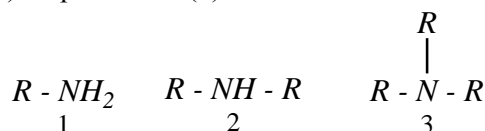


АМИНЫ

СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ

1. Амины – органические производные аммиака, в котором 1 – 3 атома водорода замещены на алкильные радикалы.

2. В зависимости от числа замещенных на радикалы атомов водорода аммиака различают амины первичные (1), вторичные (2) и третичные (3).

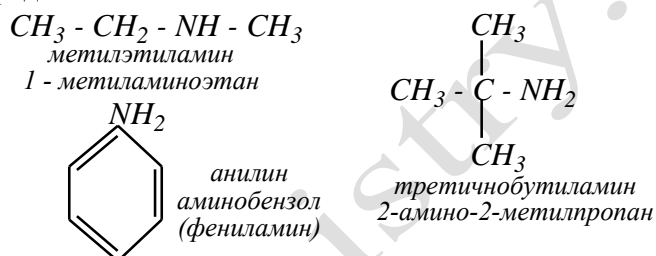


В зависимости от природы радикала амины могут быть циклические, ациклические, предельные, непредельные.

3. Называют амины по рациональной и систематической номенклатуре.

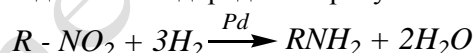
По рациональной номенклатуре перечисляют все радикалы, входящие в состав амина, затем слово «амин».

По систематической номенклатуре названия аминов образуют добавлением слова *амино* к названию соответствующего углеводорода:



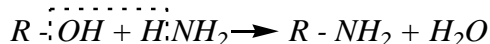
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ

4. Восстановление нитросоединений водородом в присутствии катализаторов *Pt, Pd, Ni*:

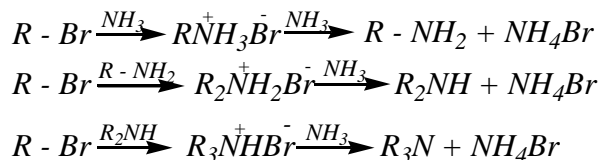


Можно восстановить до аминов и другие азотсодержащие соединения. Например, оксимы, нитрилы, амиды.

5. Пропускание паров спирта и аммиака при 300°C над катализатором (Al_2O_3, ThO_2):



6. Алкилирование аммиака (*реакция Гофмана*) для получения аминов жирного и жирно – ароматического ряда:



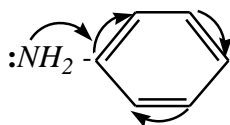
При этих реакциях происходит постепенное замещение атомов водорода аммиака на алкильные радикалы. Это пример нуклеофильного замещения.

СВОЙСТВА АМИНОВ

7. Физические и химические свойства обусловлены строением аминогруппы – наличием свободной электронной пары атома азота (как в аммиаке), за счет которой присоединяется протон с образованием солей. В этих реакциях амины, как и аммиак проявляют *основные свойства*:

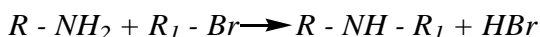


Природа радикала влияет на основные свойства. Например, ароматические амины проявляют более слабые основные свойства, чем амины жирного ряда. Это объясняется эффектом сопряжения свободной электронной пары азота с бензольным ядром, что приводит к уменьшению электронной плотности на азоте.



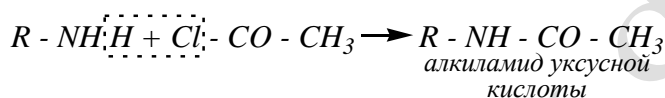
Электроакцепторные заместители, введенные в бензольное ядро, уменьшают основные свойства анилина, а электродонорные – увеличивают.

8. *Алкилирование аминов* – введение к атому азота нового углеводородного остатка с помощью галогидных алкилов:

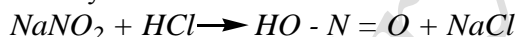


Из первичного амина получается вторичный, из вторичного – третичный.

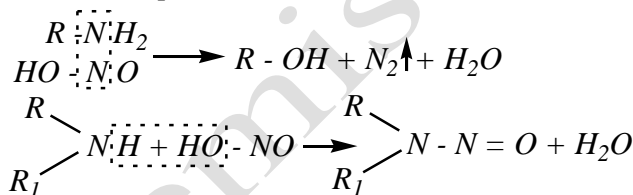
9. *Ацилирование* – введение к азоту ацильной группы ($CH_3CO -$) вместо атома водорода с помощью хлорангидридов, ангидридов и сложных эфиров. В результате этой реакции образуются амиды кислот.



10. *Реакции с азотистой кислотой.* Практически для проведения этой реакции берут соль азотистой кислоты и сильную минеральную кислоту.



Азотистая кислота реагирует с первичными аминами с выделением азота и образованием спиртов, с вторичными аминами с образованием нитрозаминов:

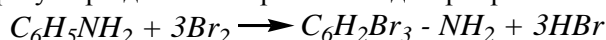


Третичные амины жирного ряда с азотистой кислотой образуют непрочные соли.

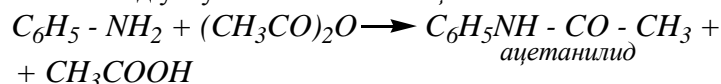
Особенно большое значение имеет реакция между азотистой кислотой и первичными ароматическими аминами, при которой получаются *дiazосоединения* (см. гл. 16).

11. Ароматические амины, кроме указанных выше реакций аминогруппы, вступают также в реакции бензольного кольца - электрофильного замещения.

Аминогруппа, являясь самым сильным заместителем I рода, значительно облегчает эти реакции. Так, анилин легко бромруется, образуя при действии бромной воды триброманилин:



Азотная кислота действует на анилин как окислитель, поэтому аминогруппу перед нитрованием блокируют, превращая анилин в амид уксусной кислоты – *ацетанид*:

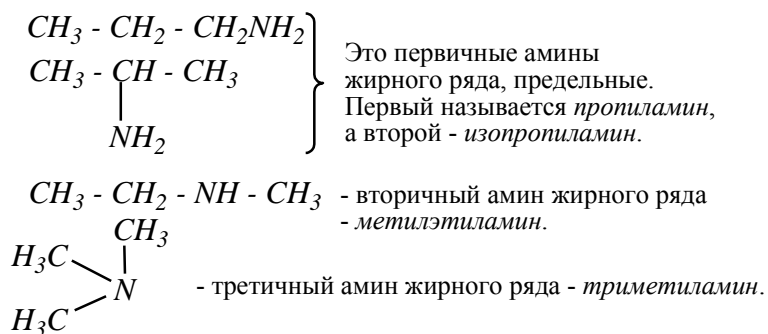


При нагревании с разбавленными кислотами образовавшаяся группа гидролизуется до аминогруппы.

Пример 1

Напишите структурные формулы, охарактеризуйте и назовите по рациональной номенклатуре все изомерные амины состава C_3H_9N .

Решение:



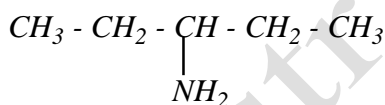
Пример 2

Установите строение вещества состава $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$, которое с соляной кислотой образует соль, а с азотистой взаимодействует, выделяя азот и образуя соединение состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Последнее соединение при окислении дает кетон, а в более жестких условиях образует уксусную и пропионовую кислоту.

Решение:

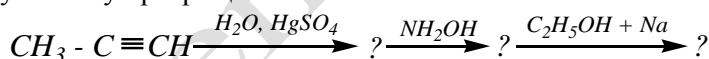
Данное вещество амин, т.к. образует соль с соляной кислотой. Амин первичный, о чем свидетельствует выделение азота при взаимодействии с азотистой кислотой и образование спирта. Спирт вторичный, потому что при его окислении получается кетон, а т.к. в более жестких условиях получается смесь двух кислот – уксусной и пропионовой, можно заключить, что гидроксильная группа, а соответственно и аминогруппа находится у третьего углеродного атома.

Искомое соединение – 3-аминопентан:



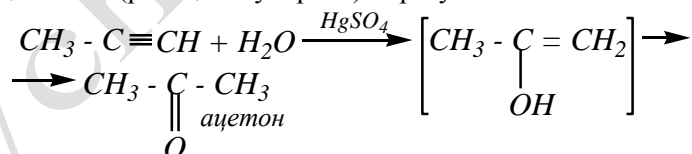
Пример 3

Расшифруйте следующую схему превращений:

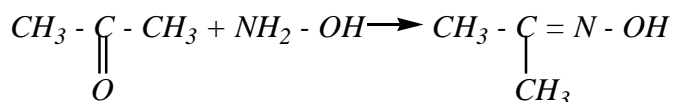


Решение:

При гидратации метилацетилена (реакция Кучерова) образуется кетон по схеме:



Реакция ацетона с гидроксиламином относится к реакциям замещения кислорода карбонильной группы с образованием оксима:



При взаимодействии спирта с Na (над стрелкой) выделяется активный водород, который восстанавливает оксим до соответствующего амина:

