

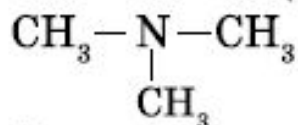
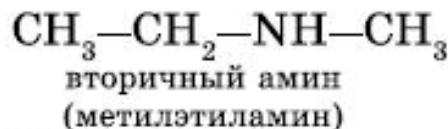
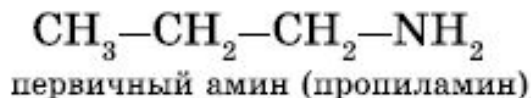
# **Азотсодержащие органические соединения**

# АМИНЫ

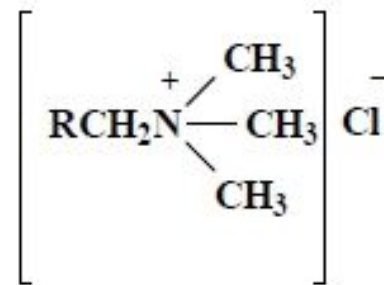
- **Амины** – органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

По числу замещённых атомов водорода различают:

- первичные (замещён один атом водорода)
- вторичные (замещены два атома из трёх)
- третичные амины (замещены все три атома)
- четвертичные аммониевые соединения



третичный амин (триметиламин)



алкилтриметиламмоний  
хлорид

По характеру органической группы, связанной с азотом:

- алифатические,
- ароматические (анилины)
- жирно-ароматические (содержат ароматический и алифатический радикалы)

По числу  $\text{NH}_2$ -групп в молекуле амины делят на моноамины, диамины, триамины либо полиамины

**Изомерия:**

- изомерия углеродного скелета,
- положения аминогруппы,
- изомерия первичных, вторичных и третичных аминов

# Нахождение в природе

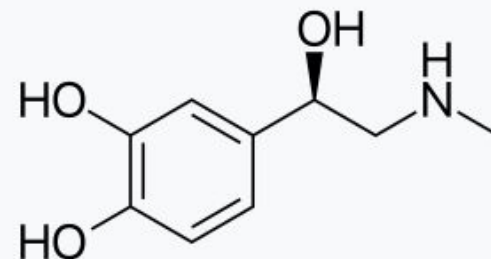
- В свободном состоянии редко встречаются в природе. **Амины образуются при гниении органических остатков, содержащих белки под действием бактерий.**
- Ряд аминов образуется в организмах растений и животных в результате биохимического распада аминокислот под действием ферментов – **биогенные амины.**
- Природные **амины животного происхождения** – адреналин, норадреналин, сератонин, мелатонин, гистамин, тирамин – участвуют в регуляции нервной, эндокринной, пищеварительной, сердечно-сосудистой систем.
- **Амины растительного происхождения** – алкалоиды морфин, кофеин, кокаин, стрихнин, хинин, никотин – характеризуются высокой физиологической активностью.
- Многие из природных биологически активных аминов ядовиты и в малых дозах вызывают галлюцинации, изменение сердечного ритма, влияют на тонус мышц и сосудов.

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  путресцин

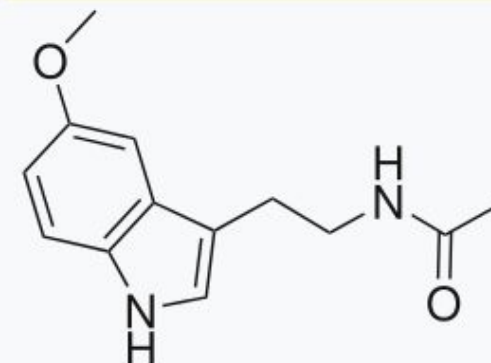
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$  кадаверин

Адреналин

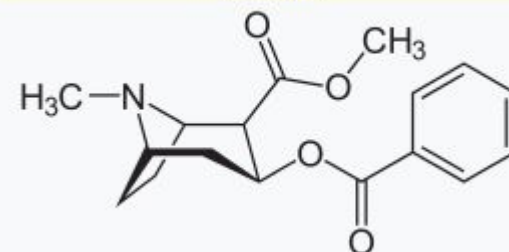
Epinephrine



Мелатонин



Кокаин



# Физические свойства аминов

- **Низшие амины** – метиламин, диметиламин, триметиламин и этиламин – при комнатной температуре **являются газами**.

- **Высшие амины** до 12 атомов углерода являются **жидкостями**.

- Амины с более длинными заместителями являются **твёрдыми веществами**.

- Низшие амины хорошо смешиваются с водой. С ростом углеводородного радикала и разветвленности растворимость снижается.

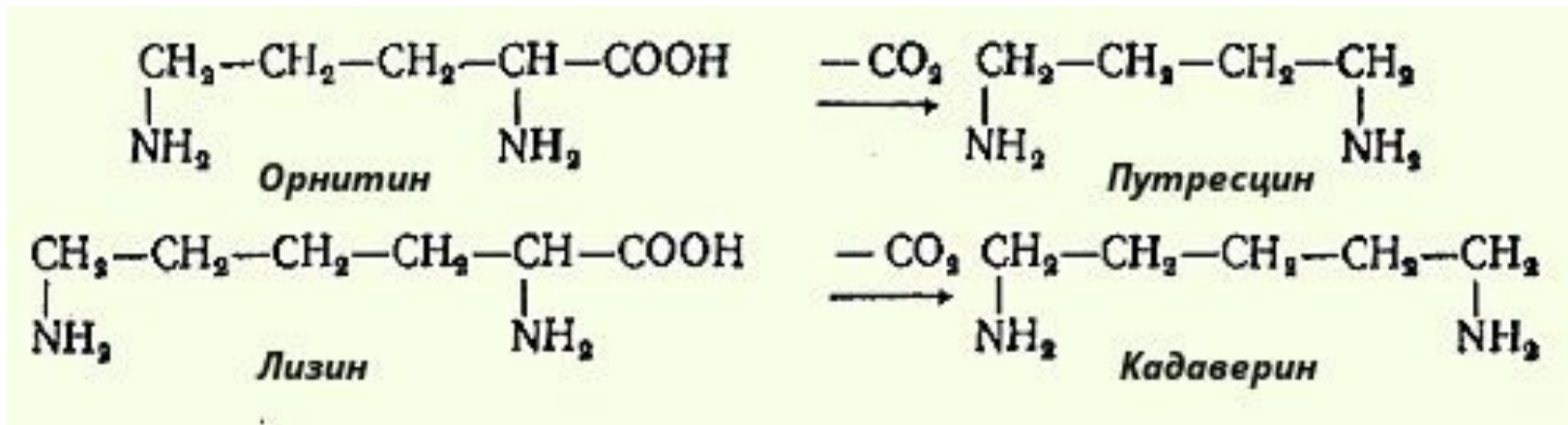
- Амины имеют характерный

Название	Формула	Температура плавления °С	Температура кипения (при 760 мм) °С
Метиламин . . . .	$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	—93,6	—6,3
Диметиламин . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	—92,2	+6,9
Триметиламин . . . .	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	—117,3	+2,8
Этиламин . . . . .	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—83,2	+16,6
Диэтиламин . . . . .	$(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH}$	—48,0	55,9
Триэтиламин . . . . .	$(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_3\text{N}$	—114,8	89,4
<i>n</i> -Пропиламин . . . . .	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—83,0	47,5
Изопропиламин . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—NH}_2$	—101,2	33,5
<i>n</i> -Бутиламин . . . . .	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—50,5	77,8
Изобутиламин . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—NH}_2$	—85,5	67,7
<i>трет</i> -Бутиламин . . . . .	$(\text{CH}_3)_3\text{C—NH}_2$	—67,5	43,8
<i>n</i> -Октиламин . . . . .	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—NH}_2$	—1,0	179—180

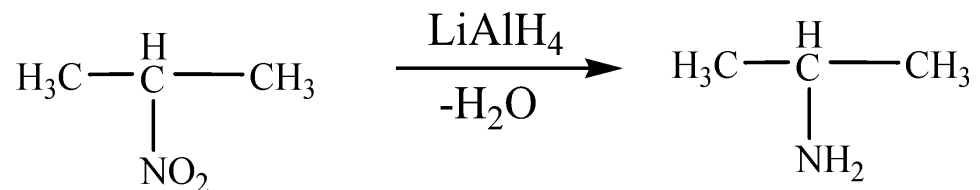
# Способы получения аминов

1) Из природных объектов

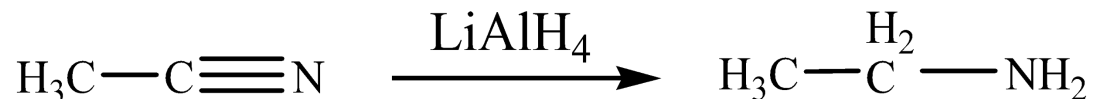
- Перегонка обезжиренных костей
- Из селедочного рассола
- Разложением аминокислот и белков



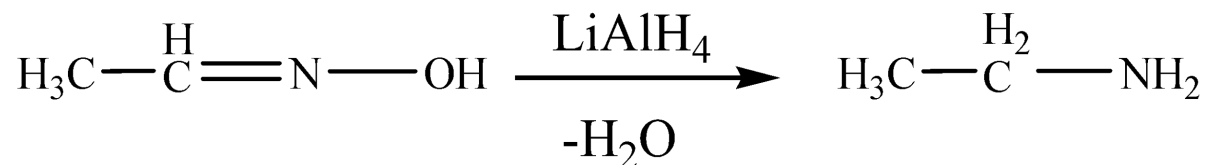
## 2) Восстановление нитросоединений



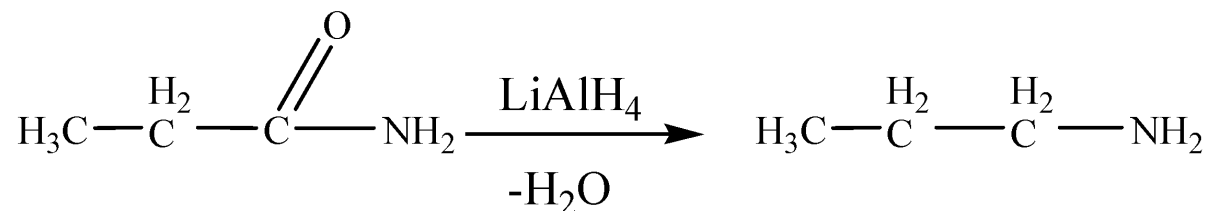
## 3) Восстановление нитрилов



## 4) Восстановление оксимов

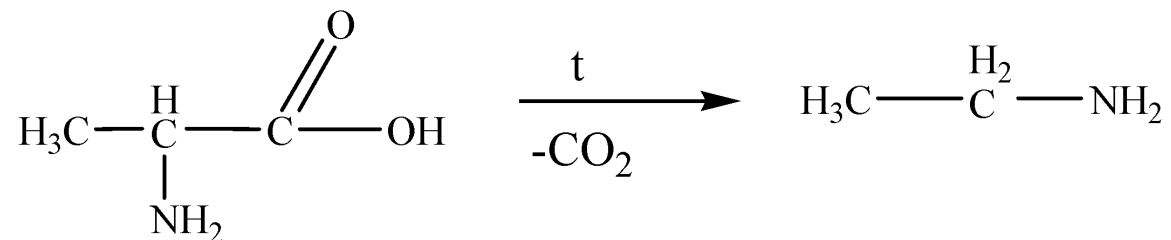


## 5) Восстановление амидов

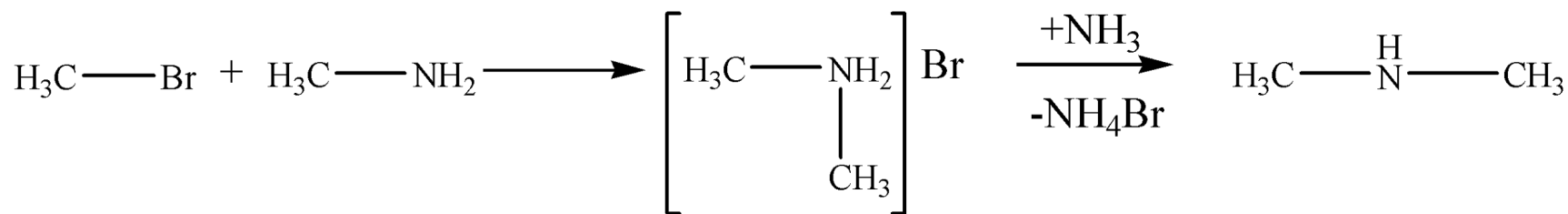
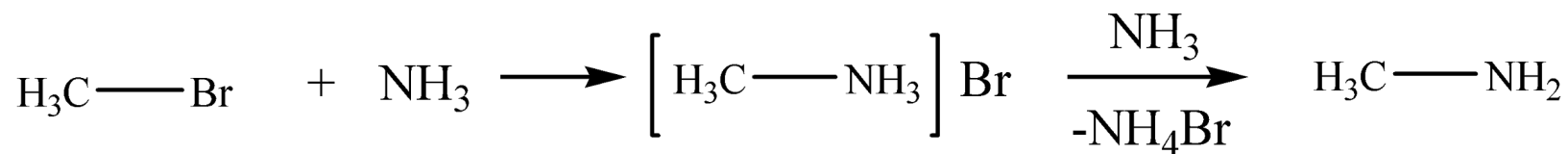




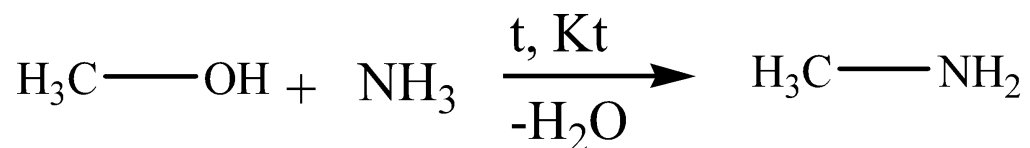
## 6) Декарбоксилированием аминокислот



## 7) Из галогенпроизводных и аммиака – реакция Гофмана



7) Пропусканием паров спирта и аммиака над катализатором  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $t=300^\circ\text{C}$

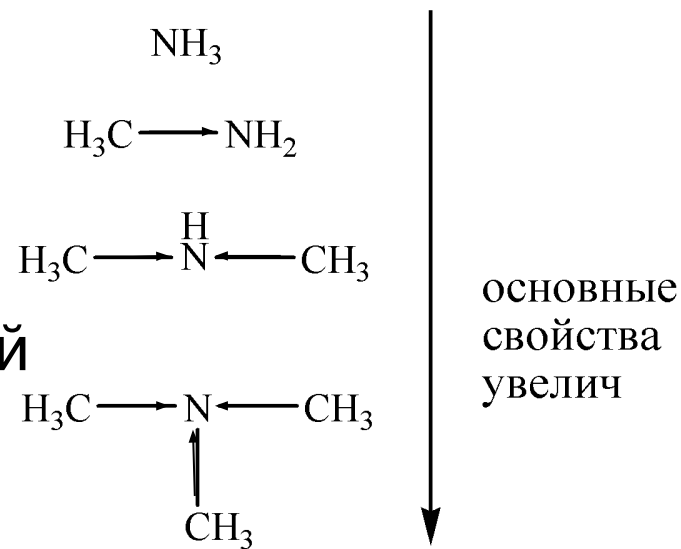
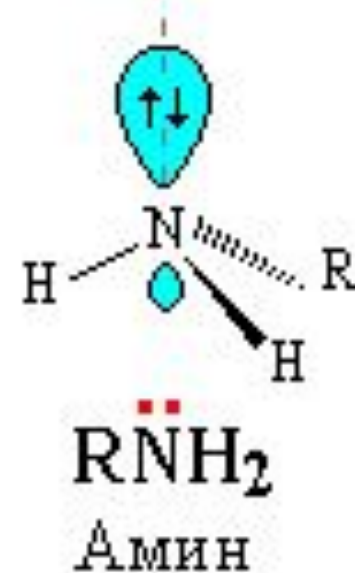


8) Из амидов кислот при расщеплении их с галогенами в щелочной среде (расщепление Гофмана)



# Строение аминов

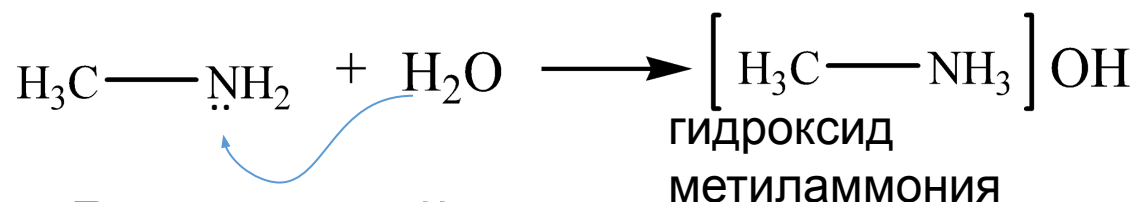
- В аминах, как и в молекуле аммиака атом азота имеет  $sp^3$ -гибридное состояние, поэтому аминогруппа алифатических аминов имеет пирамидальное строение.
- Электронная плотность в аминах смещена к более электроотрицательному атому азота.
- Амины обладают основными свойствами, их основность определяется не поделенной парой электронов азота аминоруппы.



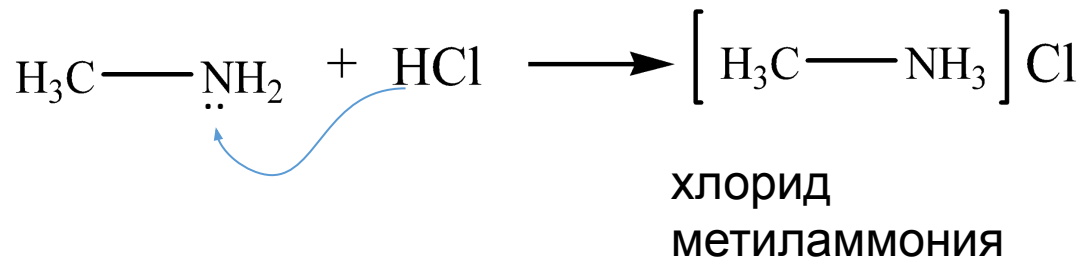
# Химические свойства аминов

- 1. Основные свойства

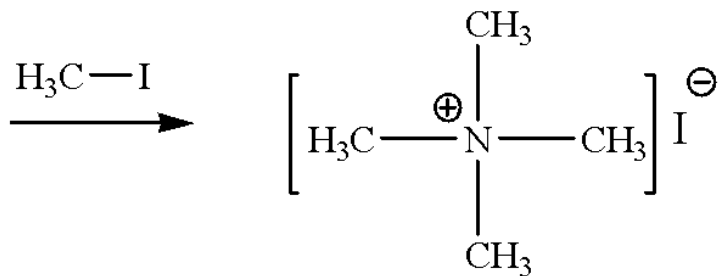
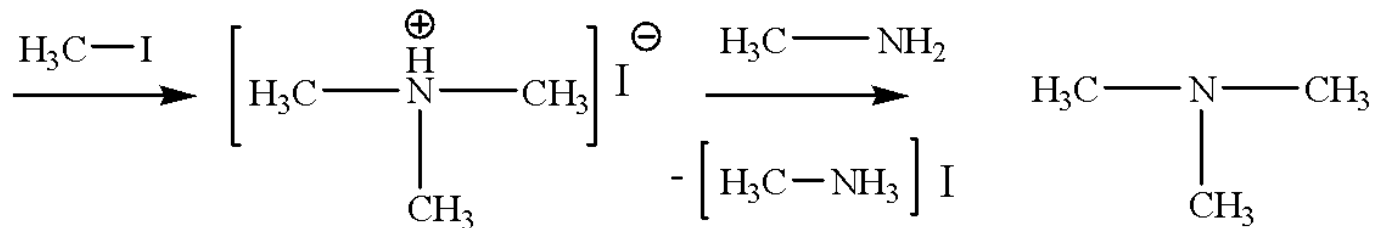
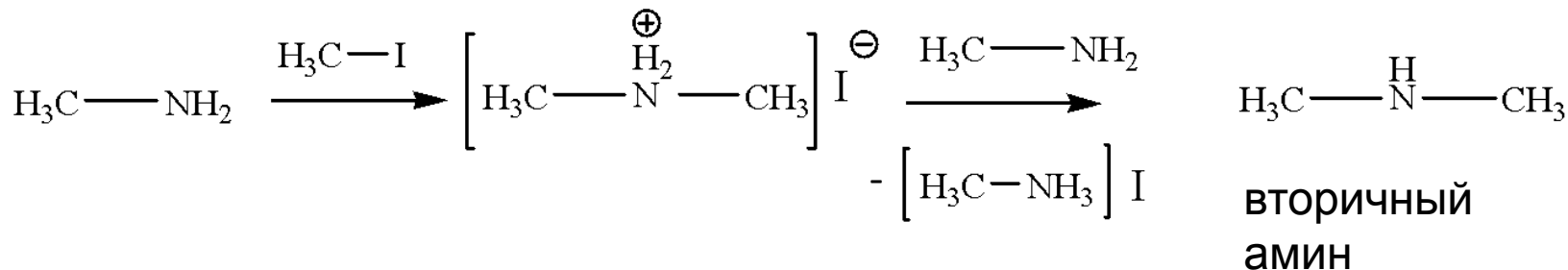
## 1) Взаимодействие с водой



## 2) Взаимодействие с кислотами



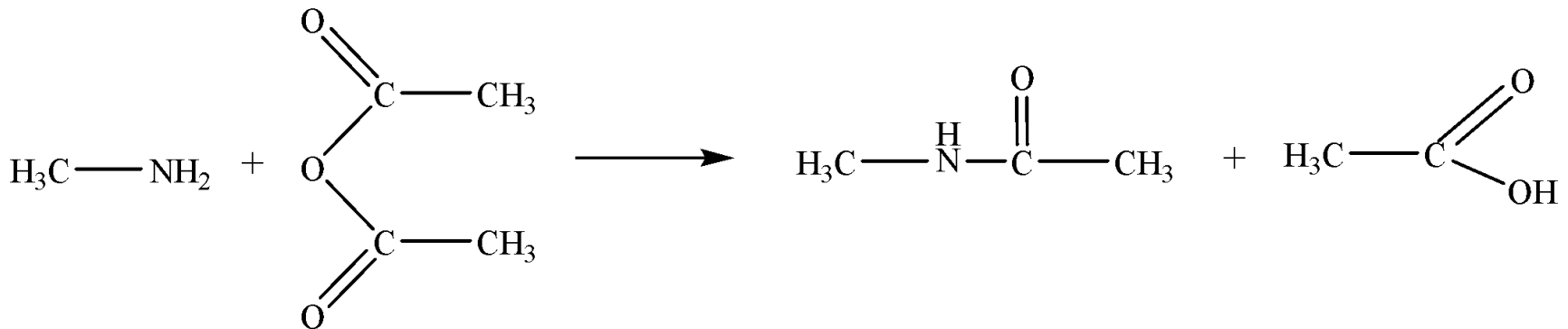
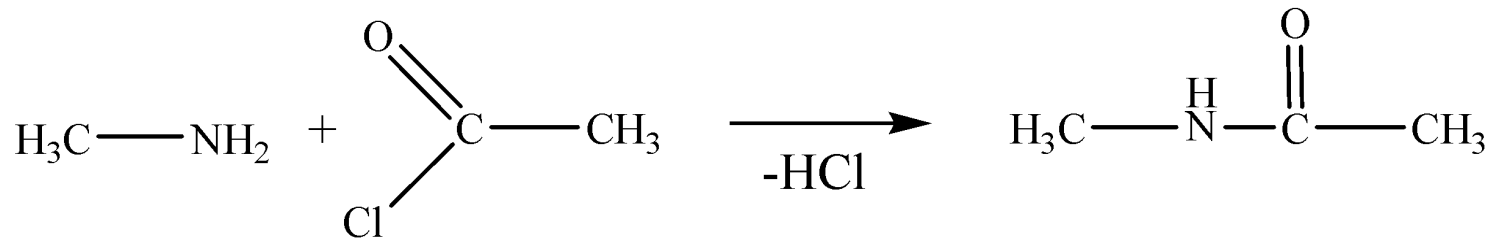
## • 2. Алкилирование (реакция Гофмана)



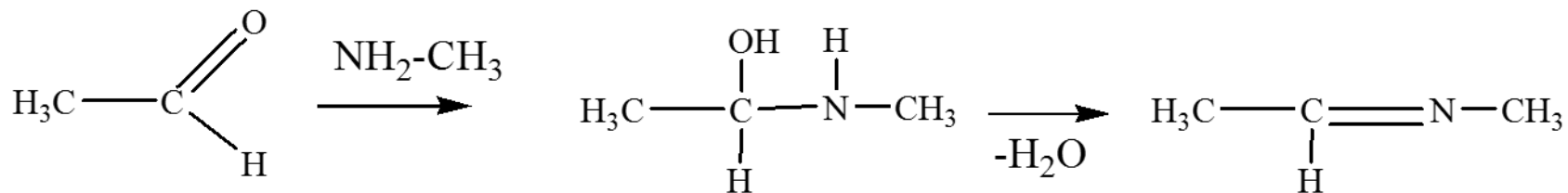
**четвертичная аммониевая соль**

- 3. Ацилирование (введение остатка кислоты)

С хлорангидридами или ангидридами кислот. Эта реакция используется для защиты аминогруппы от нежелательных реакций



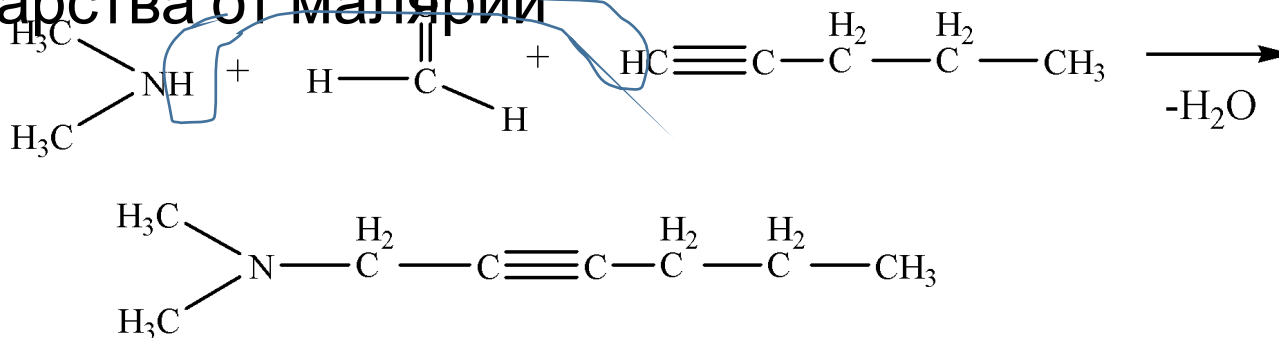
- 4. Взаимодействие с альдегидами и кетонами



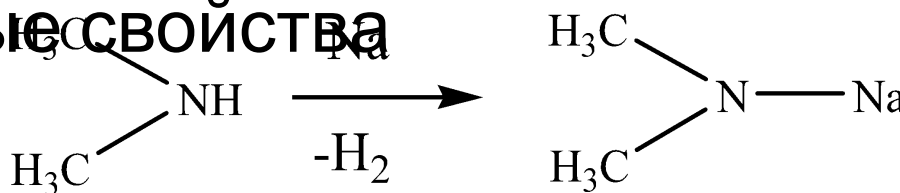
- 5. Взаимодействие с хлороформом (образование изонитрилов – соединений с крайне неприятным запахом)



- 6. Конденсация алкиламинов с формальдегидом и соединением с подвижным атомом водорода. Реакция используется для получения болеутоляющих и лекарства от малярии



- 7. Взаимодействие первичных и вторичных аминов с щелочными металлами. Слабые кислотные свойства



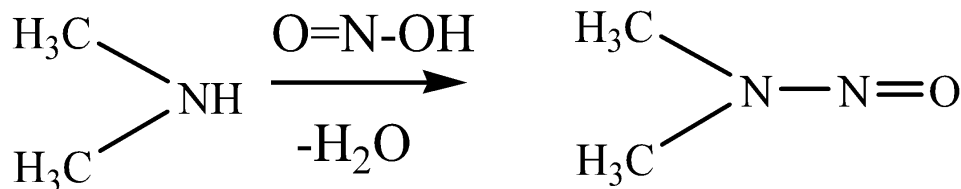


- 8. Реакция аминов с азотистой кислотой.  
Позволяет отличить первичный, вторичный и третичный амин.

- **Первичные** образуют нестойкие диазосоединения, которые разлагаются с выделением азота и образованием спирта



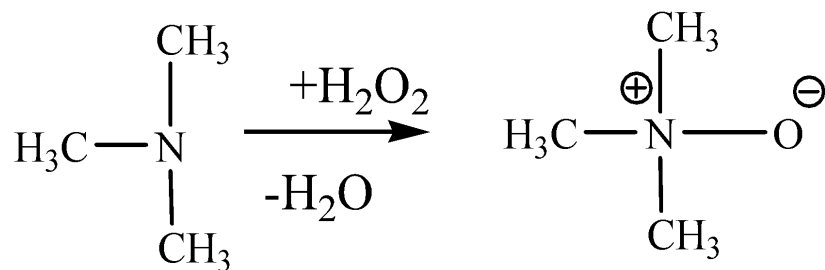
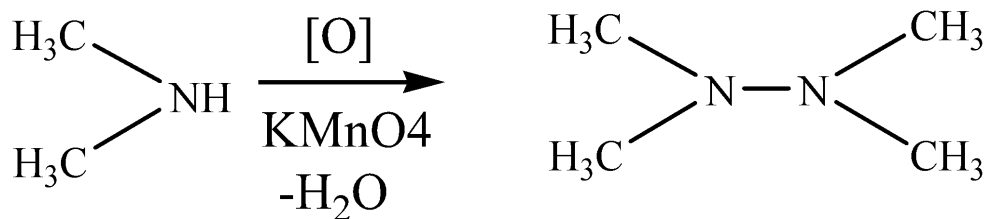
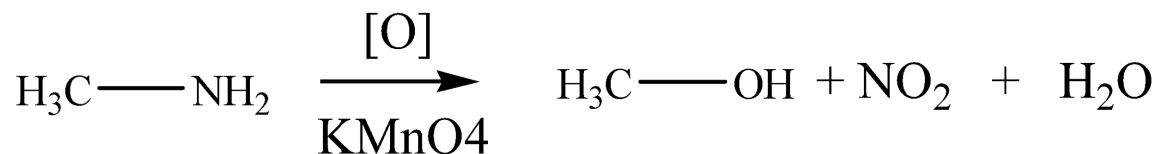
- **Вторичные амины** с азотистой кислотой образуют нитрозосоединения



- **Третичные амины** – не реагируют

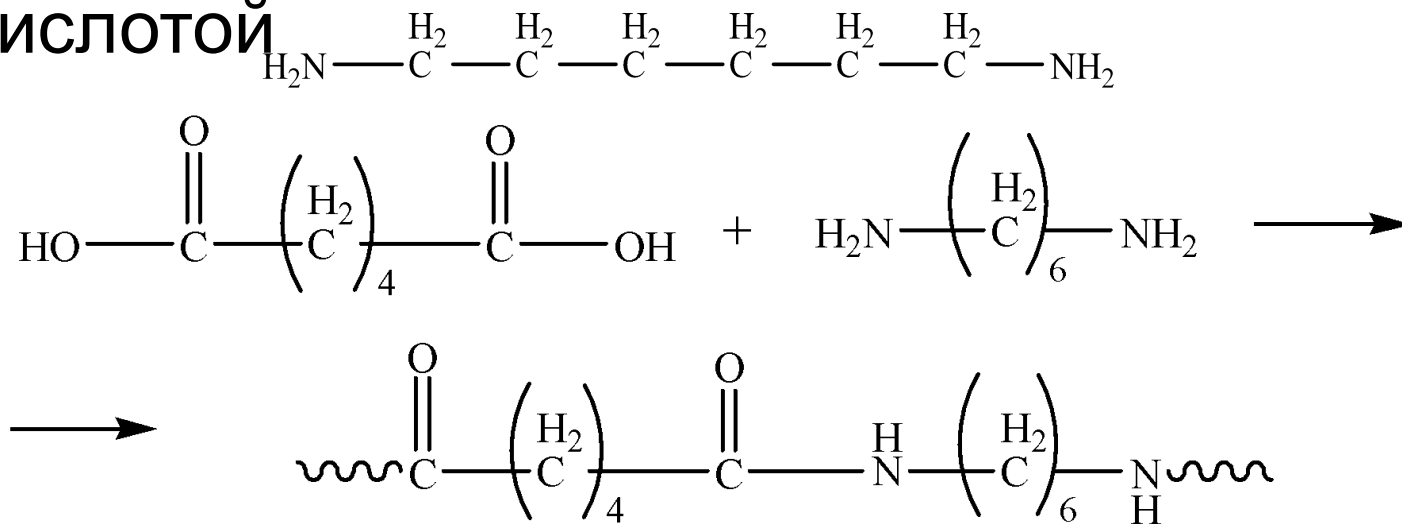
## • 9. Реакция окисления

Первичные амины окисляются до спиртов, вторичные образуют тетра производные гидразина, третичные образуют оксиды



# Диамины

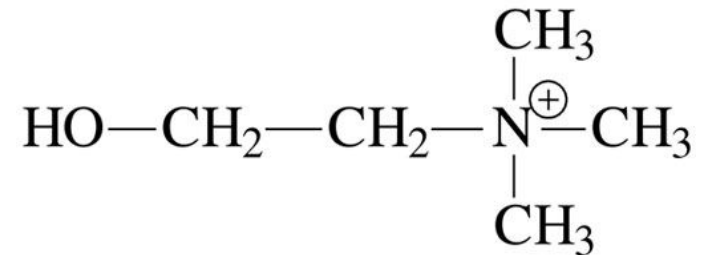
- Гексаметилендиамин используют для **производства полиамидных волокон** реакций конденсации с адипиновой кислотой



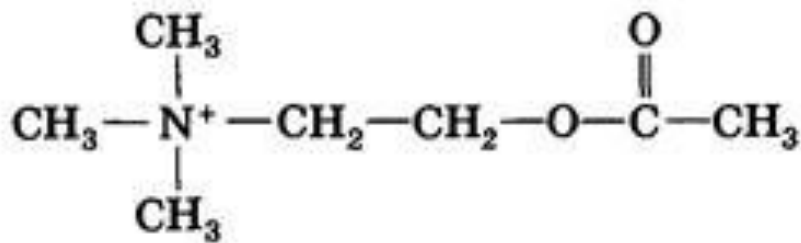
Полиамид (найлон) был самым первым синтетическим волокном. Он был изобретен в США в 1938 году доктором Уильямом Крузерсом в исследовательских лабораториях фирмы «Дюпон». Самыми первыми готовыми изделиями, в которых был использован полиамид, в 1940 году были чулки. Нейлон обеспечивал чулкам легкость, прочность и износоустойчивость.

# Аминоспирты

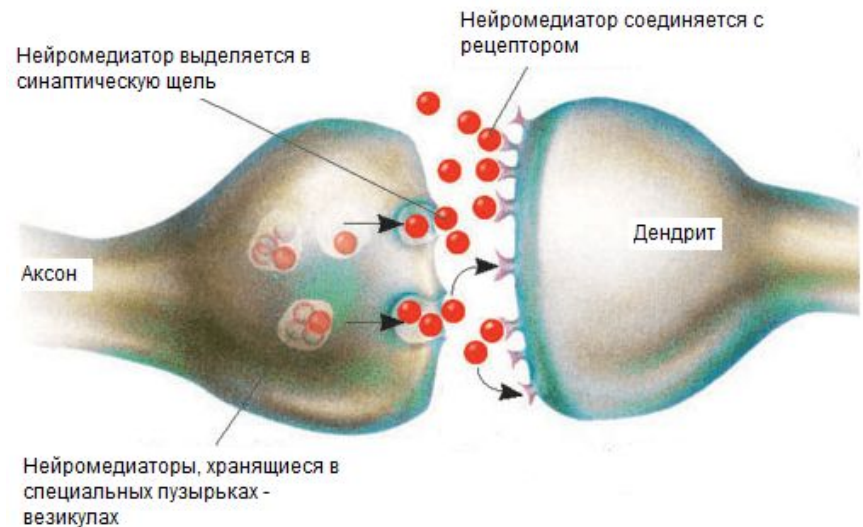
- **Холин** (от греч. «жёлчь») – органическое соединение, четвертичное аммониевое основание, катион 2-гидроксиэтилтриметиламмония.



- Является предшественником нейромедиатора ацетилхолина

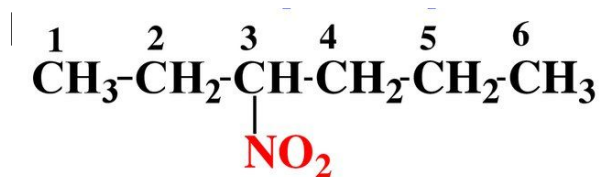


Ацетилхолин

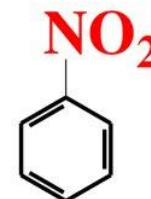


# Нитросоединения

- **Нитросоединения** – органические соединения, содержащие одну или несколько нитрогрупп – NO<sub>2</sub>. Под нитросоединениями обычно подразумевают С-нитросоединения, в которых нитрогруппа связана с атомом углерода (нитроалканы, нитроалкены, нитроарены)
- В зависимости от строения радикала R, различают алифатические (предельные и непредельные), ациклические, ароматические и гетероциклические нитросоединения.
- По характеру углеродного атома, с которым связана нитрогруппа, нитросоединения подразделяют на первичные, вторичные и третичные.



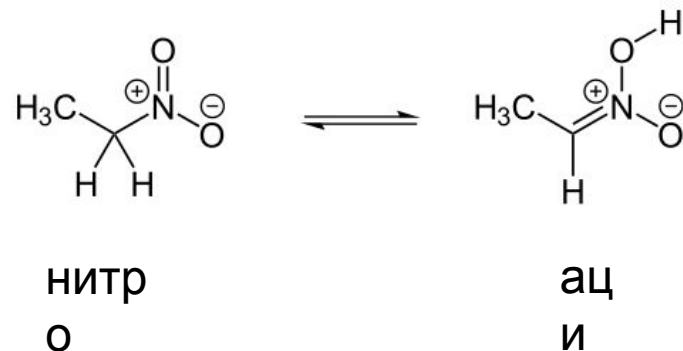
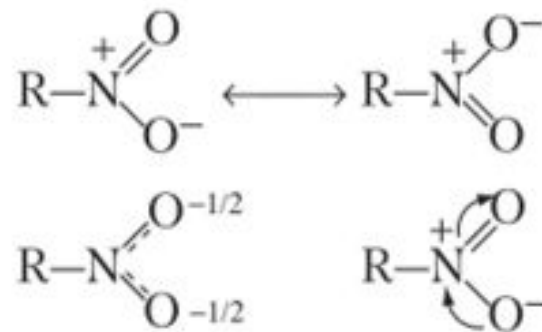
3-нитрогексан



нитробензол

# Особенности строения

- **Нитро группа является сопряженной системой**, в которой атом азота находится в состоянии  $sp_2$  гибридизации.
- Связь  $N=O$  находится в сопряжении со свободной парой электронов другого атома  $O$ . **Обе связи выравниваются**, т.к. оба атома  $O$  имеют равное число электронов.
- При наличии  $\alpha$ -атомов водорода (в случае первичных и вторичных алифатических нитросоединений) возможна таутомерия между нитросоединениями и аци-формами нитросоединений.



# Получение

1. Нитрование (по Коновалову) 140-150°C разбавленной азотной кислотой или оксидами азота



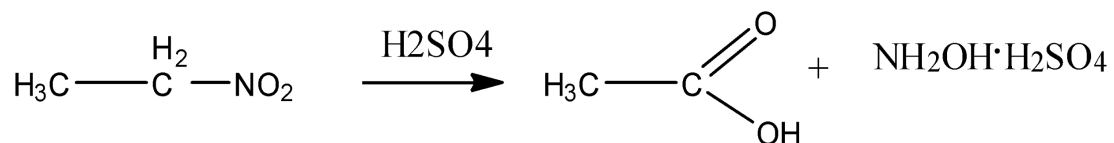
2. Из галогенпроизводных (реакция Мейера):



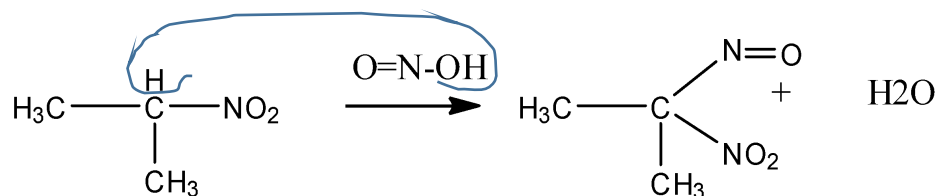
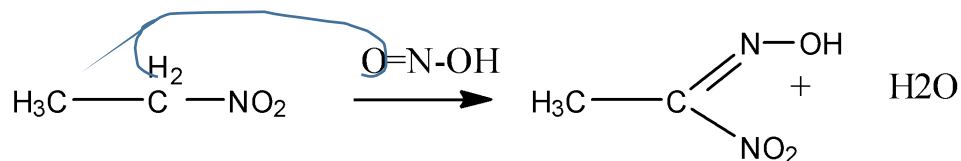


# Химические свойства

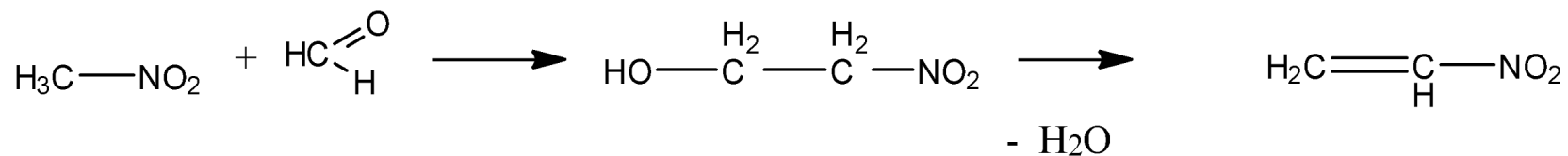
## 1) С минеральными кислотами



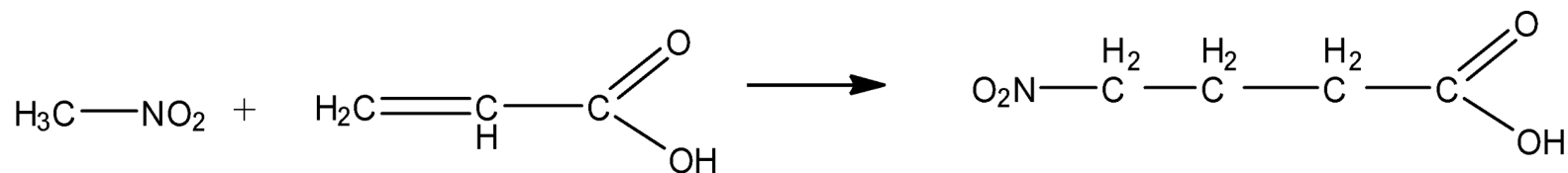
## 2) С азотистой кислотой. Первичные образуют нитроловые кислоты, вторичные – нитрозо-нитро соединения. Третичные не реагируют



### 3) Реакции конденсации с карбонильными соединениями

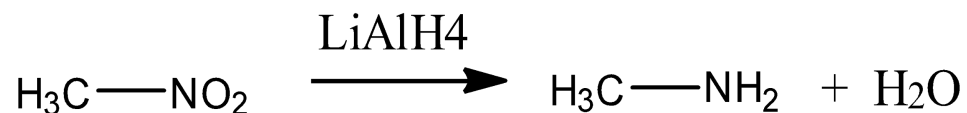


### 4) Реакции присоединения для соединений с активными двойными связями

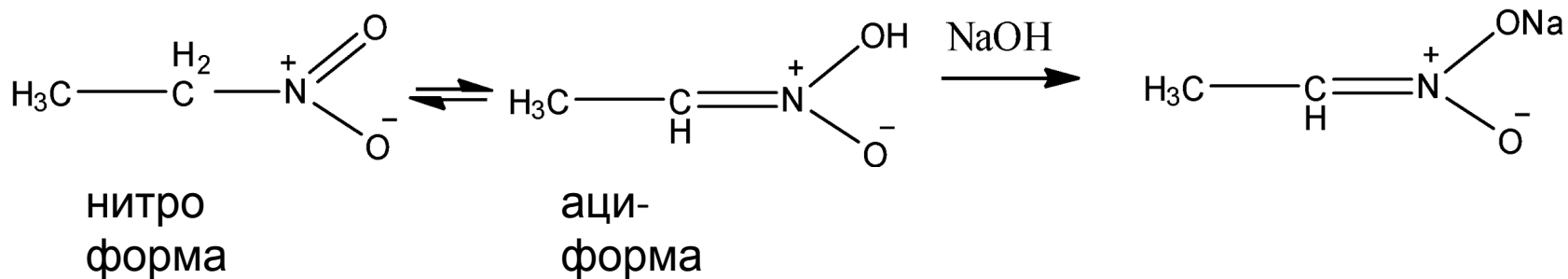


против правила  
Марковникова

## 5) Реакция восстановления



## 6) Взаимодействие с щелочами для аци-формы



# Применение аминов и нитросоединений

**Амины** широко используются для получения лекарственных веществ (димедрол, стрептоцид, парацетамол и др.), красителей и исходных продуктов для органического синтеза.

Низшие алифатические амины используются для синтеза лекарственных средств, пестицидов и пластмасс.

Алифатические амины применяются при производстве резины, пластмасс, красителей, косметики.

**Метиламин** применяется в синтезах инсектицидов, фунгицидов, ускорителей вулканизации, поверхностно-активных веществ (ПАВ), лекарственных средств, красителей, ракетных топлив, растворителей.

**Нитросоединения** - полупродукты в производстве красителей, полимеров, моющих препаратов и ингибиторов коррозии; смачивающих, эмульгирующих, диспергирующих агентов; пластификаторов и модификаторов полимеров, пигментов и пр. Они находят широкое применение в органическом синтезе

**Нитропарафины** обладают сильным местным раздражающим действием и являются относительно токсичными веществами. Относятся к клеточным ядам общего действия, особенно опасны для печени.