

АМИНЫ

I. Классификация

1. В зависимости от строения углеводородного скелета:

1) алифатические (насыщенные и ненасыщенные);

2) циклические;

3) ароматические;

4) гетероциклические;

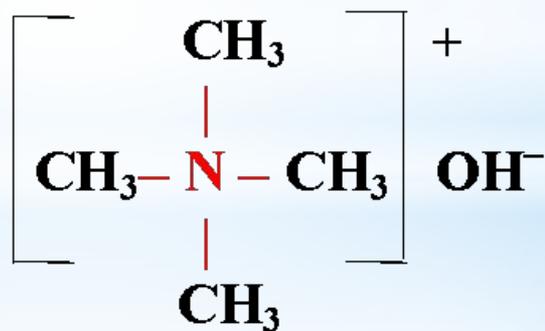
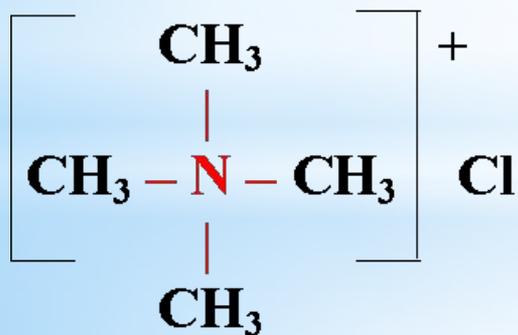
2. В зависимости от количества замещённых атомов водорода в молекуле аммиака:

1) первичные $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$

2) вторичные $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$

3) третичные $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

4) четвертичные



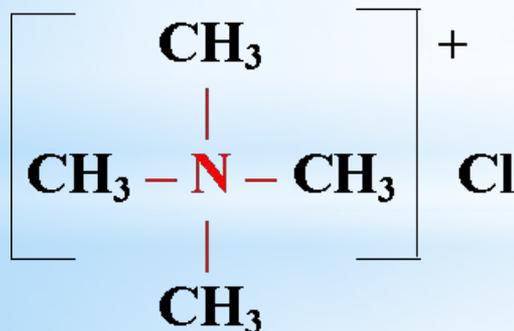
2. В зависимости от количества замещённых атомов водорода в молекуле аммиака:

1) первичные $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ метиламин

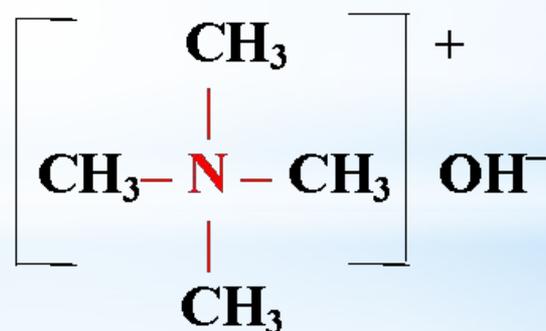
2) вторичные $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$ диметиламин

3) третичные $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ триметиламин

4) четвертичные



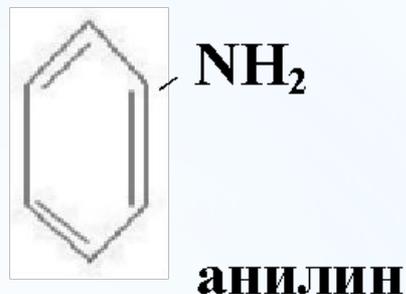
тетраметиламмоний
хлорид



тетраметиламмоний
гидроксид

II Номенклатура и изомерия

1. Тривиальная (эмпирическая):

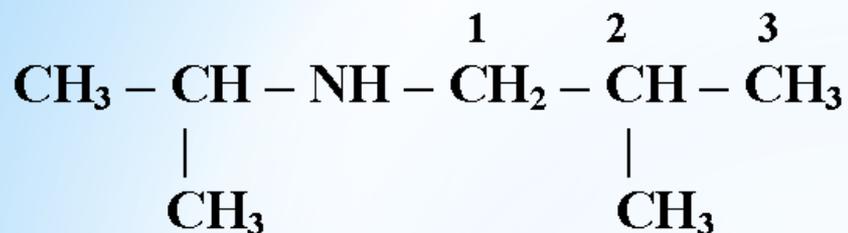


2. Рациональная:

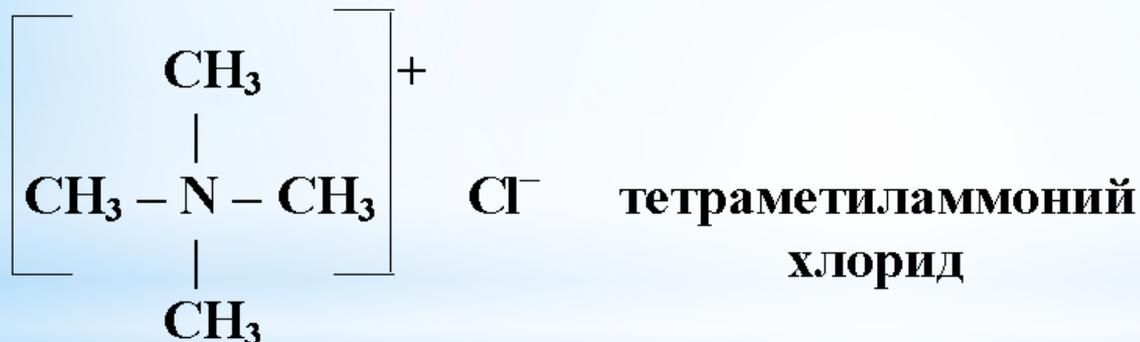


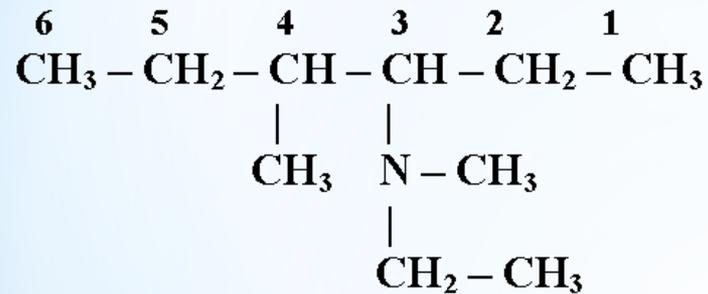
изопропилизобутиламин

3. Систематическая номенклатура(IUPAC):

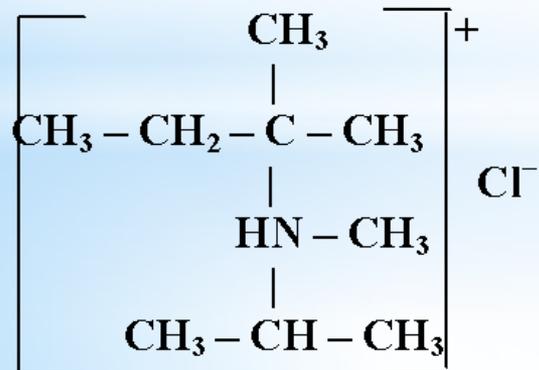


N – изопропил – 1 – амино – 2 – метилпропан





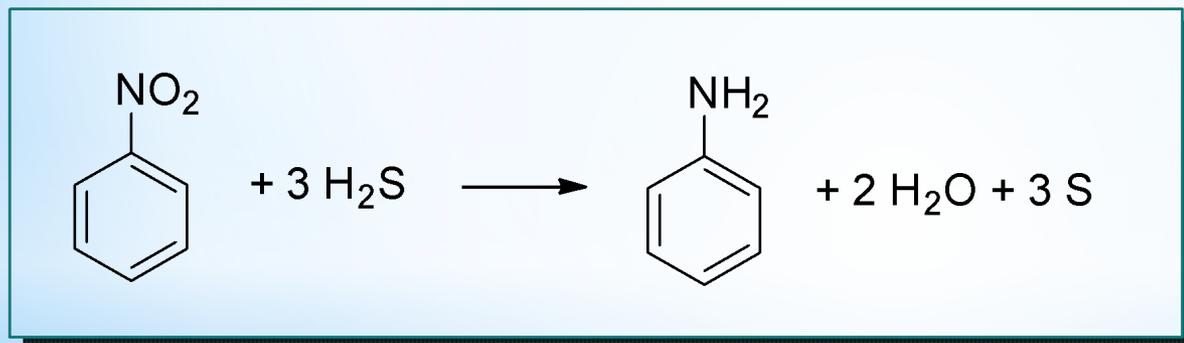
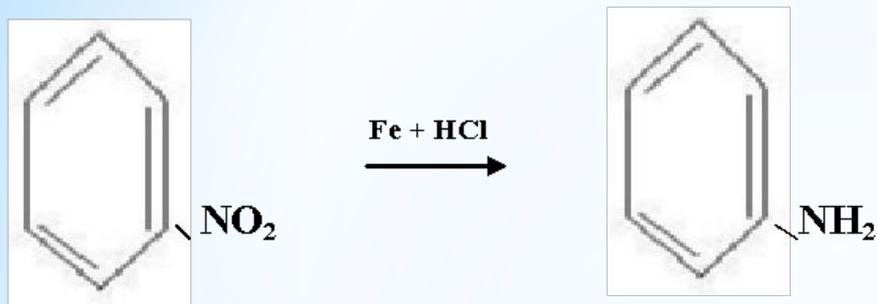
N - метил - N - этил - 3 - амино -
4 - метилгексан



метилизопропил (1,1 - диметилпропил) -
аммоний хлорид

III. Способы получения

1. Восстановление нитросоединений (реакция Зинина):



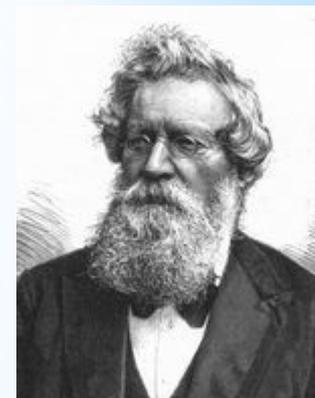
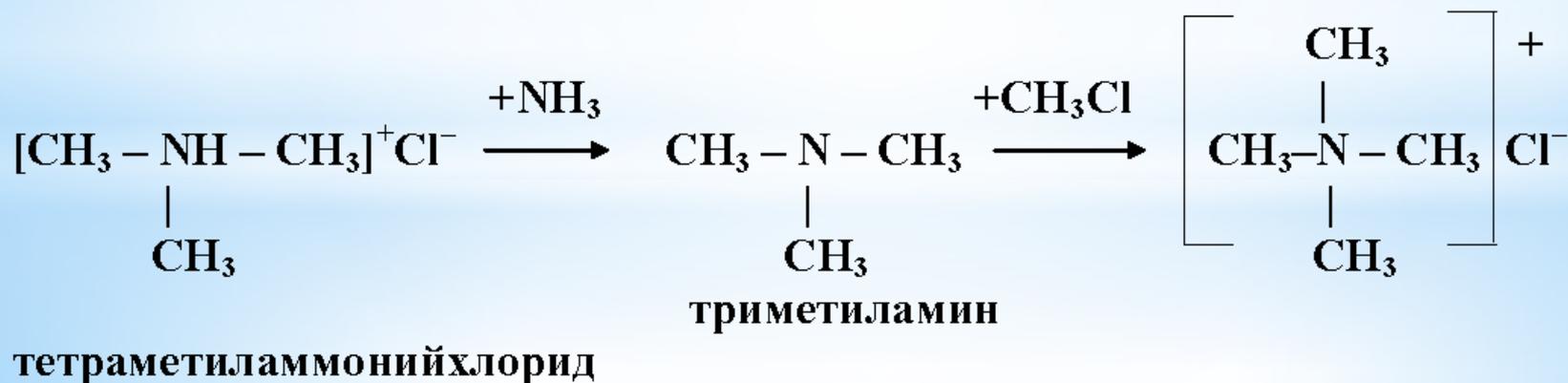
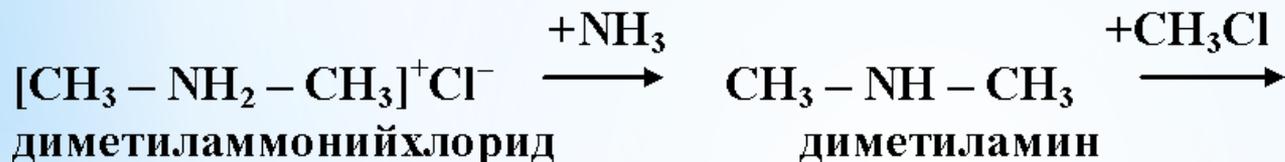
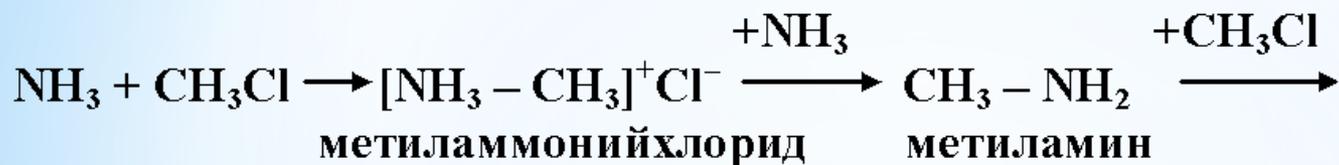
Н.Н. Зинин
13.08.1812 06.02.1880

Альма-матер:
Казанский университет



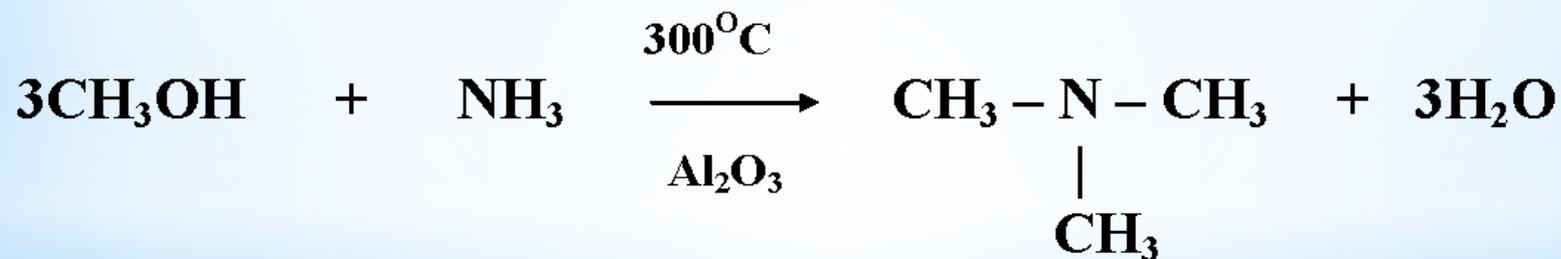
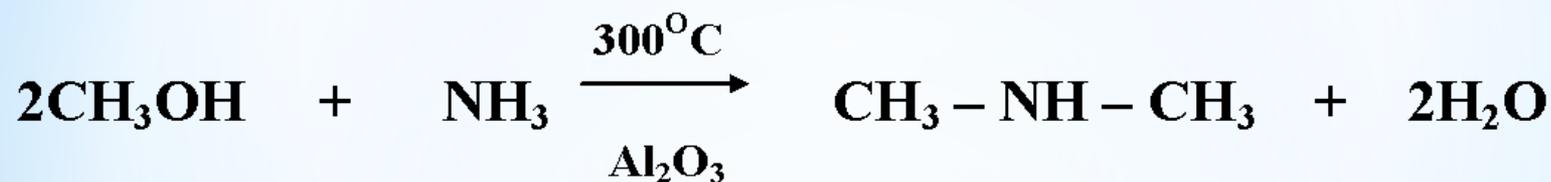
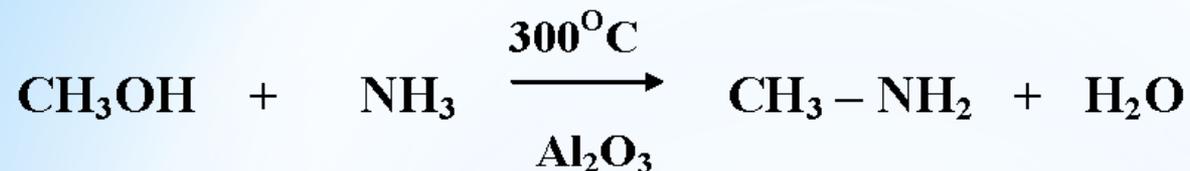
2. Реакция алкилирования аммиака и аминосоединений (реакция Гофмана):

а) алкилирование галогеналкилами:

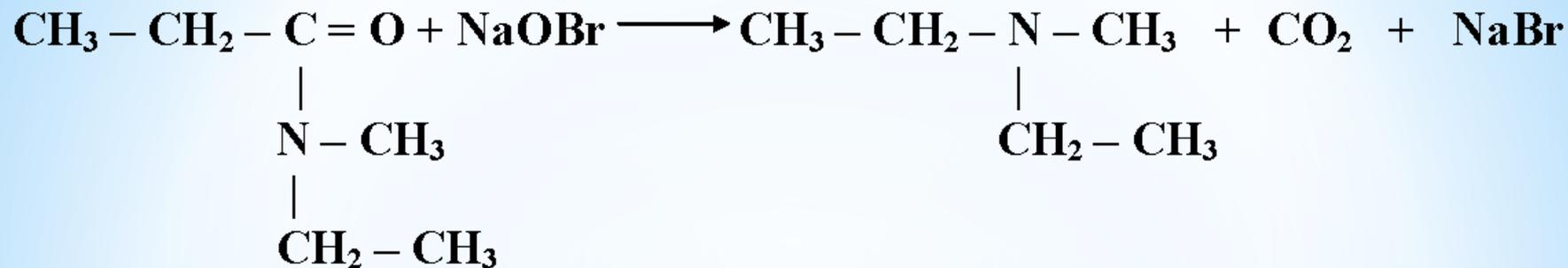


Август Вильгельм фон Гофман
8 апреля 1818 г. - 5 мая 1892 г.
Немецкий химик - органик

б) алкилирование аммиака спиртами:



3. Перегруппировка Гофмана:



N, N – метилэтилпропанамид

4. Восстановление нитрилов:



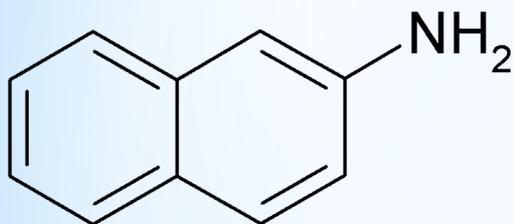
**нитрил уксусной
кислоты**

IV. Физические свойства

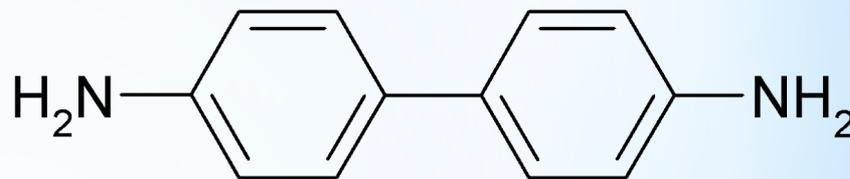
* Первые два члена ряда первичных аминов являются **газами**, средние члены - **жидкостями**, высшие амины - **твёрдые вещества**. Растворимость в воде убывает по мере возрастания длины углеводородного радикала; у первых членов гомологических рядов аминов она значительна.

* **Анилин** - простейший ароматический амин-представляет собой жидкость. Нафтиламины являются твёрдыми веществами.

*Как правило, соединения, содержащие аминогруппу, проявляют значительную биологическую активность или же имеют большую биологическую значимость. Многие амины сильно **ядовиты**.



β-нафтиламин



бензидин

Канцерогены!

Амины алифатического (жирного) ряда -обладают резким аммиачным запахом. Применяются в производстве ускорителей вулканизации, фармацевтических препаратов, красителей. Низшие амины малотоксичны; с увеличением молекулярного веса токсическое действие в первую очередь на центральную нервную систему, возрастает. Кроме того, под влиянием аминов происходят изменения в крови (уменьшение количества гемоглобина и эритроцитов) и функций печени и почек.

Ароматические амины применяются в анилинокрасочной, химико-фармацевтической промышленности, производстве резин, пластмасс, инсектицидов в парфюмерной, мыловаренной и текстильной промышленности. Они гораздо **более токсичны**, чем алифатические амины. Способны вызывать острые, подострые и хронические отравления. Отравления при проникновении через неповрежденную кожу - характерная особенность ароматических аминов. В действии аминов на организм наиболее типичны образование метгемоглобина (метгемоглобин содержит Fe окисленное до трёхвалентного состояния, которое не способно переносить кислород) и дегенеративные изменения эритроцитов .

V. Строение аминов

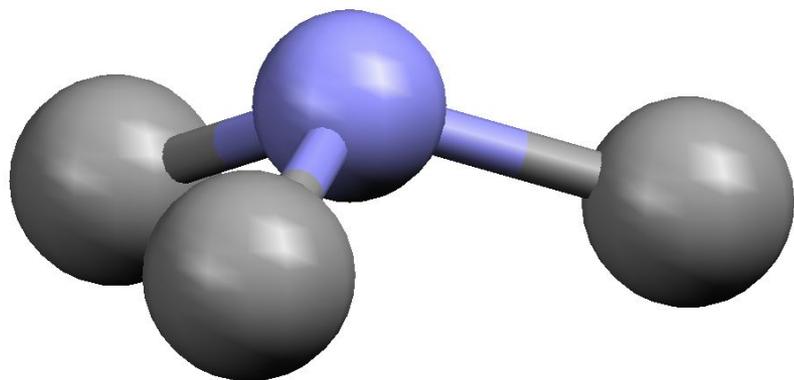


Рис. 1. Структура триметиламина по данным РСА

А.Ж.Блэке, Е.А.В.Ебсворт,
А.Ж.Уэлч // Acta
Crystallogr., Sect. C (1984), 40, 413

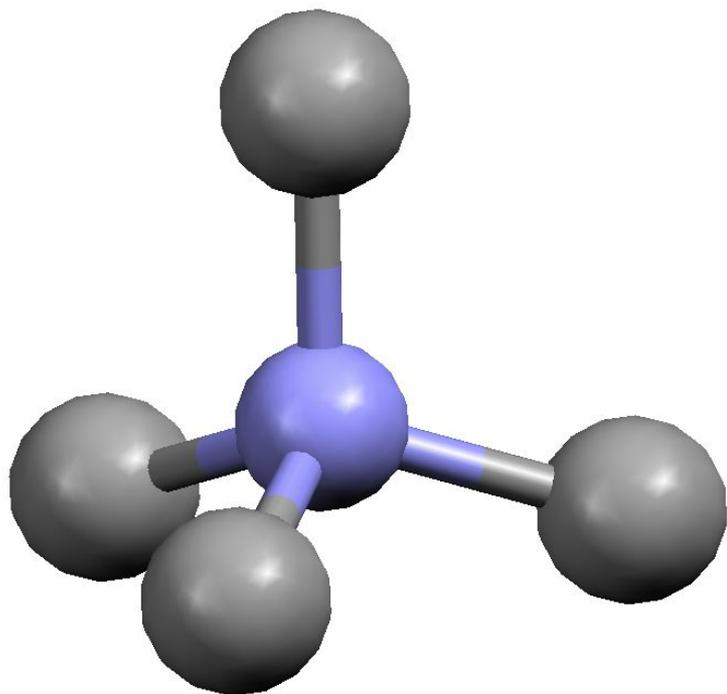
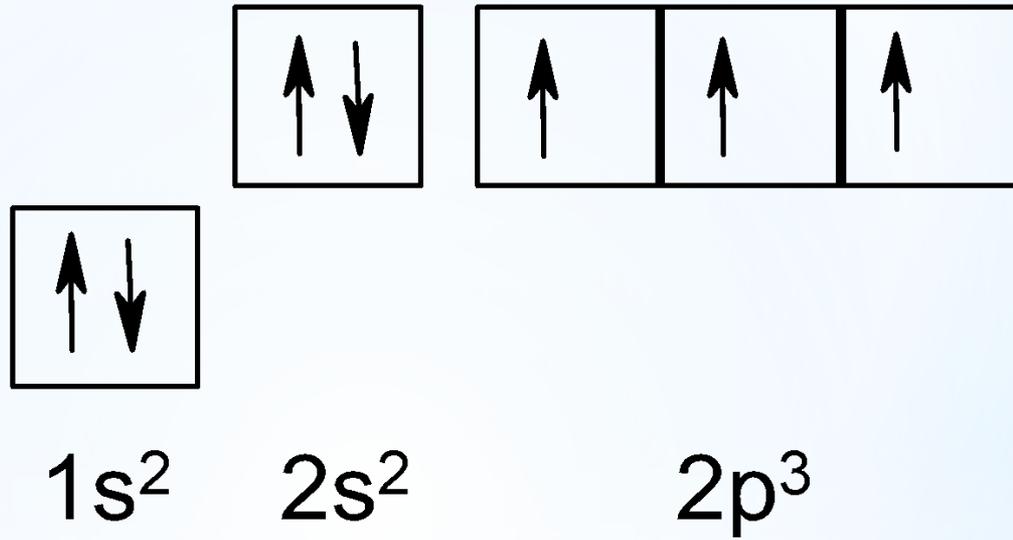


Рис. 2. Структура катиона триметиламмония по данным РСА

А.Б. Илюхин, М.А. Малярик // Крystalлография (1995), 40, 761

N



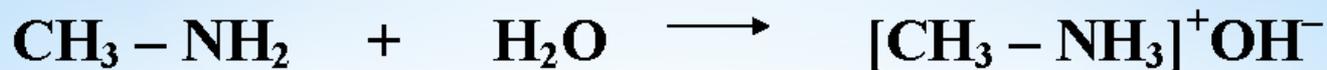
VI. Химические свойства

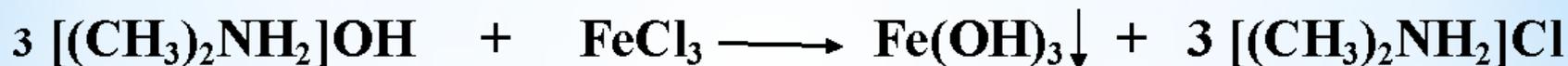
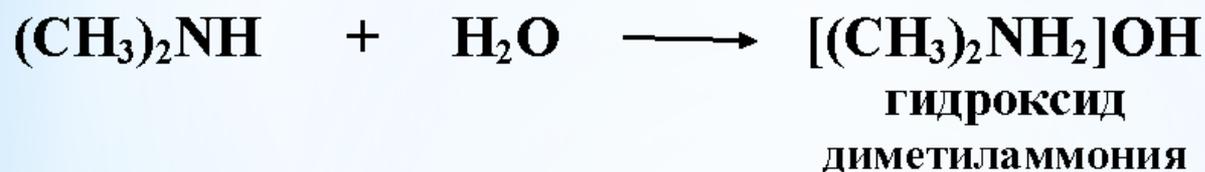
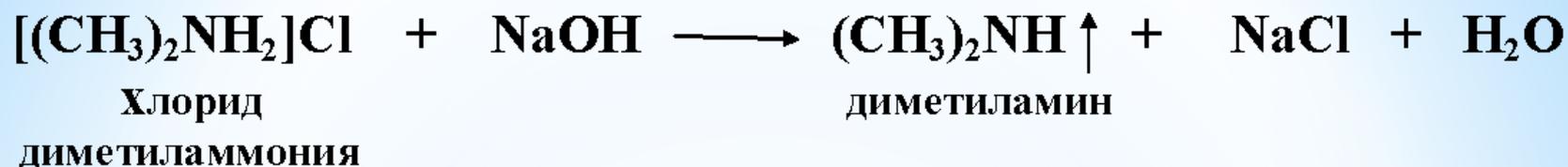
1. Проявление основных свойств:



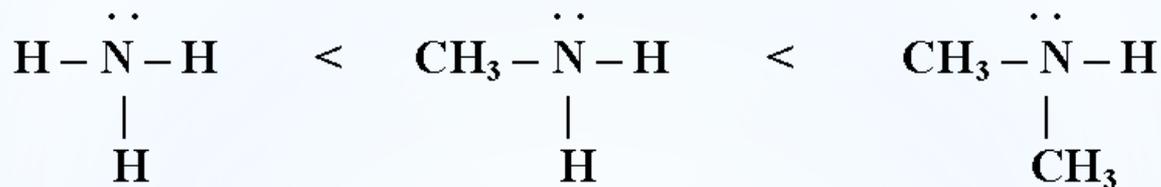
хлорид метиламмония

2. Взаимодействие с водой:





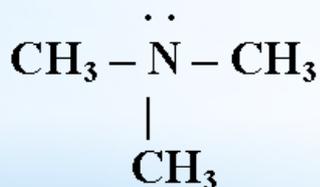
Ряд убывания основных свойств:



аммиак

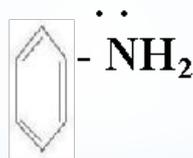
первичный

вторичный



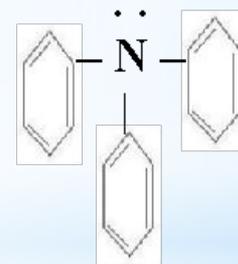
третичный

>



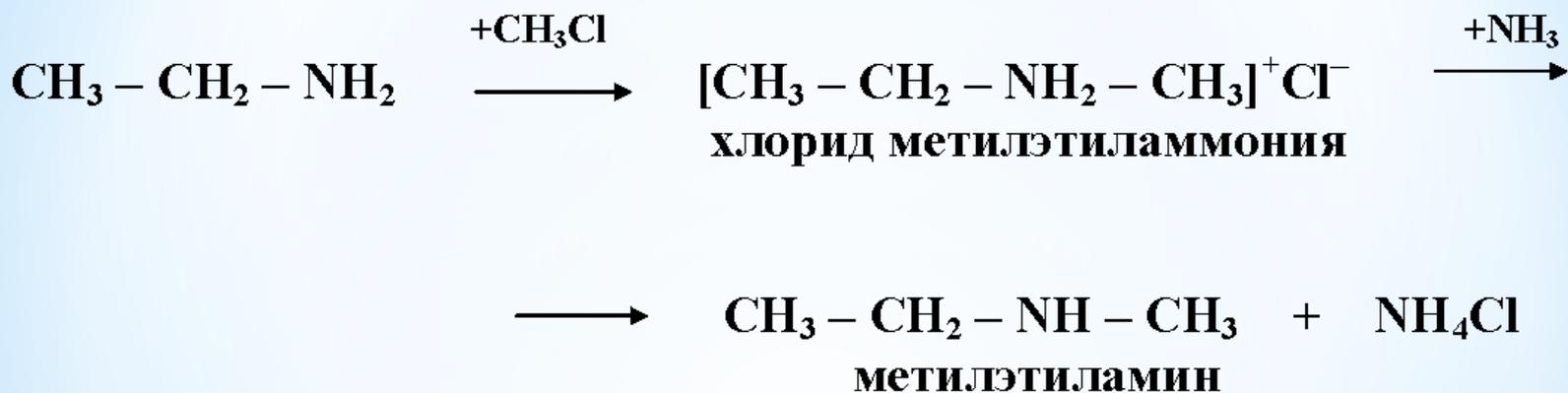
**ароматический
первичный амин**

>



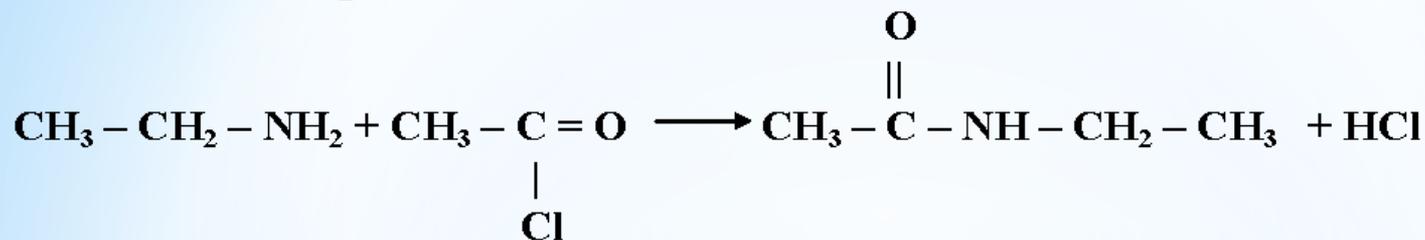
**ароматический
третичный амин**

3. Реакции алкилирования галогеналкилами (реакция Гофмана):



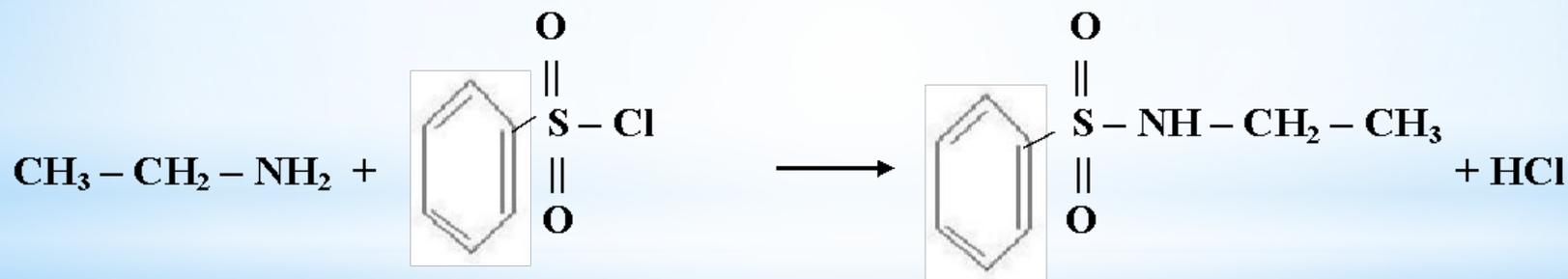
4. Реакции ацилирования:

а) первичные амины



N-этилацетамид

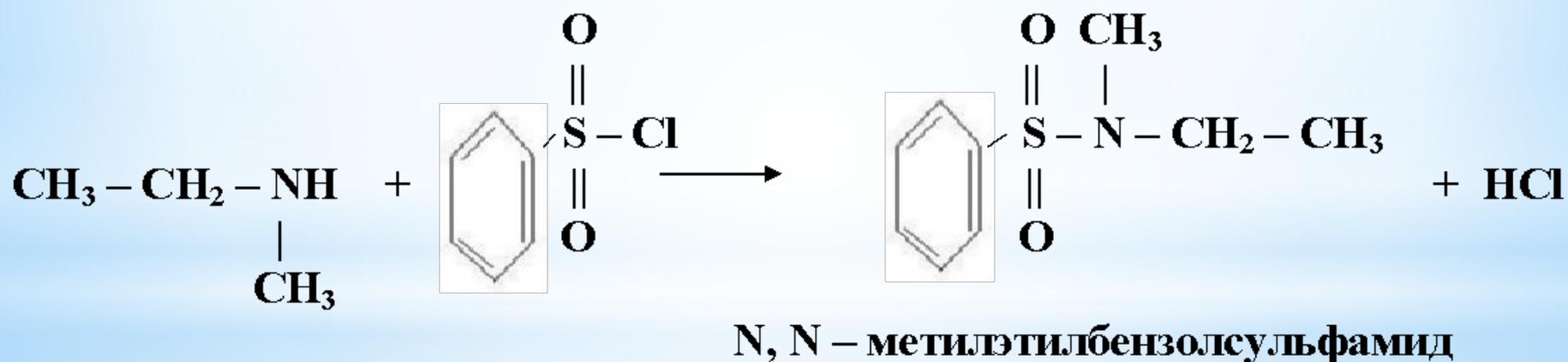
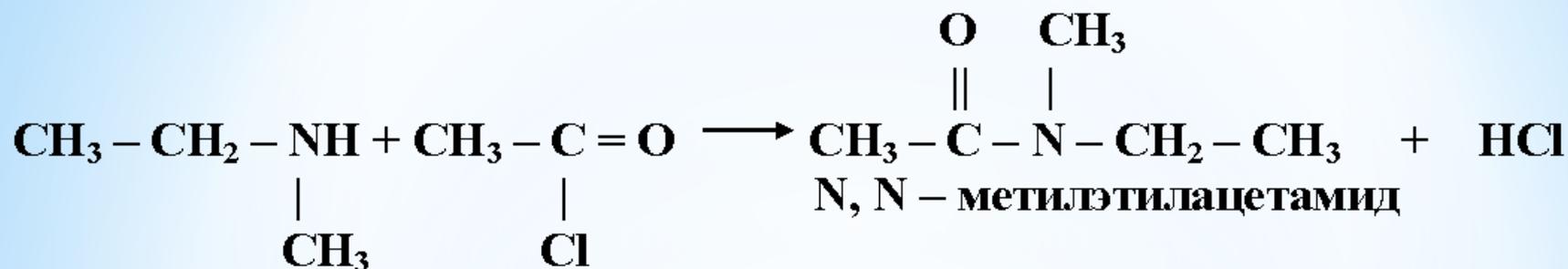
ацетилхлорид



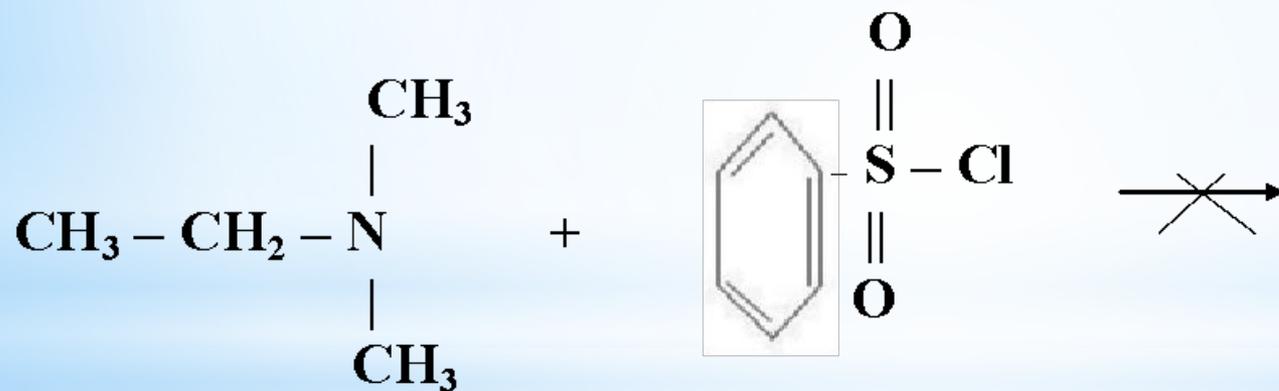
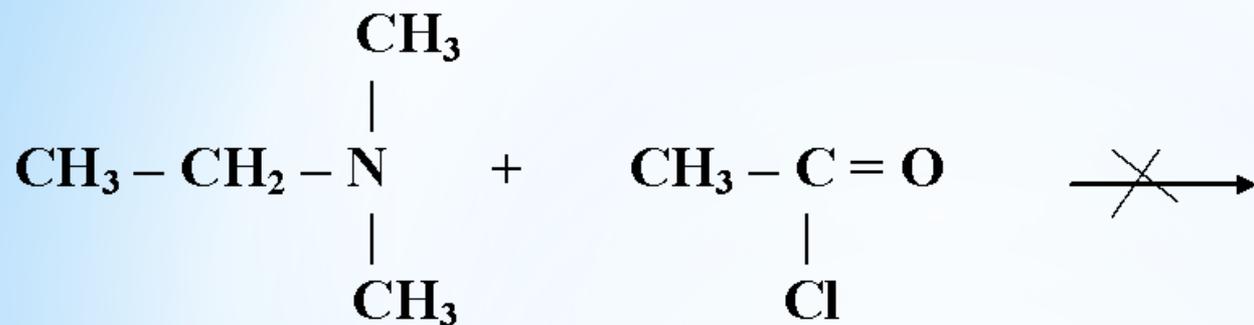
бензолсульфохлорид

N-этилбензолсульфамид

б) вторичные амины



в) третичные амины

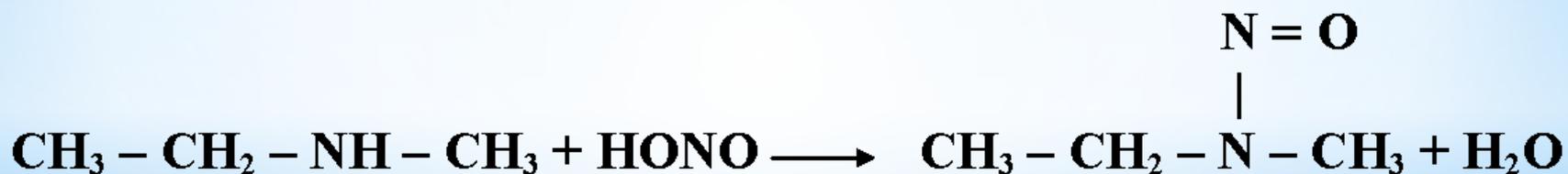


5. Реакции с азотистой кислотой:

а) первичные амины



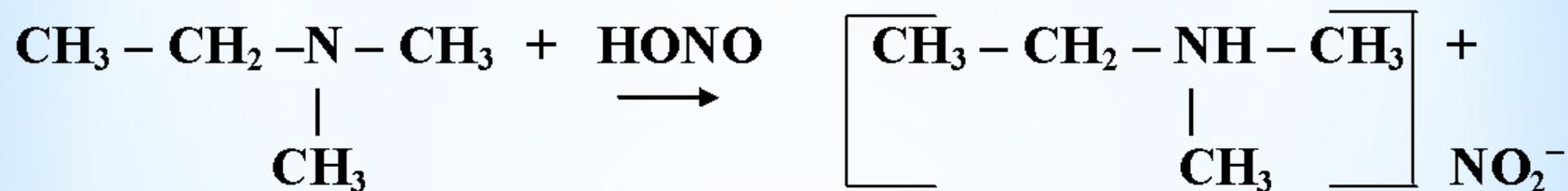
б) вторичные амины



N – нитрозо – N – метиламиноэтан

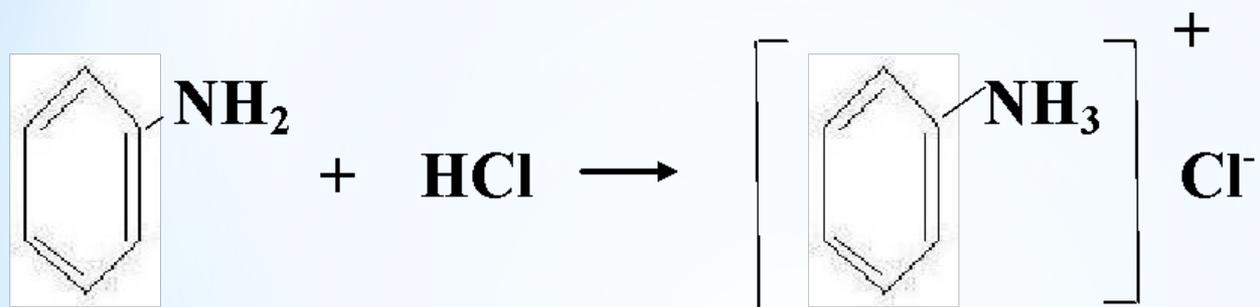
Нитрозоамины – сильные канцерогены!

в) третичные амины



разлагается

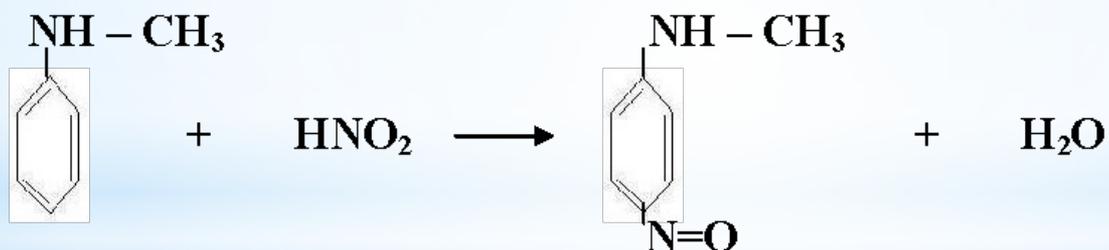
г) первичные ароматические амины





**фенилдиазонийхлорид
(соль диазония)**

вторичные и третичные ароматические амины с азотистой кислотой дают продукты реакции электрофильного замещения

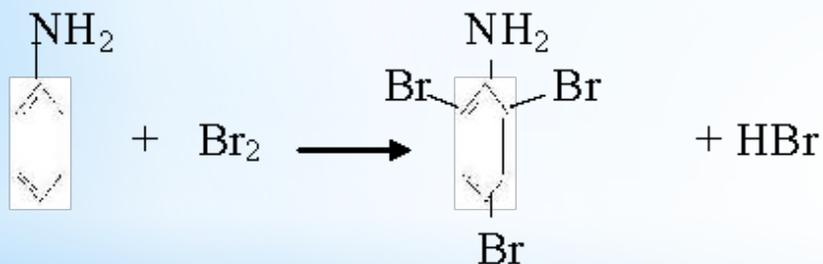


N-метил-п-нитрозоанилин

6. Реакции бензольного кольца (все реакции электрофильного замещения):

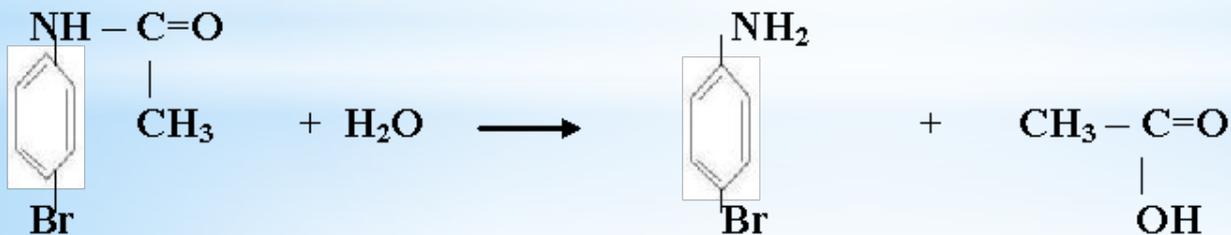
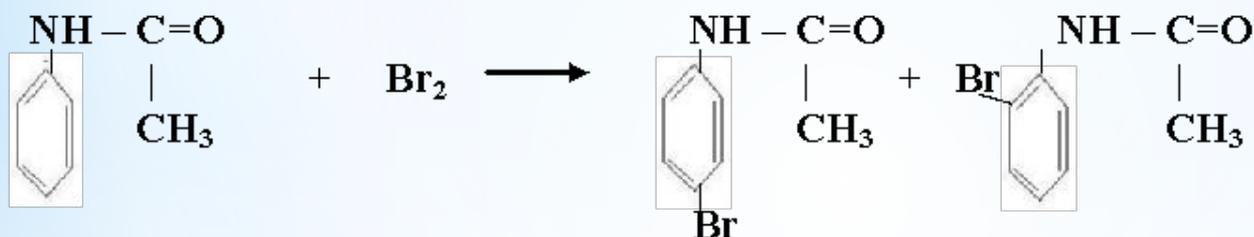
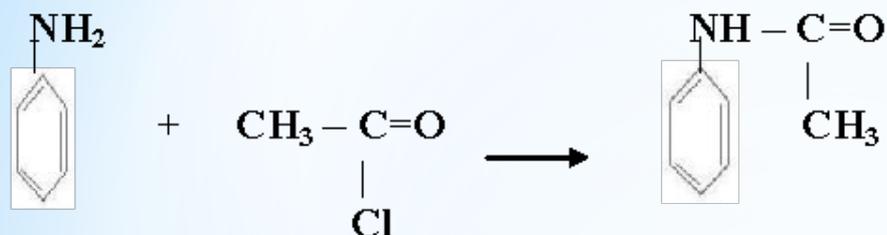
**Аминогруппа – заместитель 1-го рода (сильноактивирующий)
Направляет следующий заместитель в орто- и пара-
положения**

1) Галогенирование



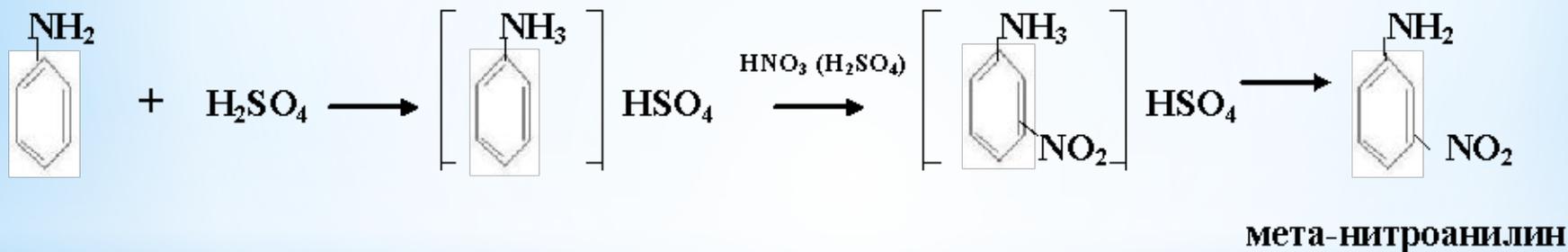
**Выпадает осадок белого цвета
Качественная реакция на анилин**

Чтобы получить моноброманилин, необходимо ослабить действие аминогруппы введением ацильной группы

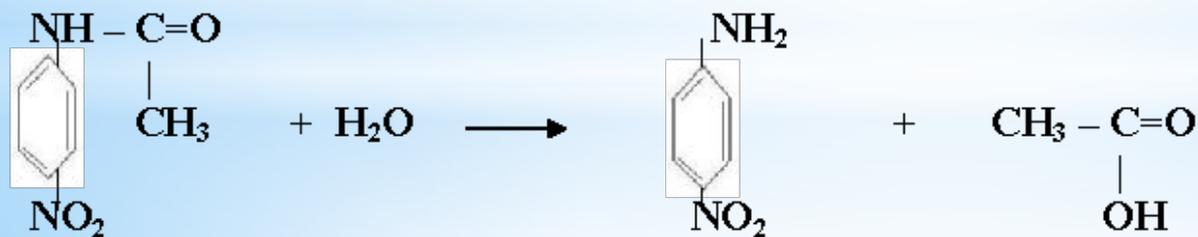
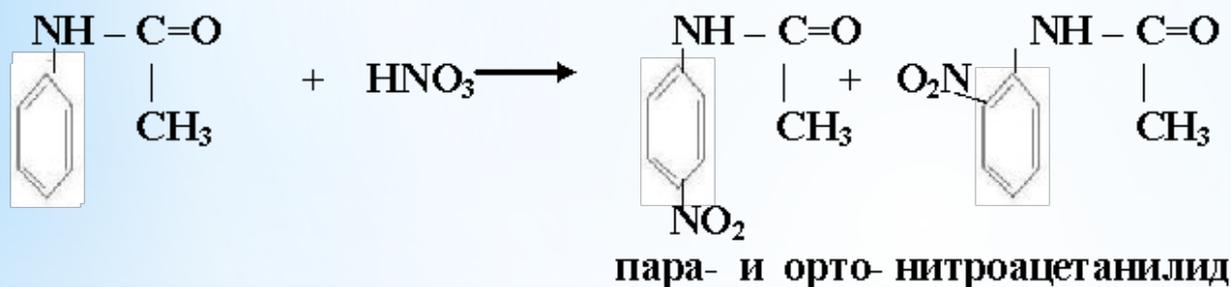
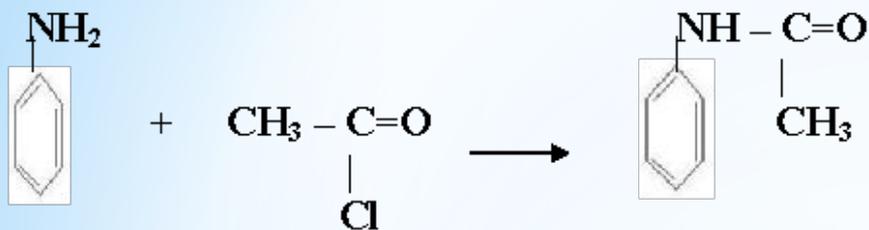


2) нитрование

При нитровании анилина образуется мета-нитроанилин, т.к. аминогруппа проявляет основные свойства



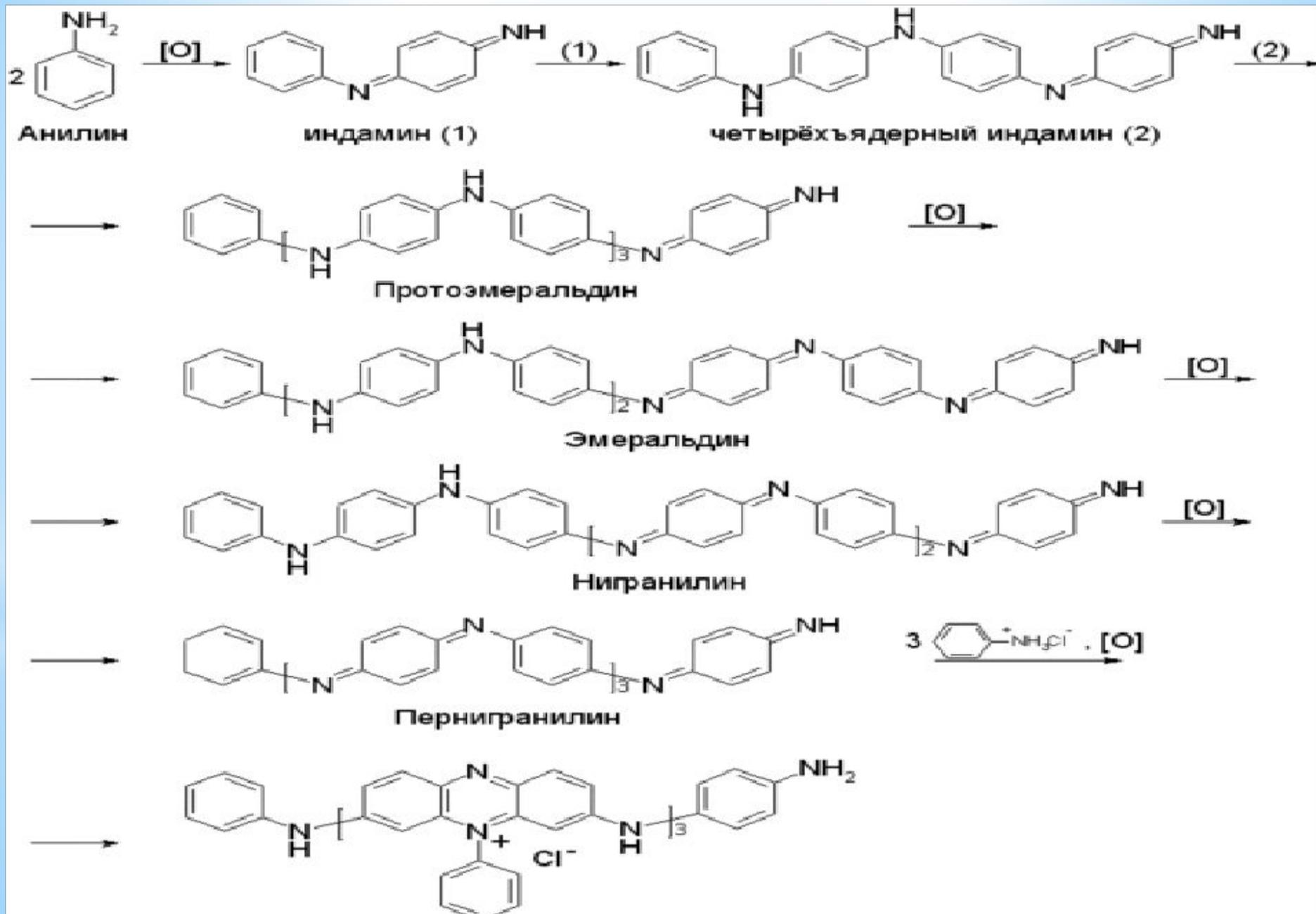
Чтобы получить орто- и пара-нитроанилины необходимо ввести защиту в виде ацильной группы



7. Окисление анилина

(получение анилиновых красителей)

1) Окисление анилина $K_2Cr_2O_7$



Окисление анилина раствором хлорной извести (CaOCl_2)

**Спасибо
за
Ваше внимание!**