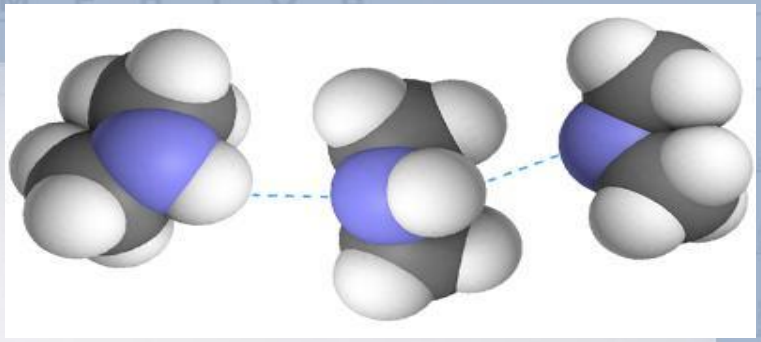


Амины, анилин: строение, свойства, получение, применение.

pedsovet.su

1. **Амины** — органические соединения, представляющие собой производные аммиака, в молекулах которых 1, 2 или 3 атома водорода замещены на углеводородный радикал.

2. **NH_2 - аминогруппа (функциональная)**

Амины

первичные

Метиламин

CH_3-NH_2

вторичные

Диметиламин

CH_3-NH-CH_3

третичные

Триметиламин

CH_3-N- CH_3
|
CH_3

Изомерия аминов

- **Положения аминогруппы**

$CH_3CH_2CH_2–NH_2$

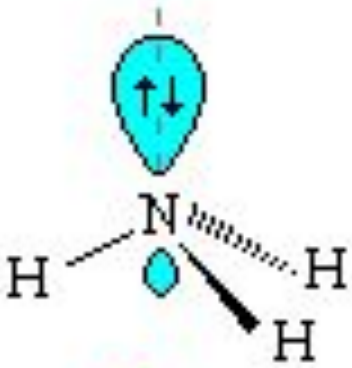
$$\begin{array}{c} CH_3–CH–CH_3 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

- **Изомерия углеродного скелета**

$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

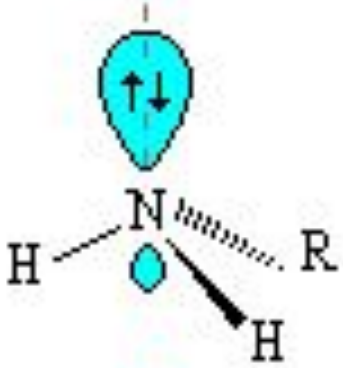
$$\begin{array}{c} CH_3CHCH_2NH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Строение молекулы амина.



$\ddot{N}H_3$

Аммиак



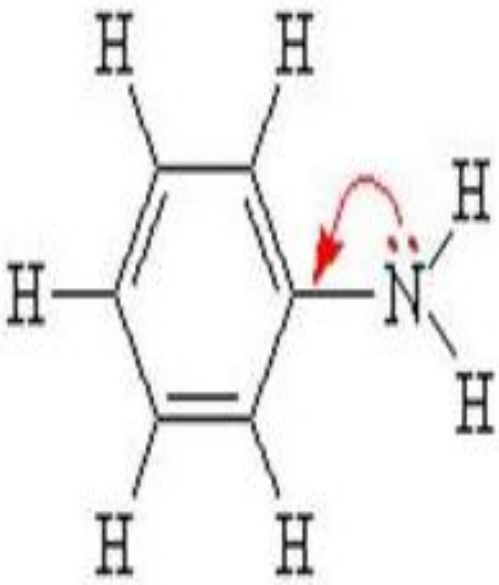
$R\ddot{N}H_2$

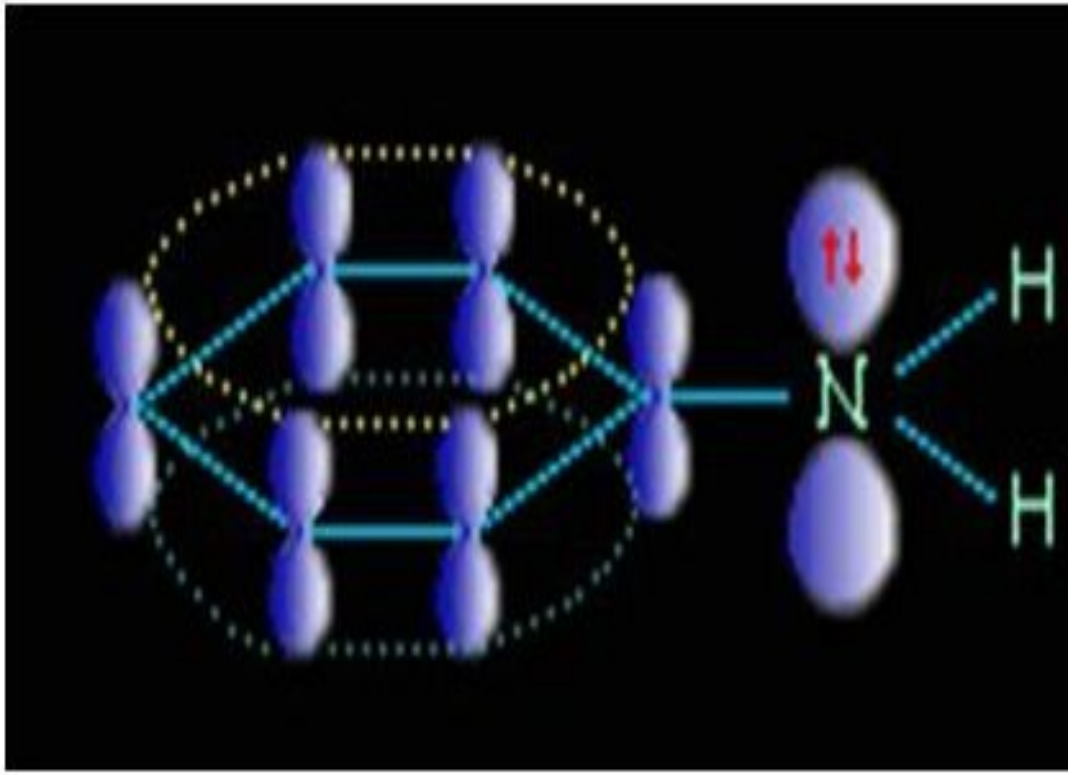
Амин

- Атом азота в аминах находится в состоянии sp^2 - гибридизации.
- Имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей в пространстве.
- Три гибридных орбиталей участвуют в образовании связей N – C или N – H.
- На четвертой sp^3 -орбитали находятся два неспаренных электрона, способных к образованию химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Вывод: наличие неподелённой пары электронов, способной к присоединению катиона водорода (как у аммиака), обусловливает свойства аминов как **органических оснований.**

Представитель аминов ароматических – анилин.





Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:

$C_6H_5NH_2 < NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$

Физические свойства

- Простейшие амины (***метиламин, диметиламин, триметиламин***) – газообразные вещества. Остальные низшие амины – жидкости, которые хорошо растворяются в воде. Имеют характерный запах, напоминающий запах аммиака.
- Первичные и вторичные амины способны образовывать водородные связи. Это приводит к повышению их температуры.
- Анилин – маслянистая жидкость, ограниченно растворимая в воде, кипящая при температуре 184С
- С увеличением молекулярной массы увеличиваются плотность и температура кипения аминов, а растворимость их в воде уменьшается.

Химические свойства аминов

Основные свойства

1.Взаимодействие с водой.
2. Взаимодействие с кислотами.

Реакции окисления

Горение.

Реакции замещения (для ароматических аминов)

1. Реакция бромирования.
2. Реакция нитрования.

Химические свойства

1. Амины как основания.

Атом азота аминогруппы за счет неподеленной пары электронов может образовывать ковалентную связь по донорно – акцепторному механизму, вступая в роли донора. В связи с этим амины способны присоединять катион водорода.

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

ИОН АММОНИЯ

$$CH_3 - CH_2 - NH_2 + H^+ \rightarrow CH_3 - CH_2 - NH_3^+$$

ИОН ЭТИЛАММОНИЯ

Присоединение водорода по донорно-акцепторному механизму.

$H_3N: + H^+ \longrightarrow NH_4^+$ ион аммония

$H_3C\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow H_3CNH_3^+$ ион метиламмония

$C_6H_5\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow C_6H_5NH_3^+$

ион фениламмония

Основное свойство аминов (взаимодействие с кислотами)

$$H_3CNH_2 + HCl \longrightarrow [CH_3NH_3]^+Cl^-$$

хлорид метиламмония

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5NH_3]^+Cl^-$$

хлорид фениламмония

Ослабление основных свойств

$CH_3NH_2 \longrightarrow NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2$

Причина – влияние радикала

Реакция окисления. Амины горят.

На воздухе с образованием углекислого газа, воды и азота:

$$4CH_3NH_2 + 9O_2 \rightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$$

Амины вступают в реакцию нуклеофильного замещения.

Выступая в роли нуклеофилов:

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2NH_2 \rightarrow (CH_3CH_2)_2NH_2^+Br$$

Амины взаимодействуют с производными карбоновых кислот (*<u>сложными эфирами, хлорангидридами, ангидридами</u>*).

Образуя ***Амиды*** – важнейший класс органических соединений:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-O-CH_3+CH_3CH_2NH_2 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-NH-CH_2CH_3+CH_3OH$$

Амид – является продуктом замещения гидроксильной группы на остаток амина.

Химические свойства аминов

1. **Взаимодействие с водой**

(изменяют цвет индикаторов, проявляя основные свойства):

$$CH_3 – NH_2 + H_2O = [CH_3NH_3]^+ + OH^-$$

метиламмония

2. **Взаимодействие с минеральными кислотами:**

$$CH_3 – NH_2 + HCl = [CH_3NH_3]^+ Cl^-$$

метиламмония хлорид

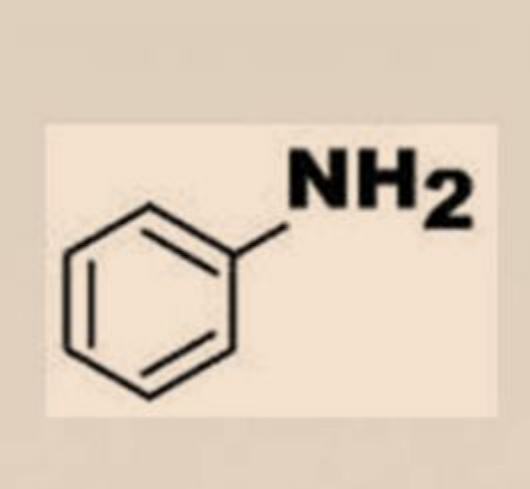
3. **Реакция горения:**

$$4CH_3NH_2 + 9O_2 = 4CO_2 + 2N_2 + 10H_2O$$

4. **Взаимодействие с бромной водой:**

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 = C_6H_2Br_3NH_2\downarrow + 3HBr$$

2,4,6-трибромамнилин



Получение аминов

1 способ Нагревание галогенпроизводных с аммиаком или менее замещенными аминами (р-ия Гофмана) - S_N

$RHal + NH_3 \rightarrow RNH_2 + «HHal»$ или

$RHal + NH_3 \rightarrow RNH_3^+Hal^-$ (и далее)

2 способ Взаимодействие спирта и аммиака или менее замещенного амина (t^o, Al_2O_3) – S_N

$ROH + NH_3 \rightarrow RNH_2 + H_2O$

$ROH + RNH_2 \rightarrow R_2NH + H_2O$ и т.д.

3 способ Восстановление нитропроизводных и <u>нитрилов</u>

$PhNO_2 + 3Zn + 6HCl \rightarrow PhNH_2 + 3ZnCl_2 + 2H_2O$

(другие реагенты – Al + NaOH, Fe + HCl…)

$R\text{-}C{\equiv}N + 2H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ (в прис. Pt)

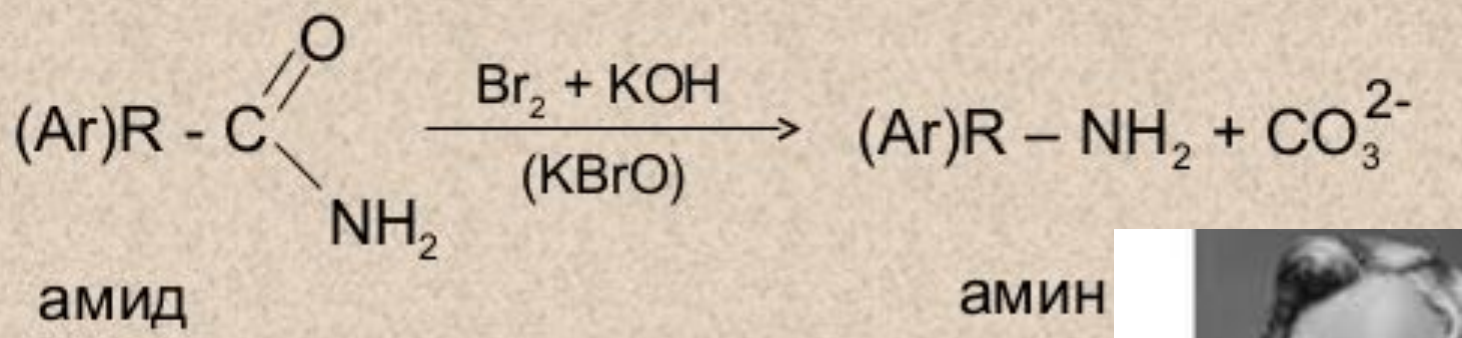
$R\text{-}N{\equiv}C + 2H_2 \rightarrow R\text{-}NH\text{-}CH_3$ (в прис. Pt)

MyShar

Получение аминов

4 способ

. Получение аминов из кислот через амиды по реакции Гофмана:



Август Вильгельм Гофман (1818-1892)

!При реакции Гофмана группа (Ar) R: мигрирует от атома углерода к соседнему атому азота.

Применение аминов.

Амины

- Лекарства
- Стабилизаторы
- Пластики: нейлон, полиуретан
- Пестициды
- Анилиновые красители

Нахождение аминов в природе

- В свободном состоянии простые амины редко встречаются в природе. Амины образуются при гниении органических остатков, содержащих белки под действием бактерий.

  Например, *путресцин* и *кадаверин*.

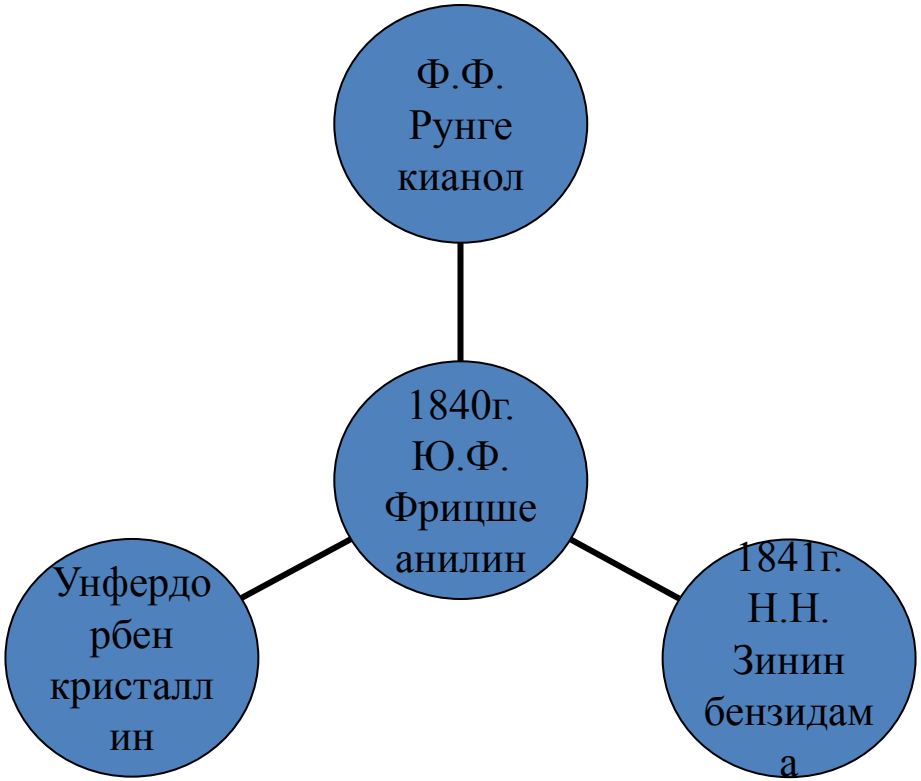
  $H_2N\ (CH_2)_4NH_2$ *путресцин*

  $NH_2—\ (CH_2)_5\text{-}NH_2$ *кадаверин*
- Запах селедочного рассола обусловлен триметиламином.

- Ряд аминов образуются в организмах растений и животных в результате биохимического распада аминокислот под действием ферментов (биогенные амины). Такие амины обладают высокой биологической активностью.
- Природные амины **животного происхождения**— *адреналин, норадреналин, серотонин, мелатонин, гистамин, тирамин* — участвуют в регуляции центральной нервной, пищеварительной, эндокринной, сердечно-сосудистой и других систем.
- Адреналин оказывает стимулирующее воздействие на ЦНС. Он повышает уровень бодрствования, энергию и активность,

- Серотонин является химическим передатчиком импульсов между нервными клетками человеческого мозга и контролирует аппетит, сон, настроение и эмоции человека. При снижении уровня серотонина повышается чувствительность болевой системы организма.
- Амины **растительного происхождения** – алкалоиды (*морфин, кофеин, кокаин, стрихнин, хинин и никотин*), характеризуются высокой физиологической активностью.
- Многие из природных биологически активных аминов ядовиты. Так называемые, психоактивные амины найдены в мухоморе, спорынье, мимозе, дурмане, белене, чилибухе, тропических растениях. В малых дозах такие вещества вызывают различного вида галлюцинации, изменяют тонус сердечной мышцы и сосудов.

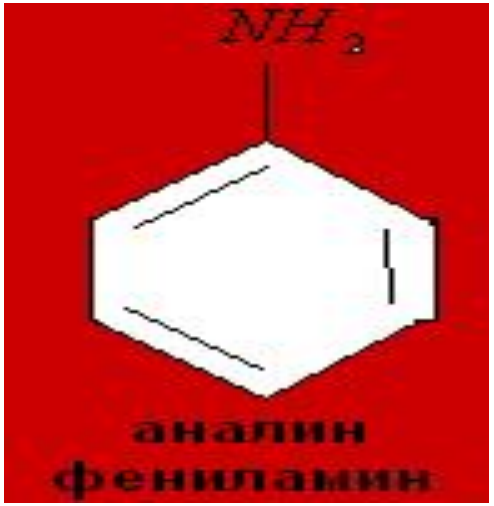
Открытие анилина

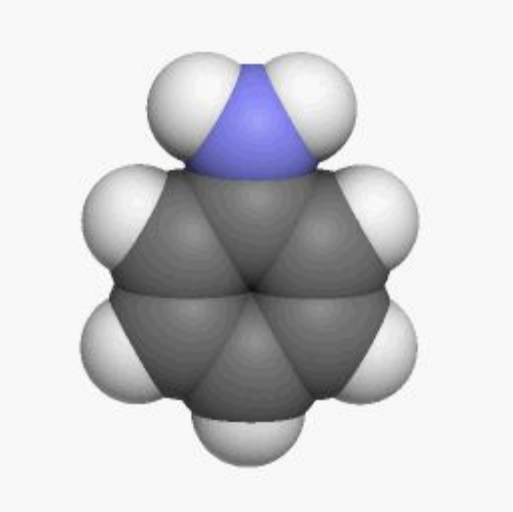


1843г. Гофман доказал, что это одно вещество

Анилин

Амины, в которых аминогруппа связана непосредственно с ароматическим кольцом, называются **<u>матическими аминами</u>**





Получение анилина

1. Реакция Зинина – восстановление нитробензола водородом при t = 300^{0}C

$$C_6H_5 - NO_2 + 6\,H \xrightarrow[K]{300^0C} C_6H_5 - NH_2 + 2H_2O$$

2. В промышленности – восстановление нитробензола металлами, например чугунными стружками, в кислой среде.

MyShared

Физические свойства

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184 °С, т. пл. – 6 °С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Свойства анилина

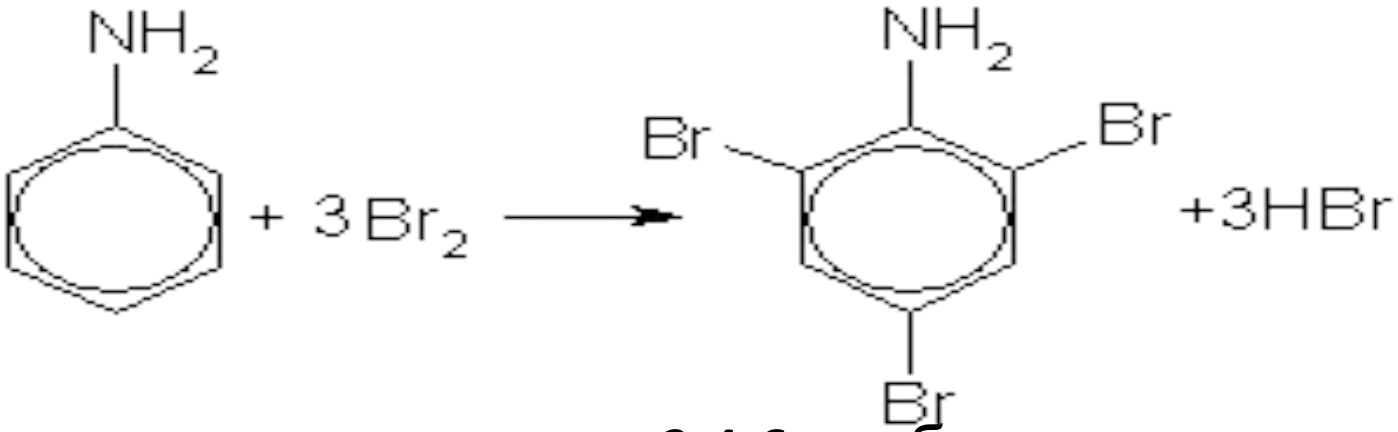
1. Анилин - гораздо более слабое основание, чем алифатические амины (K_b = $5{,}2 \cdot 10^{-10}$). Это объясняется тем, что электронная пара атома азота, которая обусловливает основные свойства аминов, частично смещается в бензольное кольцо.

Анилин реагирует с сильными кислотами, образуя соли фениламмония $C_6H_5NH_3^+$, которые хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в неполярных органических растворителях:

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_3Cl$$

2. Анилин весьма активен в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце. Это объясняется электронными эффектами, которые приводят к увеличению электронной плотности в кольце.

Анилин легко бромируется даже под действием бромной воды, давая белый осадок 2,4,6-триброманилина:



2,4,6-триброманилин

3. При реакции анилина с азотистой кислотой образуются диазосоединения — соли диазония $C_6H_5N_2^+$:

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5\text{-}N{\equiv}N]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O.$$

4. Анилин легко окисляется различными окислителями с образованием ряда соединений, поэтому он темнеет при хранении. При действии хлорной извести Ca(Cl)OCl на водный раствор анилина появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это — качественная реакция на анилин.

Применение анилина

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