



# СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ

# Гидроксильные соединения

Гидроксильные соединения - вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп  $-OH$ , связанных с углеводородным радикалом  $R$ .

## Гидроксильные соединения

$R$  – алкил (алифатический углеводородный радикал)

спирты  $R-OH$

$Ar$  –арил (свободная валентность которого принадлежит атому углерода бензольного кольца, например, радикал фенил  $C_6H_5-$ )

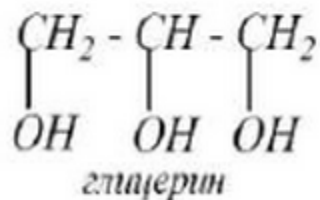
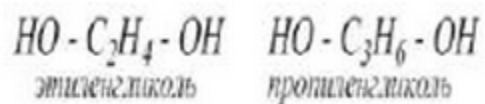
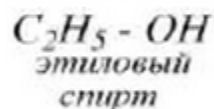
фенолы  $Ar-OH$

Радикал бензил  $C_6H_5-CH_2-$  является арилалкилом (свободная валентность находится при насыщенном атоме углерода), поэтому соединение  $C_6H_5-CH_2-OH$  относится к спиртам.

# Классификации спиртов

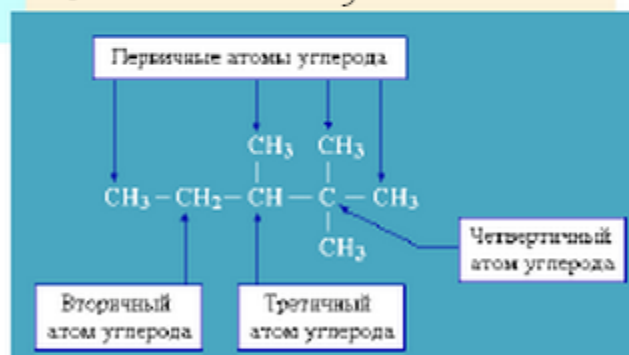
По числу гидроксильных групп

1. Одноатомные (одна группа -OH),
2. Многоатомные (две и более групп -OH)

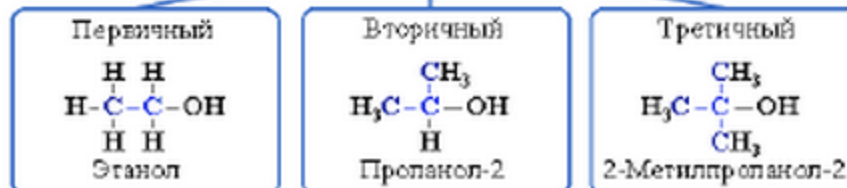


По типу атома углерода, связанного с OH-группой

- первичные  $R-CH_2-OH$ ,  
вторичные  $R_2CH-OH$ ,  
третичные  $R_3C-OH$



Одноатомные спирты



По строению радикалов, связанных с атомом кислорода

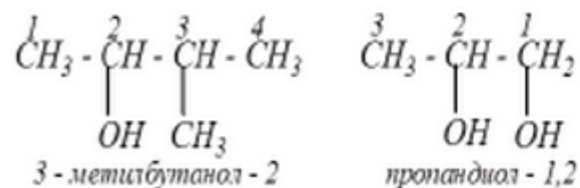
- предельные, или алканолаы (например,  $CH_3CH_2-OH$ )  
непредельные, или алкенолаы ( $CH_2=CH-CH_2-OH$ )  
ароматические ( $C_6H_5CH_2-OH$ ).

В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. На пример, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ( $HO-CH_2-$ ) и одну вторичноспиртовую ( $-CH(OH)-$ ) группы.

# Номенклатура спиртов

## систематическая

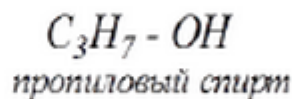
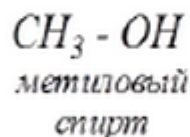
спирты называют как соответствующий углеводород с добавлением окончания -ол и цифры, указывающей место гидроксильной группы.



Нумерация с того конца, ближе к которому группа – OH

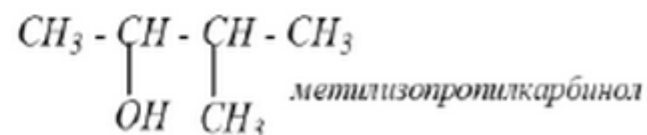
## Радикально-функциональная

названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова "спирт"



## рациональная

рассматривают как родоначальник ряда  $\text{CH}_3\text{OH}$ , называемый карбинол, у которого атомы водорода замещены на радикалы. Называют радикалы, затем слово карбинол

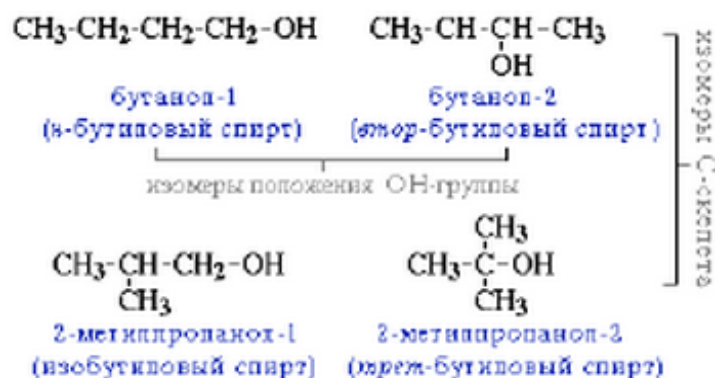
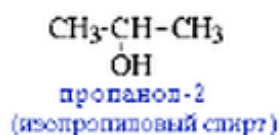
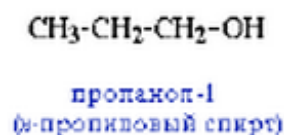


# Изомерия спиртов

структурная

пространственная

изомерия  
положения OH-  
группы (начиная с  
 $C_3$ )



углеродного  
скелета (начиная с  
 $C_4$ )

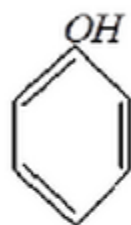
межклассовая  
изомерия с  
простыми  
эфирами

этиловый спирт  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$  и  
диметиловый эфир  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$

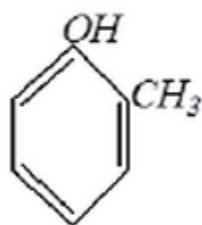
бутанол-2  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ , в  
молекуле которого второй атом  
углерода (выделен цветом) связан с  
четырьмя различными  
заместителями

# Фенолы

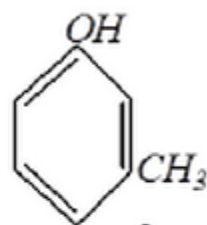
Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых OH-группы связаны с бензольным ядром.



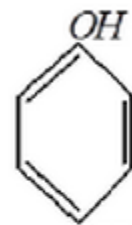
фенол



o-метилфенол  
o-крезол



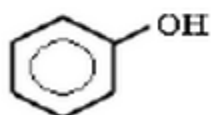
м-метилфенол  
м-крезол



n-метилфенол  
n-крезол

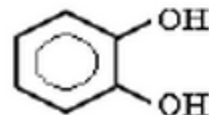
## Классификация фенолов

Одноатомные  
(одна OH-группа)

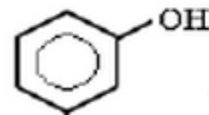


Фенол

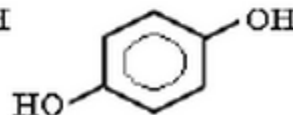
Многоатомные  
(несколько OH-групп)



Пирокатехин  
(1,2-дигидрокси-  
бензол)



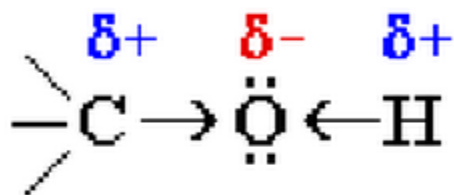
Резорцин  
(1,3-дигидрокси-  
бензол)



Гидрохинон  
(1,4-дигидрокси-  
бензол)

# Строение гидроксильной группы спиртов и фенолов

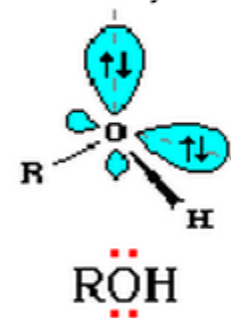
Свойства спиртов и фенолов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.



Связи O–H и C–O – полярные ковалентные. Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода.

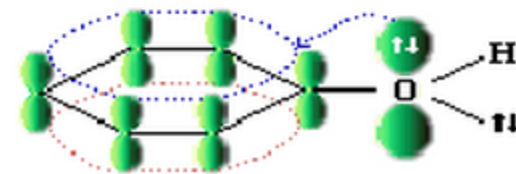
Разрыв таких связей происходит преимущественно **гетеролитически** (по ионному механизму).

Атому кислорода в **спиртах** свойственна  $sp^3$ -гибридизация. В образовании его связей с атомами C и H участвуют две  $2sp^3$ -атомные орбитали, каждая из которых занята неподеленной парой электронов.



В **фенолах** под влиянием  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца для атома кислорода свойственна  $sp^2$ -гибридизация.

При этом одна из неподеленных электронных пар находится на негибридной p-орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической  $\pi$ -системой.



# Электронные эффекты OH-групп

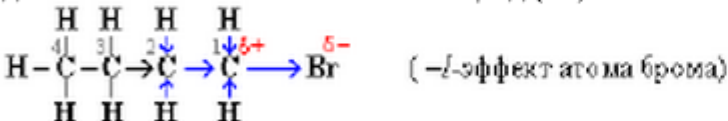
## В спиртах

Гидроксигруппа проявляет **отрицательный индуктивный эффект** ( $-I$  эффект) по отношению к углеводородному радикалу и выступает как электроноакцепторный заместитель.

**Индуктивный эффект** — смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов.

Индуктивный эффект называют **отрицательным** ( $-I$ ), если заместитель уменьшает электронную плотность на атоме углерода, с которым связан этот заместитель. При этом заместитель приобретает частичный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ), а атом углерода — частичный положительный заряд ( $\delta^+$ ).

Например:



Индуктивный эффект называется **положительным** ( $+I$ ), если заместитель увеличивает электронную плотность на атоме углерода, индуцируя на нем частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ , сам при этом приобретая заряд  $\delta^+$ .

$-I$ -эффект проявляют заместители, которые содержат более электроотрицательные атомы, чем атом углерода:

$-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $>C=O$ ,  $-COOH$  и др.

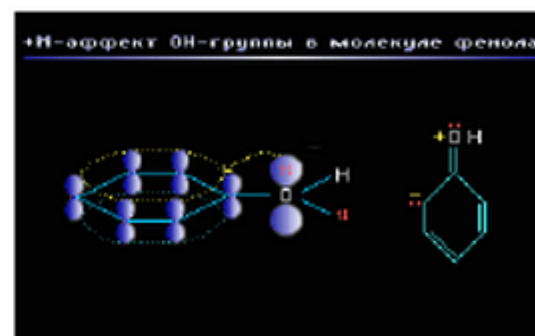
$+I$ -эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью:  $-Mg$ ,  $-Li$ ; алифатические углеводородные радикалы ( $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ) и т.п.

## В фенолах

В фенолах, где OH-группа находится при  $sp^2$ -атоме углерода, кроме того, она проявляет **положительный мезомерный эффект** ( $+M$ )

**Мезомерный эффект** - смещение электронной плотности по цепи делокализованных (сопряженных)  $\pi$ -связей

**$+M$ -эффектом** обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. Например, группы, содержащие атомы с неподеленной парой электронов, способные к передаче этой пары электронов в общую систему сопряжения:  $-OH$  и  $-NH_2$ .

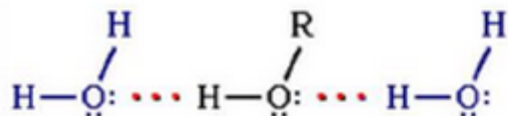


**$-M$ -эффект** проявляют заместители с электроотрицательными атомами и смещающие электронную плотность на себя.  $-M$ -эффект характерен для групп  $-CH=O$ ,  $-COOH$ ,  $-NO_2$ .



# Физические свойства гидроксисоединений

**Одноатомные спирты**, содержащие в своем составе до десяти атомов углерода, в обычных условиях - жидкости. Спирты, в составе которых 11 атомов углерода и более - твердые тела. Этиловый, бутиловый и изоамиловый спирт – жидкости.

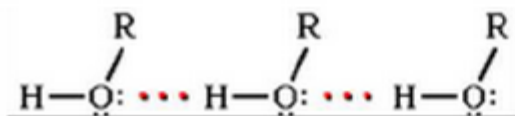


Гидратация молекул ROH

Гидроксисоединения растворяются в воде, образуя водородные связи с молекулами воды

При смешивании с водой происходит полное растворение этилового спирта, частично растворяется бутиловый спирт, почти не растворяется изоамиловый спирт. Краситель из водного раствора переходит в спирты.

Спирты имеют **аномально высокие температуры кипения**. Т.к. молекулы спиртов, как и воды, ассоциированы за счет водородных связей между водородом гидроксильной группы одной молекулы и кислородом другой молекулы:



Ассоциация (объединение) молекул

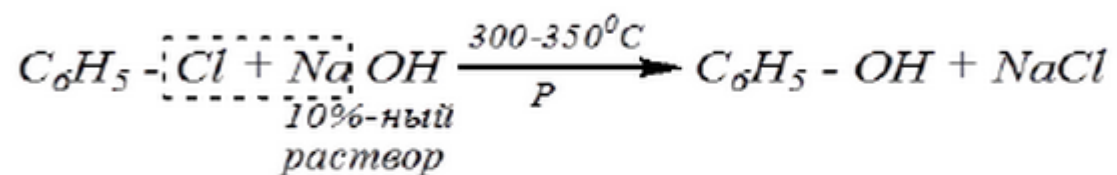
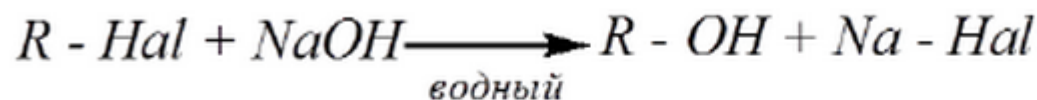
Название	Формула	Т.пл., °C	Т.кип., °C
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	-98	64,5
Этанол	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114	78,4
Этиленгликоль	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-12	197
Глицерин	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	17	290
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	43	182

При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают.

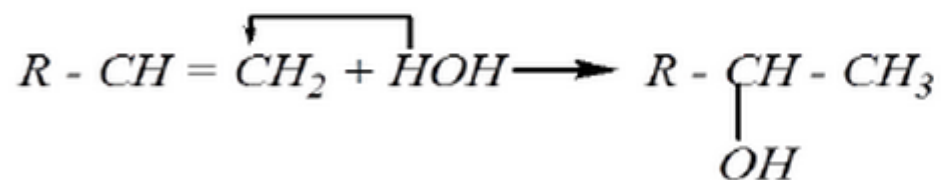
Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксисоединений к одноатомным.

# Получение гидроксисоединений

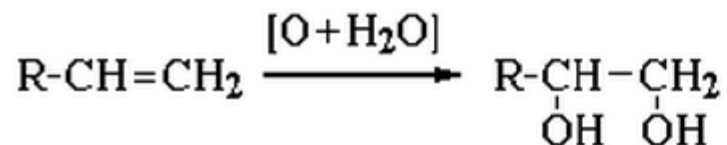
1. Щелочной гидролиз галогенпроизводных углеводородов:



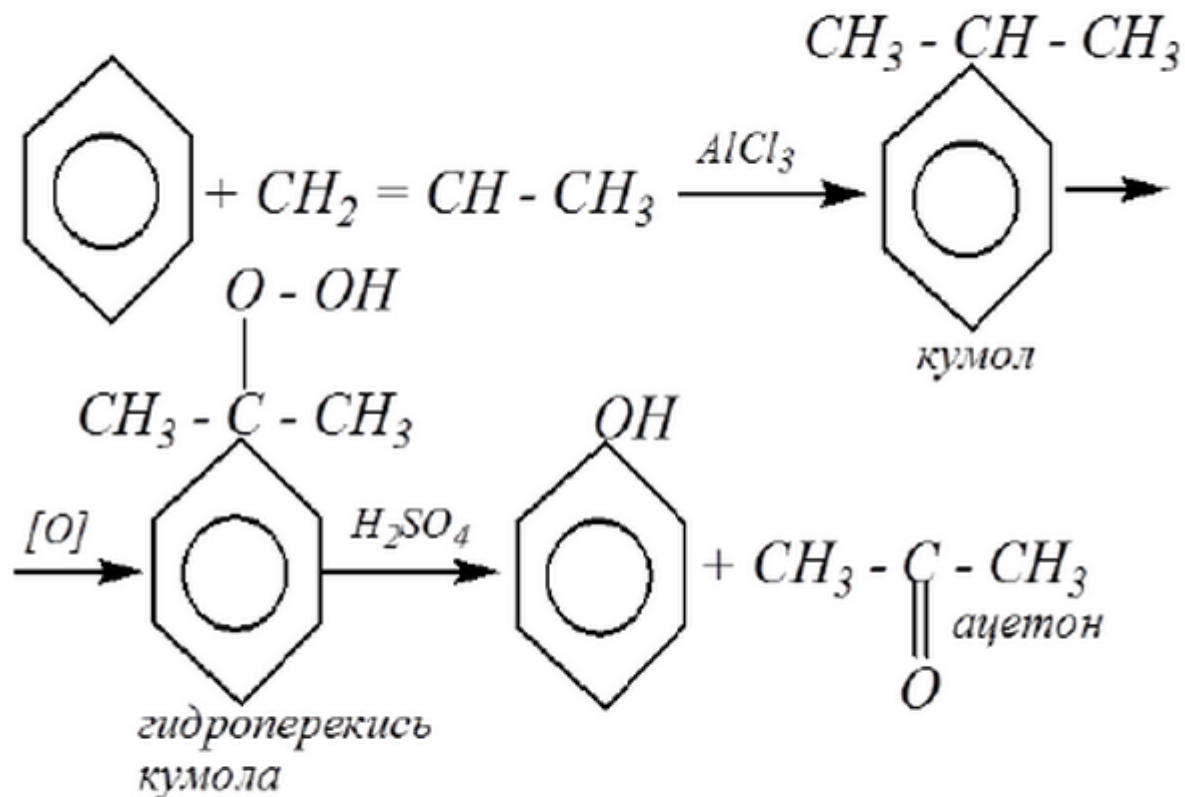
2. Гидратация алкенов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором  $KMnO_4$ :



Кумольный способ заключается в получении кумола (изопропилбензола) из бензола и пропилена, далее кумол окисляют и полученный продукт разлагают серной кислотой:



Этот метод экономически выгоден, т.к. получаются два ценных продукта – фенол и ацетон.

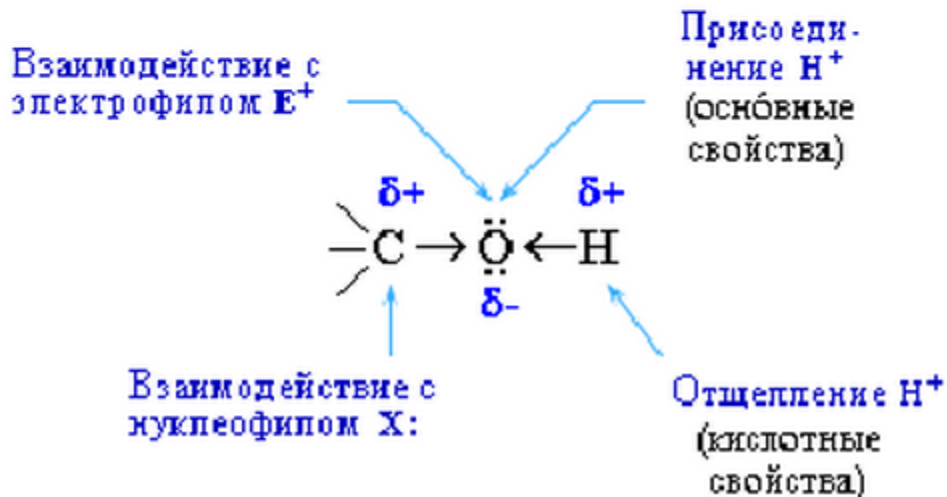
# Химические свойства гидроксисоединений

## Химические реакции гидроксисоединений

Разрушение связи C–OH с отщеплением OH-группы

Разрушение связи O–H с отщеплением водорода

Полярный характер связей C–O и O–H способствует их гетеролитическому разрыву и протеканию реакций по ионному механизму.



С разрывом связи O–H идут реакции окисления, а по связи C–O – восстановления.

## Реакции по связи O–H

реакции замещения  
атома водорода на  
металл  
(кислотные свойства)

реакции замещения  
атома водорода на  
остаток кислоты  
(образование сложных  
эфиров)

реакции отщепления  
водорода при  
окислении и  
дегидрировании

**Реакционная способность одноатомных спиртов** в реакциях по связи O–H:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные.}$

**В многоатомных спиртах разрыв связи O–H происходит легче, чем в одноатомных.**

Многоатомные спирты с несоседними OH-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп OH).

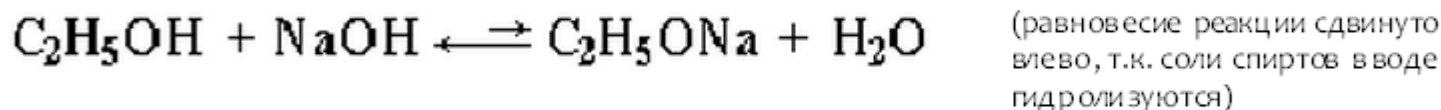
**Фенолы по связи O–H активнее спиртов**, поскольку эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца.

## Кислотные свойства гидроксисоединений

1. **Одноатомные спирты** реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др), образуя соли - алкоголяты:



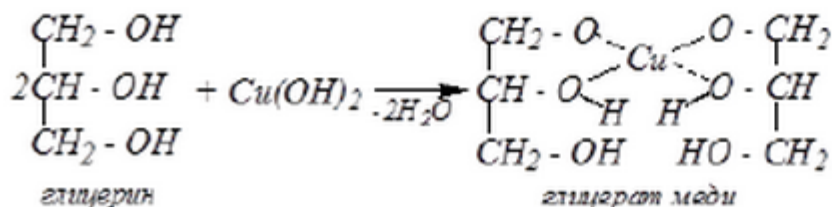
Спирты – более слабые кислоты, чем вода, т.к. алкильный радикал, проявляя +I эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи O–H. Поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются:



**Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:**

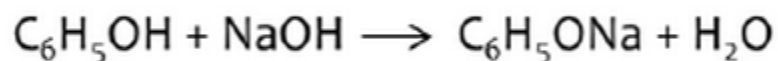
$CH_3OH > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$

2. **Многоатомные спирты** являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:

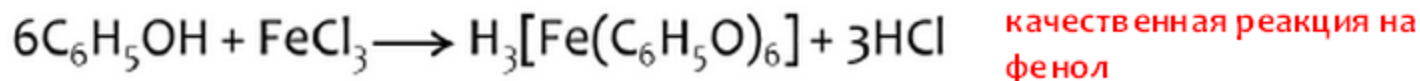


**качественная реакция на многоатомный спирт**

3. **Фенолы** являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, т.к. за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается. Фенолы реагируют не только с металлическим натрием, но и с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты:

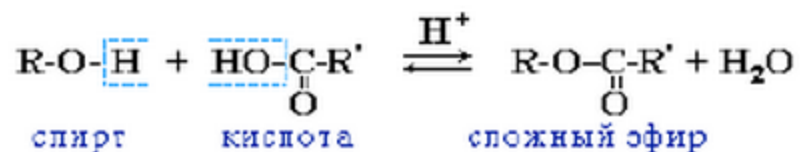


Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое **сине-фиолетовое окрашивание**, что связано с образованием комплексных соединений железа.

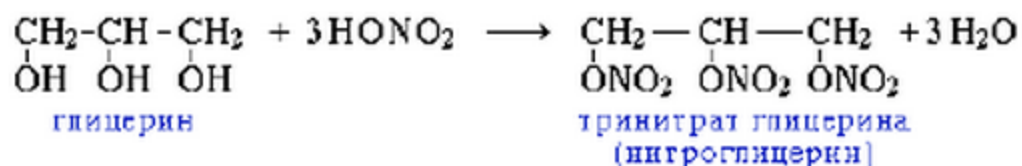
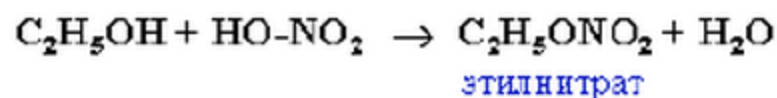


## Образование сложных эфиров

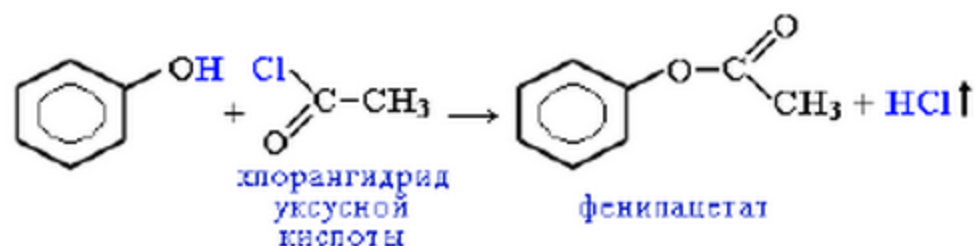
**Спирты** вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры.



Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным



**Фенолы** образуют сложные эфиры с ангидридами и хлорангидридами кислот





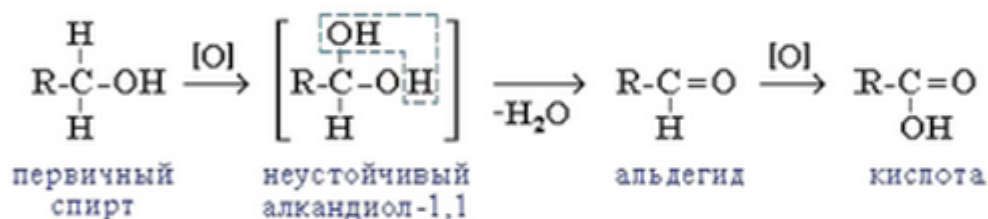
## Окисление гидроксисоединений

Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду:

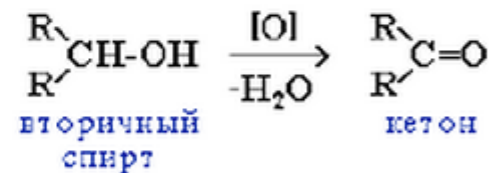
**первичные ≥ вторичные >> третичные.**

Окислители –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{O}_2$  + катализатор

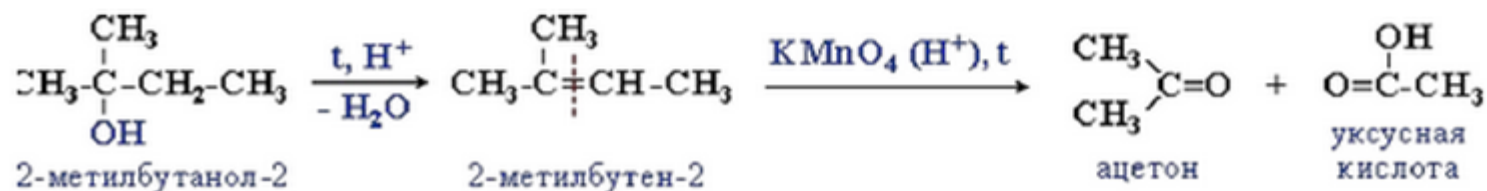
1. **Первичные спирты** при окислении образуют альдегиды:



2. **Вторичные спирты** при окислении образуют кетоны:



3. **Третичные спирты** окисляются сложнее и только в жестких условиях



4. Предельное окисление гидроксисоединений до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит при их горении



При сгорании спиртов выделяется большое количество тепла

## Реакции по связи С-О

реакция замещения ОН-группы на галоген или другую нуклеофильную группу ( $\text{RO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  и т.п.), идущая по механизму нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}$

реакция отщепления (элиминирования) ОН и Н от соседних атомов углерода (внутримолекулярная дегидратация спиртов – образование алкенов)

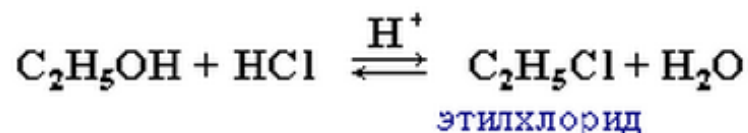
реакция замещения группы ОН при разрыве связи С–О в одной молекуле и замещения атома Н с разрывом связи О–Н – в другой молекуле гидроксисоединения (межмолекулярная дегидратация – образование простых эфиров).

Реакционная способность спиртов в реакциях по связи С–О:  
**третичные > вторичные > первичные >  $\text{CH}_3\text{OH}$**

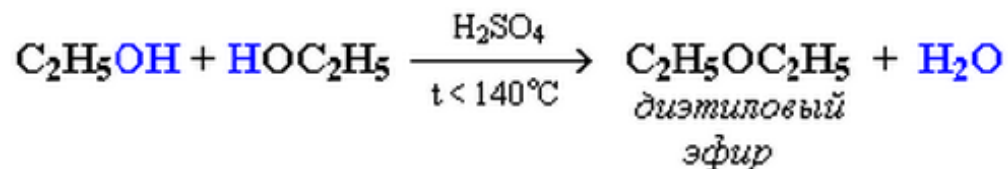
Для **фенолов** реакции этого типа не характерны, т.к. атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

## Реакции замещения OH- группы

1. Замещение гидроксила OH на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора - сильной минеральной кислоты (например, конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Здесь спирты проявляют свойства слабых оснований.



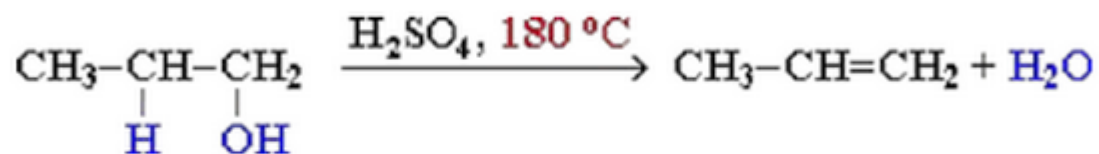
2. При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы.



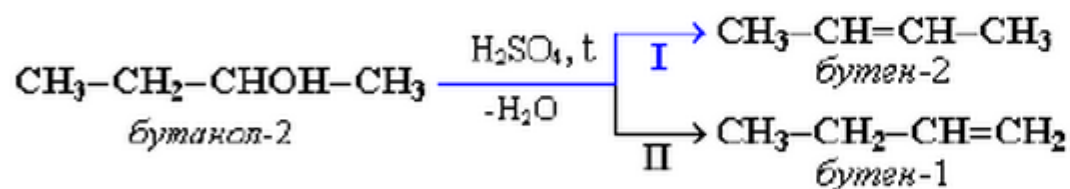
## Реакции дегидратации спиртов

в зависимости от условий возможно протекание внутримолекулярной или межмолекулярной реакции.

1. **Внутримолекулярная дегидратация спиртов** с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при повышенной температуре.

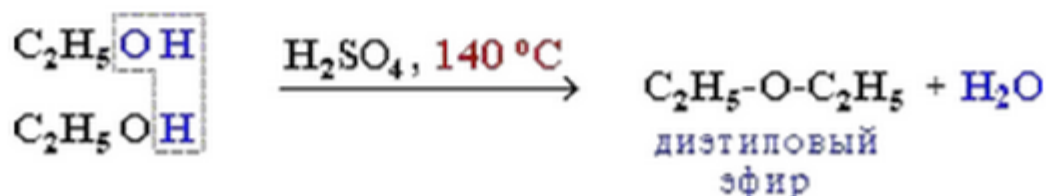


возможны 2 направления реакции, например:



дегидратация идет преимущественно в направлении I, т.е. по правилу Зайцева – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидrogenизированного атома углерода)

2. **Межмолекулярная дегидратация спиртов** с образованием простых эфиров происходит при более низкой температуре, чем внутримолекулярная реакция:



## Реакции фенола по бензольному кольцу

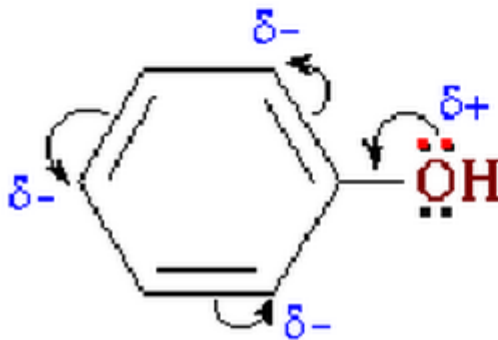
нитрование

галогенирование

Конденсация с альдегидами

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется в значительной реакционной способности бензольного ядра.

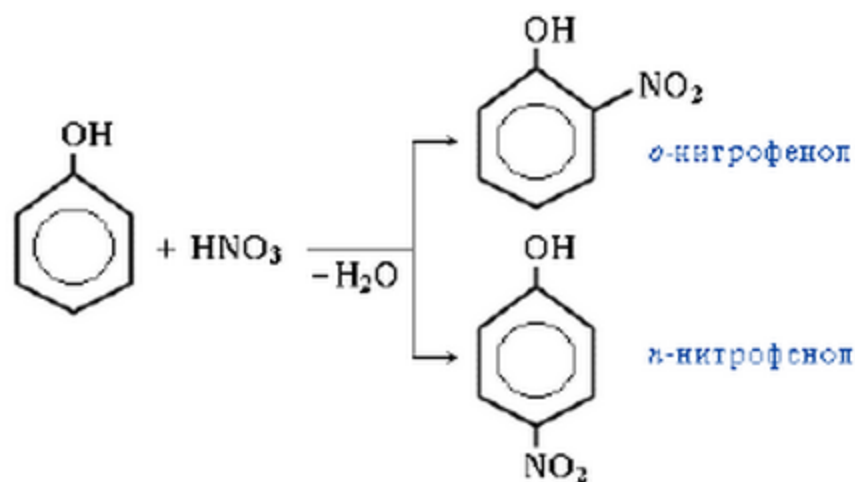
Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто*- и *пара*-положениях (+*M*-эффект ОН-группы):



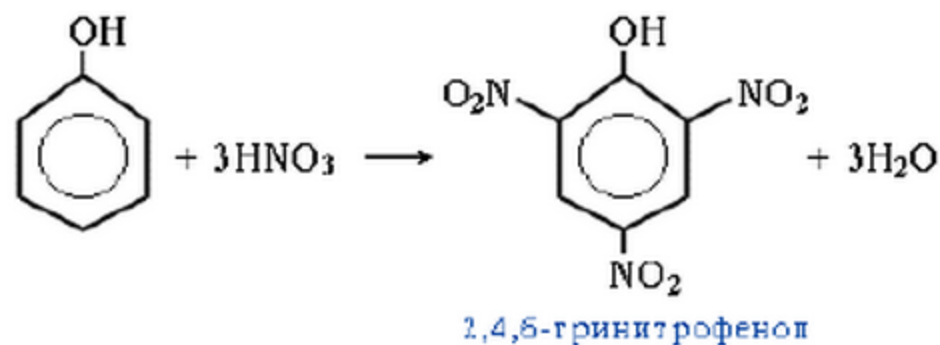
Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ) в ароматическом кольце

## Нитрование

1. Под действием 20% азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов:

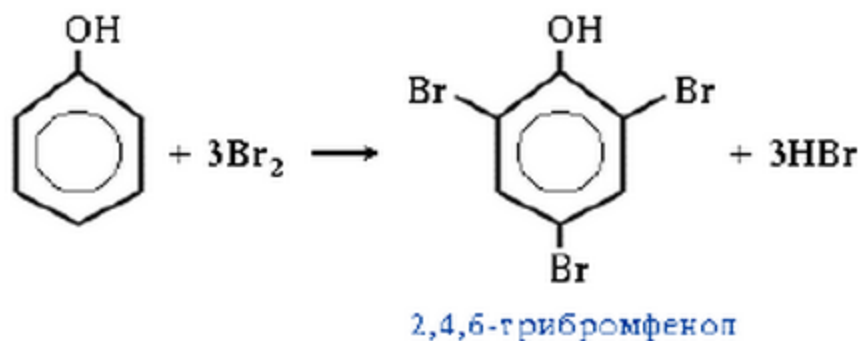


2. При использовании концентрированной  $\text{HNO}_3$  образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



## Галогенирование

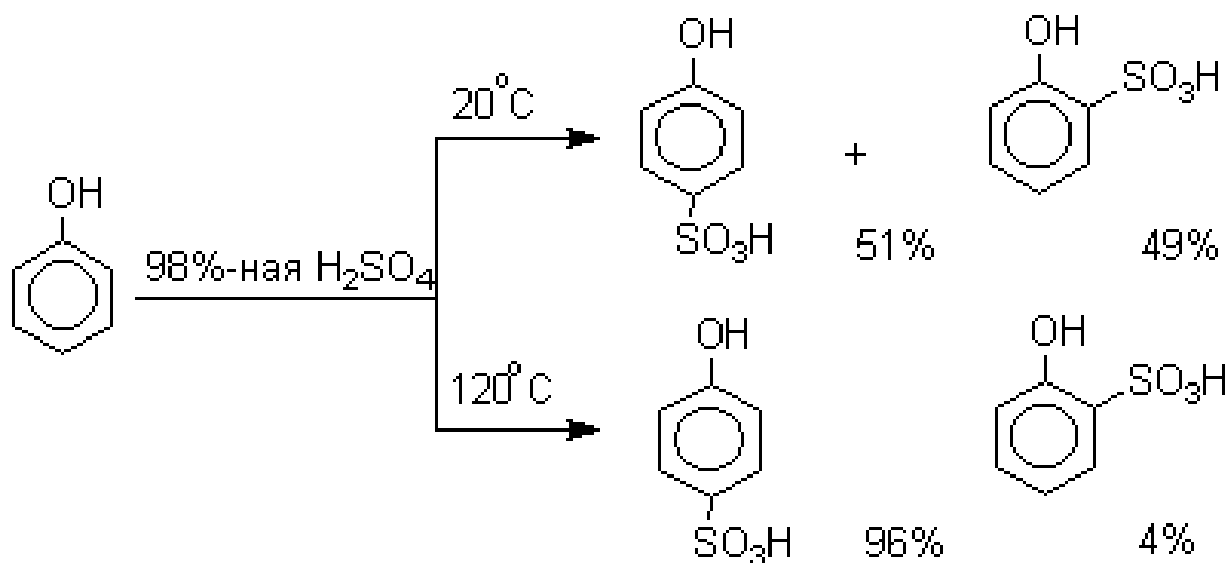
Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола:



качественная реакция  
на фенол

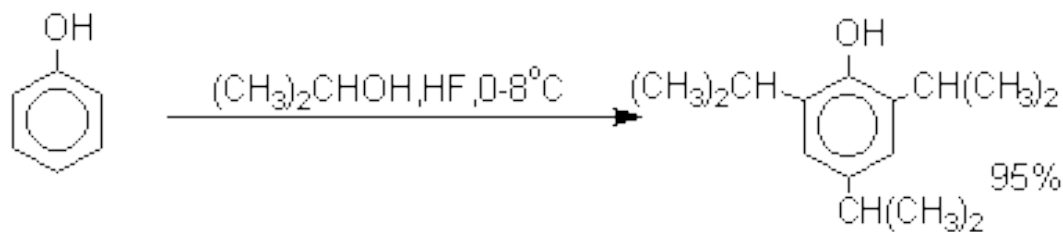


# Сульфирование фенолов

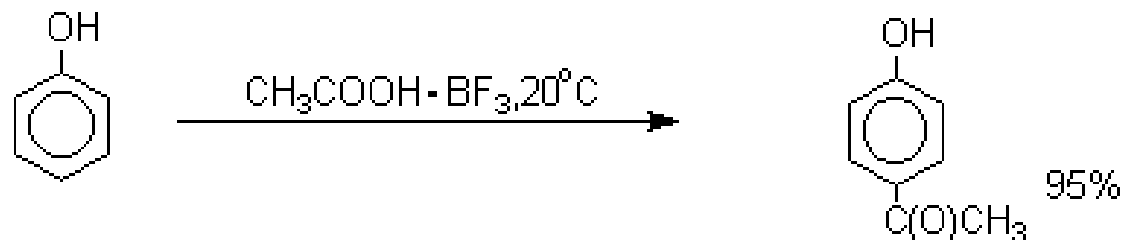


## Ацилирование и алкилирование по Фриделю-Крафтсу

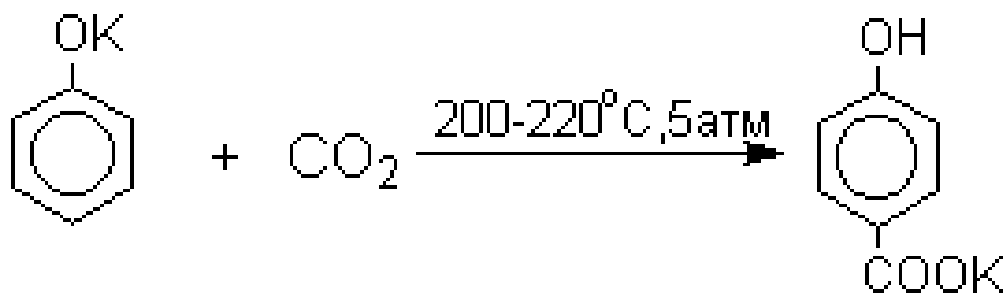
Так как фенолы взаимодействуют с галогенидами алюминия и другими кислотами Льюиса с образованием солей типа  $ArOAlCl_2$ , прямое их алкилирование в условиях реакции Фриделя-Крафтса провести не удастся. Фенолы алкилируют алкенами и спиртами в условиях кислотного катализа. В качестве катализаторов предпочитают использовать серную, фтористоводородную, фосфорную кислоты или катиониты КУ-2, даукс и другие катионообменные смолы.



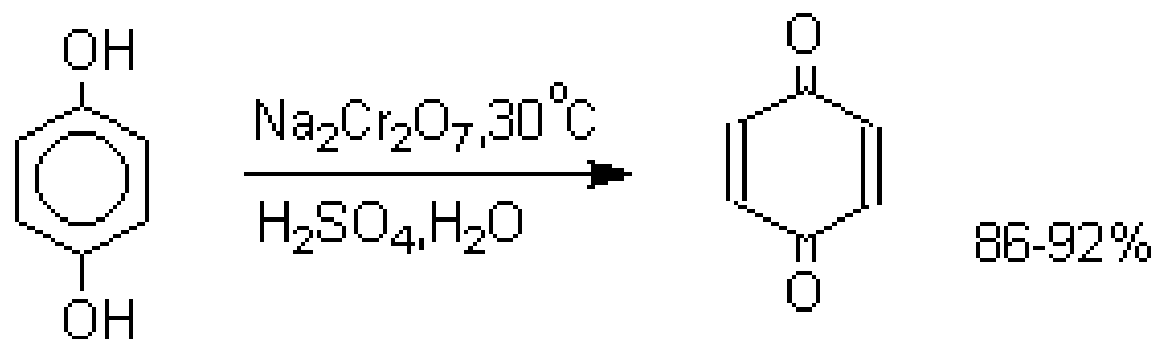
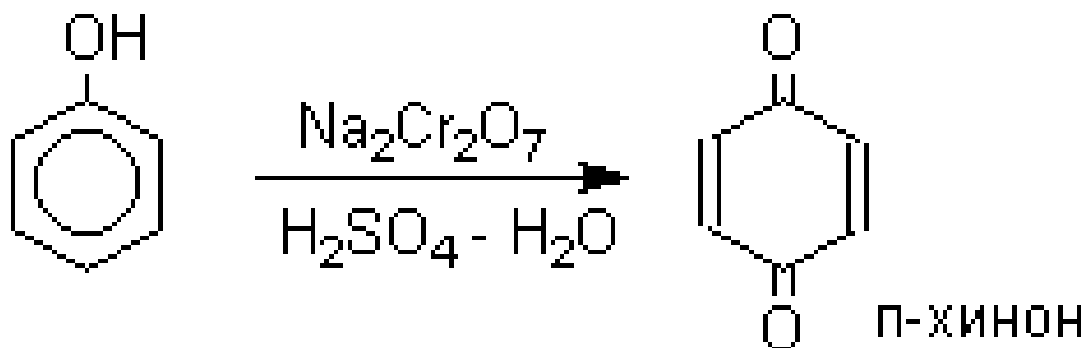
Ацилирование фенолов в классических условиях реакции Фриделя-Крафтса комплексом ацилгалогенида и хлорида алюминия также приводит к неудовлетворительным результатам, так как ацилированию подвергается гидроксильная группа фенола.



## Карбоксилирование феноксид-иона. Реакция Кольбе

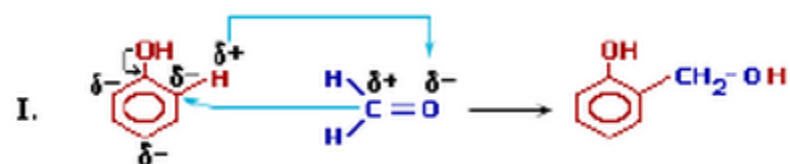


## Окисление фенолов

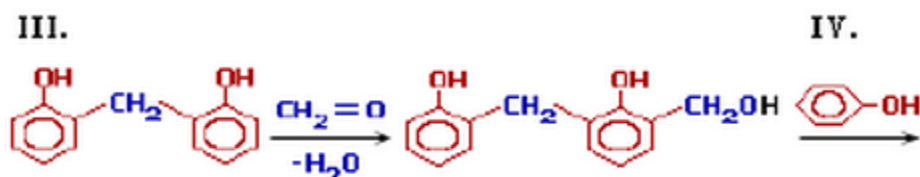
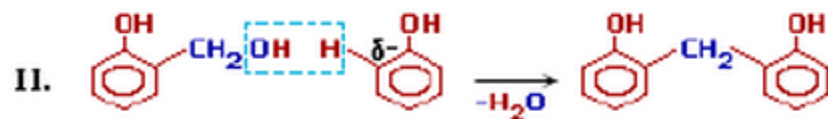


## Конденсация с альдегидами

### Конденсация фенола с формальдегидом



Для фенола реакция I - электрофильное замещение ( $S_E$ ),  
для формальдегида - нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ).



и так далее ...

Данная реакция имеет большое практическое значение и используется при получении фенолформальдегидных смол

# Применение фенолов



производство  
фенолформальдегидных смол



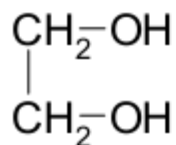
Производство  
средств для  
защиты растений



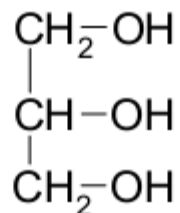
Производство  
красителей и  
лекарств



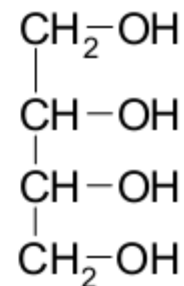
# МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ



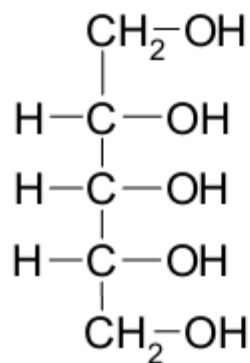
*этиленгликоль*



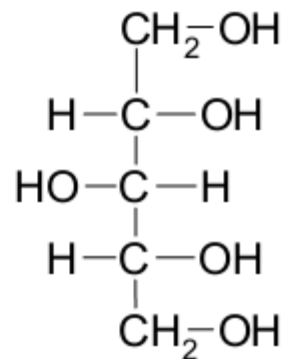
*глицерин*



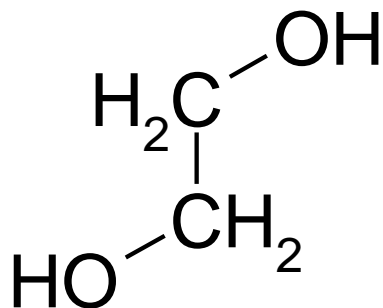
*эритрит*



*рибит*

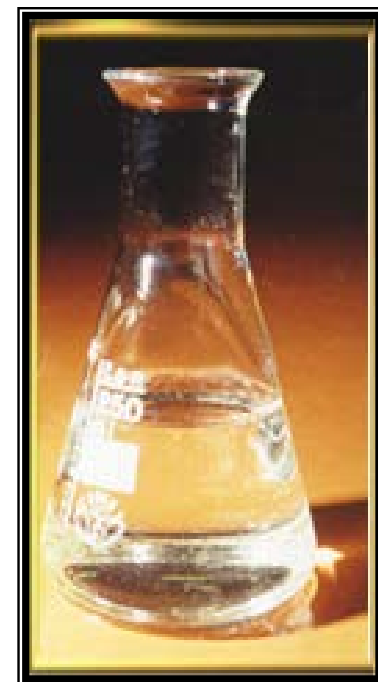


*ксилит*



## Многоатомный спирт - этиленгликоль

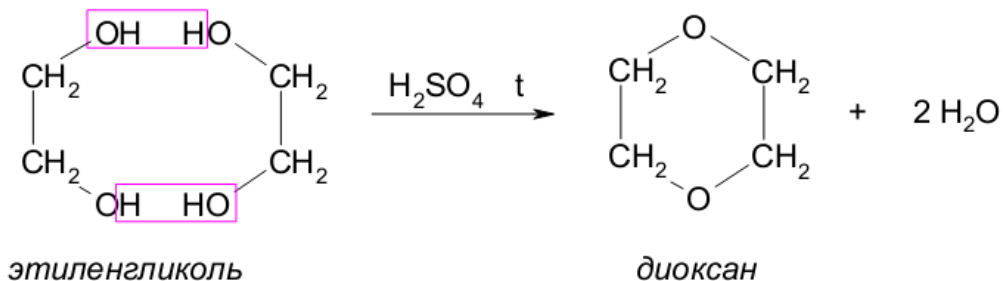
- Этиленгликоль — представитель предельных двухатомных спиртов — гликолей.
- Название гликоли получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда (греч. «гликос» — сладкий).
- Этиленгликоль - сиропообразная жидкость сладкого вкуса, без запаха, ядовит. Хорошо смешивается с водой и спиртом, гигроскопичен.





# Применение этиленгликоля

- Важным свойством этиленгликоля является способность понижать температуру замерзания воды, от чего вещество нашло широкое применения как компонент автомобильных антифризов и незамерзающих жидкостей.
- Он применяется для получения лавсана (ценного синтетического волокна).
- В больших количествах он используется также для получения диоксана, важного (хотя и токсичного) лабораторного растворителя. Диоксан получают межмолекулярной дегидратацией этиленгликоля: (Фаворский, 1906):

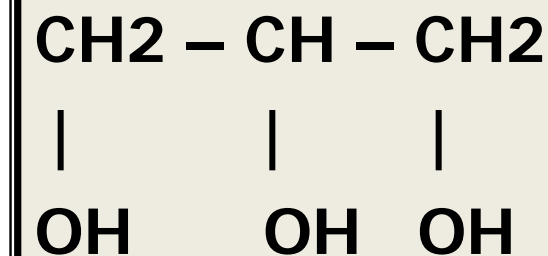


# Этиленгликоль - яд

- Дозы вызывающие смертельное отравление этиленгликолем варьируются в широких пределах - от 100 до 600 мл. По данным ряда авторов смертельной дозой для человека является 50-150 мл. Смертность при поражении этиленгликолем очень высока и составляет более 60% всех случаев отравления.
- Механизм токсического действия этиленгликоля до настоящего времени изучен недостаточно. Этиленгликоль быстро всасывается (в том числе через поры кожи) и в течение нескольких часов циркулирует в крови в неизмененном виде, достигая максимальной концентрации через 2-5 часов. Затем его содержание в крови постепенно снижается, и он фиксируется в тканях.

# Многоатомный спирт - глицерин

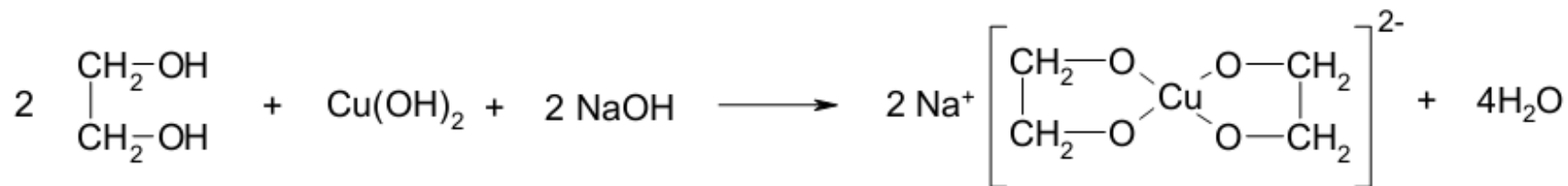
- Глицерин – трехатомный предельный спирт. Бесцветная, вязкая, гигроскопичная, сладкая на вкус жидкость. Смешивается с водой в любых отношениях, хороший растворитель.
- Реагирует с азотной кислотой с образованием нитроглицерина.
- С карбоновыми кислотами образует жиры и масла.



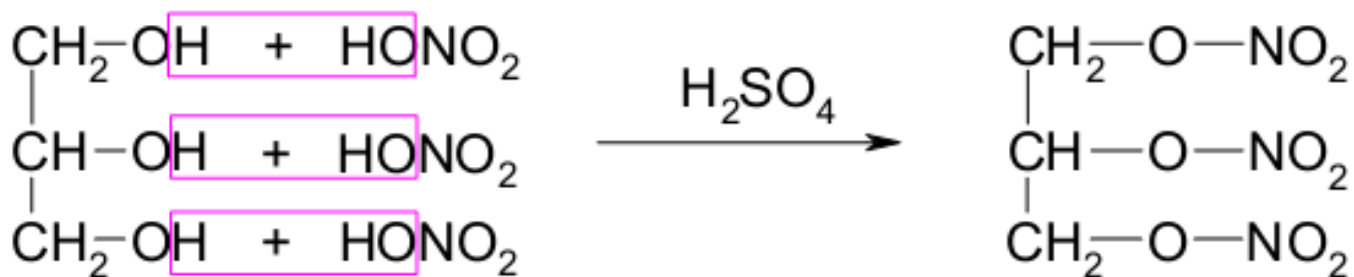
# Химические свойства многоатомных спиртов

- Для двух- и трехатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В реакциях могут участвовать одна или две гидроксильные группы. Взаимное влияние гидроксильных групп проявляется в том, что многоатомные спирты — более сильные кислоты, чем одноатомные спирты. Поэтому многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, реагируют со щелочами, образуя соли.
- По аналогии с алкоголями соли двухатомных спиртов называют **гликолями**, а трехатомных — **глицератами**.

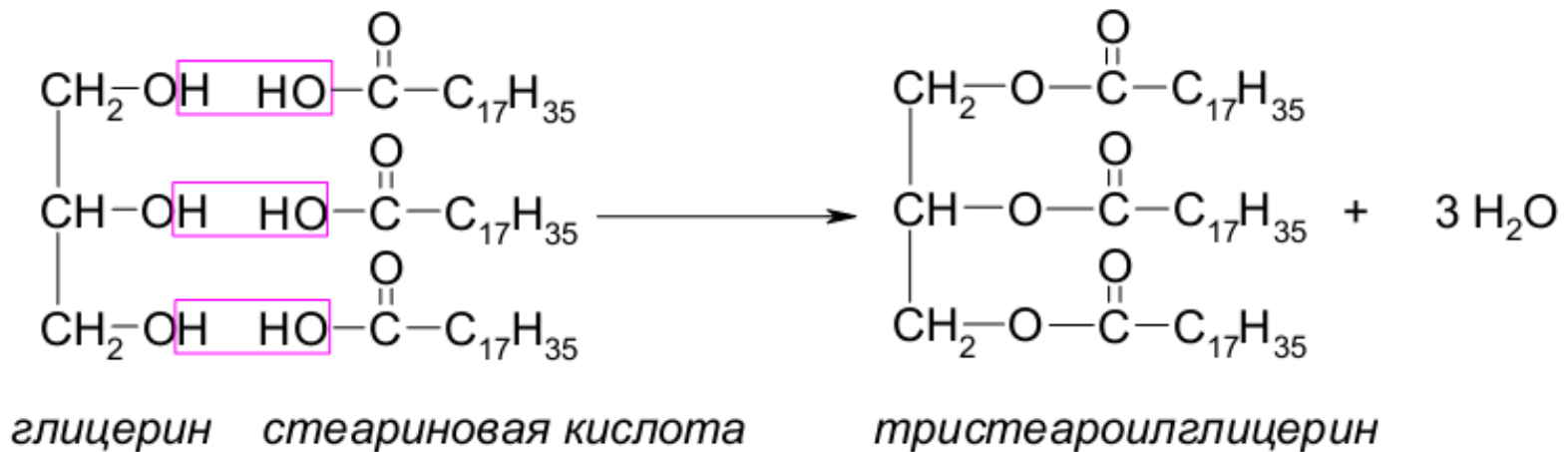
- Реакцией на многоатомные спирты является их взаимодействие со свежеполученным осадком гидроксида меди (II), который растворяется с образованием **яркого сине-фиолетового раствора**.



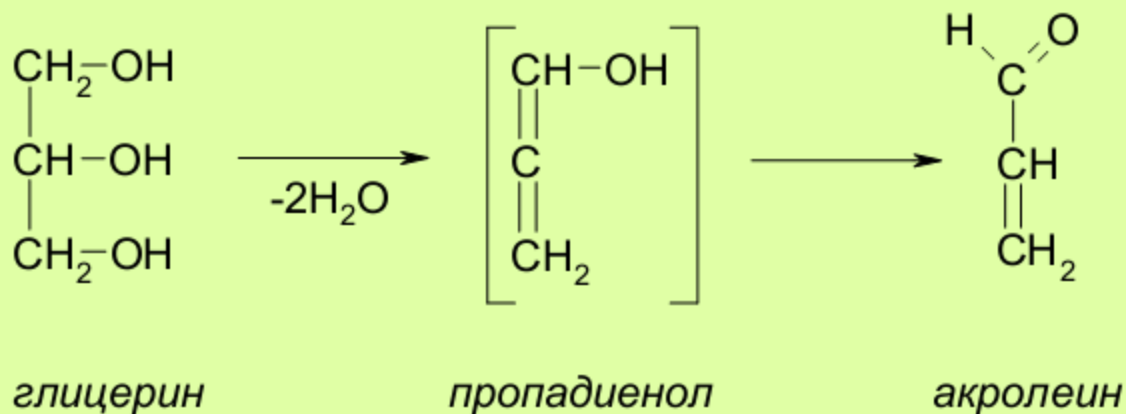
Для многоатомных спиртов характерно образование сложных эфиров. В частности, при реакции глицерина с азотной кислотой в присутствии каталитических количеств серной кислоты образуется тринитрат глицерина, известный под названием нитроглицерин (последнее название неверно с химической точки зрения, поскольку в нитросоединениях группа  $-\text{NO}_2$  непосредственно связана с атомом углерода):



При взаимодействии глицерина с карбоновыми кислотами в организме под действием ферментов образуются очень важные биологически значимые соединения – **триацилглицериды** или **просто жиры**:



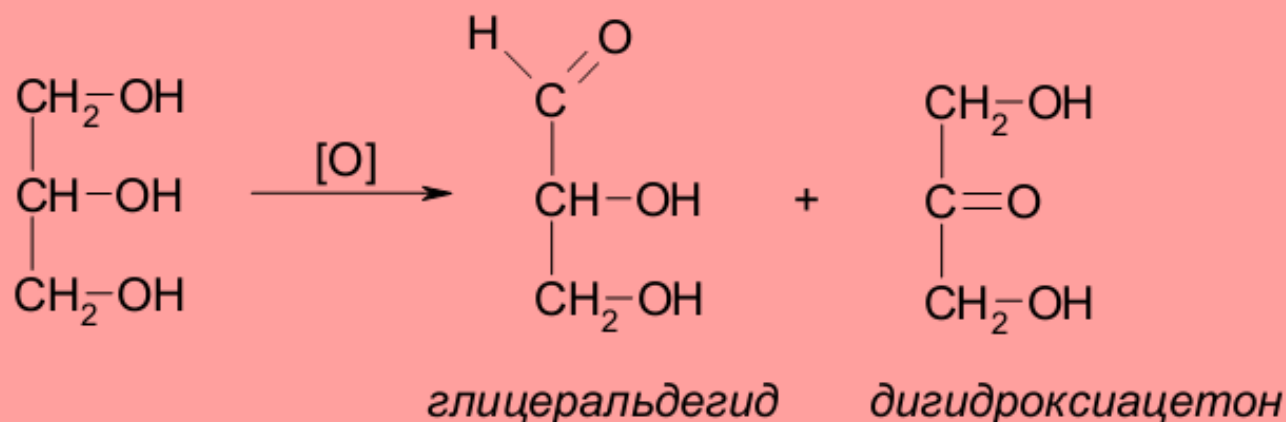
Глицерин под действием водоотнимающих веществ ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и при нагревании отщепляет две молекулы воды, образуя ненасыщенный альдегид – акролеин (пропеналь):



При нагревании жира до  $300^\circ\text{C}$  он разлагается и начинается образование акролеина, обуславливающего крайне неприятный запах подгоревшего жира.



При действии мягких окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_2/\text{Pt}$ ,  $\text{Br}_2/\text{сода}$ ) окисляется только одна спиртовая группа – первичная или вторичная. При этом образуется глицериновый альдегид и диоксиацетон (дигидроксиацетон):



Образующаяся смесь называется глицерозой. Аналогичный процесс окисления идёт в организме под действием ферментов. Однако *in vivo* процесс идет, как правило, не с самим глицерином, а с его фосфорным эфиром и образуются фосфорные эфиры глицеринового альдегида и дигидроксиоксиацетона.

# Применение глицерина



- Применяется в производстве взрывчатых веществ нитроглицерина.
- При обработке кожи.
- Как компонент некоторых клеёв.
- При производстве пластмасс глицерин используют в качестве пластификатора.
- В производстве кондитерских изделий и напитков (как пищевая добавка E422).

# АМИНЫ

**Амины** - это производные аммиака, в которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

### Номенклатура.

Амины делятся на **первичные, вторичные и третичные**, в зависимости от того сколько атомов водорода в аммиаке замещено на радикал. **R**

**R-NH<sub>2</sub>** (первичный)

**R-NH-R** (вторичный )

**R-N-R** (третичный)

По природе радикала амины делят на **алифатические** (предельные и непредельные), **ароматические, гетероциклические**. Простейший ароматический амин - анилин.

#### Первичные амины (алифатические и ароматические).

**CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>** - метиламин (аминометан); **CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>** - этиламин (аминоэтан)

**CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>** - пропиламин (1-аминопропан)

**CH<sub>3</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-CH<sub>3</sub>** - изопропиламин (2-аминопропан)

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>** - фениламин (анилин)

#### Вторичные амины (алифатические и ароматические):

**CH<sub>3</sub>-NH-CH<sub>3</sub>** - диметиламин; **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-NH-CH<sub>3</sub>** - метилэтиламин (N-метиламинометан)

**C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>** - диэтиламин; **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>** - дифениламин

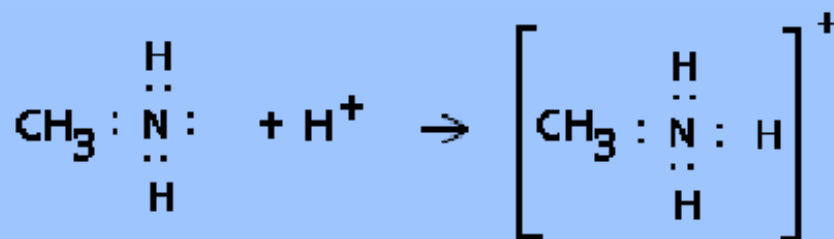
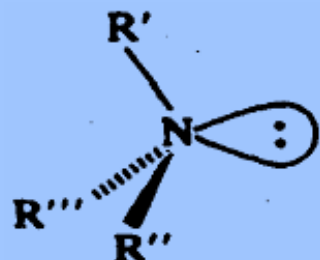
**Третичные амины:** **(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N** - триметиламин

**Изомерия** аминов представлена изомерией положения аминогруппы, изомерией цепи и межгрупповой изомерией. Так, амину с простейшей формулой  $C_4H_{11}N$  соответствует 6 аминов, среди которых есть первичные, вторичные и третичные амины, амины с разветвленным радикалом.

1.  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  (1-аминобутан);
2.  $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$  (2-аминобутан)
3.  $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$  (2-метил-1-аминопропан)
4.  $CH_3-C(CH_3)_2-NH_2$  (1,1-диметиламиноэтан)
5.  $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$  диэтиламин
6.  $CH_3-CH_2-N(CH_3)_2$  (диметилэтиламин)

## Строение молекулы аминов.

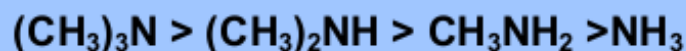
Атом азота в аминогруппе находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей образуют сигма-связи (связи **N-C** и **N-H**), а на четвертой орбитали находится неподделенная пара электронов, по которой может идти образование донорно-акцепторной связи. Эта пара электронов может присоединять протон от воды или кислот. Поэтому амины, как и аммиак, проявляют свойства оснований.



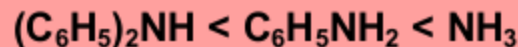
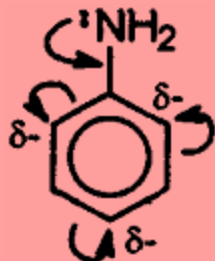
Алифатические амины -

более сильные основания, чем аммиак. Их основные свойства усиливаются при удлинении углеводородного радикала, которые проявляют положительный

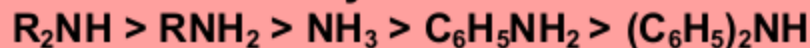
индуктивный эффект. Благодаря этому облегчается образование донорно-акцепторной связи с неподделенной электронной парой азота. Вторичные амины более сильные основания, чем первичные амины и аммиак.



Ароматические амины, напротив, более слабые основания, чем аммиак, так как электронная пара азота втягивается в бензольное ядро, вследствие чего снижается способность неподеленной пары электронов азота присоединять протон. Поэтому анилин как основание слабее, чем аммиак, а дифениламин - чем анилин.



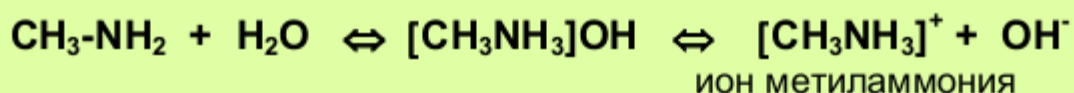
В целом электронодонорные заместители увеличивают основность аминов, а электроноакцепторные заместители - уменьшают.



## Химические свойства алифатических аминов

### А. Основные свойства

1. Взаимодействие аминов с водой приводит к образованию ионов алкиламмония (подобных ионам аммония) и появлению гидроксид-анионов. Водные растворы многих аминов имеют щелочную реакцию и изменяют цвет фенолфталеина и лакмуса.



или упрощенно:  $\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$

2. Амины взаимодействуют с кислотами с образованием солей. В водных растворах соли органических аминов полностью диссоциируют.



Под действием щелочей соли аминов разлагаются с выделением свободных аминов:



3. Как и аммиак, органические амины образуют комплексные соли:



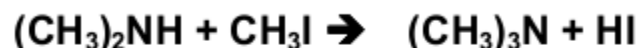


Амины являются основаниями, образующими при взаимодействии с протонными кислотами аммонийные соли. Основность аминов можно охарактеризовать величиной константы диссоциации сопряженной кислоты – аммонийной соли  $K_a$  или ее отрицательным логарифмом  $pK_a$ , при этом, чем больше значение  $pK_a$ , тем выше основность. Ниже приведены значения  $pK_a$  для аммиака и некоторых наиболее распространенных аминов.

<b>Основание</b>	<b><math>pK_a</math></b>
<b>Аммиак</b>	<b>9.25</b>
<b>Метиламин</b>	<b>10.66</b>
<b>Диметиламин</b>	<b>10.73</b>
<b>Диизопропиламин</b>	<b>11.13</b>
<b>Триметиламин</b>	<b>9.81</b>
<b>Анилин</b>	<b>4.63</b>
<b>N-Метиланилин</b>	<b>4.85</b>
<b>1,8-бис(Диметиламино)нафталин</b>	<b>12.37</b>

## Б. Другие свойства

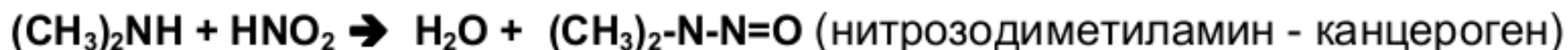
1. **Алкилирование** - ведет к превращению первичных аминов во вторичные и третичные



2. **Ацилирование** аминов хлорангидридами кислот ведет к образованию замещенных амидов кислот:



3. **Окисление аминогруппы** азотистой кислотой. Первичные амины окисляются до спиртов, вторичные амины - до нитрозаминов, а третичные не взаимодействуют.



4. **Горение** аминов ведет к образованию азота:



## 15.4. Химические свойства ароматических аминов.

### А. Реакции аминогруппы анилина.

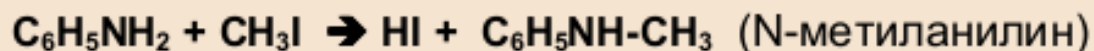
1. **Основные свойства** у ароматических аминов выражены меньше, чем у алифатических аминов и даже аммиака. Анилин не образует основания с водой и его растворы не изменяют цвет индикаторов. Основной характер анилина проявляется в способности образовывать соли фениламмония при взаимодействии с кислотами:



Под действием щелочей соли анилина разлагаются с выделением свободного анилина.



2. **Алкилирование аминогруппы** анилина спиртами или галогеналканами ведет к образованию алкиламинов:



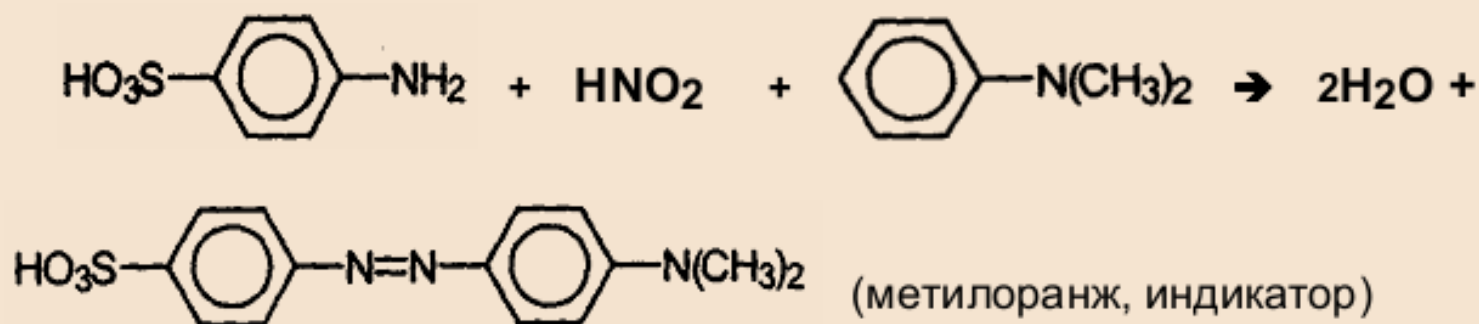
3. **Ацилирование** анилина, ангидридами или хлорангидридами кислот ведет к образованию замещенных анилидов:



4. В реакции с **азотистой кислотой** образуется **соли диазония**, которые являются промежуточными продуктами а процессах синтеза многочисленных анилиновых красителей. Эта реакция отличает первичные ароматические амины от первичных алифатических аминов (последние окисляются под действием азотистой кислоты).



Если к солям диазония прибавить ароматические амины или фенолы то образуется азокрасители. На практике синтез красителей ведут без промежуточного выделения солей диазония в одну стадию. Так, например, при азосочетании сульфаниловой кислоты и N,N-диметиланилина, образуется азокраситель - метиловый оранжевый.

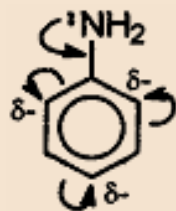


В основе всех азокрасителей лежит **ядро азобензола**:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-C}_6\text{H}_5$

5. **Окисление анилина** осуществляется легко и приводит к образованию различных окрашенных продуктов (это качественная реакция на анилин). Под влиянием хлорной извести из анилина образуются продукты, окрашенные в фиолетовый цвет, а хромовая

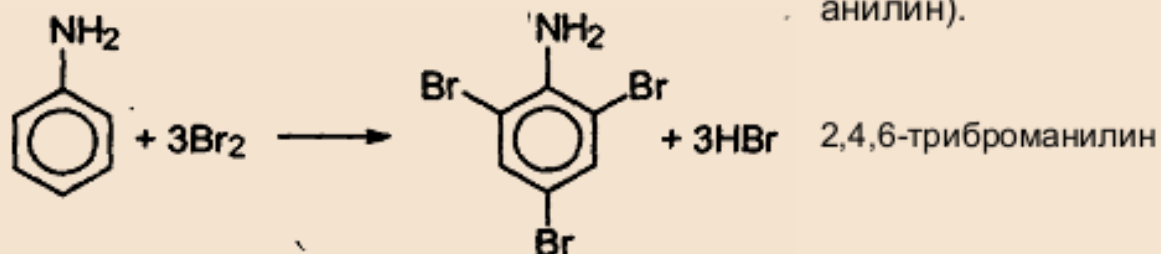
смесь окисляет анилин до черного анилина - соединения сложного строения, применяющегося в качестве красителя.

## Б. Реакции замещения в бензольном ядре анилина.

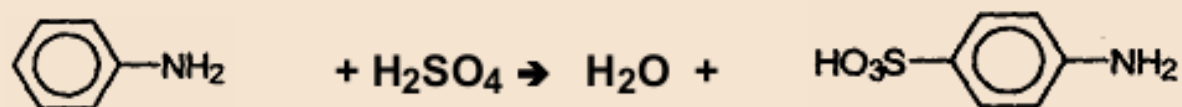


Аминогруппа является ориентантом первого рода и направляет последующий заместитель в орто и пара- положение. Взаимодействие аминогруппы с ароматическим ядром приводит к появлению частичных отрицательных зарядов в орто- и пара-положениях, что облегчает замещение атомов водорода в положениях 2,4,6.

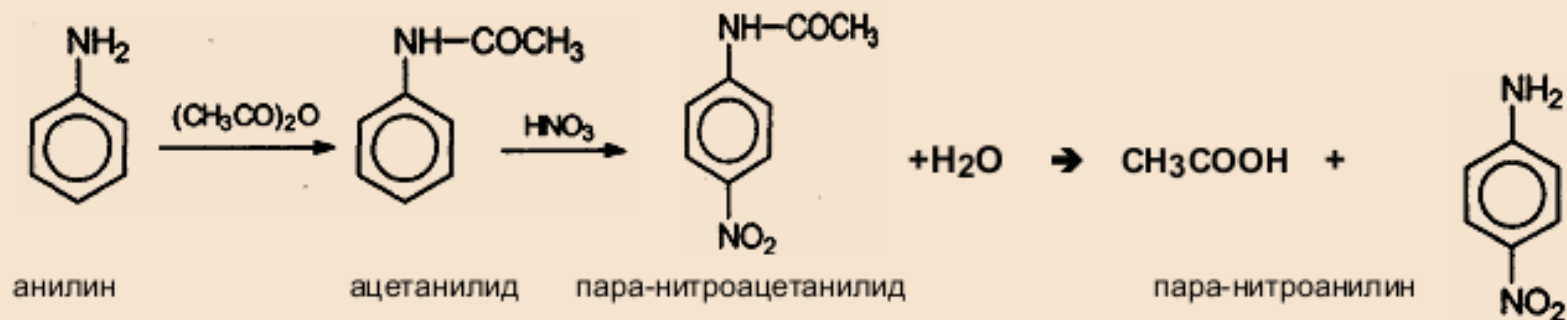
1. **Бромирование.** При взаимодействии анилина с бромной водой образуется триброманилин, выпадающий в виде белого осадка (это качественная реакция на анилин).



2. При **сульфировании анилина** сульфогруппа также ориентируется в пара-положение и в результате образуется сульфаниловая кислота.

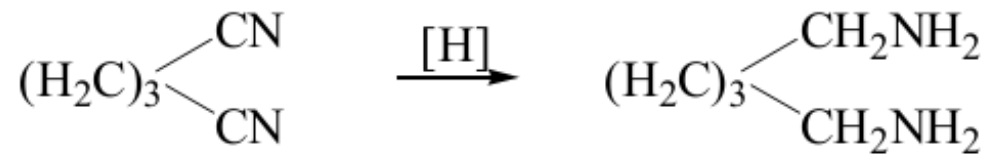


3. **Нитрование** анилина азотной кислотой без защиты аминогруппы невозможно - азотная кислота слишком сильный окислитель и взаимодействует с анилином со взрывом. Однако защита аминогруппы путем ее ацилирования (превращения в ацетанилид) дает возможность получить пара-нитроанилин.



# Биологически важные амины

**Кадаверин** (от лат. *cadaver* – труп), 1,5-диаминопентан содержится в продуктах гнилостного распада белков. Ранее кадаверин относили к так называемым трупным ядам (птомаинам), однако ядовитость этого соединения относительно невелика. Кадаверин может быть синтезирован восстановлением динитрила глутаровой кислоты.



**Путресцин** (от лат. – разлагающийся) – 1,4-диаминобутан впервые обнаружен в продуктах гнилостного распада белков. Образуется при декарбоксилировании бактериями орнитина – аминокислоты. В тканях организма путресцин – исходное соединение в синтезе двух физиологически активных полиаминов – спермидина и спермина. Эти вещества наряду с путресцином, кадаверином и другими диаминами входят в состав рибосом, участвуя в поддержании их структуры.

**Гексаметилендиамин** (1,6-диаминогексан) важнейший полу-продукт в производстве полиамидного волокна, используется также как отвердитель эпоксидных смол. Мировое производство гексаметилендиамина достигает нескольких сотен тысяч тонн в год. Распространённый промышленный метод получения этого соединения – восстановление динитрила адипиновой кислоты водородом на катализаторах, чаще медно-кобальтовых. Поликонденсация гексаметилендиамина с адипиновой кислотой приводит к полиамиду, который называется **найлон-6,6** и широко используется в производстве синтетических волокон.

