

15. АМИНЫ. АМИДЫ КИСЛОТ

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

15.1. Номенклатура. Изомерия аминов.

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



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

Первичные амины (алифатические и ароматические).

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ - метиламин (аминометан); $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ - этиламин (аминоэтан)
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ - пропиламин (1-аминопропан)
 $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$ - изопропиламин (2-аминопропан)
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ - фениламин (анилин)

Вторичные амины (алифатические и ароматические):

$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ - диметиламин; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ - метилэтиламин (N-метиламинометан)
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-C}_2\text{H}_5$ - диэтиламин; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ - дифениламин

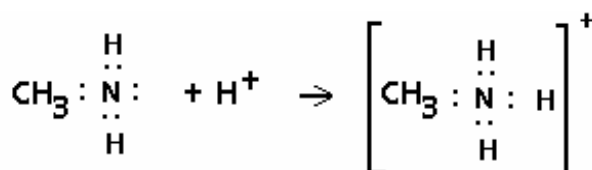
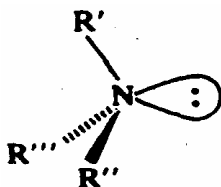
Третичные амины: $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ - триметиламин

Изомерия аминов представлена изомерией положения аминогруппы, изомерией цепи и межгрупповой изомерией. Так, амину с простейшей формулой $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ соответствует 6 аминов, среди которых есть первичные, вторичные и третичные амины, амины с разветвленным радикалом.

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (1-аминобутан);
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$ (2-аминобутан)
- $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-NH}_2$ (2-метил-1-аминопропан)
- $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-NH}_2$ (1,1-диметиламиноэтан)
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$ диэтиламин
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_3$ (диметилэтиламин)

15.2. 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 неподеленная 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.



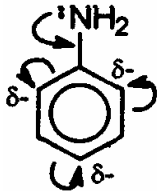
Алифатические амины -

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

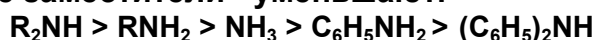
индуктивный эффект. Благодаря этому облегчается образование донорно-акцепторной связи с неподеленной электронной парой азота. Вторичные амины более сильные основания, чем первичные амины и аммиак.



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.



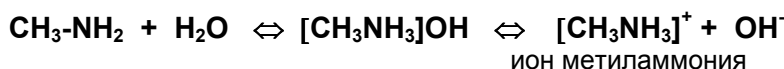
В целом электронодонорные заместители увеличивают основность аминов, а электроноакцепторные заместители - уменьшают.



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

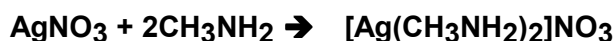
2. Амины взаимодействуют с кислотами с образованием солей. В водных растворах соли органических аминов полностью диссоциируют.



Под действием щелочей соли аминов разлагаются с выделением свободных аминов:



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



Б. Другие свойства

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

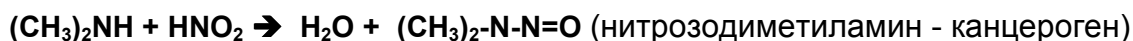


2. **Ацилирование** аминов хлорангидридами кислот ведет к образованию замещенных амидов кислот:



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. Основным 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:



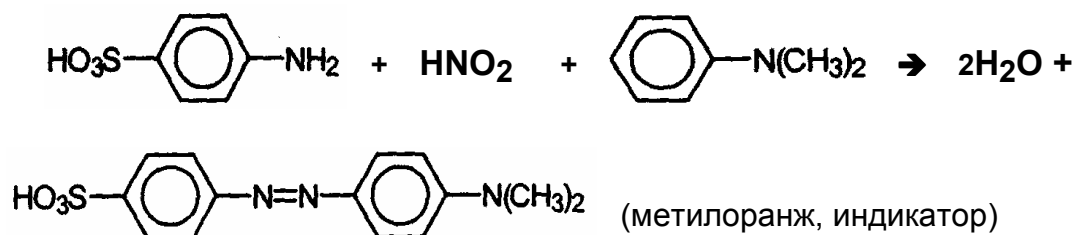
3. Ацилирование анилина, ангидридами или хлорангидридами кислот ведет к образованию замещенных анилидов:



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.

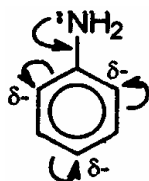


В основе всех азокрасителей лежит ядро азобензола: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$

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

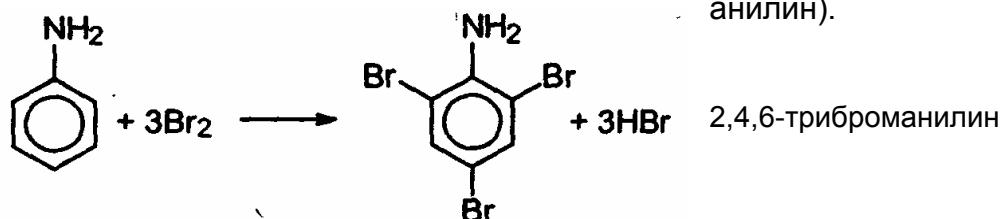
смесь окисляет анилин до черного анилина - соединения сложного строения, применяющегося в качестве красителя.

Б. Реакции замещения в бензольном ядре анилина.

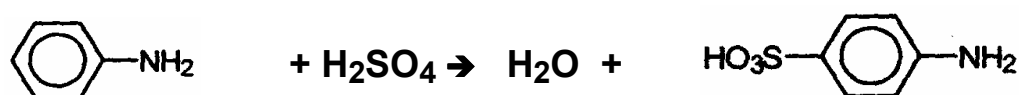


Аминогруппа является ориентантом первого рода и направляет последующий заместитель в орто и пара- положение. Взаимодействие аминогруппы с ароматическим ядром приводит к появлению частичных отрицательных зарядов в орто- и пара-положениях, что облегчает замещение атомов водорода в положениях 2,4,6.

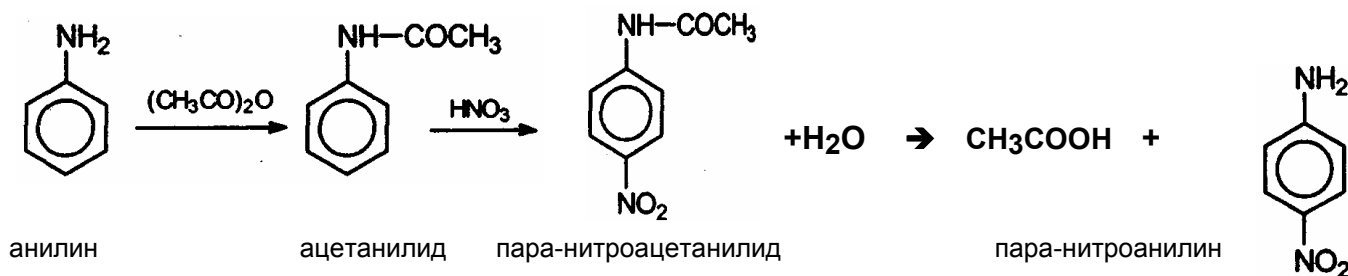
1. **Бромирование.** При взаимодействии анилина с бромной водой образуется триброманилин, выпадающий в виде белого осадка (это качественная реакция на анилин).



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

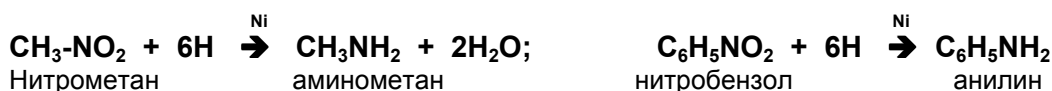


3. **Нитрование** анилина азотной кислотой без защиты аминогруппы невозможно - азотная кислота слишком сильный окислитель и взаимодействует с анилином со взрывом. Однако защита аминогруппы путем ее ацилирования (превращения в ацетанилид) дает возможность получить пара-нитроанилин.

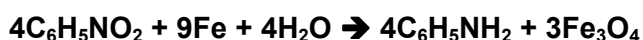


15.5. Получение первичных аминов

1. **Восстановлением** нитрогруппы в нитроалканах (восстановление нитробензола является основным способом получения анилина - реакция Зинина).



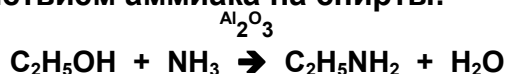
На практике источником атомарного водорода служат различные восстановители:



2. Действием аммиака на галогеналканы или хлорбензол в присутствии катализаторов (реакция алкилирования аммиака).



3. Действием аммиака на спирты:



4. Восстановлением нитрилов: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

15.6 АМИДЫ КИСЛОТ

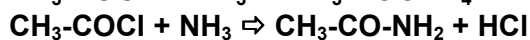
Амиды кислот - производные кислот, в которых гидроксигруппа замещена на аминогруппу:



H-CO-NH_2 амид муравьиной кислоты (формамид)

$\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$ амид уксусной кислоты (ацетамид)

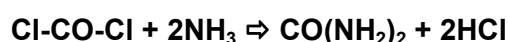
Амиды получают при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот, либо при взаимодействии хлорангидридов с аммиаком:



Амиды угольной кислоты (H_2CO_3 или HO-CO-OH)

1. неполный амид - HO-CO-NH_2 карбаминовая кислота;
2. полный амид - $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ карбамид (мочевина)

Мочевину получают при 450 атм и нагревании или аммонолизом фосгена

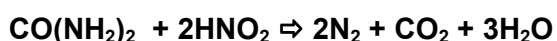


Химические свойства амидов

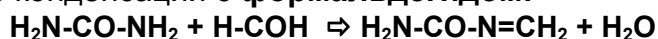
1. Мочевина и другие амиды легко гидролизуются кислотами и щелочами:



2. Мочевина окисляется до молекулярного азота и углекислого газа:



3. Вступает в реакцию конденсации с формальдегидом:



Образовавшееся соединение в дальнейшем полимеризуется по двойной связи с образованием мочевиноформальдегидных смол.

Благодаря способности мочевины гидролизоваться с образованием аммиака, она используется как удобрение. На основе мочевины синтезируется большое количество лекарственных веществ. Она используется в качестве добавки в корм скоту, противоязвенного ингредиента в новейших жевательных резинках.