# 

## АМИНЫ азотсодержащие органические соединения, производные NH<sub>3</sub> атомы Н в к-ром замещены на УВ R

## C<sub>n</sub>H<sub>2n+3</sub>N

общая формула предельных аминов

#### КЛАССИФИКАЦИЯ АМИНОВ ПО ЧИСЛУ УВ РАДИКАЛОВ

Если в NH<sub>3</sub> замещён один атом H, такие амины называют **первичными**, если замещено два атома H, амины называют **вторичными**, если замещено три атома H, амины называют **третичными**.



### Классификация аминов



### Классификация аминов

#### моноамины:

R - NH<sub>2</sub>

по числу аминогрупп:

#### диамины:

NH<sub>2</sub> — R — NH<sub>2</sub>

#### полиамины:

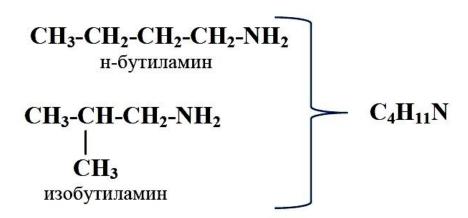
#### НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ

Названия аминов = перечисление УВ R + -амин.

#### ИЗОМЕРИЯ АМИНОВ

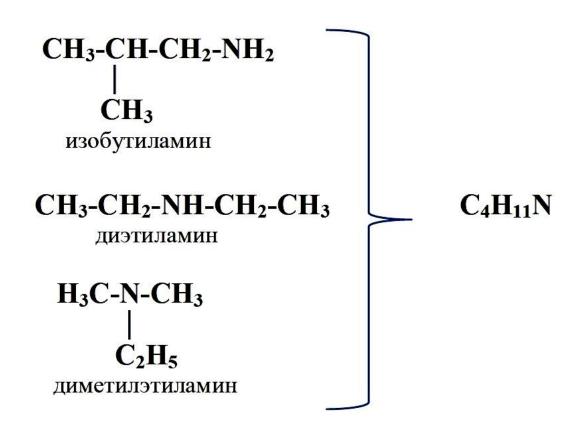
#### СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

1. Изомерия углеродного скелета.



2. Изомерия положения функциональной группы.

3. Изомерия аминогруппы (первичные, вторичные и третичные амины с одинаковым кол-вом атомов С изомерны друг другу).



#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВ-ВА АМИНОВ

**Простейшие амины** (метиламин, диметиламин, триметиламин) - газы с запахом аммиака, амины от  $C_4H_{11}N$  до  $C_{15}H_{33}N$  - жидкости с запахом тухлой рыбы, амины от  $C_{16}H_{35}N$  - тв. в-ва. Из-за наличия водородных связей с молекулами воды низшие амины хорошо в воде растворимы. С увеличением длины углеводородного радикала растворимость аминов снижается.

**Анилин -** бесцв., прозрачная маслянистая жидкость, плохо растворимая в воде, тяжелее воды, ядовит. При хранении анилин легко окисляется (желтеет). Смешивая анилин с водой при энергичном встряхивании, получают эмульсию анилина - мутную жидкость

#### ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ

1. Алкилирование NH<sub>3</sub> (замена атома H алкильным R) - р-ция Гофмана.

$$CH_3$$
- $Cl$  +  $2NH_3$  —  $CH_3$ - $NH_2$  +  $NH_4Cl$  хлорметан аммиак метиламин

После образования первичного амина р-ция идёт дальше с образованием вторичного и третичного аминов:

Амин из его соли вытесняют более сильным основанием:

$$[CH_3-NH_2-CH_3]Cl+NaOH \longrightarrow CH_3-NH-CH_3+NaCl+H_2O$$
 хлорид диметиламмония диметиламин

$$[CH_{3}-NH-CH_{3}]Cl+NaOH \longrightarrow CH_{3}-N-CH_{3}+NaCl+H_{2}O$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$TPИМЕТИЛАМИН$$

хлорид триметиламмония

2. Аммонолиз спиртов (вз-е NH<sub>3</sub> со спиртом) - промышленный способ получения аминов.

$$R ext{-OH} + NH_3 \xrightarrow{t, kat} R ext{-NH}_2 + H_2O$$
 $C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5 ext{-NH}_2 + H_2O$ 
 $T_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5 ext{-NH}_2 + H_2O$ 
 $T_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5 - NH_2 + H_2O$ 
 $T_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5 - N-C_2H_5 + H_2O$ 
 $T_2H_5 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5$ 
 $T_2H_5 \xrightarrow{t, Al_2O_3} C_2H_5$ 

- 3. Восстановление нитросоединений.
  - а) гидрирование (каталитическое восстановление):

$$R-NO_2 + 3H_2$$
  $\xrightarrow{Ni}$   $R-NH_2 + 2H_2O$   $\xrightarrow{Ni}$   $C_2H_5-NO_2 + 3H_2$   $\xrightarrow{Ni}$   $C_2H_5-NH_2 + 2H_2O$   $\xrightarrow{\text{нитроэтан}}$   $\xrightarrow{\text{утиламин}}$ 

б) восстановление атомарным водородом.

Для получения атомарного H используется реакция Zn или Fe c HCl.

$$C_2H_5$$
-NO<sub>2</sub> + 6[H]  $\xrightarrow{Z_n + HCl}$   $C_2H_5$ -NH<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O   
нитроэтан этиламин

4. Восстановление (гидрирование) нитрилов.

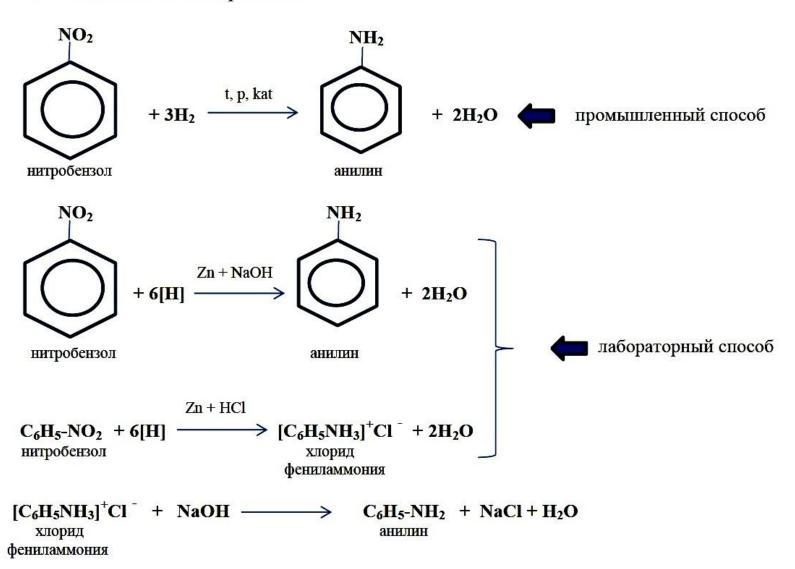
$$R-C\equiv N+2H_2 \xrightarrow{N_i} R-CH_2-NH_2$$
  $\longrightarrow R-CH_2-NH_2$   $\longrightarrow N_i$   $\longrightarrow C_3H_7-CH_2-NH_2$  бутаннитрил бутиламин

5. Восстановление (гидрирование) амидов.

6. Вытеснение амина из его соли более сильным основанием.

#### ПОЛУЧЕНИЕ АНИЛИНА

1. Восстановление нитробензола.



2. Действие сульфида аммония на нитробензол - р-ция Зинина.

$$C_6H_{5}$$
-NO<sub>2</sub> + 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S  $\longrightarrow$   $C_6H_{5}$ -NH<sub>2</sub> + 3S $\downarrow$  + 6NH<sub>3</sub> $\uparrow$  + 2H<sub>2</sub>O анилин

3. Вз-е фенола или хлорбензола с аммиаком.

#### ХИМ. СВ-ВА АМИНОВ

Основные св-ва увеличиваются в ряду:

Вз-е с водой.

$$CH_{3}$$
- $NH_{2}$  +  $H_{2}O$   $\rightleftharpoons$   $[CH_{3}$ - $NH_{3}]^{+}$  +  $OH^{-}$  метиламин метиламмония

 $CH_{3}$ - $NH$ - $CH_{3}$  +  $H_{2}O$   $\rightleftharpoons$   $[CH_{3}$ - $NH_{2}$ - $CH_{3}]^{+}$  +  $OH^{-}$  диметиламин диметиламмония

 $CH_{3}$ - $CH_{2}$ - $NH_{2}$  +  $H_{2}O$   $\rightleftharpoons$   $[CH_{3}$ - $CH_{2}$ - $NH_{3}]^{+}$  +  $OH^{-}$  этиламин дон этиламин  $OH_{3}$   $OH_{3}$ - $OH_{2}$ - $OH_{3}$ - $OH_{3}$ - $OH_{2}$ - $OH_{3}$ - $OH_{3$ 

метилэтиламмония

2. Вз-е с к-тами (р-ции нейтрализации).

$$CH_3-NH_2 + HC1 \longrightarrow [CH_3-NH_3]CI$$
метиламин хлорид
метиламмония

 $C_2H_5-NH-CH_3 + HBr \longrightarrow [C_2H_5-NH_2-CH_3]Br$ 
метилэтиламин бромид

При вз-ии аминов с двух- и многоосновными к-тами могут образовываться кислые и средние соли:

метилэтиламмония

С органическими к-тами возможны аналогичные р-ции:

Соли аминов - кристаллические в-ва ионного стр-я, сильные электролиты (полностью распадаются на ионы в водном p-pe):

$$[CH_3NH_3]Cl$$
  $\longrightarrow$   $[CH_3NH_3]^+ + Cl^-$  хлорид метиламмония  $[C_2H_5-NH_2-CH_3]Br$   $\longrightarrow$   $[C_2H_5-NH_2-CH_3]^+ + Br^-$  бромид метилэтиламмония

Щёлочи, как более сильные основания, вытесняют амины из их солей:

Соли аминов, как слабых оснований, подвергаются гидролизу, среда р-ра при этом кислая

3. Вз-е с галогенангидридами с образованием амидов.

$$CH_3$$
- $NH_2$  +  $CH_3$ - $Cl$  —  $CH_3$ - $CH_3$  +  $CH_3$ - $CH_3$  —  $CH_3$ 

4. Вз-е с HNO<sub>2</sub> - качественная р-ция на первичные амины.

Получение азотистой к-ты:

Первичные амины реагируют с HNO2 с выделением газообразного N2 и образованием спирта:

$$C_2H_5$$
-N $H_2$  + O=N-OH  $\longrightarrow$  N<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH этиламин азотистая в-та

При взаимодействии вторичных аминов с HNO2 образуется маслянистая жидкость - нитрозамин:

$$H_3C$$
  $NH + O=N-OH$   $\longrightarrow$   $N-N=O + H_2O$   $\longrightarrow$   $H_3C$  диметиламин к-та диметилнитрозамин

Третичные амины с HNO2 не реагируют!

#### 5. Горение.

Амины горят до  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ :

$$4C_nH_{2n+3}N + (6n+3)O_2 \longrightarrow 2nN_2\uparrow + 2nCO_2\uparrow + (4n+6)H_2O$$
 амин

ур-е сгорания предельных аминов в общем виде

$$4CH_3$$
- $NH_2$  +  $9O_2$   $\longrightarrow$   $2N_2\uparrow$  +  $4CO_2\uparrow$  +  $10H_2O$  метиламин

#### ХИМ. СВ-ВА АНИЛИНА

#### ОСНОВНЫЕ СВ-ВА АНИЛИНА

Анилин не реагирует с водой, не изменяет окраску индикаторов и не реагирует со слабыми к-тами!

При действии щелочи на соли фениламмония, снова получается анилин:

$$[C_6H_5-NH_3]Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + NaCl + H_2O$$
 хлорид фениламмония

Соли анилина, как слабого основания, подвергаются гидролизу, среда р-ра при этом кислая

#### Р-ЦИИ С БЕНЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

Р-ции замещения для анилина будут протекать легче, чем для бензола.

#### 1. Галогенирование.

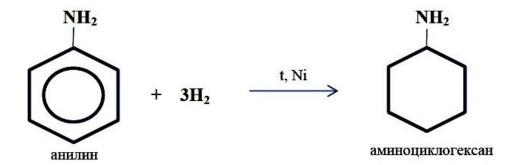
Вз-е с бромной водой - качественная р-ция на анилин.

Бромирование идёт сразу в три положения, образуется белый осадок:

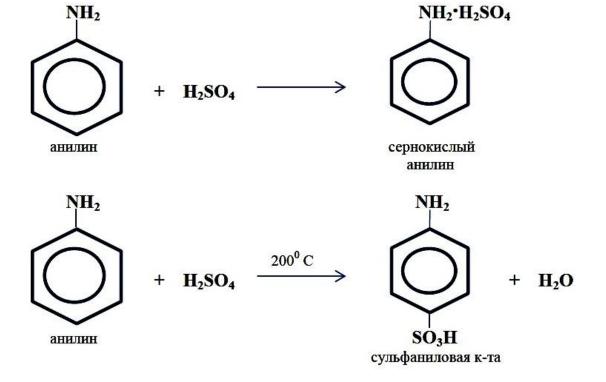
$$NH_2$$
  $+ 3Br_2$   $+ 3HBr$   $+ 3HBr$   $+ 3HBr$   $+ 3HBr$   $+ 3HBr$   $+ 3Cl_2$   $+ 3Cl_2$   $+ 3Cl_2$   $+ 3Cl_2$   $+ 3HCl$   $+ 3HCl$ 

2,4,6-трихлоранилин

#### 2. Гидрирование.



#### 3. Сульфирование.



#### 4. Нитрование.

Напрямую нитрование анилина не проводят, из-за взрывоопасности р-ции. Нитроанилин получают многостадийным синтезом.

5. Вз-е с хлорной известью (Ca(ClO)Cl) - качественная р-ция на анилин.

При добавлении к р-ру анилина хлорной извести цвет р-ра меняется - жидкость становится фиолетовой

#### ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОВ

Метиламии - сырьё для производства лекарств, красителей, пестицидов.

Диэтиламии применяется в кач-ве исходного продукта при получении пестицидов, лекарств (например, новокаина), красителей, репеллентов, добавок к топливу и моторным маслам. Из него изготавливают реактивы для защиты от коррозии, для обогащения руд, отверждения эпоксидных смол, ускорения процессов вулканизации.

Триэтиламии используется в химической пром-ти в кач-ве катализатора при производстве резин, эпоксидных смол, пенополиуретанов. В металлургии - катализатор отвердения в безобжиговых процессах. Сырьё в органическом синтезе лекарств, минеральных удобрений, средств для борьбы с сорняками, красок.

**Третбутиламин** применяется при синтезе усилителей вулканизации резины, лекарств, красителей, дубильных веществ, препаратов против сорняков и насекомых.

Гексамин (уротропин) - полициклический амин. Используется как пищевая добавка, лекарство и компонент лекарств, ингредиент косметических средств, буферных p-ров для аналитической химии, как сухое горючее, отвердитель полимерных смол, в синтезе фенолформальдегидных смол, фунгицидов, взрывчатых в-в, средств для защиты от коррозии.

Анилии применяют для синтеза красителей и лекарственных ср-в, в текстильной и фармацевтической пром-ти. С помощью анилина получают препараты группы сульфамидов, обладающие антибактериальным действием, а также синтезируют заменители сахара. В химии его используют для получения гидрохинона - в-ва, использующегося в косметике и для создания взрывчатых в-в, клеев, герметиков. При помощи анилина замедляется коррозия металлов: его фосфаты добавляют к р-рам сильных электролитов, в результате чего замедляется коррозия углеродистой стали. Применяют анилин и для повышения антидетонационности топлива (автомобильного, ракетного, авиационного). Октановое число бензина при 1%-ном содержании анилина повышается на 3 единицы и более. Но в чистом виде в-во стараются не использовать, так как при длительном хранении понижается качество бензина с анилином, а также повышается токсичность его газов. Чаще используются производные в-ва.

#### Вопросы для самоконтроля:

- 1. Что такое амины?
- 2. Общая формула предельных аминов?
- 3. Классификация аминов по числу углеводородных радикалов?
- 4. Классификация аминов по виду углеводородного радикала?
- 5. Номенклатура аминов?
- 6. Изомерия аминов?
- 7. Физические свойства аминов?
- 8. Расположите данные соединения согласно увеличению их основных свойств: первичные амины, вторичные амины, третичные амины, аммиак, анилин?
- 9. Почему третичные амины более слабые основания, чем первичные?
- 10. Качественная реакция на первичные амины?
- 11. Продукт взаимодействия первичных аминов с азотистой кислотой?
- 12. Продукт взаимодействия третичных аминов с азотистой кислотой?
- 13. До каких продуктов горят амины?
- 14. Отношение анилина к воде, индикаторам и слабым кислотам?
- 15. Качественные реакции на анилин?