

Лекция 11

Реакционная способность аминов. Нуклеофильные и основные свойства.

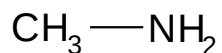
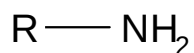
АМИНЫ

Амины – это производные аммиака NH_3 , у которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

КЛАССИФИКАЦИЯ

I. По количеству радикалов:

1. Первичные



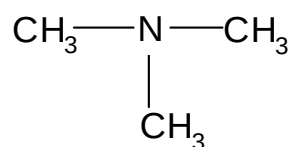
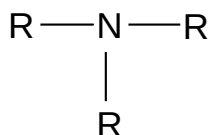
метиламин

2. Вторичные



диметиламин

3. Третичные



триметиламин

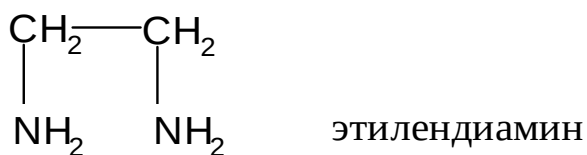
II. По числу аминогрупп:

1. Моноамины



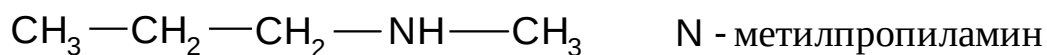
этиламин

2. Ди- и полиамины

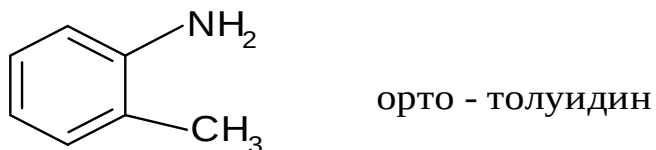
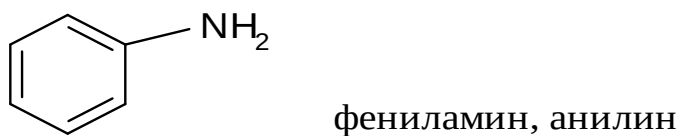


III. В зависимости от природы радикала R

1. Алифатические



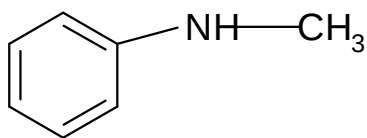
2. Ароматические



3. Циклические (гетероциклические):



4. Смешанные



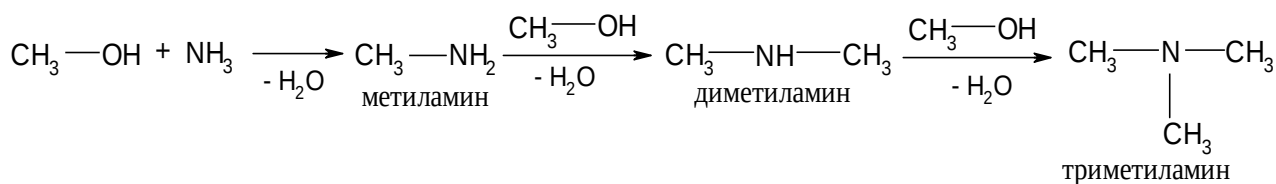
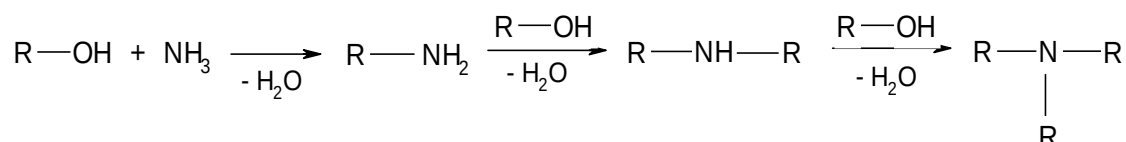
N - метиланилин, метилфениламин

Методы получения

1. Аммонолиз спиртов: катализатор – Al_2O_3 , SiO_2 ,

температура – $300 - 500^\circ\text{C}$

давление – $1 - 20 \text{ МПа}$

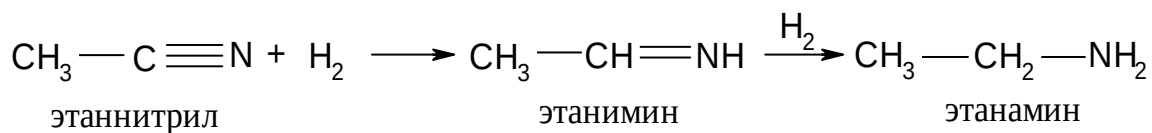
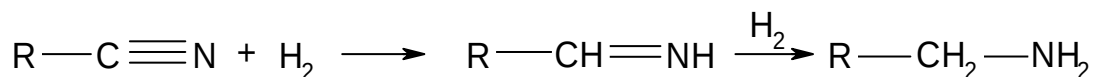


2. Каталитическое гидрирование нитрилов:

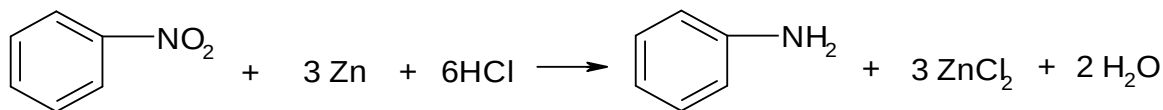
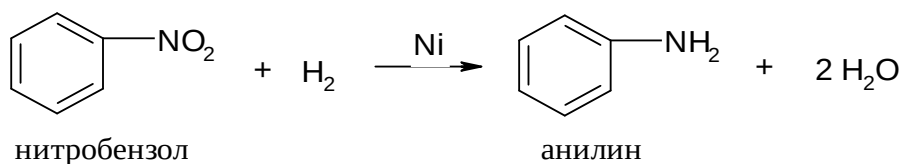
катализатор – Ni, Co

температура – $150 - 250^\circ\text{C}$

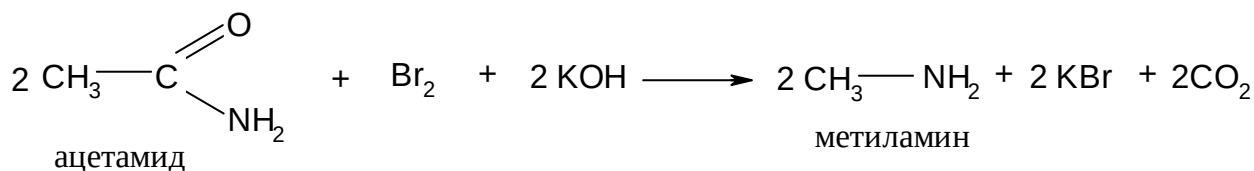
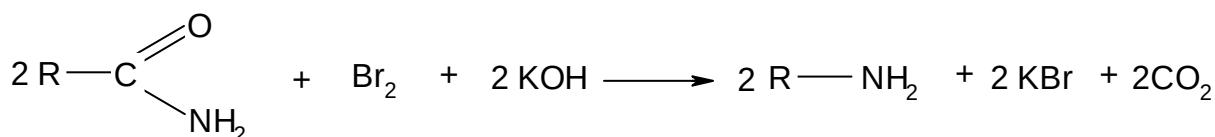
давление – $0,1 - 10 \text{ МПа}$



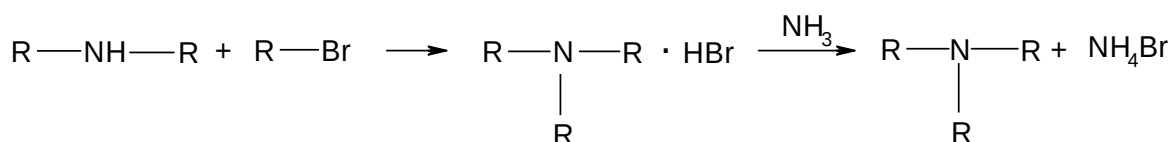
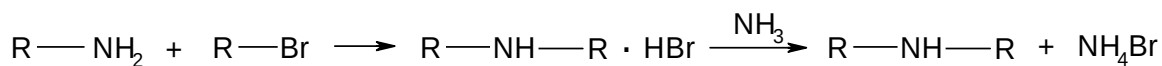
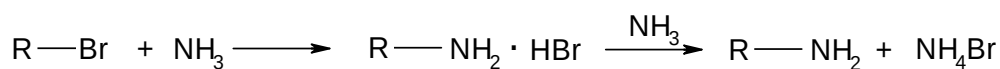
3. Восстановление нитросоединений (получение ароматических аминов):



4. Реакция Гофмана:



5. Алкилирование аммиака галогеналкилами



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Метил-, диметил- и триметиламины – газы, хорошо растворимы в воде, обладают запахом аммиака; остальные низшие амины – жидкости с запахом аммиака; более сложные

амины – жидкости с неприятным запахом рыбы.

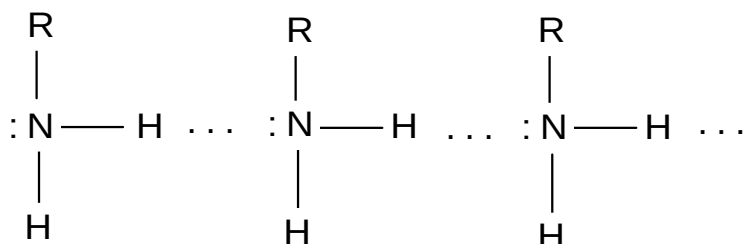
Растворимость в воде уменьшается.

Высшие амины – твердые вещества без запаха, в воде не растворимы.

Анилин – бесцветная жидкость со слабым запахом, похожим на запах бензола, при стоянии на воздухе окисляется, приобретает желто-коричневый цвет и неприятный запах. В воде практически не растворим.

Ароматические амины – токсичны.

Амины образуют слабые межмолекулярные водородные связи (связь N-H менее полярна, чем O-H), поэтому температуры кипения и плавления у них меньше, чем у соответствующих спиртов:



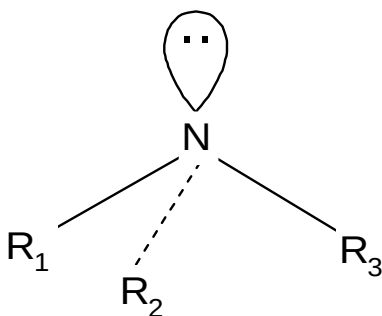
Электронное строение аминов:

Имеют тетраэдрическое строение с атомом азота в вершине пирамиды. Валентный угол $106 - 108^\circ$.

Электронные орбитали атома азота гибридизованы в состоянии sp^3 .

$$l(\text{C-N}) = 0,145 \text{ нм}$$

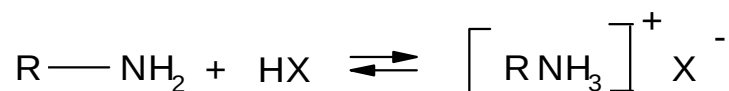
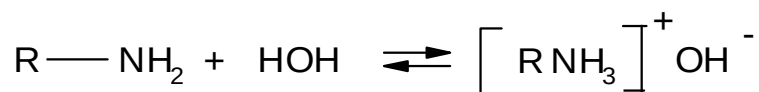
$$l(\text{N-H}) = 0,1 \text{ нм}$$



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Основные свойства (выше, чем у аммиака).

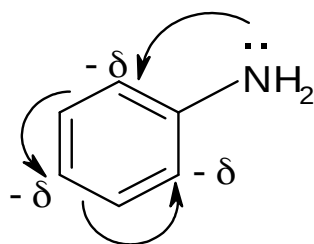
Алкиламины – сильные основания; основность проявляется уже в водных растворах:



Диалкиламины более сильные основания, чем алкиламины;

третичные амины в неводных растворах – самые сильные основания, но в водных растворах они слабее, чем вторичные, из-за специфической сольватации третичного амина молекулами воды.

Ариламины – более слабые основания, это связано с электроноакцепторным влиянием бензольного кольца:
р,л – сопряженная система, $+M > -I$

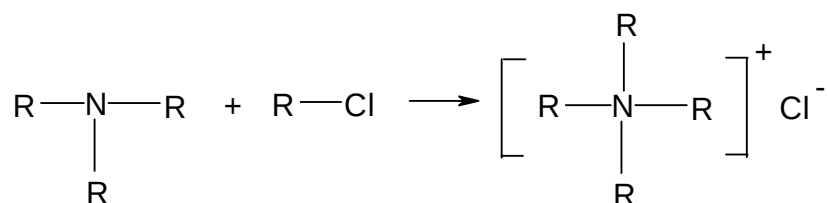
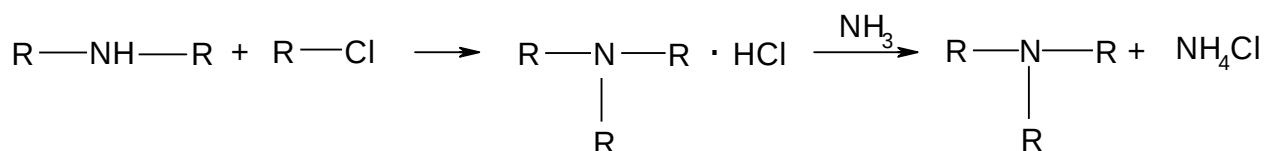
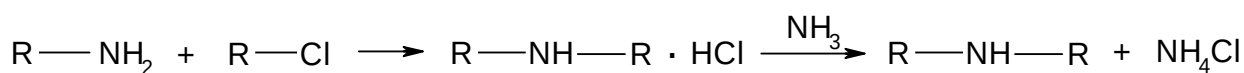


Алкилирование аминогруппы увеличивает основность:

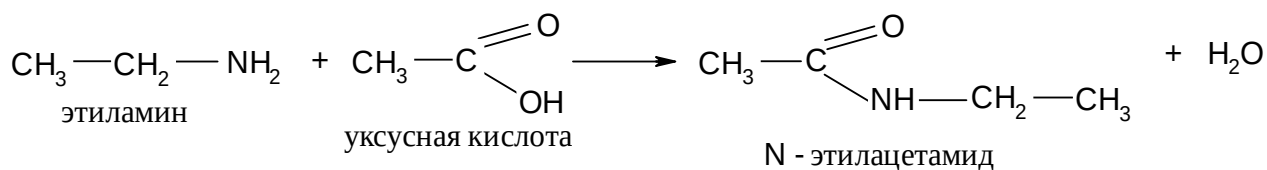
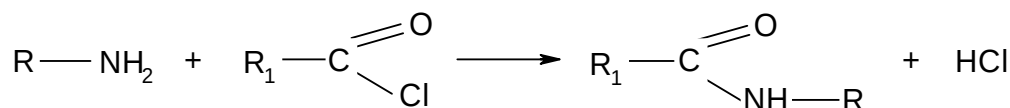
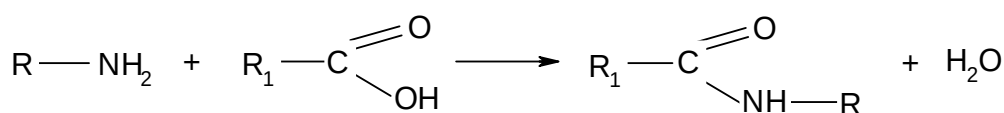
$$K_b (\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3) = 7,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

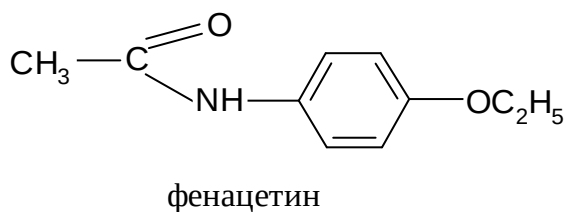
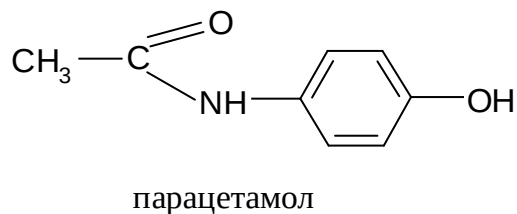
2. Алкилирование аминов спиртами, алкилгалогенидами:



3. Ацилирование – нагревание аминов с карбоновыми кислотами или их производными (хлорангидридами, ангидридами, сложными эфирами):

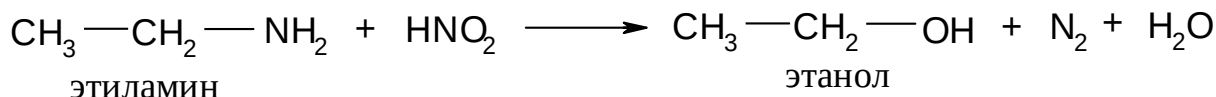
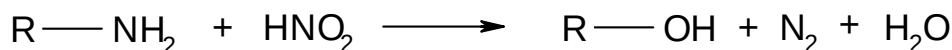


Многие амиды используются в качестве лекарственных препаратов:

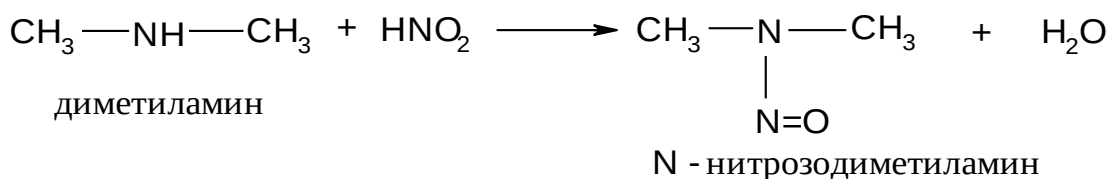
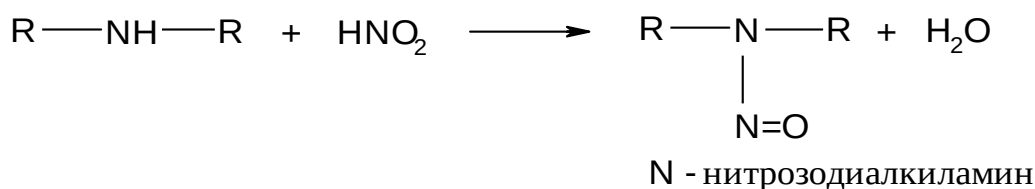


4. Реакции с азотистой кислотой HNO_2

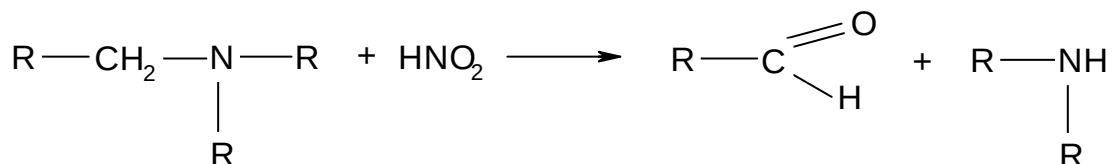
а) алифатические первичные амины образуют спирты



б) алифатические вторичные амины образуют нитрозосоединения



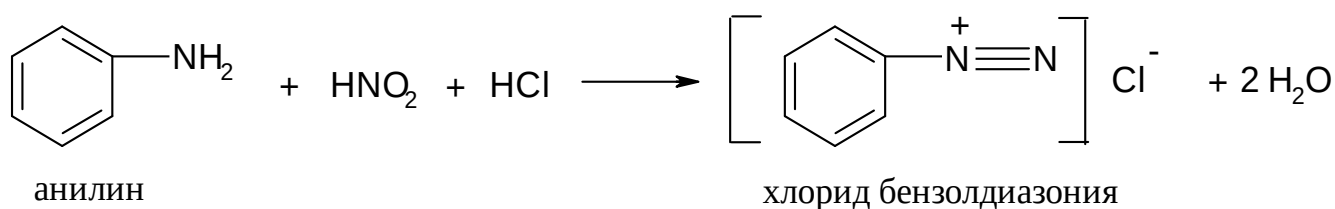
в) алифатические третичные амины при обычной температуре с HNO_2 не реагируют; при нагревании в слабокислой среде расщепляются с образованием вторичного амина и альдегида



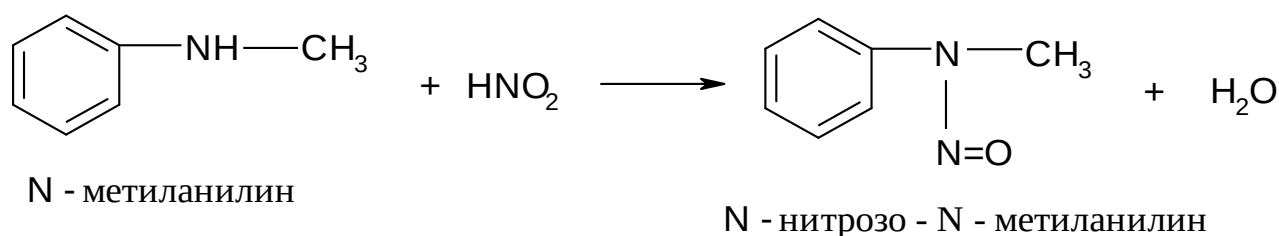
Реакции применяются для идентификации алифатических аминов.

г) ароматические амины

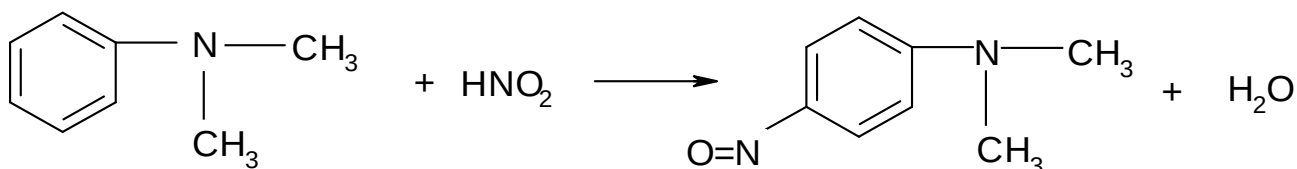
• первичные



• вторичные



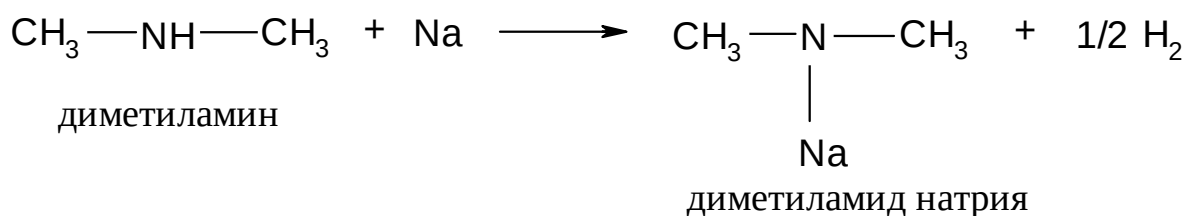
• третичные



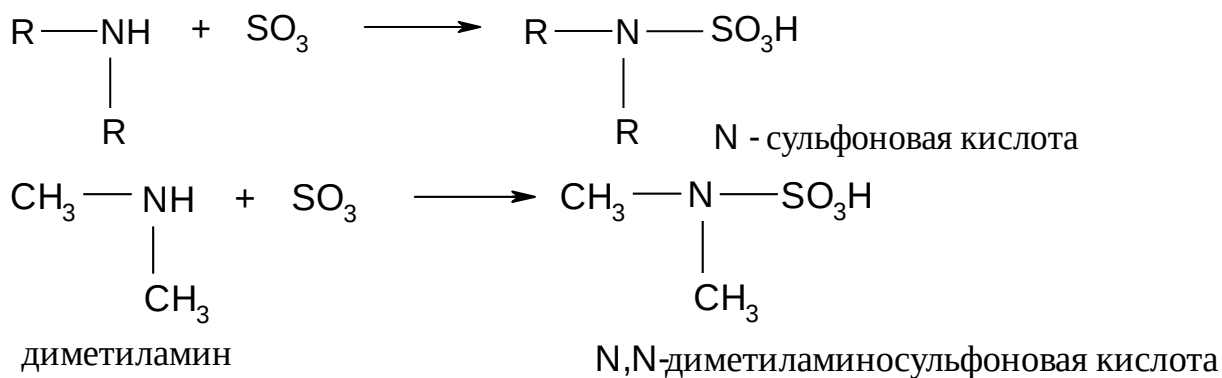
N,N - диметиланилин

пара-нитрозо-N,N-диметиланилин

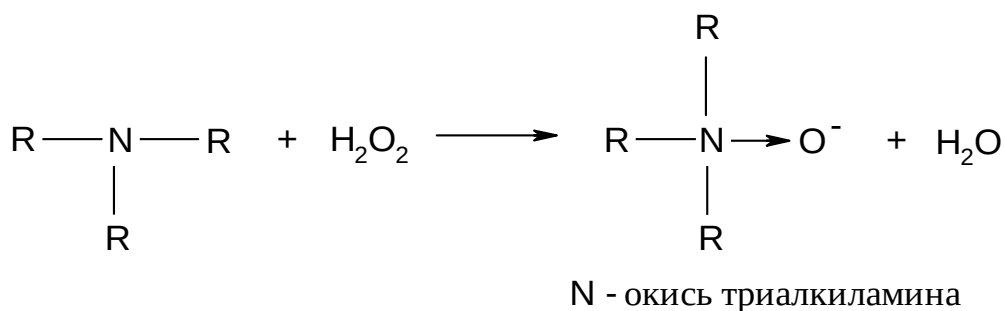
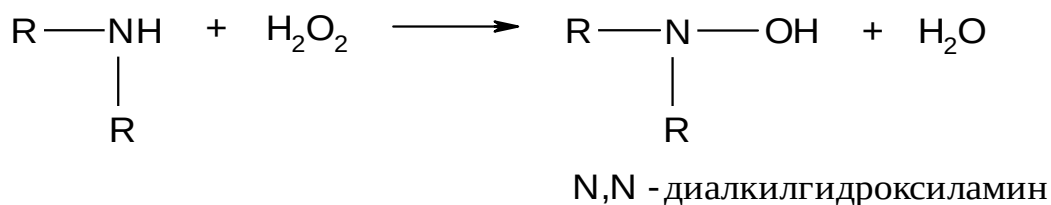
5. Слабые кислотные свойства первичных и вторичных аминов



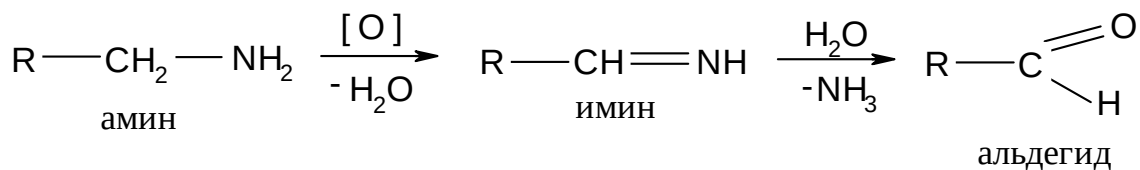
6. Реакция с SO₃



7. Реакции окисления



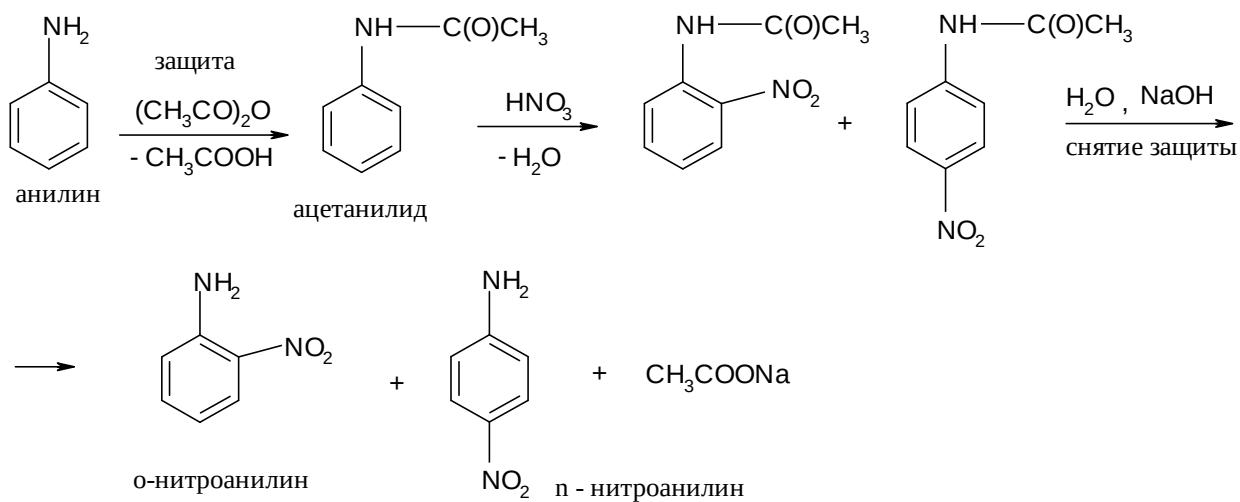
Первичные амины окисляются в жестких условиях:



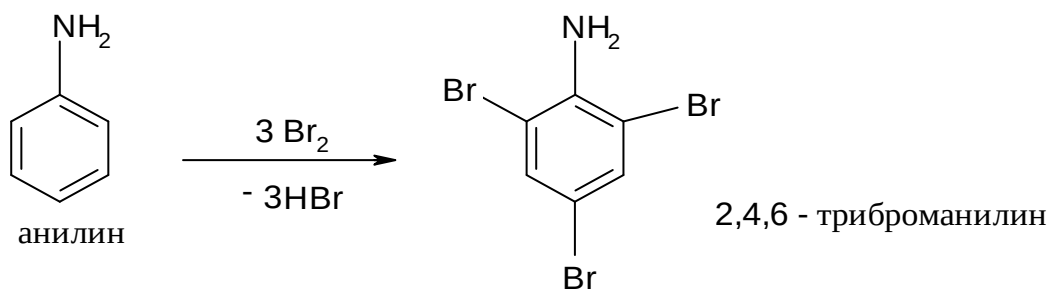
8. Реакции электрофильного замещения у ароматических аминов.

NH₂ – группа – ориентант I рода – направляет новый заместитель в орто- и пара-положения

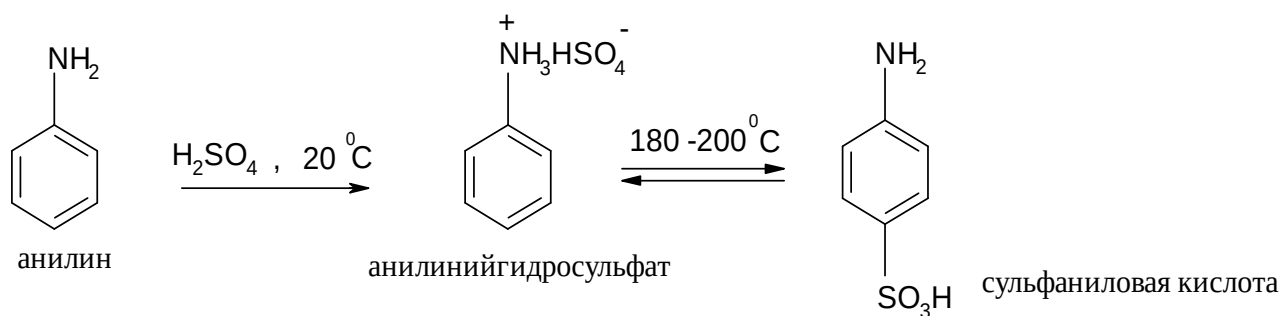
- **нитрование; сопровождается окислением, поэтому для получения нитропроизводных аминогруппу защищают ацилированием**



- **галогенирование**



• сульфирование



Амиды сульфаниловой кислоты являются лекарственными веществами с антибактериальной активностью (сульфаниламидные препараты):

