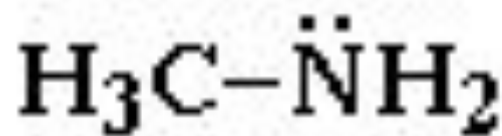


## 2. АМИНЫ

Амины – органические производные аммиака  $\text{NH}_3$ , в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы:



Простейший представитель – метиламин:



Амины классифицируют по двум структурным признакам.

1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
2. По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Смешанные	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Кроме того, к аминам относятся азотсодержащие циклы, в которых атом азота связан с углеродными атомами. Например уротропин может рассматриваться как третичный амин. Обычно азотистые (и другие) гетероциклы изучаются в самостоятельном разделе органической химии, поскольку циклическое строение придает некоторые особые свойства.

## 2.1. Номенклатура аминов

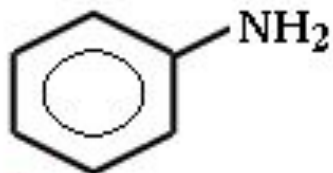
• В большинстве случаев названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса *амин*.

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$  Метиламин

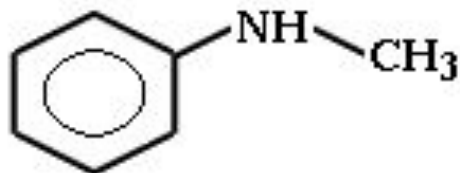
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  Этиламин

Различные радикалы перечисляются в алфавитном порядке.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$  Метилэтиламин



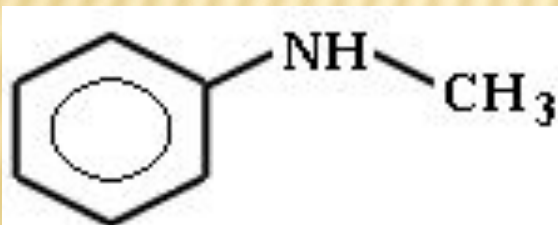
Фениламин  
(анилин)



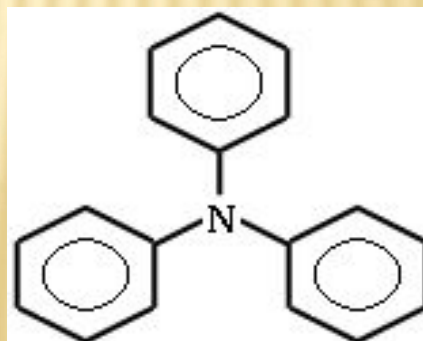
Метилфениламин

При наличии одинаковых радикалов используют приставки *ди* и *три*.

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  Диметиламин

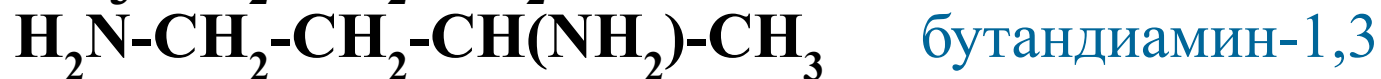


*N*-Метиланилин



Трифениламин

Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы  $-\text{NH}_2$ . В этом случае аминогруппа указывается в названии суффиксами *амин* (одна группа  $-\text{NH}_2$ ), *диамин* (две группы  $-\text{NH}_2$ ) и т.д. с добавлением цифр, отражающих положение этих групп в главной углеродной цепи. Например:



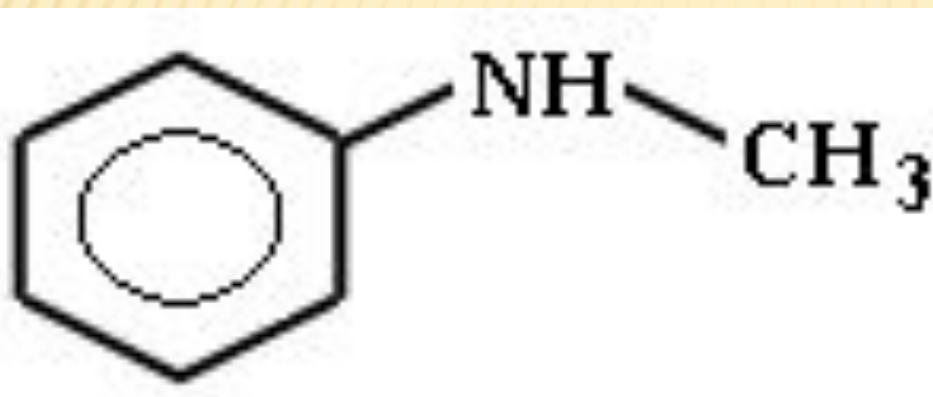
• Для аминов, содержащих две группы  $-\text{NH}_2$ , соединенных с неразветвленной углеродной цепью или с циклом, используется название двухвалентного углеводородного радикала и суффикс *диамин*:



*пара-фенилендиамин*

• Для смешанных аминов, содержащих алкильные и ароматические радикалы, за основу названия обычно берется название первого представителя ароматических аминов **анилин**.

Символ *N*- ставится перед названием алкильного радикала, чтобы показать, что этот радикал связан с атомом азота, а не является заместителем в бензольном кольце.

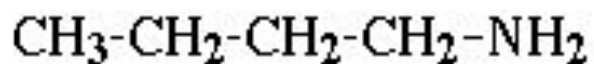


***N*-метиланилин**

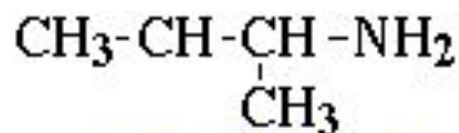
## 2.2. Изомерия аминов

### Структурная изомерия

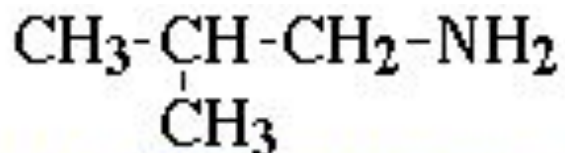
- углеродного скелета, начиная с  $C_4H_9NH_2$ :



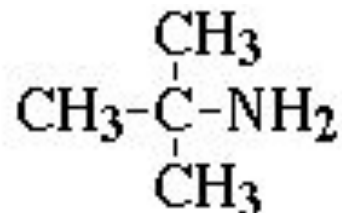
Бутанамин-1  
(н-бутиламин)



Бутанамин-2  
(втор-бутиламин)

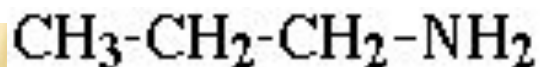


2-Метилпропанамин-1  
(изобутиламин)

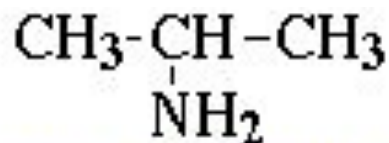


2-Метилпропанамин-2  
(трет-бутиламин)

- положения аминогруппы, начиная с  $C_3H_7NH_2$ :

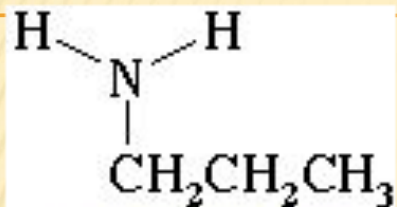


Пропанамин-1  
(н-пропиламин)



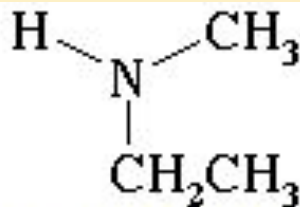
Пропанамин-2  
(изопропиламин)

-изомерия аминогруппы, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте, т.е. между типами аминов:



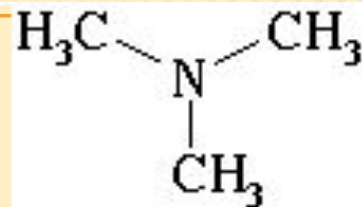
Пропиламин

(первичный амин)



Метилэтиламин

(вторичный амин)

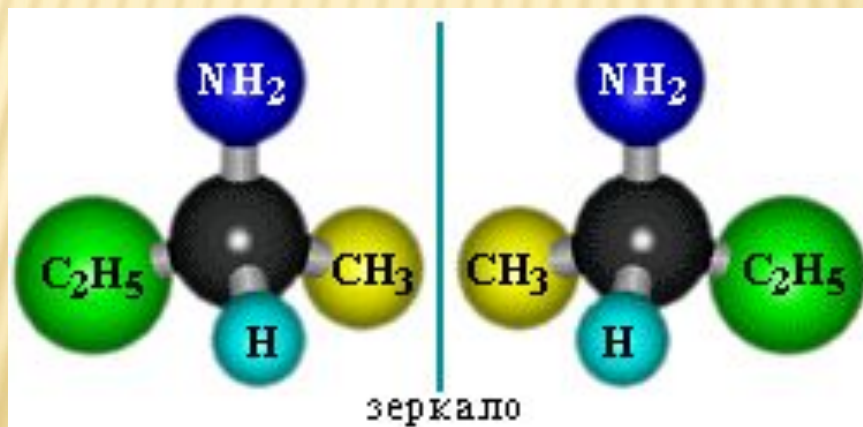


Триметиламин

(третичный амин)

## Пространственная изомерия

Возможна оптическая изомерия, начиная с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ :



## 2.3. Свойства аминов

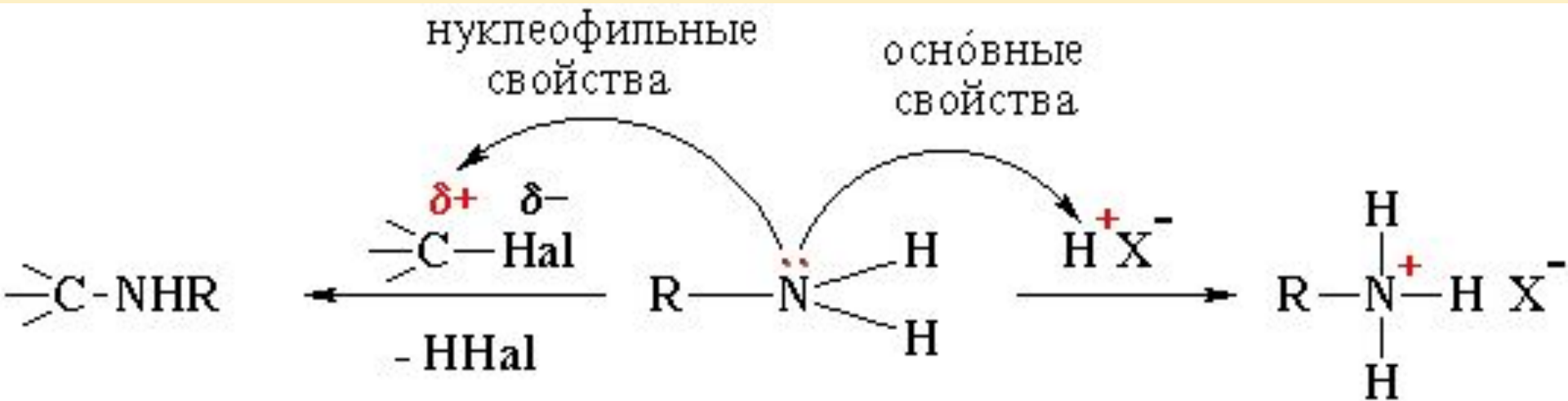
Изучая новый класс соединений – амины, попробуем предсказать их основные физические и химические свойства. Для этого следует рассмотреть следующие факторы:

- характер химических связей;
- преимущественный тип разрыва связей;
- реакционные центры молекулы;
- характер взаимного влияния атомов на реакционную способность отдельных реакционных центров;
- возможность межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольных, Н-связей и т.п.).

В аминах имеются связи C–H и C–C , а также связи N–H и N–C. Связи азота с углеродом или водородом – полярные ковалентные. Разрыв полярных связей, как известно, происходит преимущественно гетеролитически. Следовательно, для реакций с участием этих связей характерен **ионный механизм**.

Исходя из распределения электронной плотности в молекуле и наличия неподеленной пары электронов на азоте, можно считать, что амины обладают **основными и нуклеофильными** свойствами:



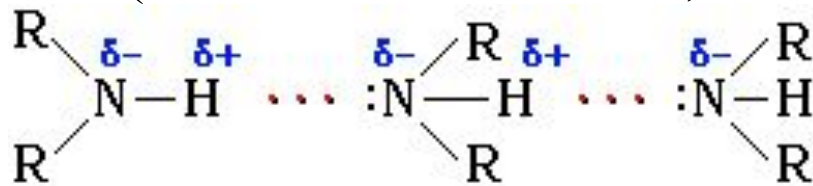


*Нуклеофильность* - способность частицы предоставить электронную пару на образование связи с углеродом или с другим положительно заряженным атомом, кроме протона ( $\text{H}^+$ ). Стремление отдать пару электронов протону называется *основностью*.

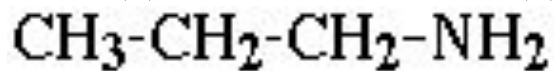
Кроме того, атом азота в аминах имеет самую низкую для этого элемента степень окисления (-3). Поэтому амины могут вступать в реакции **окисления** по связям C-N и N-H, проявляя восстановительные свойства.

### 2.3.1. Физические свойства аминов

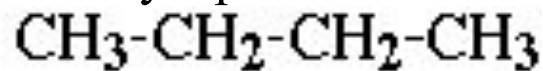
Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O–H).



Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой. Например:



т. кип. 49 °С



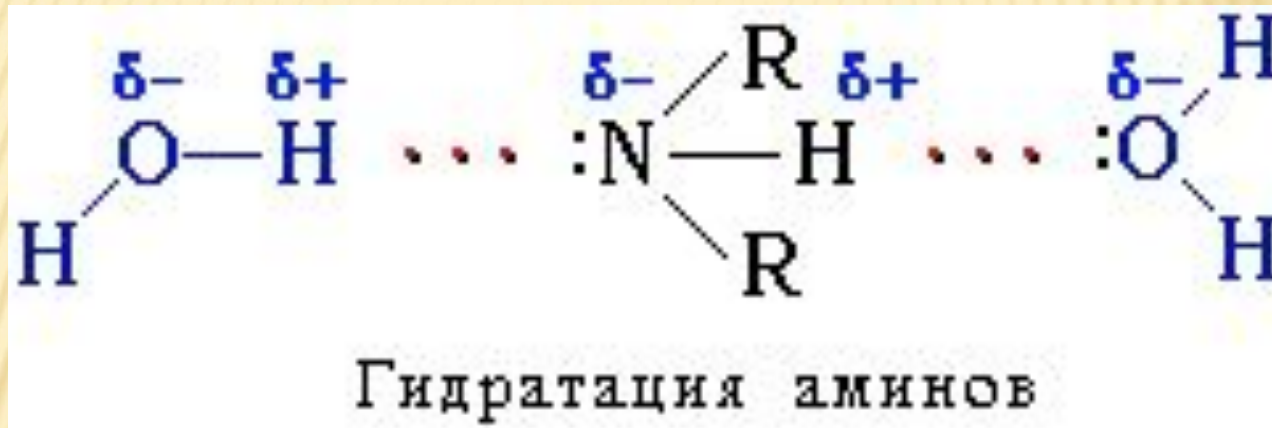
т. кип. -0,5 °С

Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N–H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов (триэтиламин кипит при 89 °С, а *n*-гексиламин – при 133 °С).

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина -6 °С, т. кип. метанола +64,5 °С). Это свидетельствует о том, что амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты, поскольку прочность водородных связей с атомом азота меньше, чем с участием более электроотрицательного кислорода.

При обычной температуре только низшие алифатические амины  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие – твердые вещества без запаха. Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины способны к образованию водородных связей с водой:

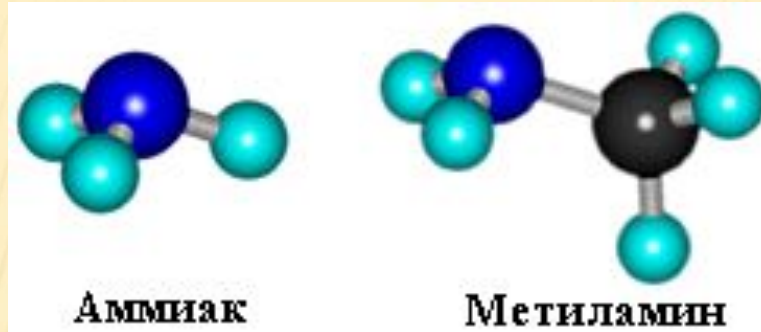


Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

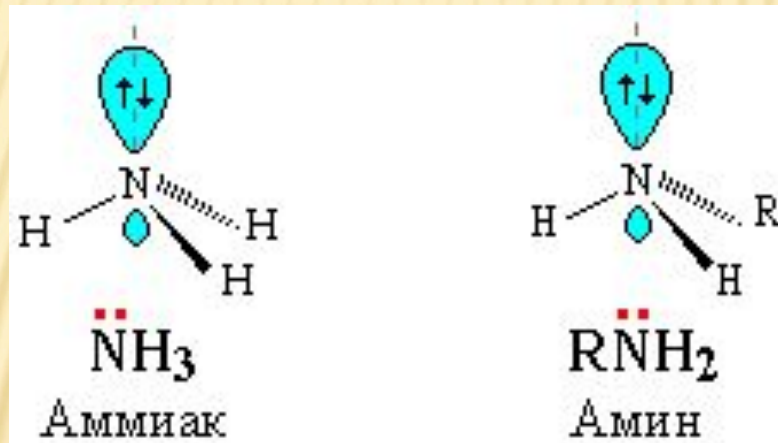
## 2.3.2. Химические свойства аминов

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства.

Модели молекул



Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподделенную пару электронов:

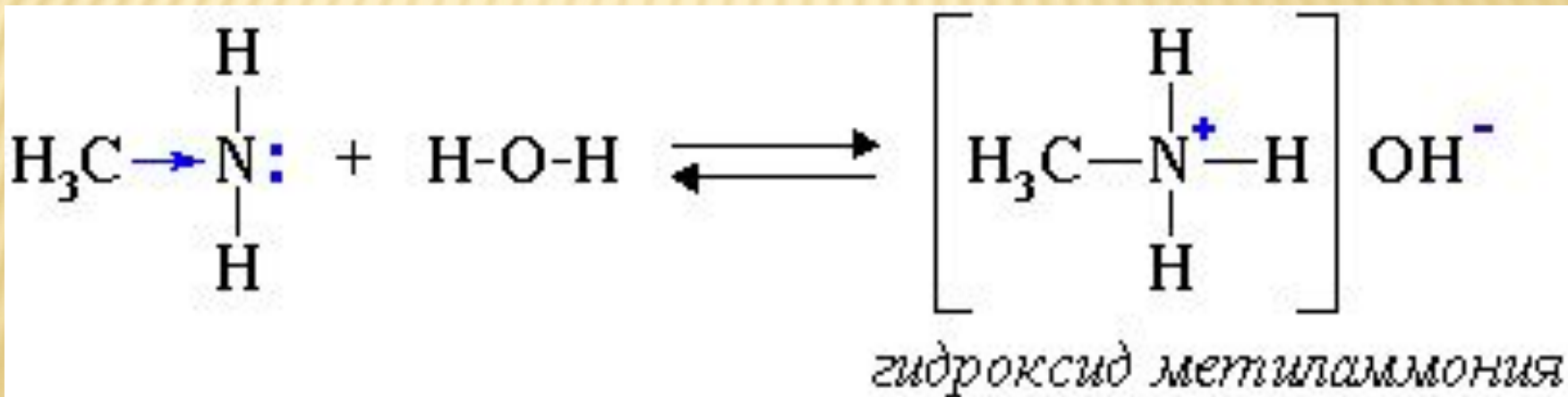
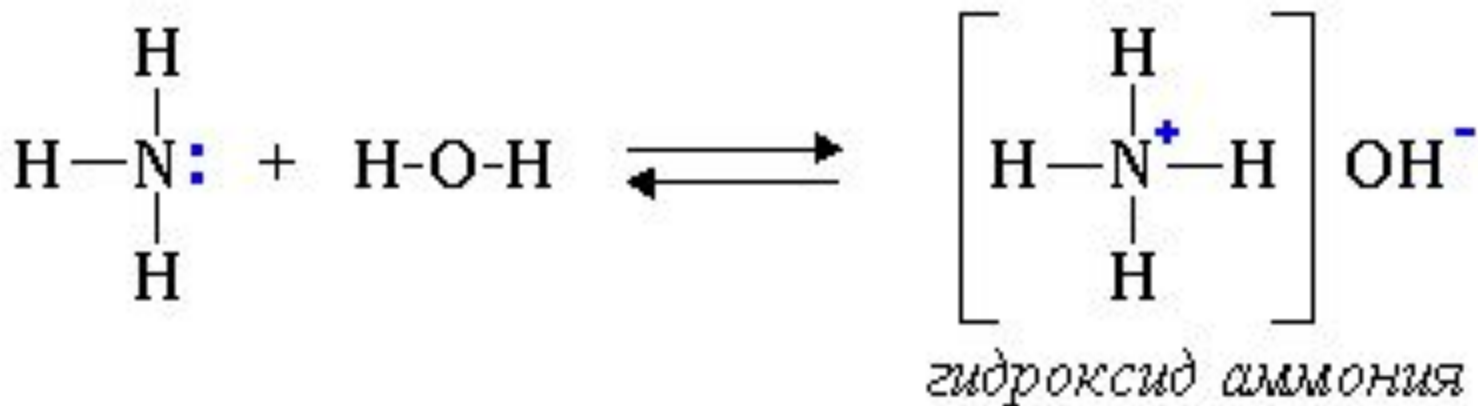


Поэтому амины и аммиак обладают свойствами оснований (акцепторов протона) и нуклеофильных реагентов (частиц, способных предоставить пару электронов для связи с атомом углерода).

### 2.3.2.1. Основность аминов

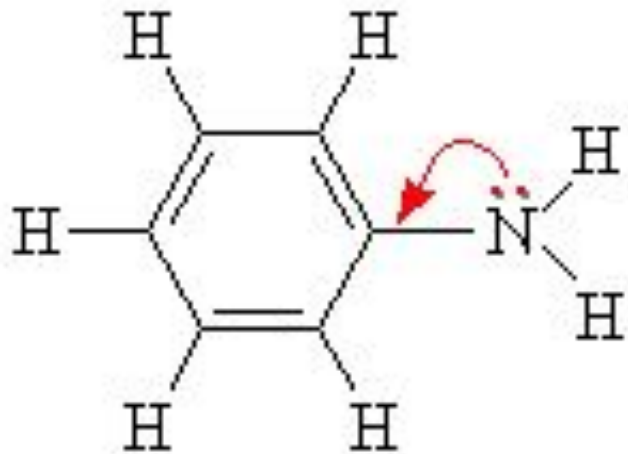
Для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями).

1. Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:

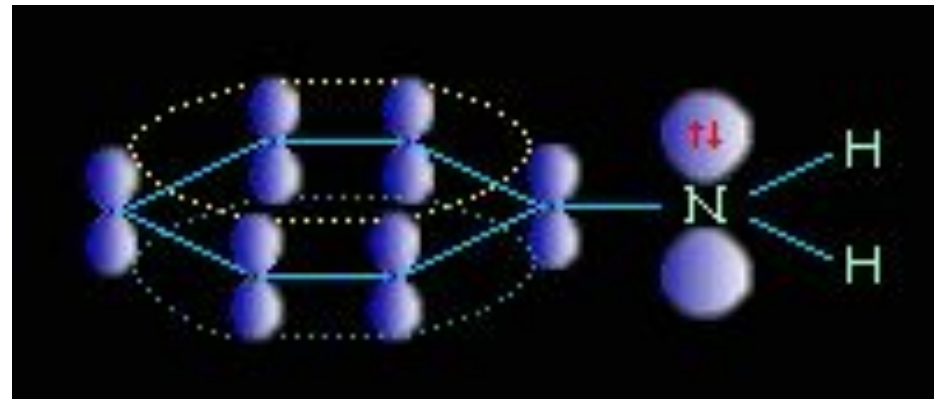


Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота. Аليفатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет  $+I$ -эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его  $\pi$ -электронами.

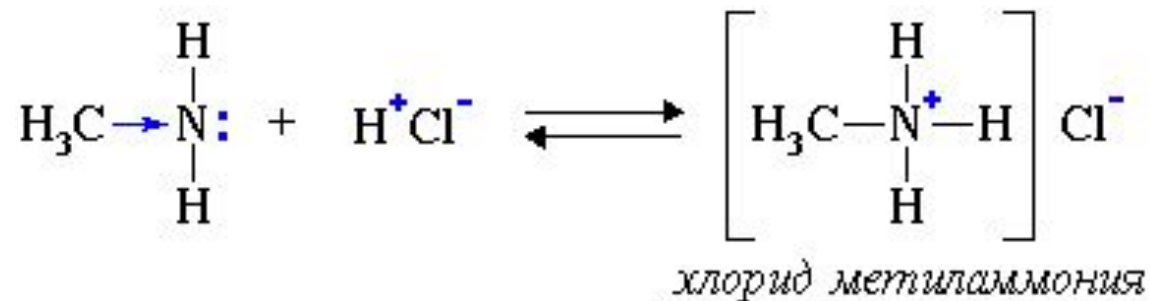


или



Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и, в отличие от алифатических аминов и аммиака, не образует с водой гидроксида.

2. Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи (более сильные основания) легко вытесняют из них амины:



Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде. Например, анилин, который практически не растворяется в воде, можно растворить в соляной кислоте и отделить нерастворимые примеси, а затем, добавив раствор щелочи (нейтрализация водного раствора), выделить анилин в свободном состоянии.

На основность аминов влияют различные факторы: электронные эффекты углеводородных радикалов, пространственное экранирование радикалами атома азота, а также способность образующихся ионов к стабилизации за счет сольватации в среде растворителя. В результате  $+I$ -эффекта алкильных групп основность алифатических аминов в газовой фазе (без растворителя) растет в ряду: первичные < вторичные < третичные. Однако в растворах основные свойства третичных аминов проявляются слабее, чем у вторичных и даже первичных аминов, так как три радикала создают пространственные препятствия для сольватации образующихся аммониевых ионов. По этой же причине основность первичных и вторичных аминов снижается с увеличением размеров и разветвленности радикалов.

Основность ароматических аминов зависит также от характера заместителей в бензольном кольце. Электроноакцепторные заместители (-F, -Cl, -NO<sub>2</sub> и т. п.) уменьшают основные свойства ариламина по сравнению с анилином, а электронодонорные (алкил, -OCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.), напротив, увеличивают. Основность простейших аминов (в растворе) возрастает в ряду:





### 2.3.2.2. Окисление аминов

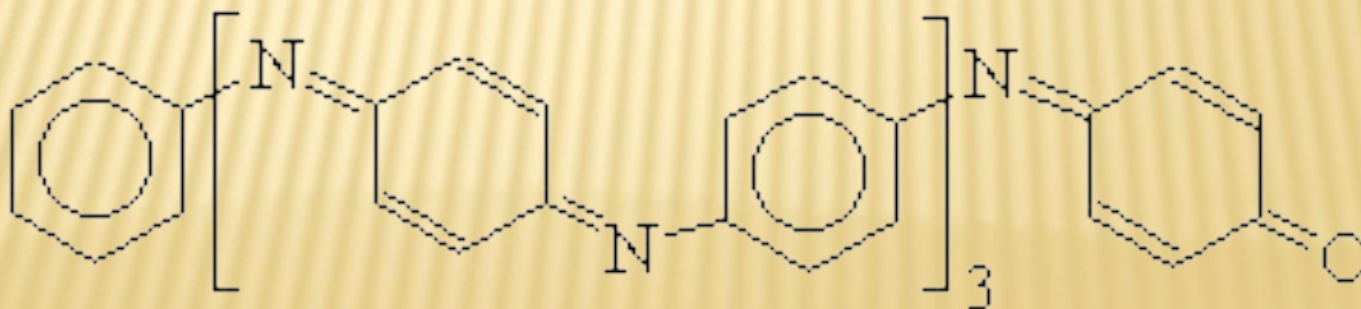
Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени.

Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

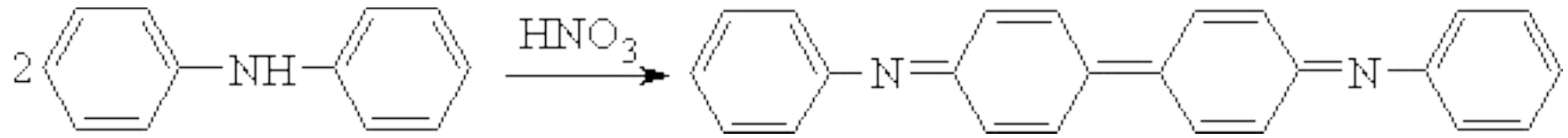


Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны.

Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:



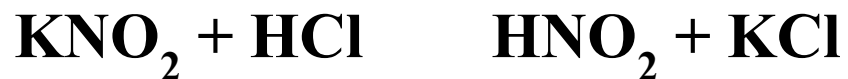
Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:



Эта реакция применяется в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ).

### 2.3.2.3. Взаимодействие с азотистой кислотой

Азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется  $\text{HNO}_2$ , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой:



Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами .

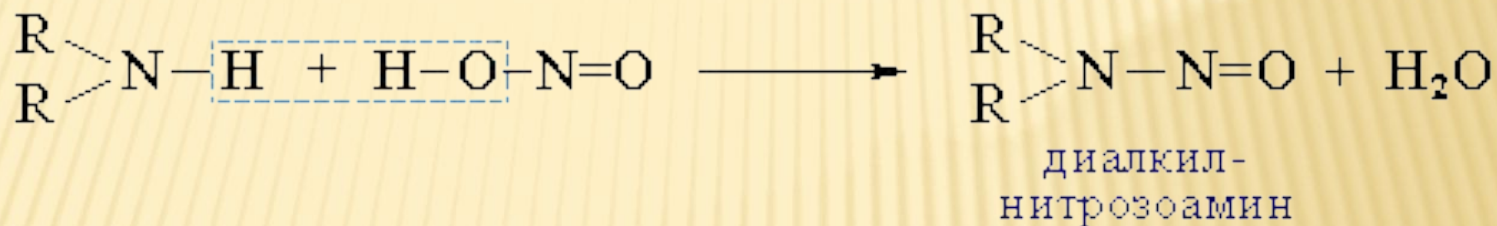
• ***Первичные алифатические амины*** с  $\text{HNO}_2$  образуют ***спирты***.

Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



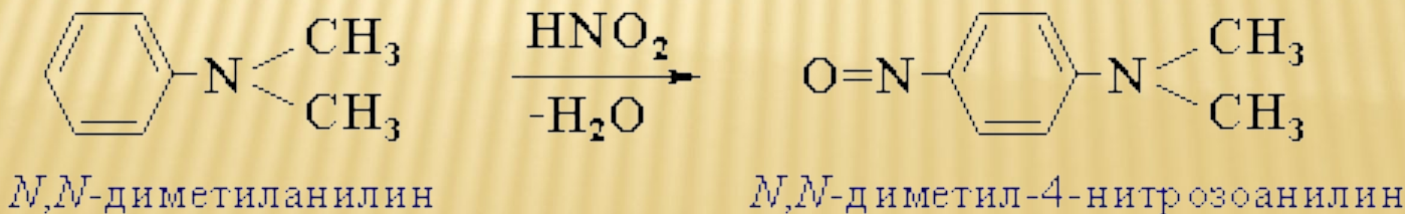
**Первичные ароматические амины** при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя **фенолы** и выделяя азот. При низкой температуре (около 0 °С) реакция идет иначе .

**Вторичные амины** (алифатические, ароматические и смешанные) под действием  $\text{HNO}_2$  превращаются в **нитрозоамины**  $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$  – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо* – название группы  $-\text{N}=\text{O}$ ):



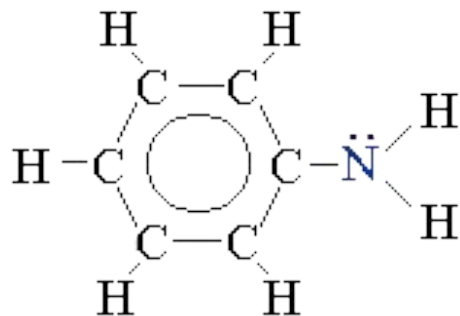
**Третичные алифатические амины** при комнатной температуре и низкой концентрации  $\text{HNO}_2$  с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

**Третичные жирноароматические амины** при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в **пара-нитрозопроизводные** (кристаллические вещества зеленого цвета):

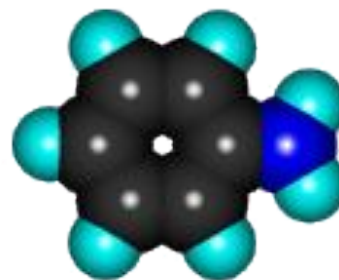


## 2.4. Анилин

Анилин (фениламин)  $C_6H_5NH_2$  – важнейший из ароматических аминов:



*структурная формула*



*модель молекулы*

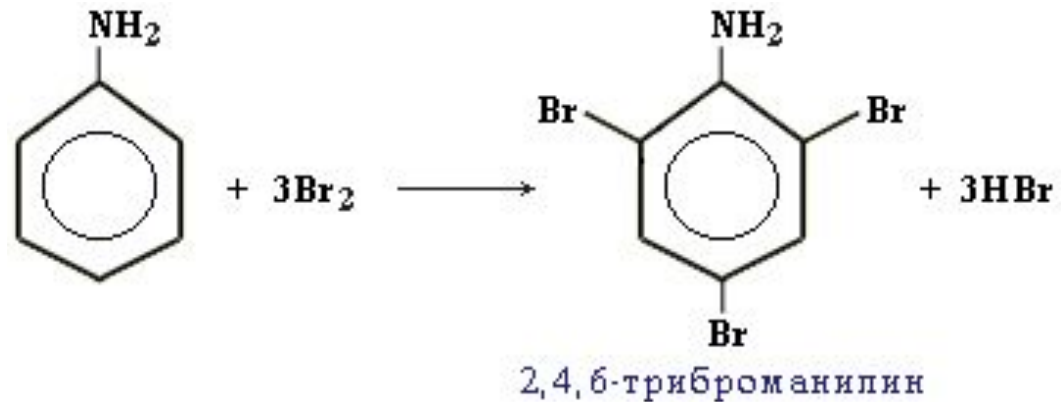
Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип.  $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т. пл.  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

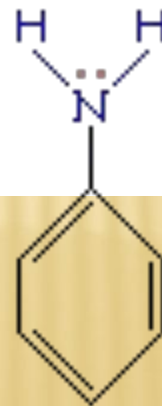
С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием *2,4,6-триброманилина* (белый осадок). Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина:

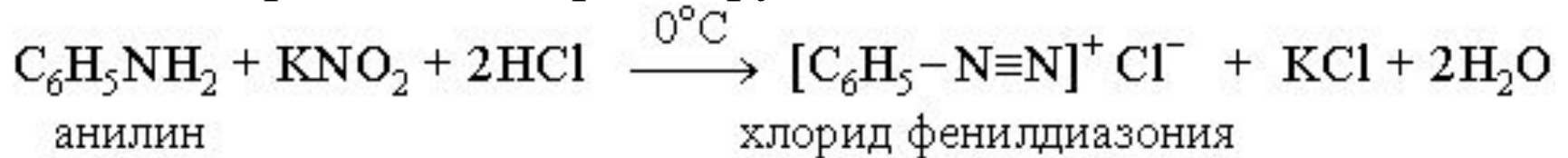


Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре).

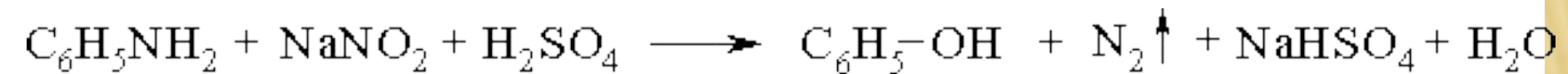
Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением  $\pi$ -электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+*M*-эффект аминогруппы):



Практическое значение имеет реакция анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0 °С). В результате этой реакции (*реакции диазотирования*) образуются соли диазония (*арилдиазониевые соли*), которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:

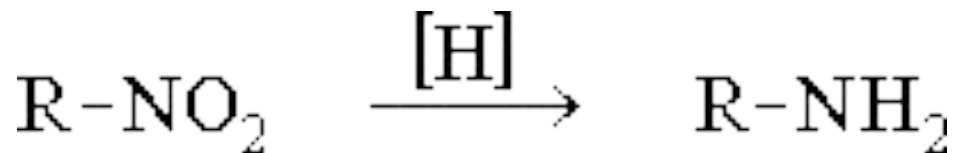


Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

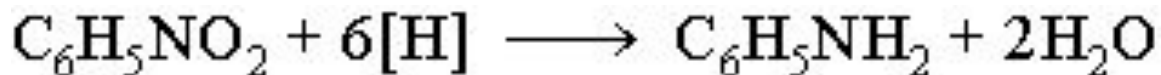
## 2.5. Получение аминов

В аминах атом азота находится в низшей степени окисления, поэтому многие способы их получения основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов (нитропроизводных углеводородов, амидов, нитрилов).

1. Наиболее общим методом получения первичных аминов является восстановление нитросоединений:



Важнейший ароматический амин - *анилин* - образуется при восстановлении нитробензола (восстановители - водород в присутствии металлических катализаторов, Fe + HCl, сульфиды):

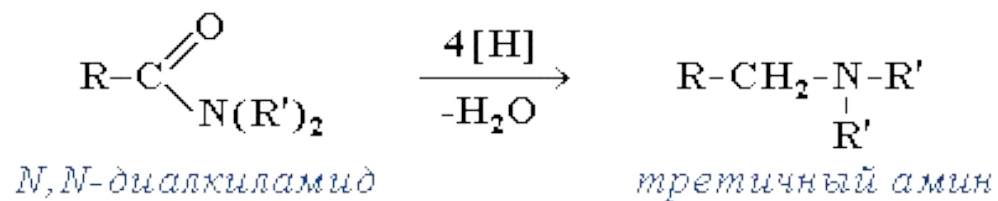
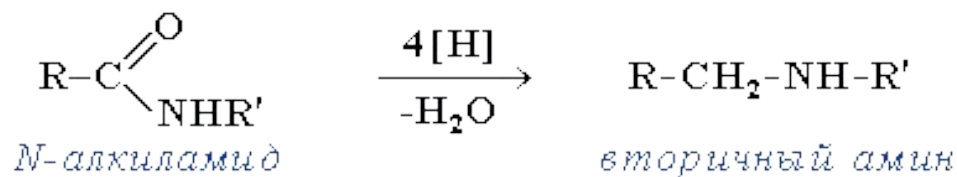
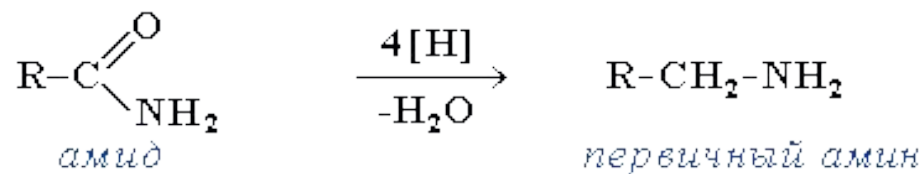


Эта реакция носит имя русского химика Н.Н. Зинина, осуществившего ее впервые в 1842 г.

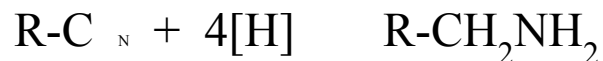
2. Восстановление амидов (восстановитель - алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ ):



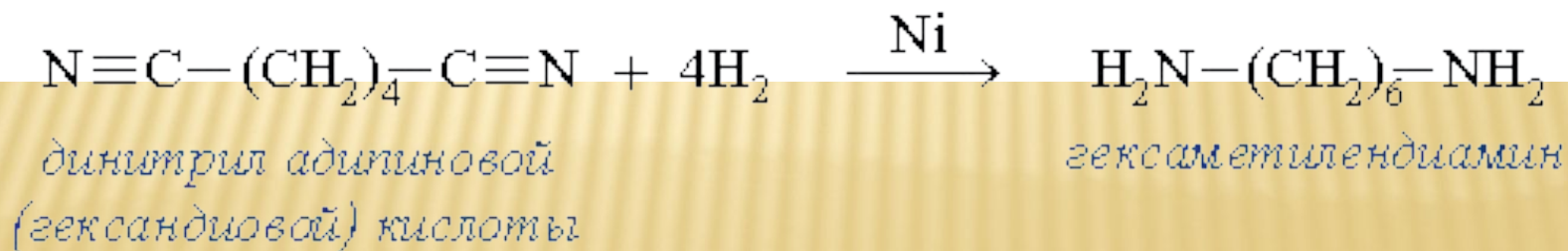
2. Восстановление **амидов** (восстановитель - алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ ):



Восстановление **нитрилов** с образованием первичных аминов:

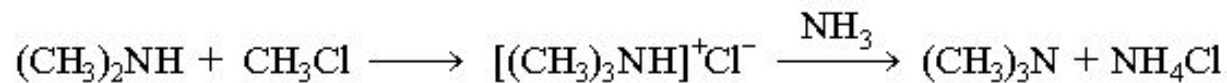
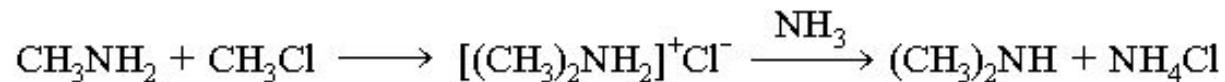
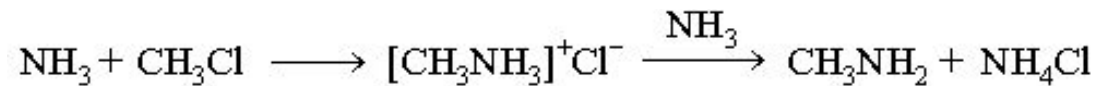


Этим способом в промышленности получают *гексаметилендиамин*, который используется в производстве полиамидного волокна **нейлон**.



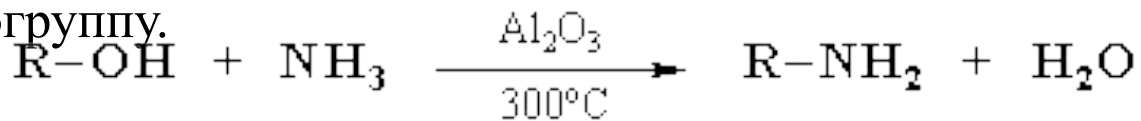
1. Получение аминов путём введения алкильных групп в молекулы аммиака и аминов (*реакции алкилирования*).

При нагревании галогеналканов с аммиаком образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.

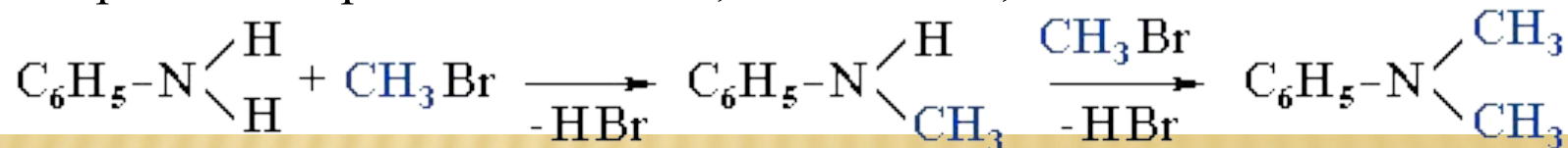


В основе этих превращений лежит реакция нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах. Роль нуклеофила играют молекулы аммиака и аминов, имеющие неподеленную пару электронов на атоме азота.

В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится не галогеналканами, а спиртами, в молекулах которых происходит нуклеофильное замещение ОН-группы на аминогруппу.



• Действием галогеналканов на первичные алифатические и ароматические амины получают вторичные и третичные амины, в том числе, смешанные.



анилин

*N*-метиланилин

*N,N*-диметил-  
анилин