

Ароматические амины.



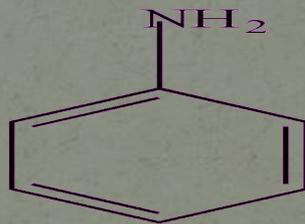
- Ароматические амины – соединения, образующиеся при замещении атомов водорода в молекуле аммиака на ароматические радикалы

Классификация.

I. По положению аминогруппы относительно ароматического ядра.

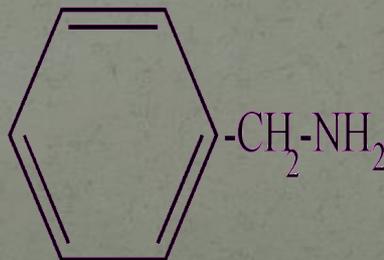
1. Аминогруппа связана с углеродом ядра.

Например, анилин



2. Аминогруппа связана с углеродом боковой цепи.

Например, бензиламин

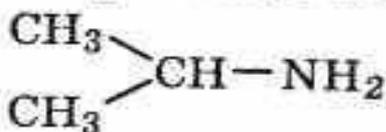


По количеству радикалов, связанных с азотом.

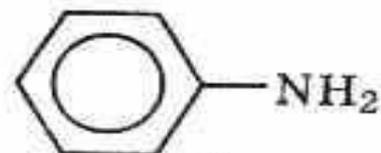
Первичные амины



метиламин
аминометан

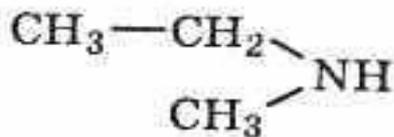


изо-пропиламин
2-аминопропан

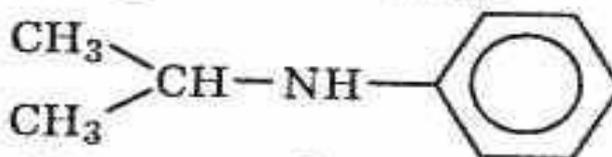


аминобензол
фениламин
анилин

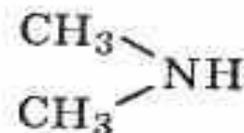
Вторичные амины



этилметиламин

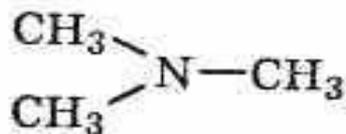


изо-пропилфениламин

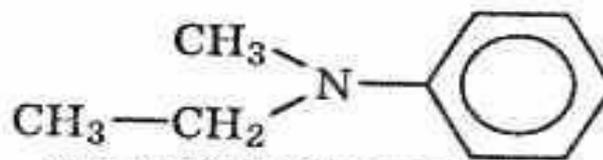


диметиламин

Третичные амины



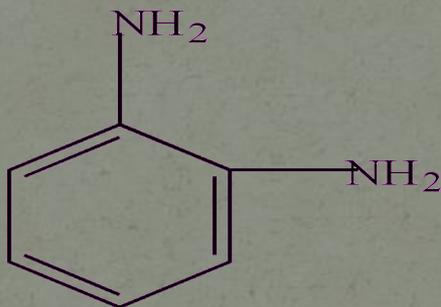
триметиламин



этилметилфениламин

По количеству аминогрупп.

- моноамины (все выше перечисленные)
- диамины



о-фенилендиамин

Получение .

- 1) Восстановление нитросоединений – основной техникий и лабораторный способ получения первичных ароматических аминов. В настоящее время применяют, в основном, процесс каталитического восстановления.
- 2) Восстановление других азотсодержащих соединений.

Например, $C_6H_5NO + 4H \rightarrow H_2O + C_6H_5NH_2$
нитрозобензол ,

$C_6H_5-NH-NH_2 + 2H \rightarrow C_6H_5NH_2 + NH_3$ фенилгидразин
Взаимодействие галогенопроизводных ароматического ряда с аммиаком. Идет с трудом, чаще применяется при наличии в о- или п-положении к галоиду группы NO_2 .
P, t

$p-O_2N-C_6H_4-Cl + NH_3 \rightarrow HCl + p-O_2N-C_6H_4-NH_2$
п- нитрохлорбензол, п-нитроанилин

Физические свойства аминов

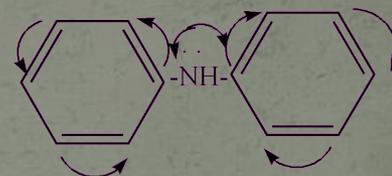
Наличие неподеленной электронной пары у атома азота обуславливает более высокие температуры кипения, чем у соответствующих алканов. Амины обладают неприятным резким запахом. При комнатной температуре и атмосферном давлении первые представители ряда первичных аминов — газы, неплохо растворяющиеся в воде. С увеличением углеродного радикала температура кипения повышается и уменьшается растворимость в воде.

• Химические свойства.

● Основные (т.е.щелочные) свойства ароматических аминов.

Основные свойства ослаблены из-за влияния ароматического ядра. Если аминогруппа связана с двумя ароматическими ядрами, то основные свойства будут еще слабее.

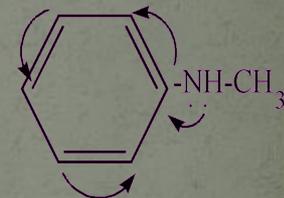
Трифениламин вообще не проявляет основных свойств.



Заместители I рода способствуют усилению основных свойств, заместители II рода – их ослаблению.

Ароматические амины, имеющие алкильные заместители у азота, имеют большую основность, например,

N-метиланилин более сильное основание, чем анилин.



Основные свойства проявляются в способности образовывать соли $C_6H_5-NH_2-CH_3 + HCl \rightarrow [C_6H_5-NH_2-CH_3]^+Cl^-$ или $C_6H_5-NH_2 \cdot HCl$, хлористый фениламмоний солянокислый анилин – растворимая в воде соль.

$C_6H_5-NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [C_6H_5-NH_2]^+SO_4^-$ или $C_6H_5-NH_2 \cdot H_2SO_4$
сернокислый анилин – мало растворимая в воде соль.

- **Алкилирование ароматических аминов**

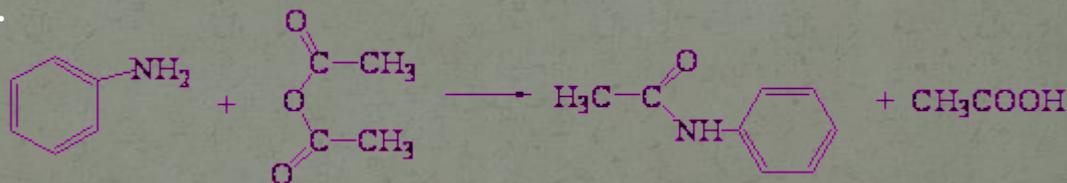
Ароматические амины способны замещать водород аминогруппы на алкилы. Эта реакция приводит к вторичным и третичным аминам:



Алкилирование ведут спиртами или хлоралканами, в качестве катализаторов используют соли одновалентной меди в виде аммиачных комплексов. Важно, что процесс алкилирования является последовательно-параллельным. Это обусловлено тем, что образовавшийся амин, в свою очередь, способен реагировать с алкилирующим агентом. Состав продуктов зависит от соотношения реагентов.

- **Ацилирование ароматических аминов.**

При действии ацилирующих агентов (кислоты, ангидриды, хлорангидриды) водородные атомы аминогруппы замещаются на ацильные остатки.

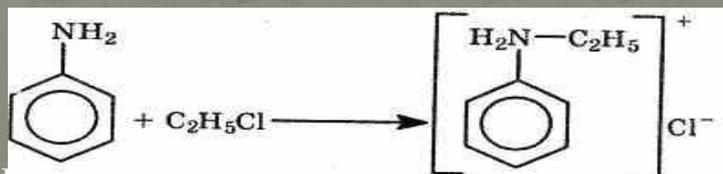


- Ацильные производные не обладают основными свойствами. Они обладают устойчивостью к окислителям и потому используются в качестве промежуточных веществ в реакциях аминов в присутствии окислителей, например, нитрования.

Окисление.

Горение аминов сопровождается образованием углекислого газа, азота и воды: $4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 9\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

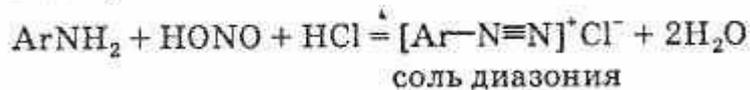
Ароматические амины самопроизвольно окисляются на воздухе. Так, анилин быстро бурит на воздухе вследствие окисления. Присоединение алкилгалогенидов Амины присоединяют галогеналканы с образованием соли: Обработывая получившуюся соль щелочью, можно получить свободный амин



Взаимодействие аминов с галогеналканами. Значение имеет реакция диазотирования первичных ароматических аминов под действием азотистой кислоты, получаемой *in situ* по реакции нитрита натрия с соляной кислотой:



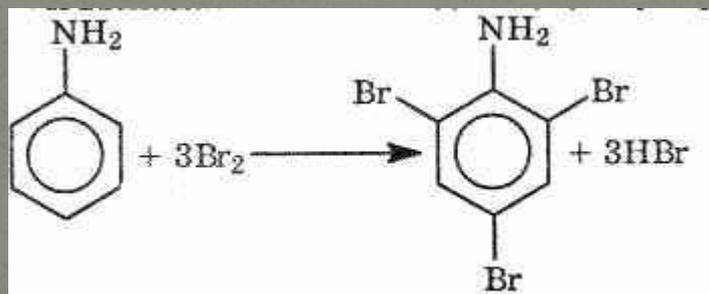
вторичные ароматические амины: $\text{R-NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} = [\text{Ar-N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ соль диазония



Ароматическое электрофильное замещение в ароматических аминах

В ароматических аминах аминогруппа облегчает замещение в орто- и пара-положениях бензольного кольца. Поэтому галогенирование анилина происходит быстро и в отсутствие катализаторов, причем замещаются сразу три атома водорода бензольного кольца, и выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина:

Эта реакция бромной водой используется как качественная реакция на анилин.

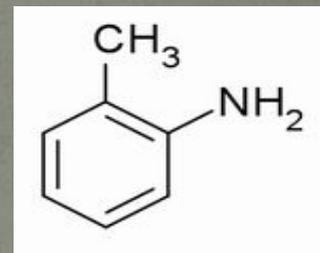


Представители ароматических аминов.

Толуидины (аминотолуолы, метиланилины, толиламины) — ароматические органические соединения, амминопроизводные толуола. Жидкости или твёрдые вещества, хорошо растворяются в Этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, плохо — в воде. Перегоняются с водяным паром, при хранении на свету в присутствии воздуха, как и анилин, темнеют.

Применение:

- Для получения аминотолуолсульфокислот, крезолов, азокрасителей, трифенилметановых и сернистых красителей.
- п-толуидин входит в состав ингибиторов коррозии.
- м-толуидин используют для получения 3-хлортолуола.



2- аминотолуол

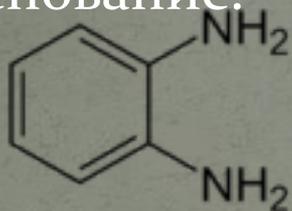
Дифениламин ((N-фенил)-анилин) — вещество с формулой $(C_6H_5)_2NH$, молярная масса которого равна 169,23.

Физические свойства.Бесцветные кристаллы, темнеющие на свету; Температура плавления 54-55 °С, Температура кипения 302 °С, Легко растворим в диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде

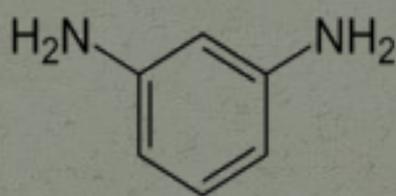
Использование Дифениламин — исходный продукт в производстве антиоксидантов для полимеров; стабилизатор и флегматизатор термо- и атмосферостойкости нитратов целлюлозы, в том числе пироксилиновых порохов; промежуточный продукт в синтезе триарилметановых и азокрасителей, инсектицидов;ингибитор коррозии мягких сталей. Используется в аналитической химии для обнаружения ионов Fe^{2+} и других окислителей, как окислительно-восстановительный индикатор ($E_0 = + 0,75$ В).

Фенилендиамин $C_6H_4(NH_2)_2$ —

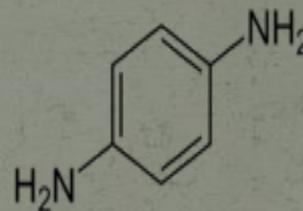
органическое соединение класса ароматических аминов, имеет три изомера. Бесцветное кристаллическое вещество, темнеющее на свету и на воздухе, растворимые в этаноле, диэтиловом эфире, горячей воде. Это сильное органическое основание.



о-Фенилендиамин



м-Фенилендиамин



п-Фенилендиамин

Применяют в синтезе красителей, используют при крашении мехов и волос, как проявитель в цветной фотографии, в аналитической химии. Оказывает токсическое действие на почки, печень и кровь. ПДК в воздухе для орто, мета и пара 0.5, 0.1 и 0.05 мг/м³.

Источники Ароматических аминов.

Антропогенные:

- промышленные отходы (загрязнения воды и воздуха)
- табачный дым
- некоторые виды продуктов питания

Использование.

Ароматические амины используются при производстве:

- пластмасс
- красителей
- пестицидов
- лекарств
- взрывчатых веществ.

Влияние вещества на организм человека.

Многие амины довольно токсичны. Анилин и другие ароматические амины являются кровяными и нервными ядами. Легко проникают в организм человека через кожу или при вдыхании паров. Анилин оказывает жаропонижающее действие, однако не применяется в медицине из-за своей токсичности. Предполагавшаяся ранее сильная канцерогенность анилина в дальнейшем не нашла подтверждения. Более опасными оказались аминопроизводные нафталина и бифенила, такие, как 2-нафтил-амин, 4-аминобифенил и бензидин, вызывающие раковые опухоли у человека.

Распределение и трансформация в окружающей среде и живых организмах.

Абсорбция паров анилина через дыхательные пути составляет 5-11 мг/ч. Жидкий анилин всасывается через кожу человека со скоростью 0,2-0,7 мг/см²/ч. Считают, что в условиях производства 2/3 анилина проникают в организм через кожу. Превращения анилина происходят в основном путем гидроксилирования ароматического кольца с образованием 55% п-аминофенола, 10% о-аминофенола и 0,1% м-аминофенола. Кроме того, образуются фенилсульфаминовая кислота (8%) и ацетаниlid (0,2%). Метаболиты выделяются с мочой в виде конъюгатов. Неизмененного анилина выводится 3,5%, 6% - в виде глюкуронида (всего с мочой экскретируется 80% от дозы). Есть данные, что 70% анилина метаболизируется в фенилгидроксиламин - основное метгемоглобинообразующее соединение.

Спасибо за внимание)))