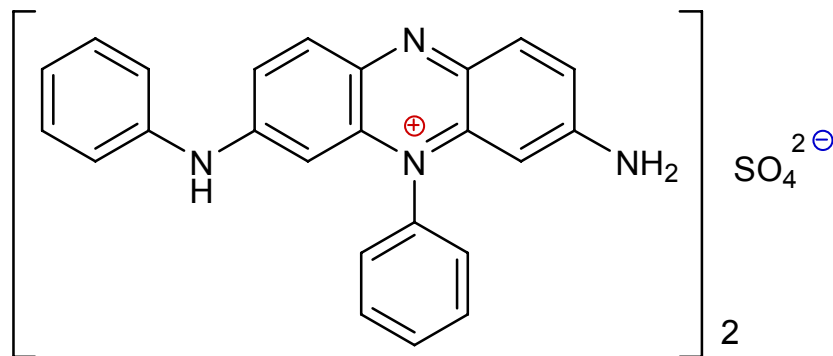


В4. Окисление

**ПЕРКИН**

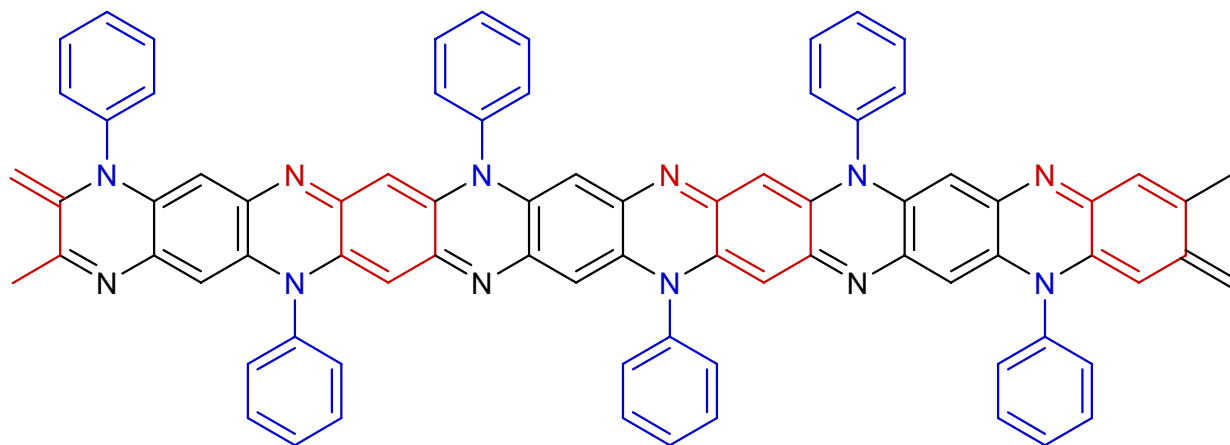
1865

окисление  
анилина



mauve (фр.)  
мальва

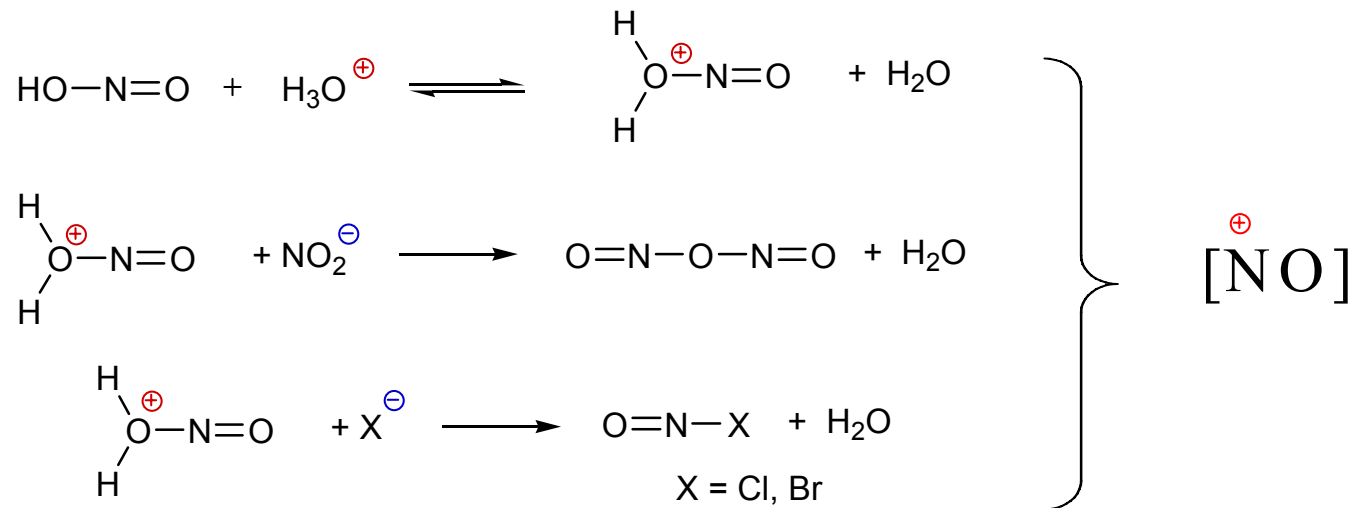
**МОВЕИН**



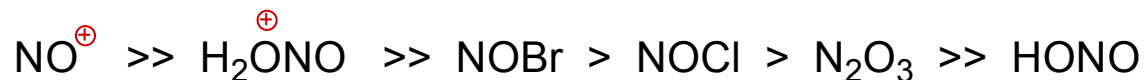
**Анилиновый черный** –  
азиновый краситель, продукт  
глубокого окисления анилина

## В5. Реакция с азотистой кислотой

Образование активных частиц в кислом растворе азотистой кислоты:



Реакционная способность нитрозирующих электрофильных агентов:

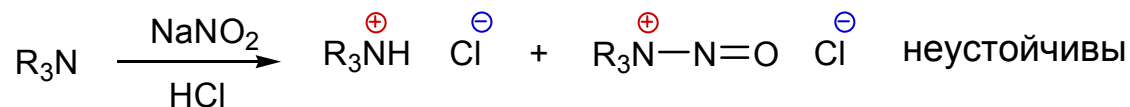


Первичные, вторичные, третичные  
Алифатические, ароматические

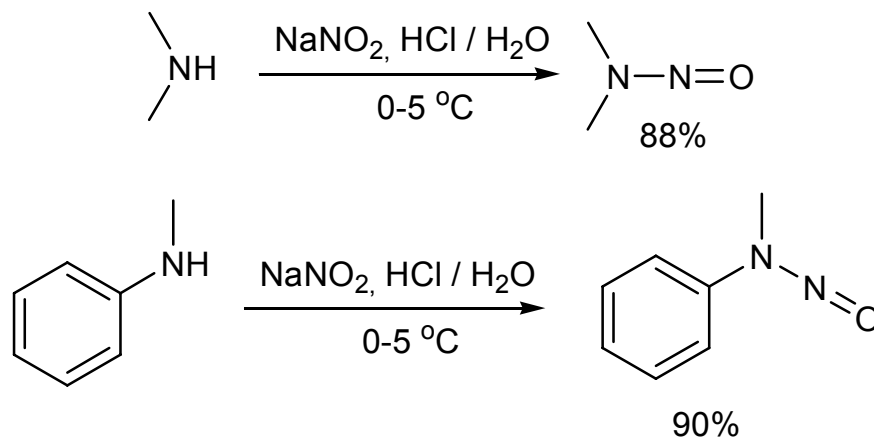
РЕАГИРУЮТ ПО-РАЗНОМУ

## В5. Реакция с азотистой кислотой

## Третичные алифатические амины



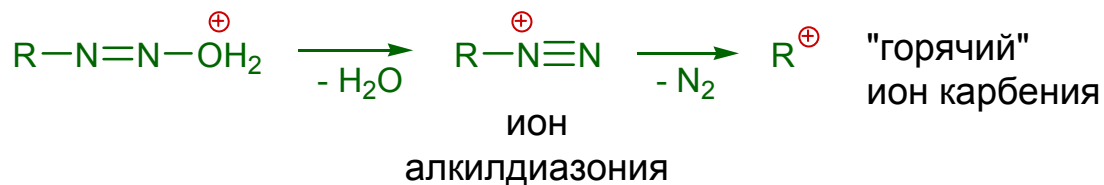
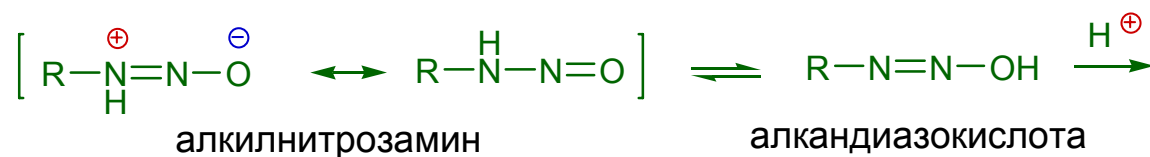
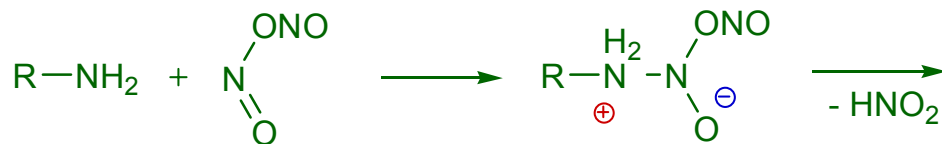
## Вторичные алифатические и ароматические амины



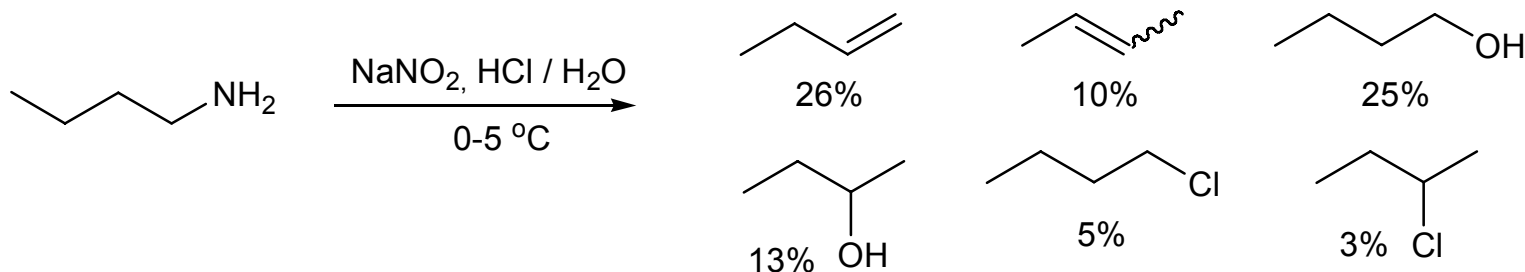
**N-нитрозоамины** являются сильными канцерогенами

## В5. Реакция с азотистой кислотой

### Первичные алифатические амины

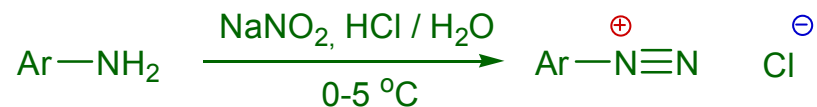


пример:



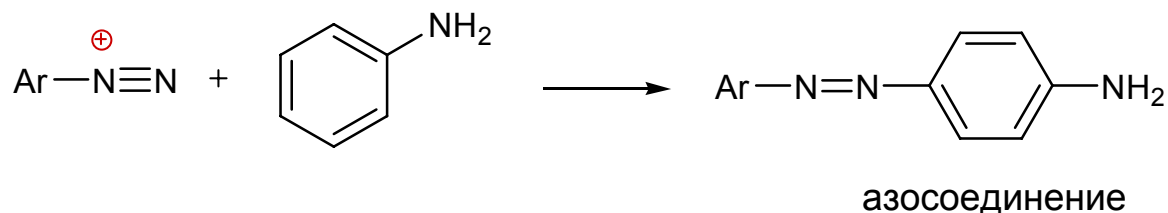
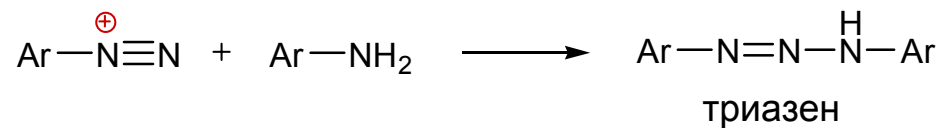
## В5. Реакция с азотистой кислотой

## Первичные ароматические амины

ГРИСС  
1858

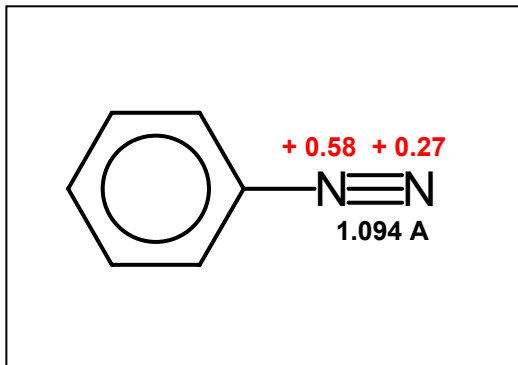
**Реакция ДИАЗОТИРОВАНИЯ** – образование относительно устойчивых **солей арендиазония**

необходимо проводить реакцию в сильнокислой среде для подавления побочных процессов:





## Соли арендиазония

**Термическая устойчивость:**хлориды, бромиды – **нестабильны**борфториды и т.п. – **относительно устойчивы.****РЕАКЦИИ****ЗАМЕЩЕНИЯ ДИАЗОГРУППЫ**

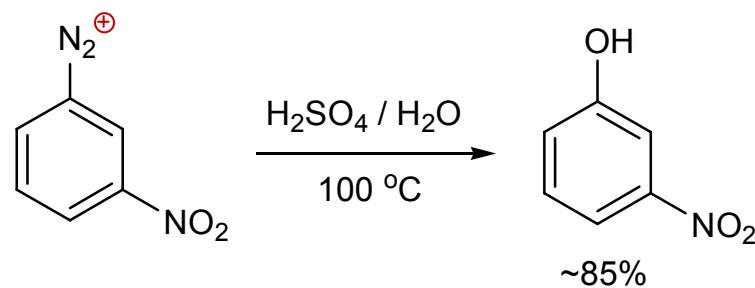
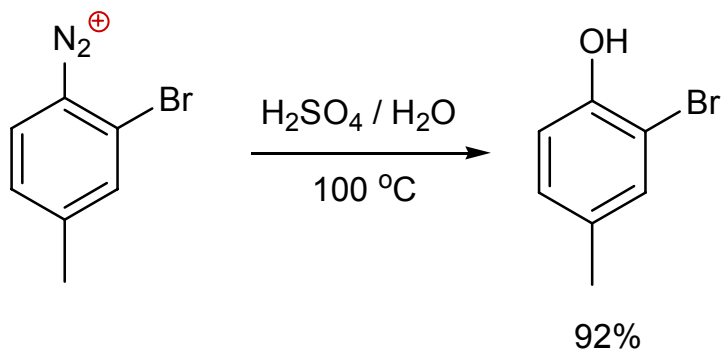
(реакции с выделением азота)

**АЗОСОЧЕТАНИЯ**

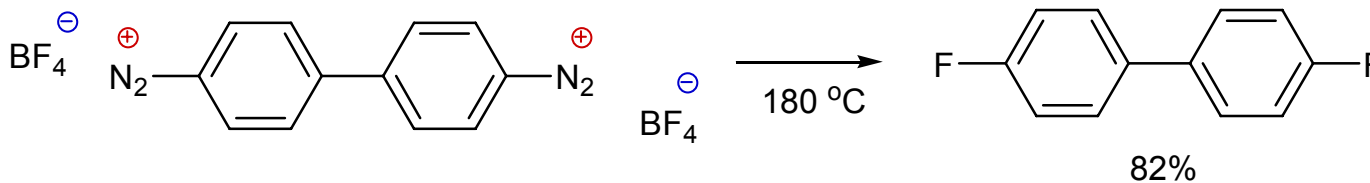
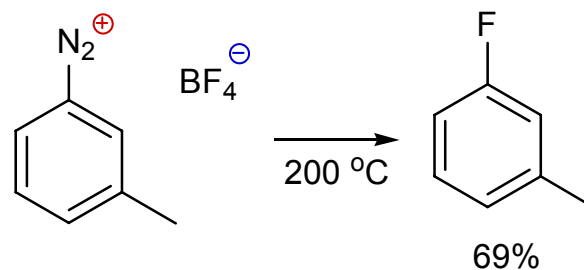
(реакции без выделения азота)

## С1. Замещение диазогруппы на -OH

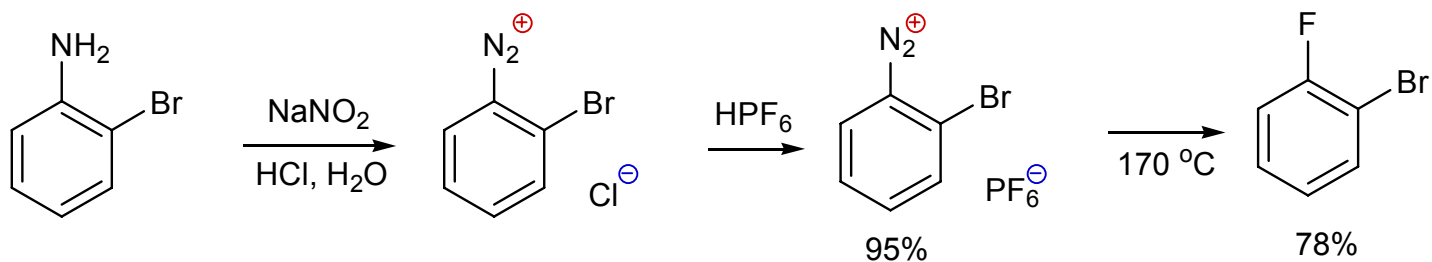
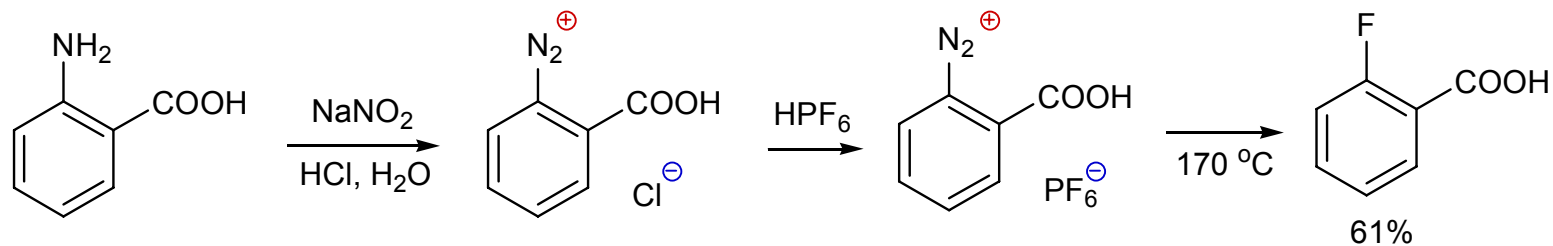
лабораторный метод получения фенолов



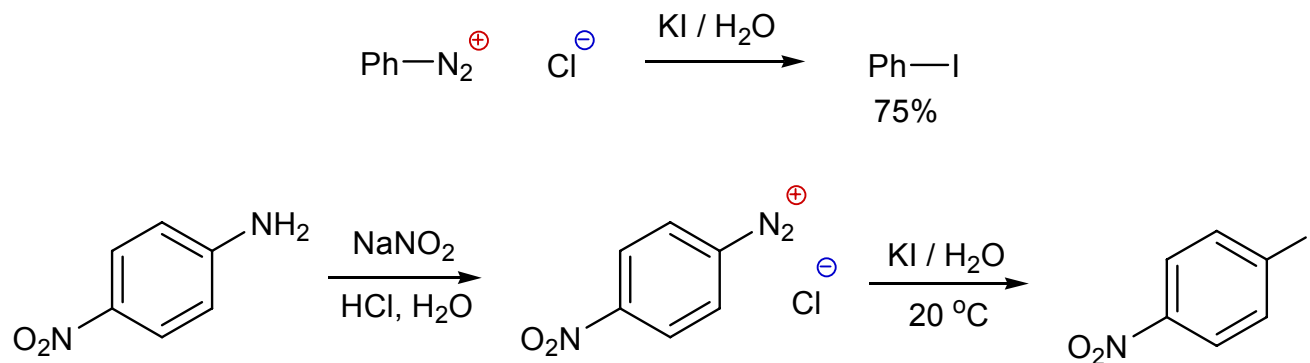
## С2. Замещение диазогруппы на -F

ШИМАН  
1927

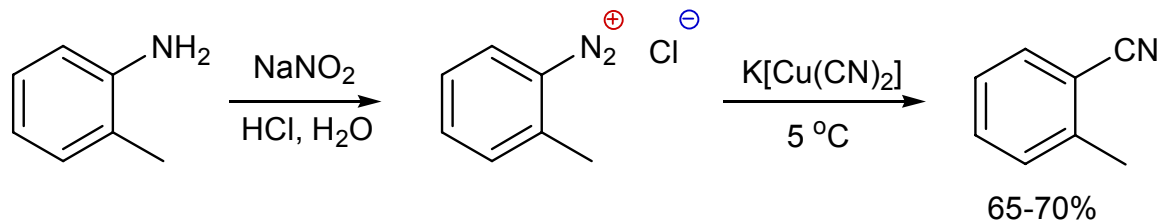
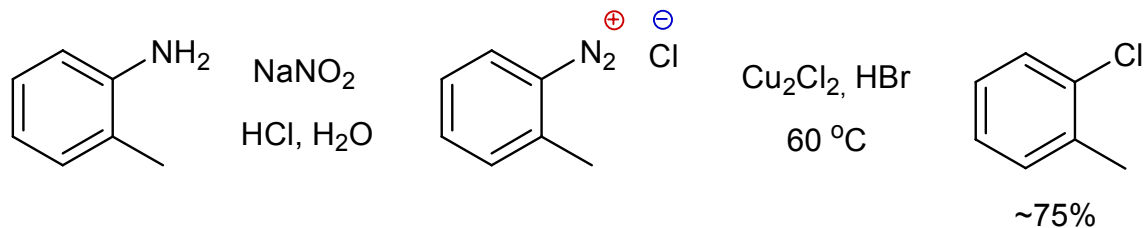
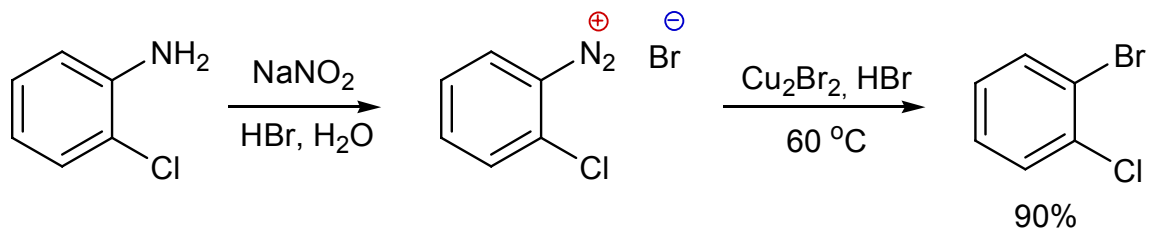
## С2. Замещение диазогруппы на -F



## С3. Замещение диазогруппы на -I



## С4. Реакция Зандмейера

замещение диазогруппы на  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ 

## С5. Восстановление диазосоединений

наиболее эффективный реагент –  $\text{H}_3\text{PO}_2$

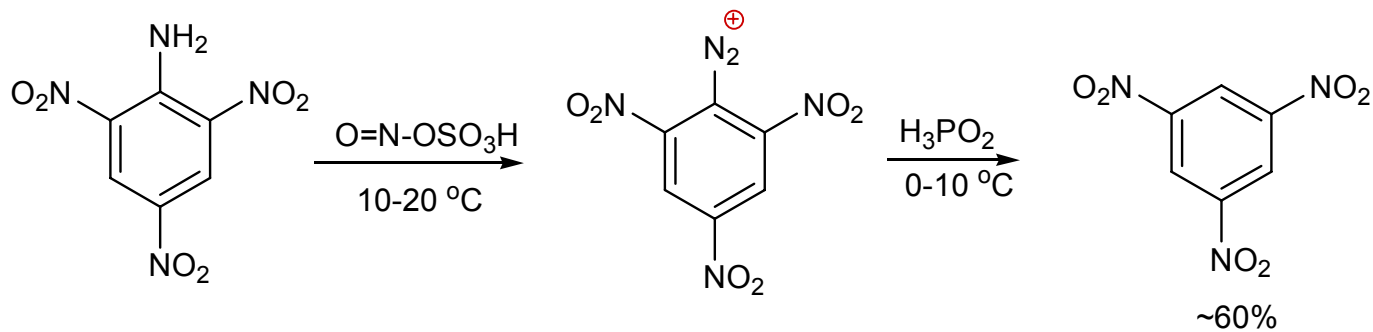
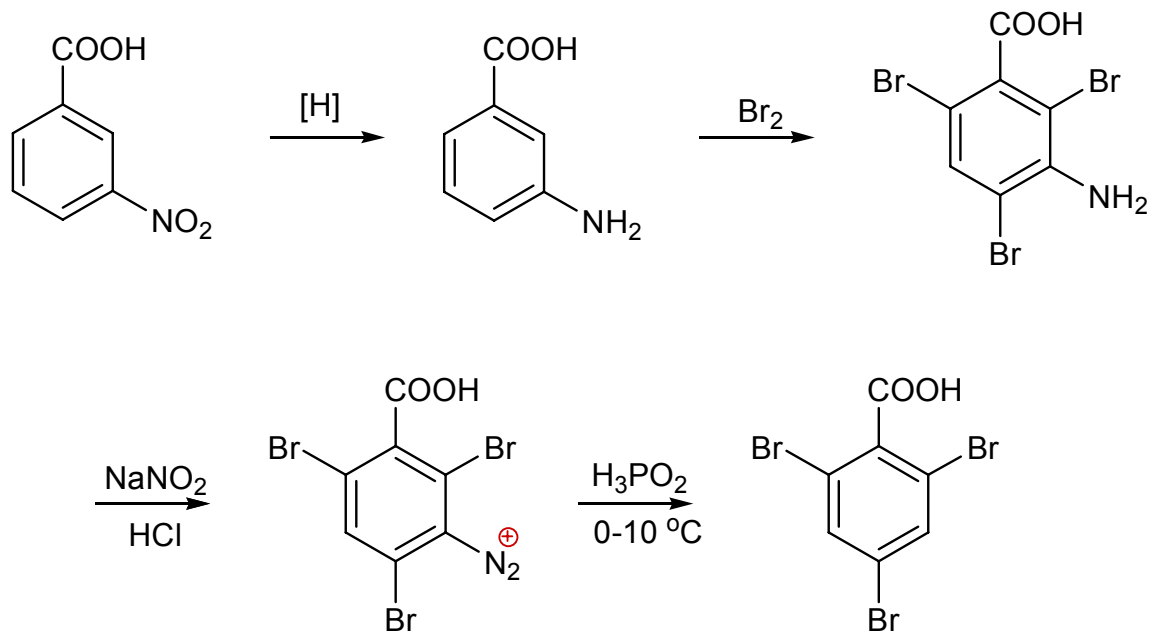


Схема синтеза

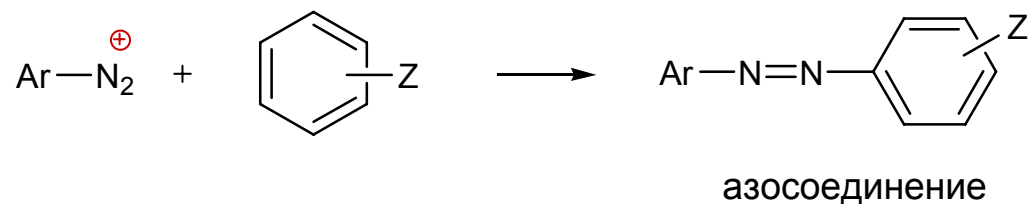
2,4,6-трибромбензойной кислоты:



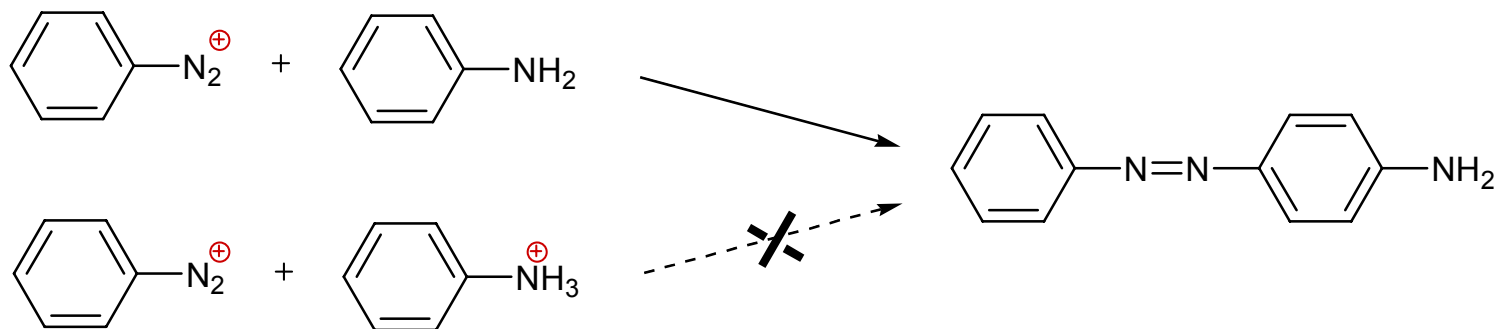
## С6. Азосочетание

**ГРИСС**  $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}_2$  - слабый электрофил.  
1864

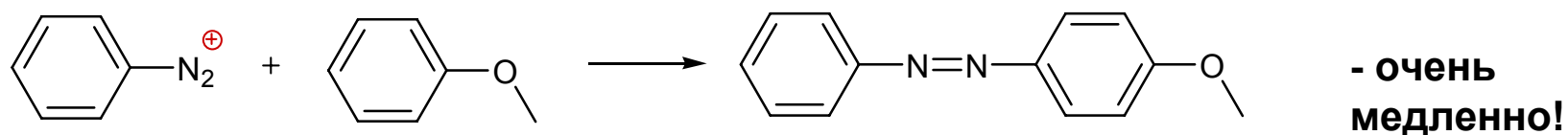
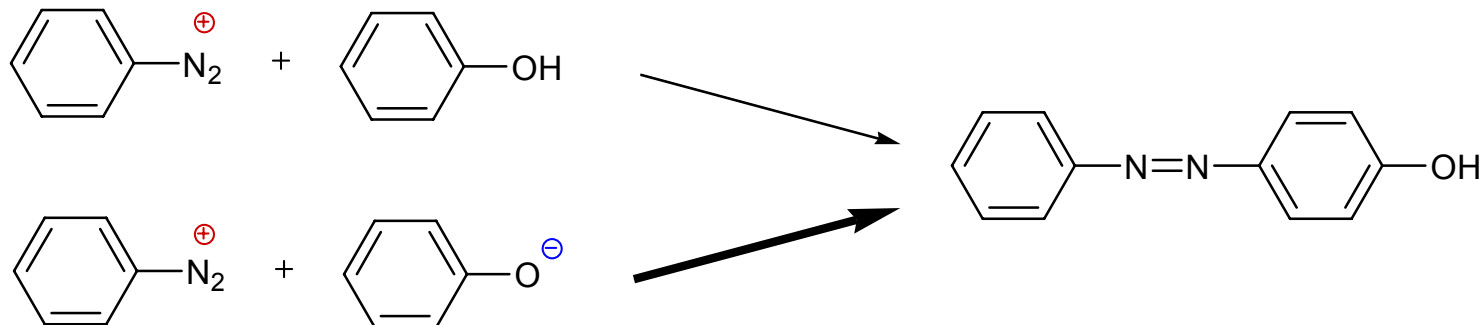
вступает в реакции с **активными аренами:**  
**аминами, фенолами, etc.**



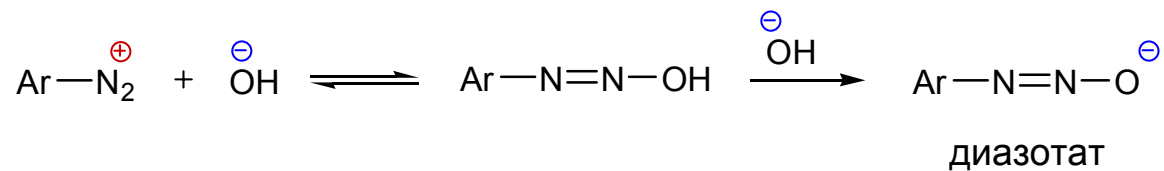
кислоты **замедляют** реакцию:



## С6. Азосочетание



## ВЛИЯНИЕ ОСНОВАНИЙ:

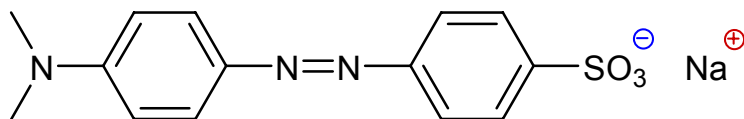


## С6. Азосочетание

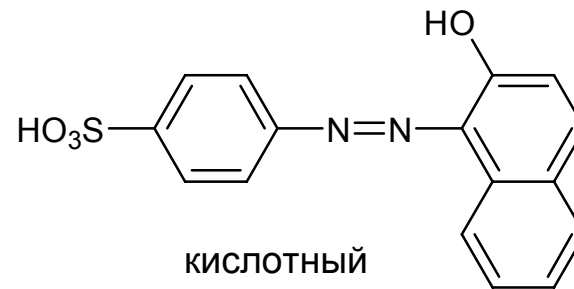
Т.о., с фенолами реакцию проводят в слабощелочной среде  
с аминами (анилинами) реакцию проводят в слабокислой среде

Продукты реакции – **АЗОСОЕДИНЕНИЯ**.

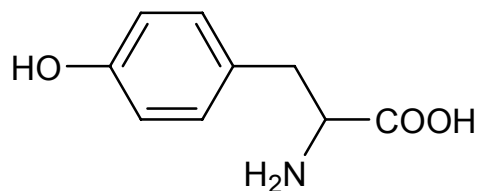
Основное использование – **АЗОКРАСИТЕЛИ**



метиловый оранжевый



кислотный  
оранжевый



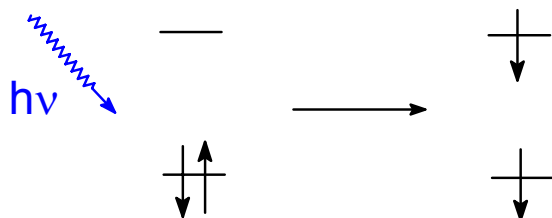
тирозин

- субстрат, который "всегда с нами",  
природная аминокислота.

*Растворы солей диазония окрашивают кожу в желто-оранжевый цвет.*



## Окрашенные соединения



Появление окраски обусловлено электронными переходами при поглощении квантов электромагнитного излучения, если частота излучения лежит в области  $3,8 \times 10^{14}$ - $7,6 \times 10^{14}$  Гц (что соответствует длине волны  $\lambda$  380-760 нм).

### Некоторые основные термины теории ВИТТА

**Хромофор** - ненасыщенная группа, наличие которой в молекуле обеспечивает электронное поглощение. Примеры – N=N, C=C, C=O, NO<sub>2</sub> и др.

**Ауксохром** - насыщенная группа, которая, будучи присоединенной к хромофору, изменяет основные спектральные параметры (положение, интенсивность максимума поглощения). Примеры - OH, NH<sub>2</sub>, Cl и др.)

**Батохромный** сдвиг (красный сдвиг) - сдвиг поглощения в сторону более длинных волн

**Гипсохромный** сдвиг (синий сдвиг) - сдвиг поглощения в сторону более коротких волн

**Гиперхромный** эффект - увеличение интенсивности поглощения

**Гипохромный** эффект - уменьшение интенсивности поглощения

В настоящее время оперируют терминами **электронной теории цветности**, непосредственно связанной с теорией электронного строения органических соединений.

Терминология Витта по сей день используется в **химии красителей**.

полное пропускание видимого света –

**бесцветное**

полное отражение – **белое**

взаимодействие с частью спектра –

**окрашенное**

1. Поглощение **во всей** видимой области, кроме отражения 595-605 нм.  
Оранжевая окраска.

2. Поглощение в **некоторой** области, допустим, 595-605 нм.

Глаз наблюдает цвет, **дополнительный** к поглощенному – зеленовато-синий

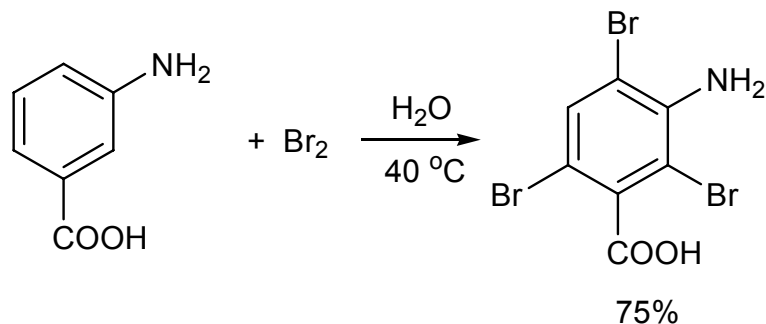
Несколько полос поглощения различной интенсивности – появление **оттенков**

$\lambda$ , нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синевато-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синевато-зеленый
730-760	Пурпурный	Зеленый

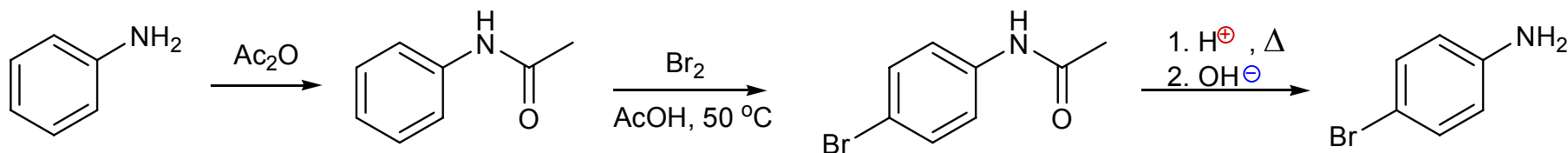
## Аминогруппа – ориентант I рода, сильно облегчающая протекание $S_E$ -реакций

### D1. Галогенирование

мягкие условия, **не требует** катализа кислотами Льюиса



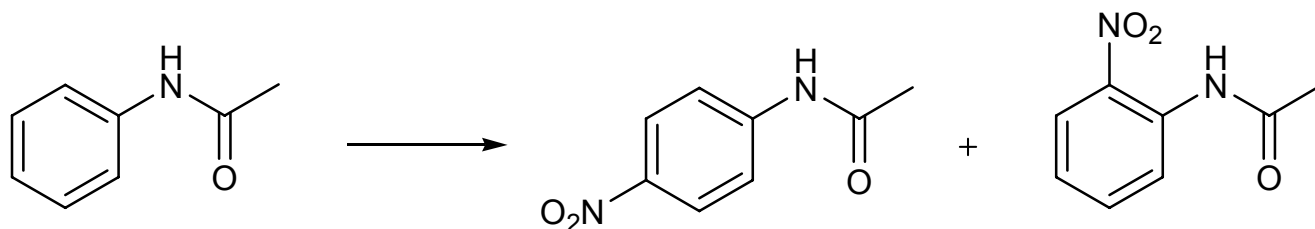
введение **одного** атома галогена:



## D2. Нитрование

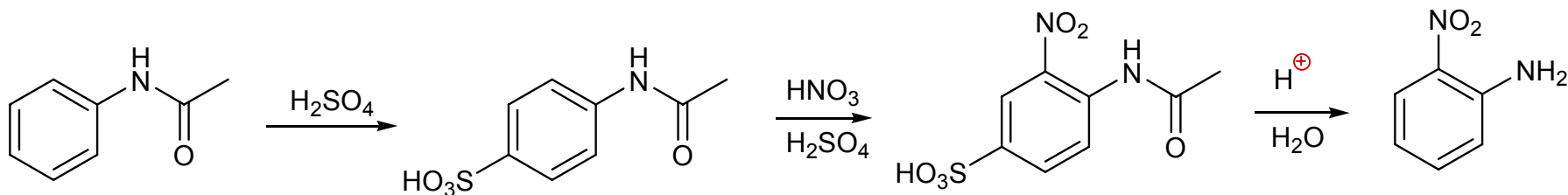
прямое нитрование анилина приводит к **ОКИСЛЕНИЮ**

использование  
ацетильной  
защиты:

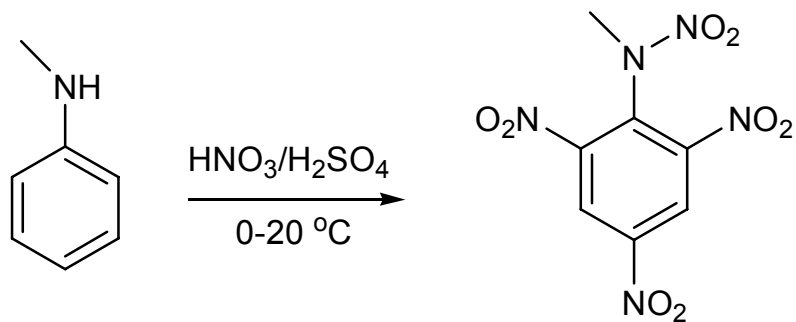


$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	90	следы
90% $\text{HNO}_3$	77	23
$\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$	30	70

получение *орто*-нитроанилина:



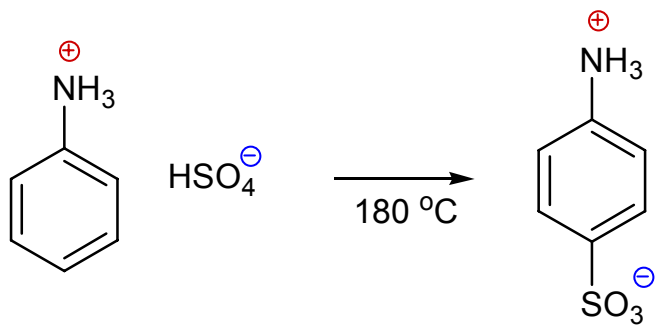
### D2. Нитрование



тетрил

### D3. Сульфирование

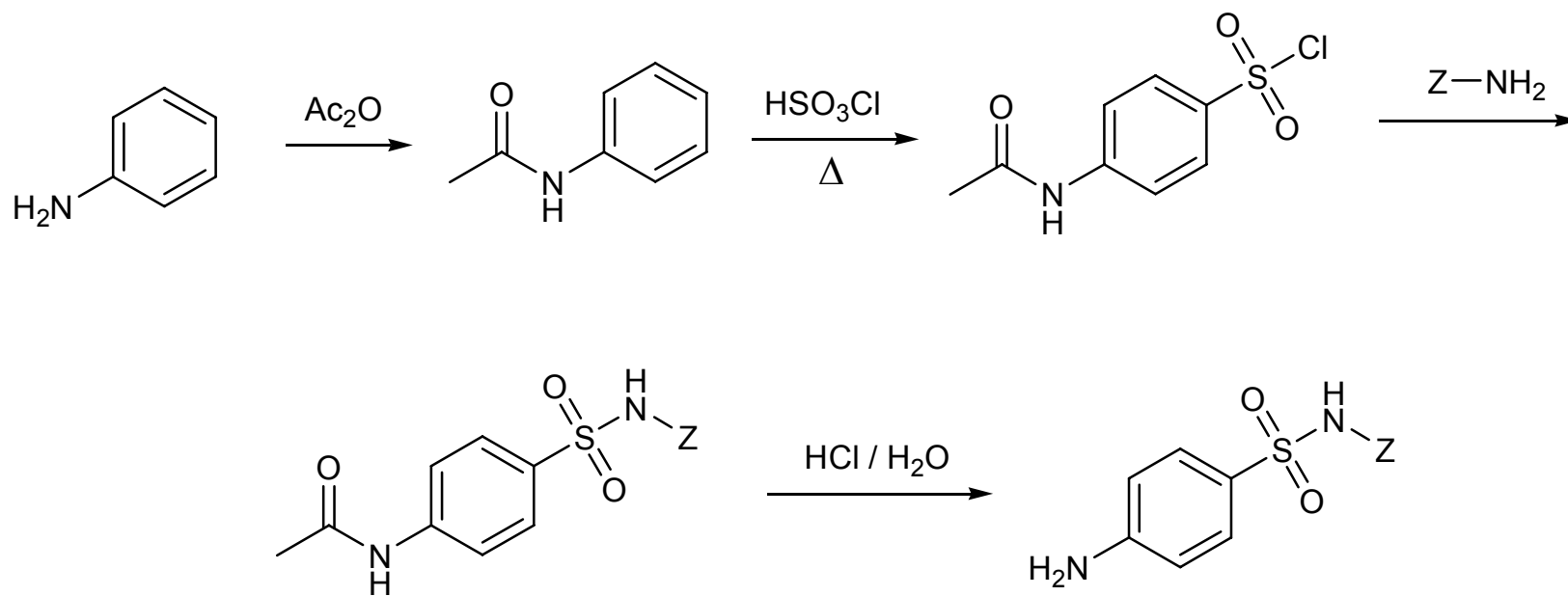
метод  
запекания



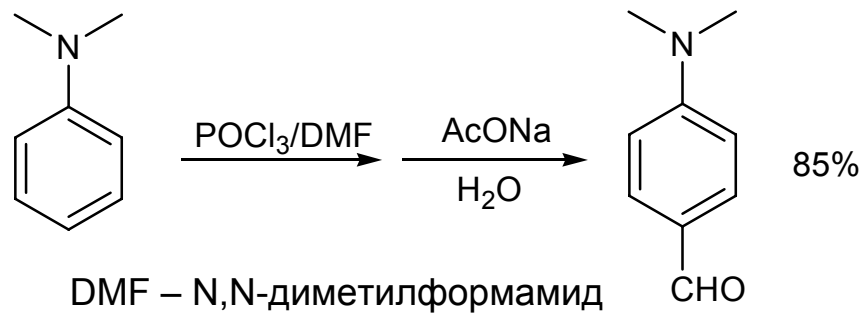
сульфаниловая  
кислота

## D3. Сульфирование

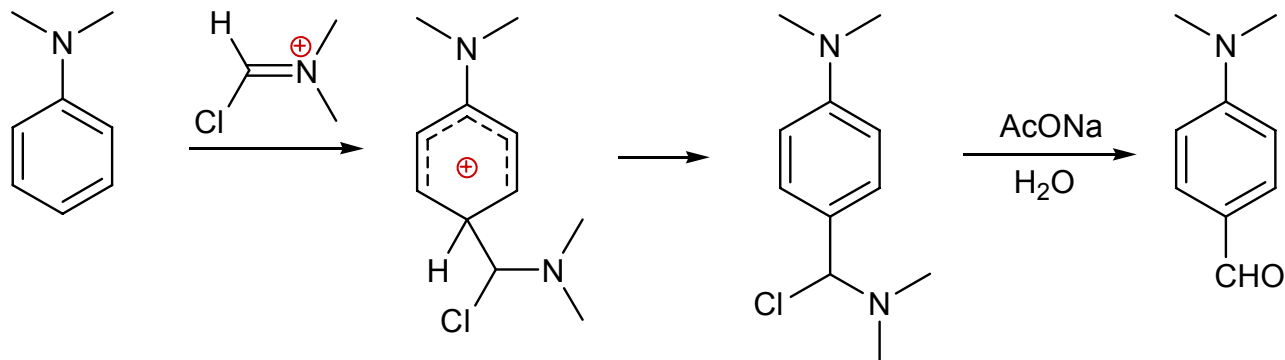
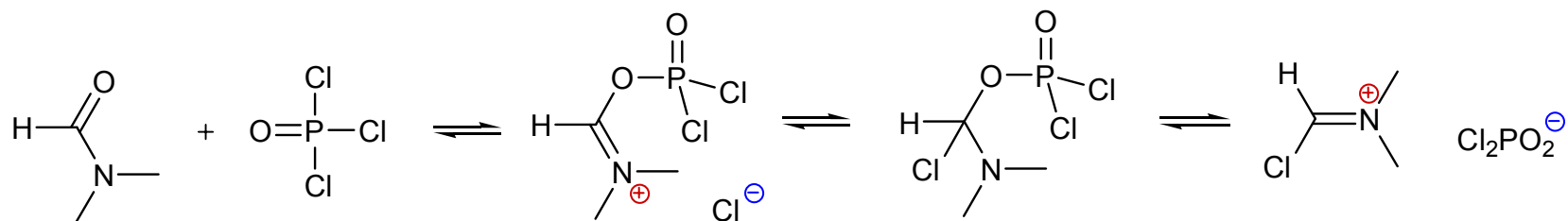
Общий метод получения сульфаниламидов:



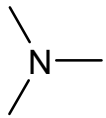
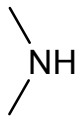
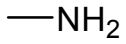
## D4. Реакция Вильсмейера



механизм:



## Отдельные представители



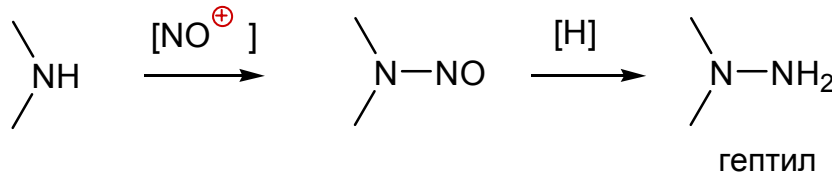
**Метиламины** бесцветные газы с характерным запахом (запах селедочного рассола обусловлен триметиламином) Получение:

- 1) Аминирование метанола.
- 2) Восстановительное аминирование CO (в присутствии водорода).

Чистый метиламин можно получать гидрированием HCN, диметиламин – аминированием диметилового эфира.

Применение: производство инсектицидов, растворителей (DMFA, диметилформаид), лекарственных препаратов, ПАВ.

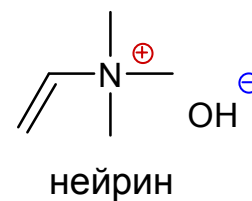
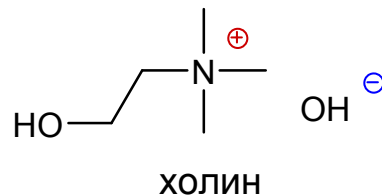
Диметиламин используется в производстве ракетного топлива – НСДМГ («гептил»)



**Триэтиламин Et<sub>3</sub>N** – бесцветная жидкость с характерным запахом. В промышленности получают аминированием этанола (наряду с другими этиламинами).

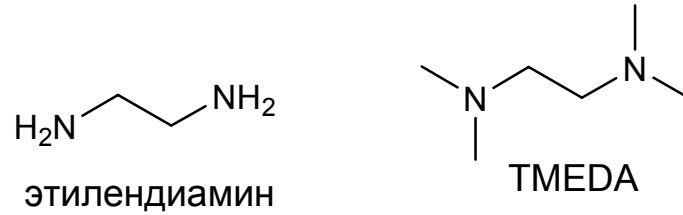
Широко используется в лабораторной практике в качестве достаточно сильного растворимого в любых органических растворителях основания.

**Нейрин** – продукт дегидратации **холина**. Содержится в нервных клетках. Относится к группе птомаинов (нервных ядов).

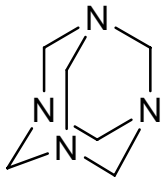
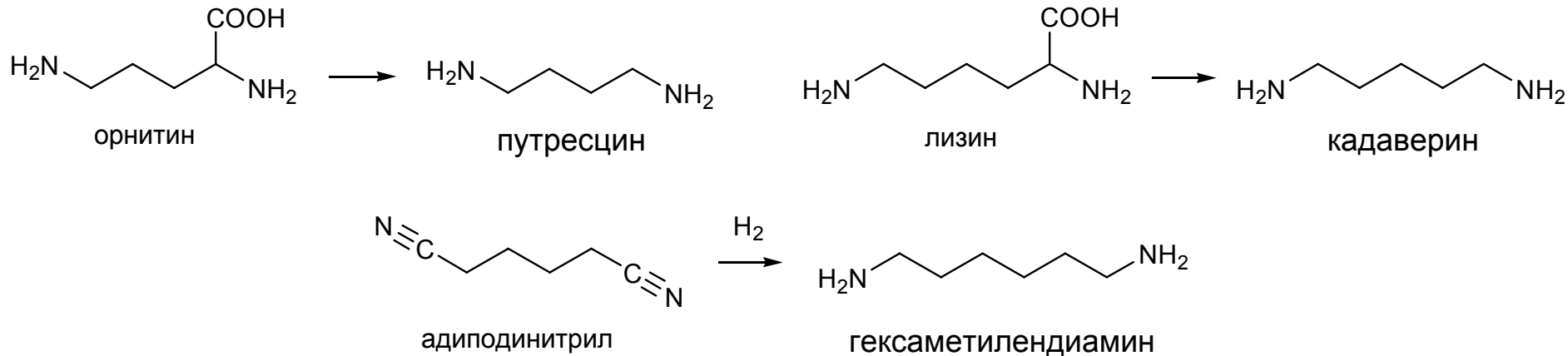




**Этилендиамин** – широко используется как комплексообразователь. В лабораторной практике часто применяют тетраметильное производное - **TMEDA**.



**Путресцин** и **кадаверин** – продукты разложения аминокислот орнитина и лизина. Относятся к группе птомаинов (хотя их токсичность невелика). **Гексаметилендиамин** – в промышленности получают гидрированием динитрила адипиновой кислоты и используют в синтезе полиамидов (найлон).



**Гексаметилентетрамин (уротропин)** – образуется при взаимодействии формальдегида и аммиака.

Используется – в качестве "сухого горючего", ингибитор коррозии. Промышленное применение – в производстве гексогена, ВВ группы **нитраминов**.

**Анилин** – жидкость с характерным запахом.

Получение: 1. восстановление нитробензола водородом в газовой или жидкой фазе (никель-медный катализатор);  
2. Аммонолиз фенола при 300-600 °С и давлении более 10 атм.

Производится в промышленности начиная с 1847 года.

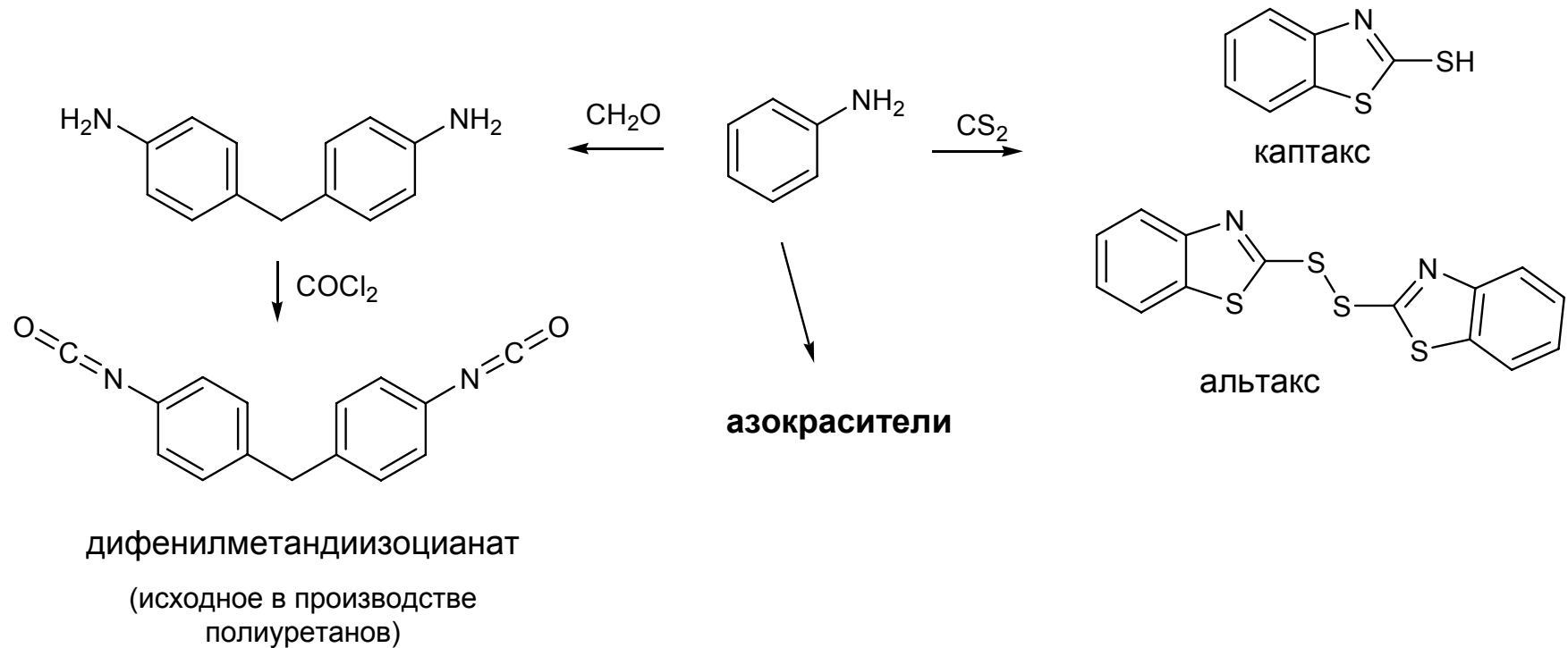
**BASF** – Badische Anilin und Soda Fabrik .

Области применения:

1850-1940 – азокрасители

1950-1970 – ускорители вулканизации (каптакс, альтакс)

после 1970 - полиуретаны



### **Алифатические амины.**

Классификация, номенклатура и изомерия.

Способы получения аминов: из галогенпроизводных (реакция Гофмана), при восстановительном аминировании карбонильных соединений, при восстановлении азотистых производных, при перегруппировке Гофмана, реакции Габриэля.

Электронное строение аминогруппы.

Амины как основания. Сравнение основных свойств аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов, а также амидов.

Алкилирование, ацилирование аминов.

Действие азотистой кислоты на первичные, вторичные и третичные амины.

Четвертичные аммониевые основания и их соли. Диамины, аминоспирты.

### **Ароматические амины.**

Получение при восстановлении соответствующих нитросоединений.

Взаимное влияние аминогруппы и бензольного кольца. Реакции электрофильного замещения, защита аминогруппы.

Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов.

Влияние заместителя в кольце на основные свойства аминогруппы.

Сульфаниловая кислота. Цвиттер-ионы. Понятие о сульфамидных препаратах.

Диазотирование первичных ароматических аминов азотистой кислотой.

Соли диазония, их реакции, протекающие без выделения и с выделением азота.

Азосочетание как реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре.

