

***Ничто так не утомляет,
как выполненная на
совесть
чужая работа***

Макс Фрай

АМИНЫ

(органические производные
аммиака)

Классификация

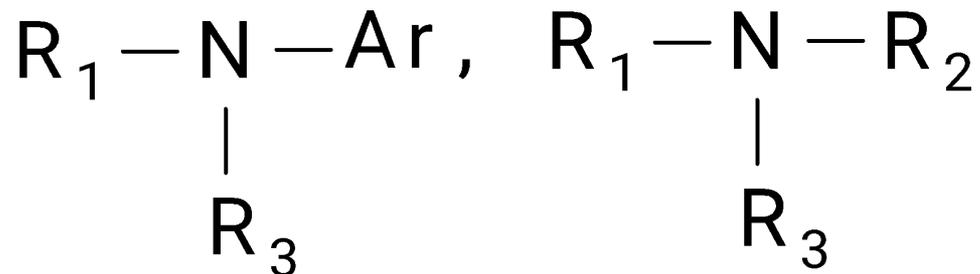
- Первичные



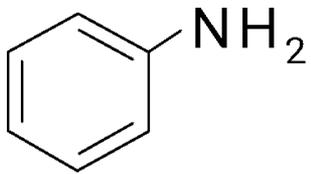
- Вторичные



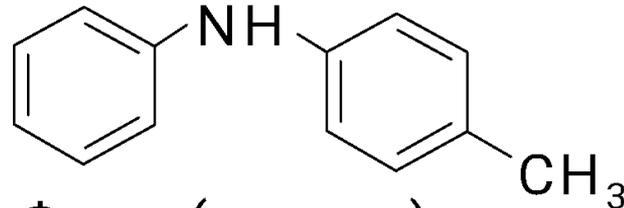
- Третичные



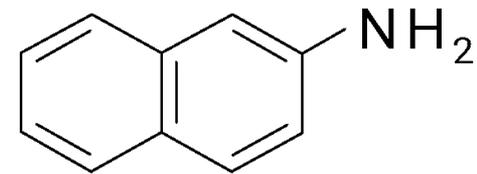
Номенклатура



Анилин
(первичный амин)

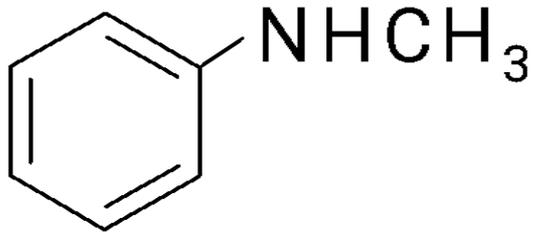


Фенил(*p*-толил)амин
(вторичный амин)

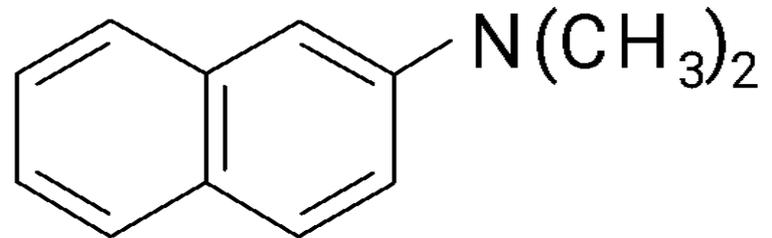


β -Нафтиламин
(первичный амин)

Номенклатура



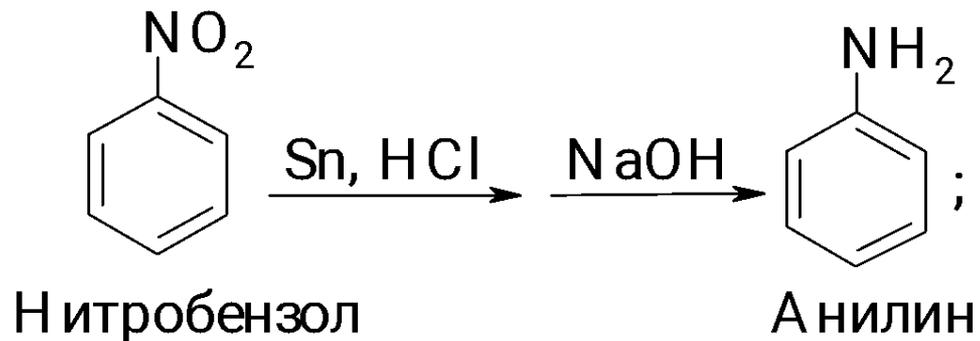
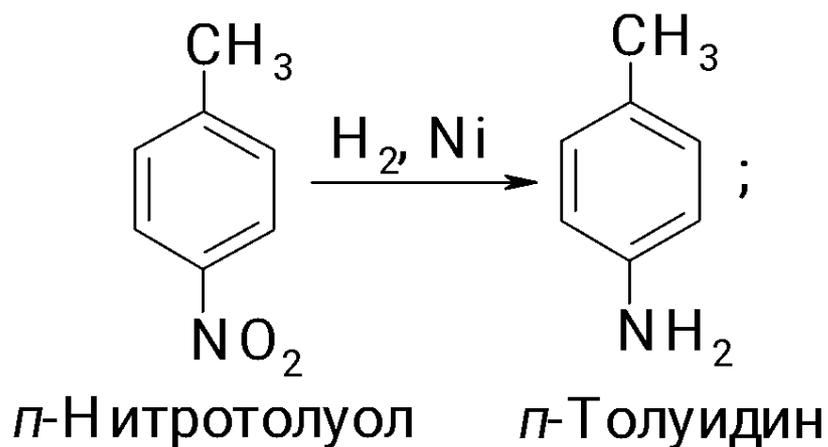
N-Метиланилин
(вторичный амин)



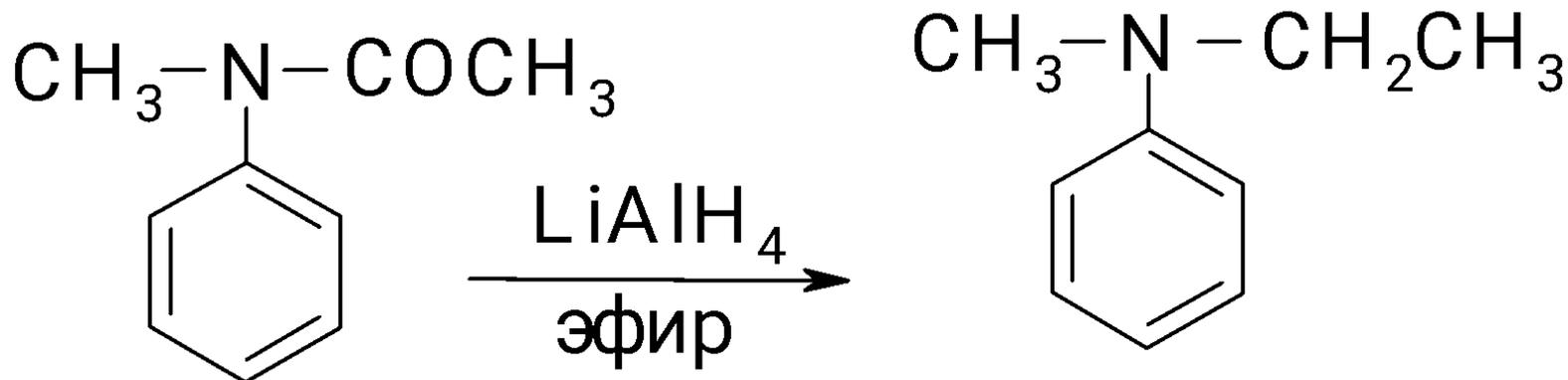
N,N-Диметил-β-нафтиламин
(третичный амин)

Получение

Восстановление



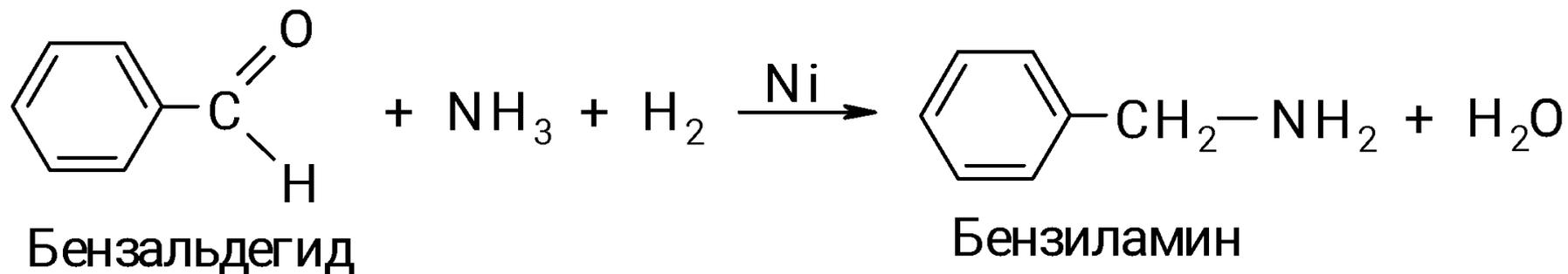
Восстановление



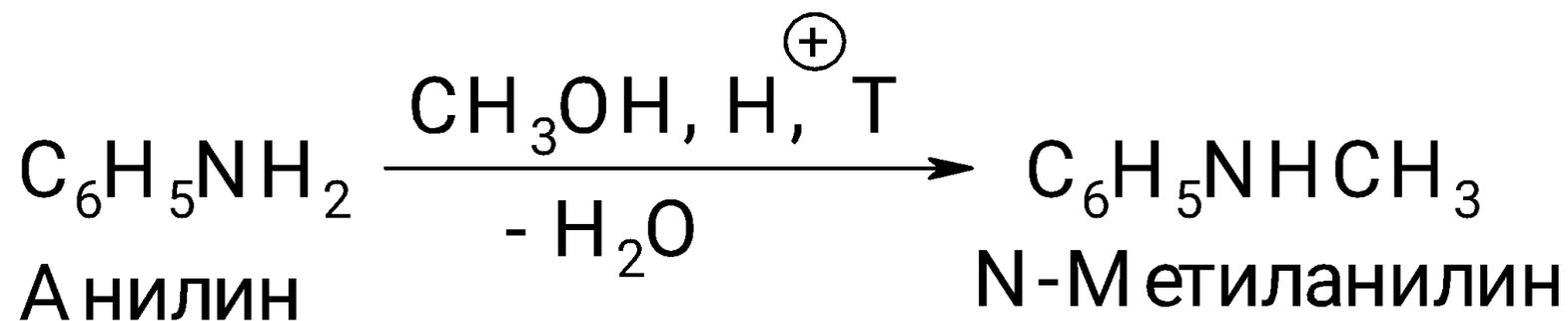
N-Метилацетанилид

N-Метил-N-этиланилин

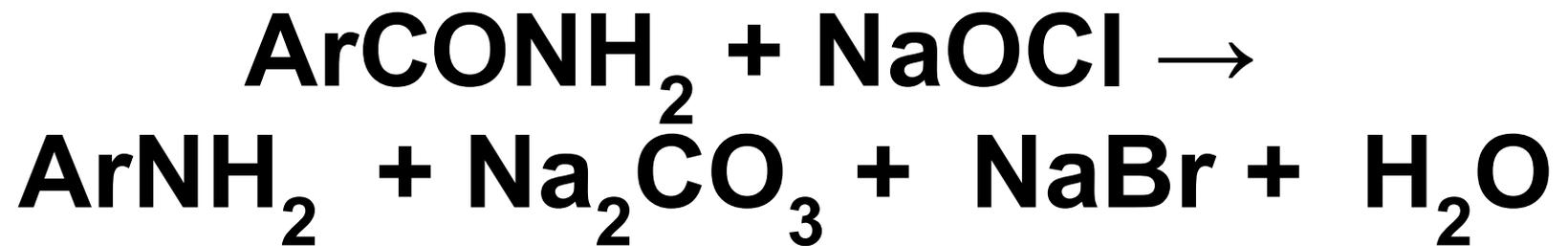
Восстановительное аминирование



Аминолиз спиртов



Расщепление амидов по Гофману (укорачивание цепи)



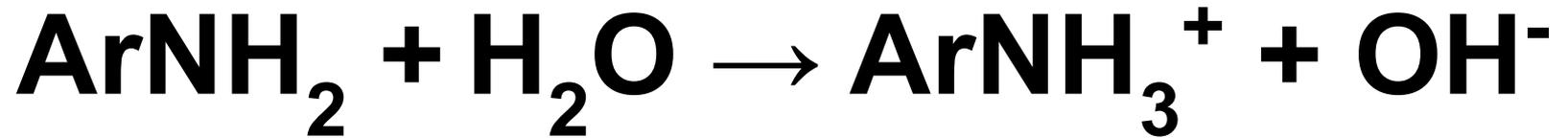
Физические свойства

- Ароматические амины – ***жидкости*** или ***твердые тела*** с характерным неприятным запахом, сильно ***токсичны***
- В воде ***растворяются мало***, накопление аминогрупп ведет к увеличению растворимости

Химические свойства

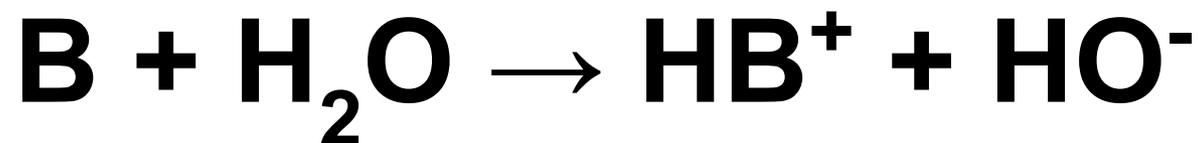
- Амины являются ***основаниями***
- Амины способны выступать в качестве ***нуклеофильных реагентов***

Основность аминов



- раствор *лакмуса*
окрашивают в *синий цвет*,
фенолфталеина - в
малиновый

Основность

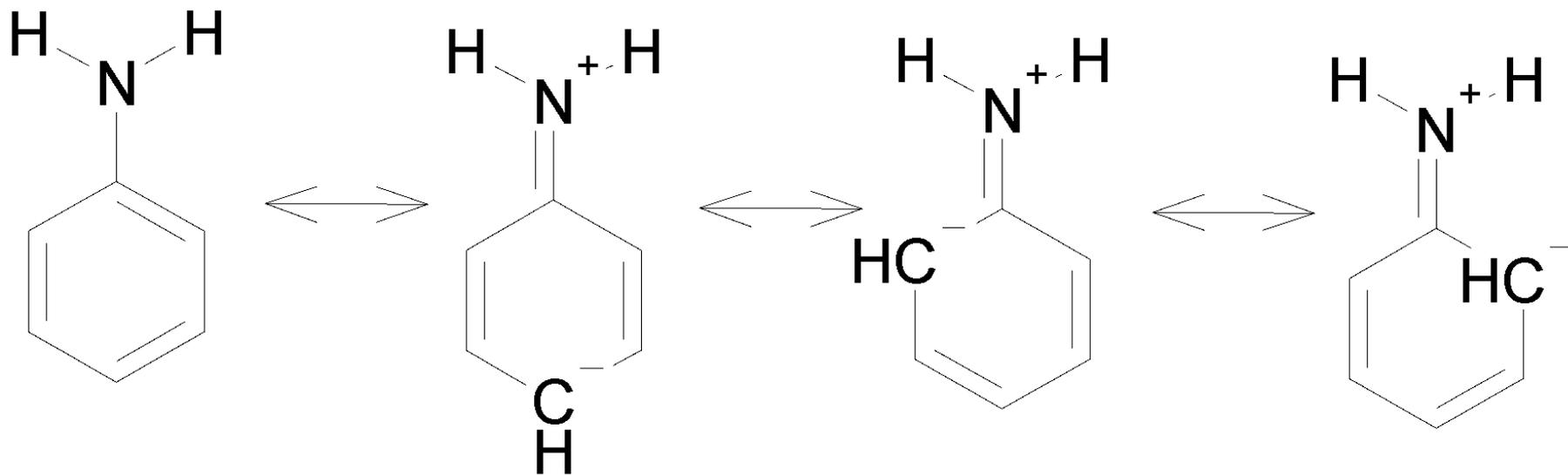


$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HB}^+]}{[\text{B}]}$$

Основность аминов

***Ароматические амины
менее основны чем
алифатические***

Резонансный или мезомерный эффект

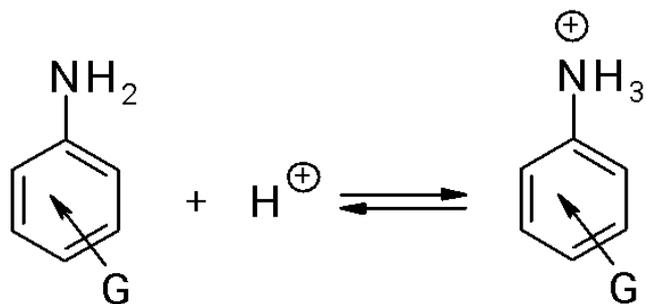


Основность (pK_{BH^+})

NH_3	9.21		
CH_3NH_2	10.62	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10.63
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10.71	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	10.98
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9.76	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10.65

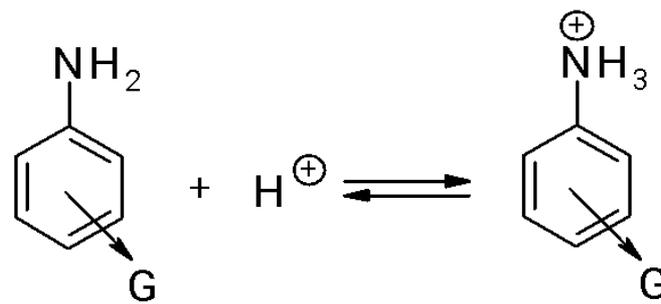
PhNH_2	4.58
PhNHCH_3	4.85
$\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$	5.06

Влияние заместителей на основность ароматических аминов



G: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$

G-электронодонорная группа, способствует распределению положительного заряда, стабилизирует анилий-ион, увеличивает основность



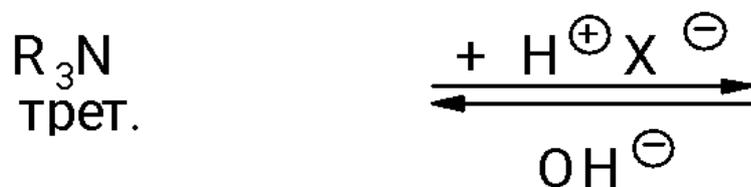
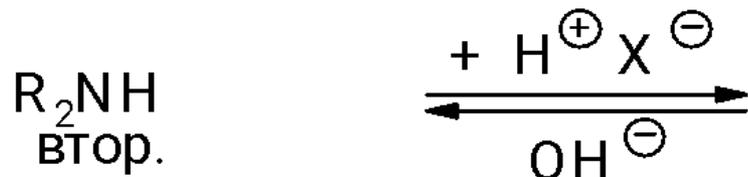
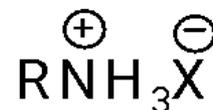
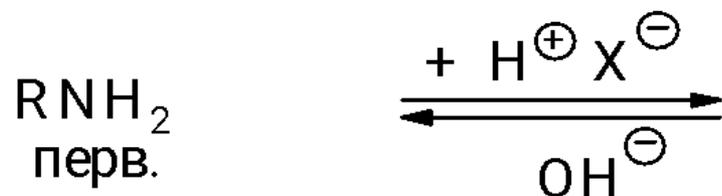
G: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$

G-электроноакцепторная группа, дестабилизирует анилий-ион, уменьшает основность



R	CH ₃	Cl	OH	NH ₂
<i>орто-</i>	4.45	2.64	4.74	4.71
<i>мета-</i>	2.72	3.5	4.3	4.98
<i>пара-</i>	5.10	3.98	5.65	6.16

Взаимодействие с кислотами



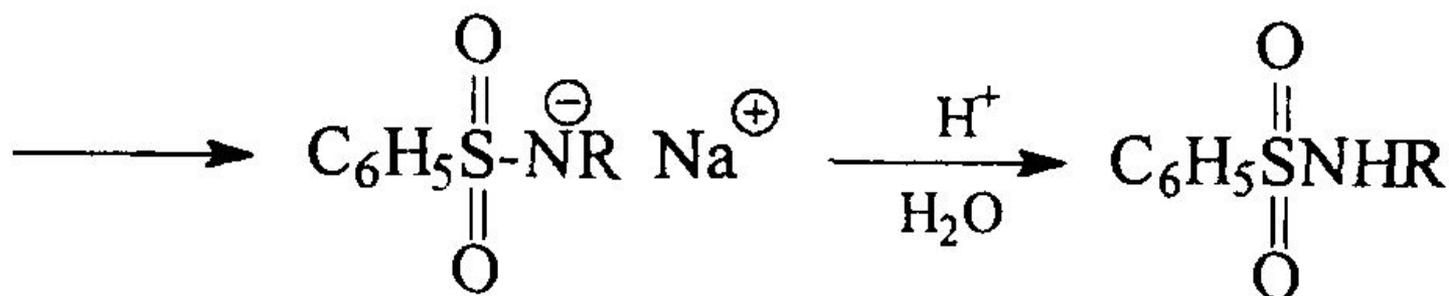
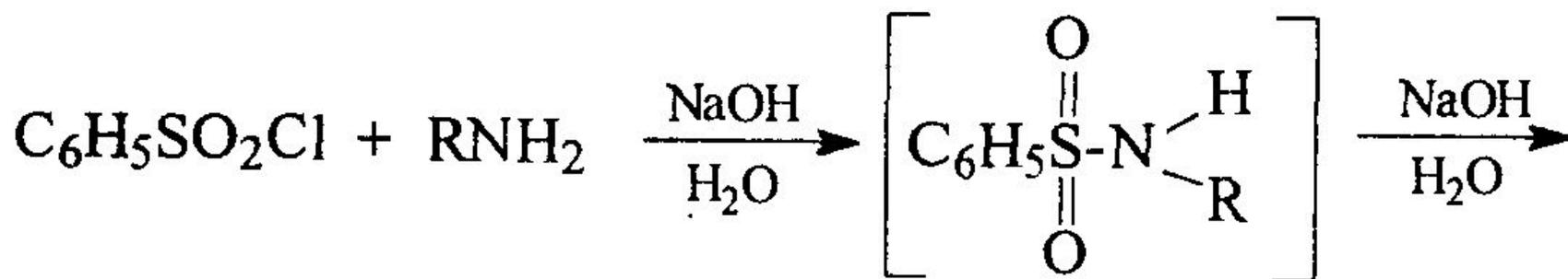
Не растворимы
в воде

где X - Cl^{\ominus} , NO_3^{\ominus} , $\text{OSO}_3\text{H}^{\ominus}$

Соли - ионные соединения. Растворимы в воде, не растворимы в неполярных растворителях

Проба Хинсберга

- Первичные амины**

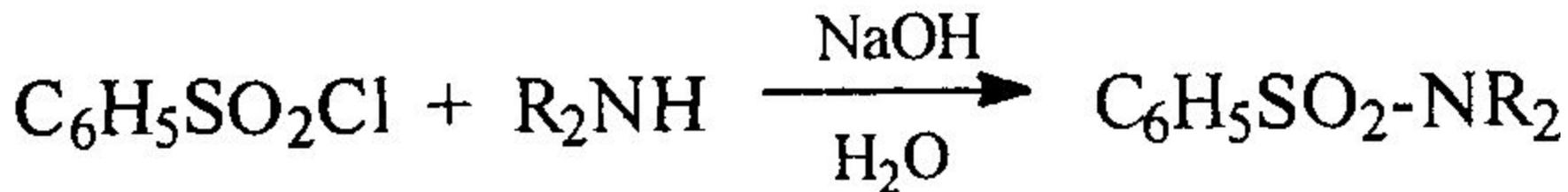


растворим
в воде

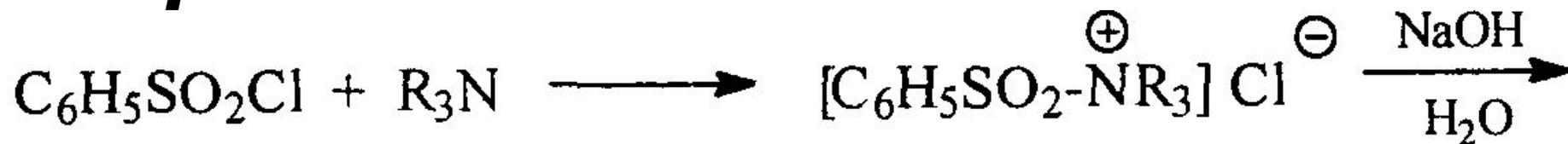
нерастворим
в воде

Проба Хинсберга

- **Вторичные амины**



- **Третичные амины**



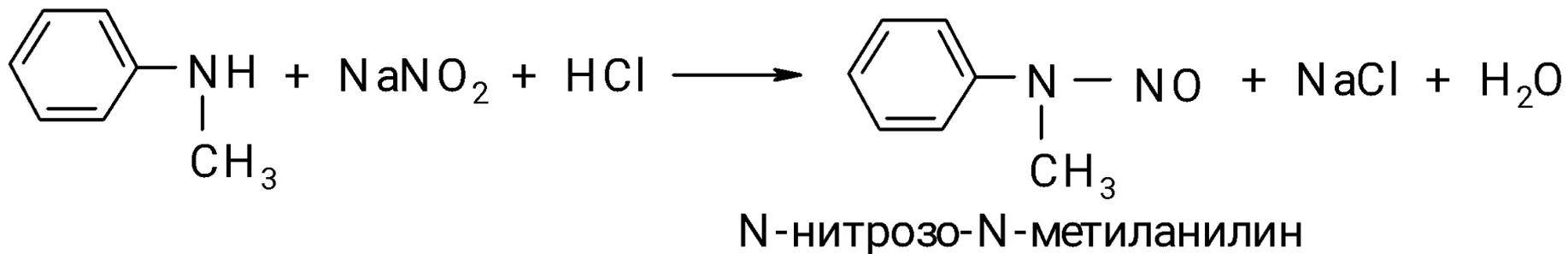
Ароматические амины

- Первичные при взаимодействии с азотистой кислотой дают соли диазония:



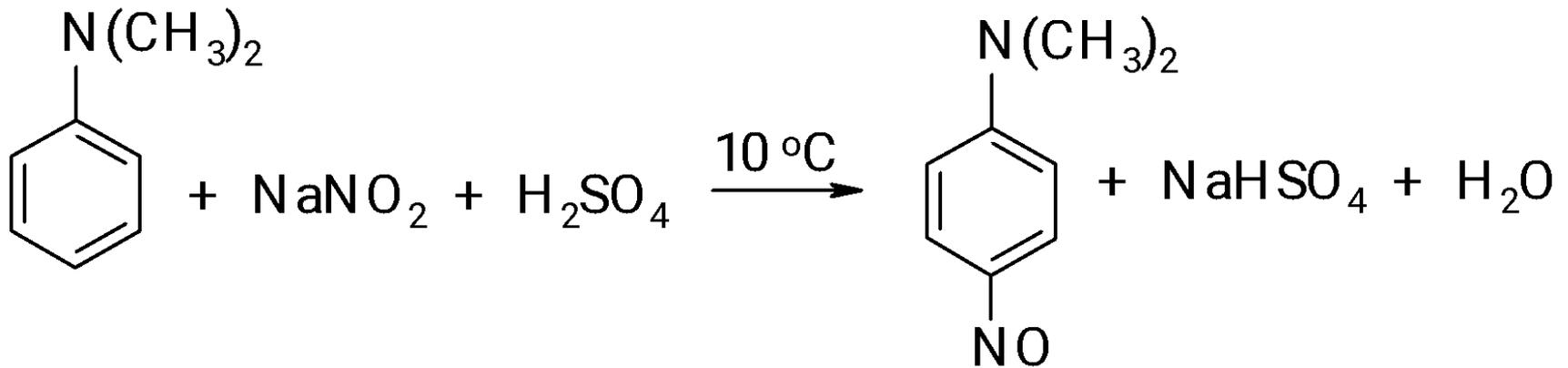
Ароматические амины

- **Вторичные** при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозосоединения



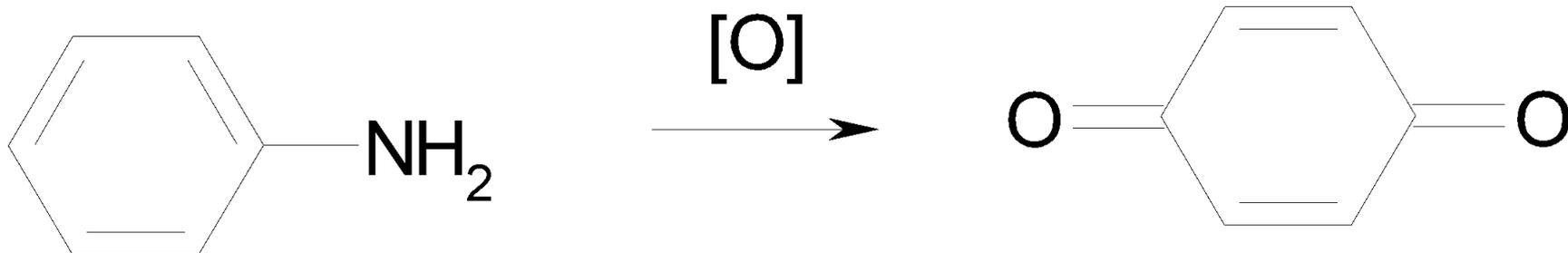
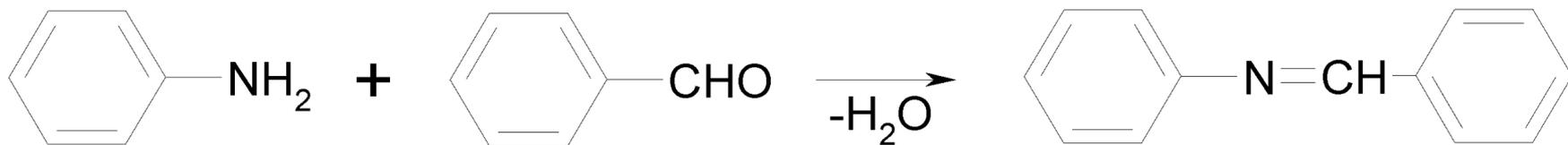
Ароматические амины

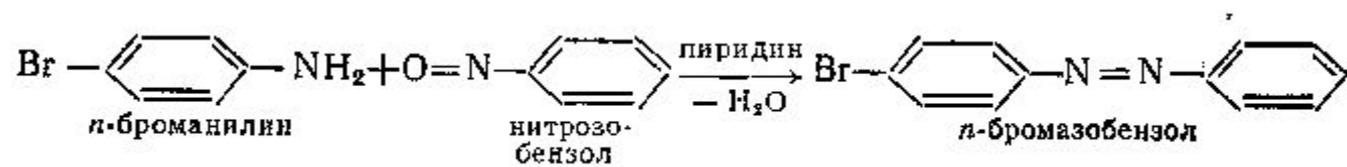
- Третичные при взаимодействии с азотистой кислотой образуют ароматические нитрозосоединения



p-Нитрозо-N,N-диметиланилин

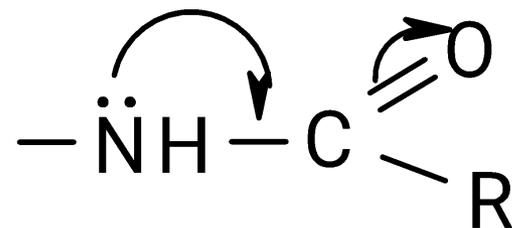
Ароматические амины



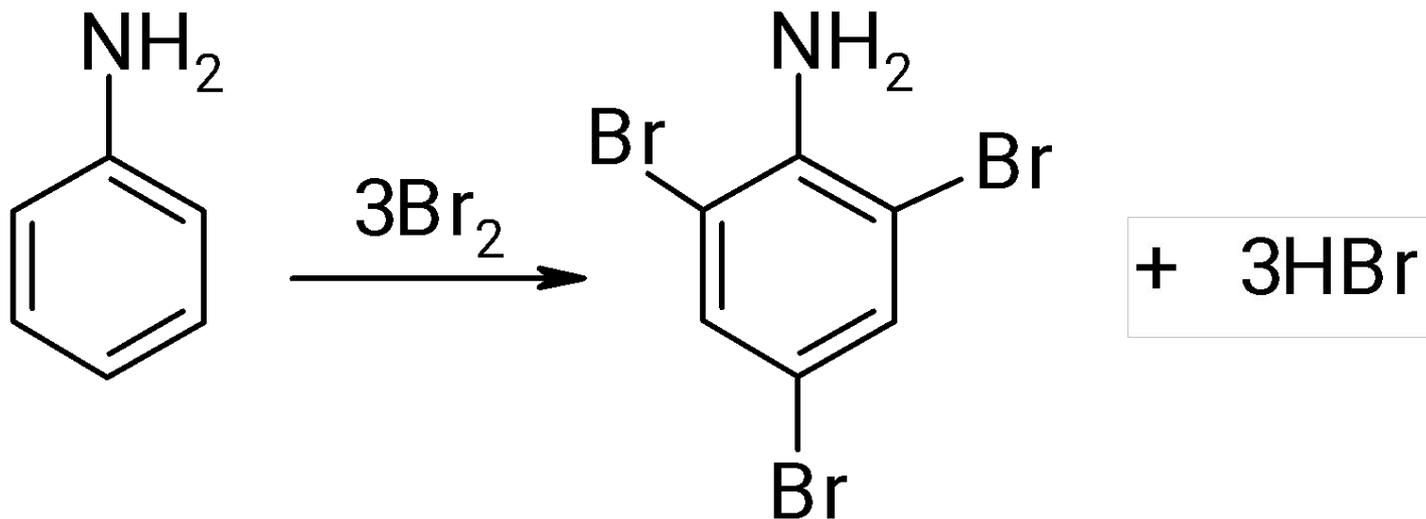


Замещение в кольце ароматических аминов

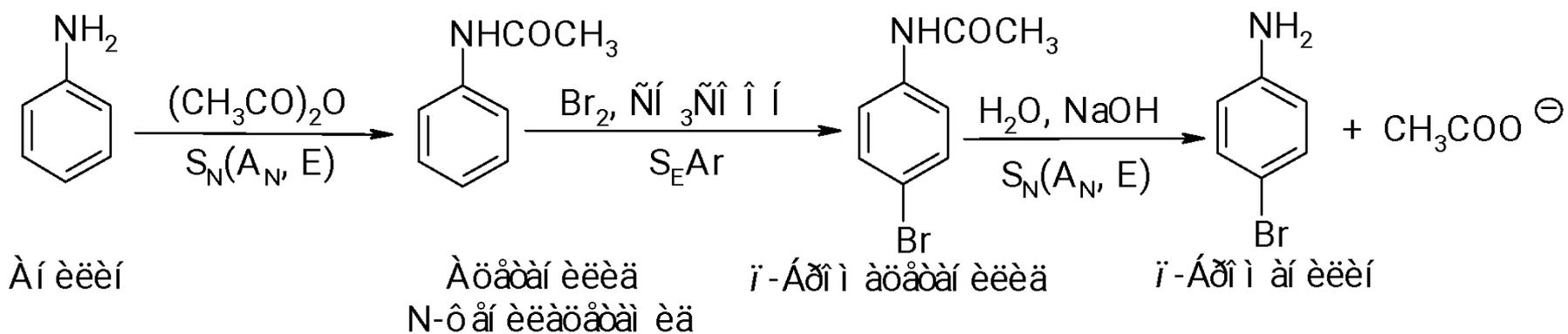
Ориентанты



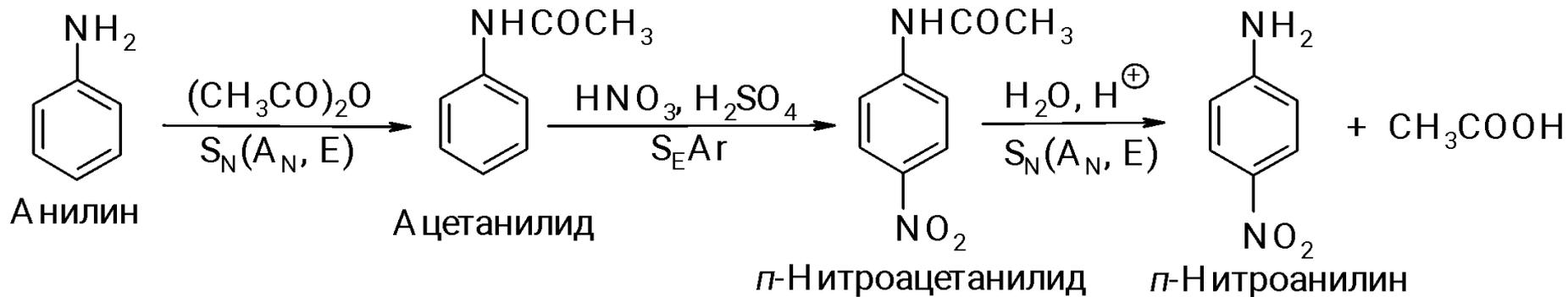
Галогенирование



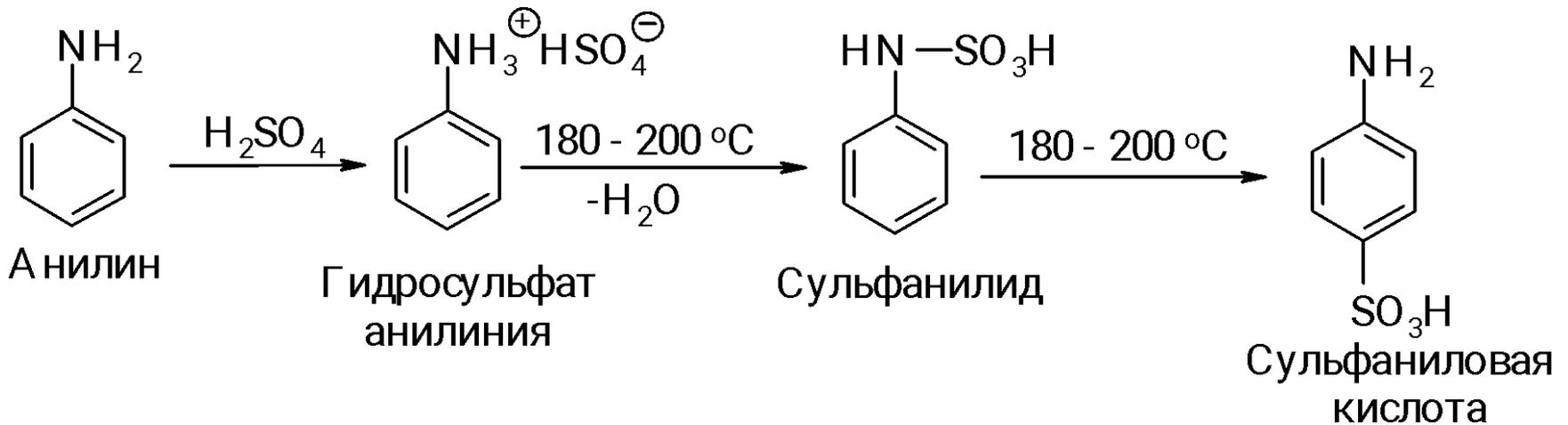
Галогенирование



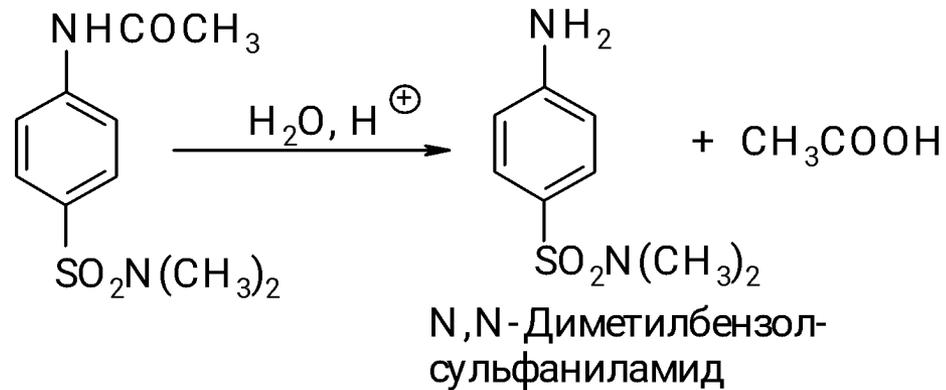
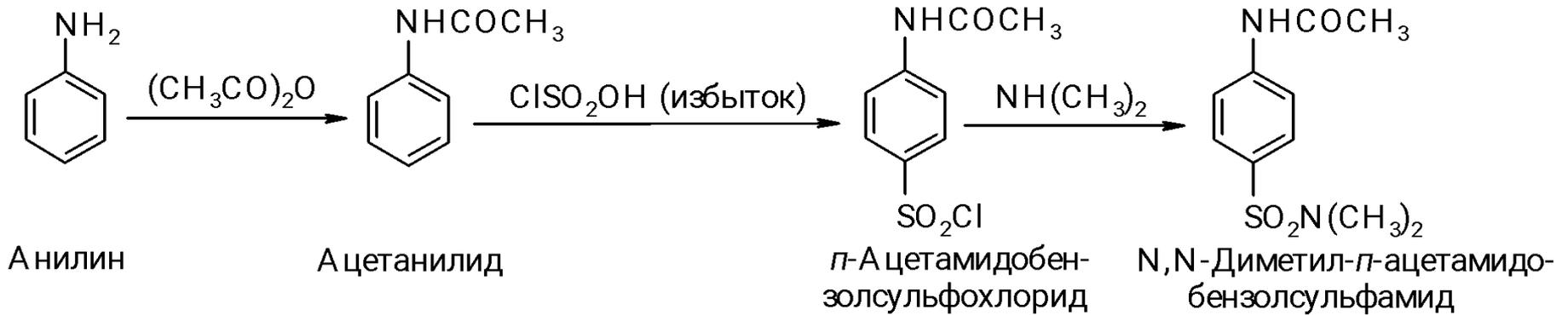
Нитрование



Сульфирование



Сульфаниламиды



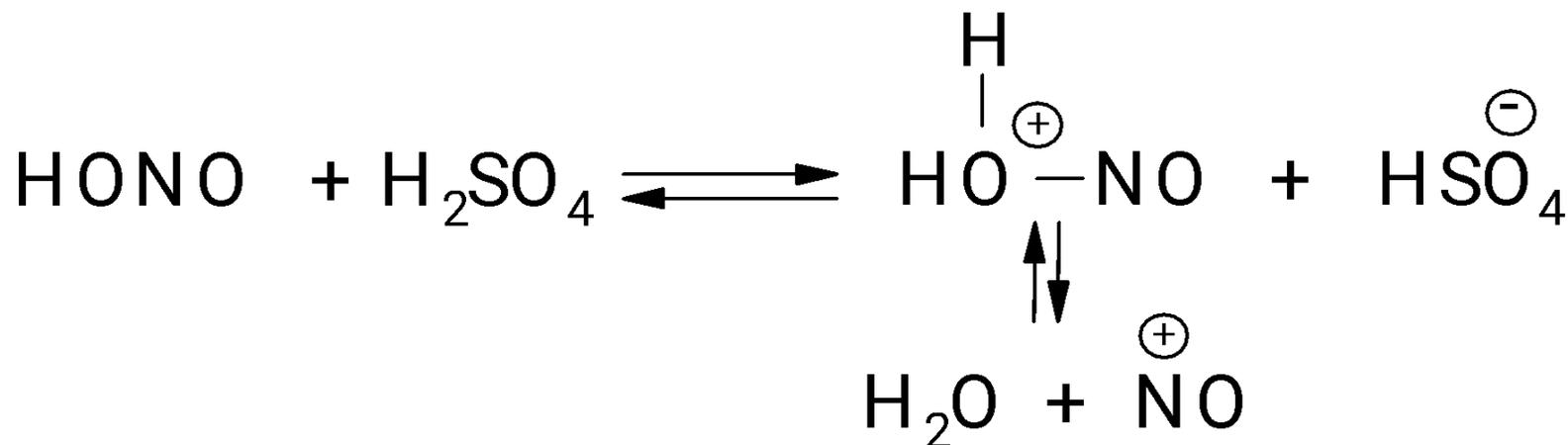
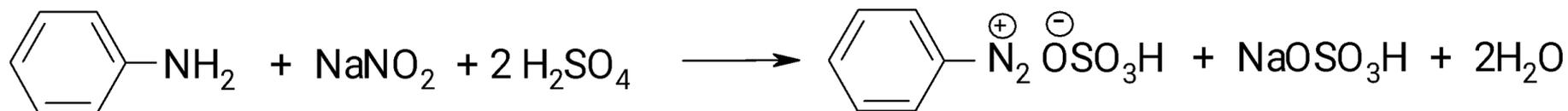
Дiazosоединения

Соли диазония

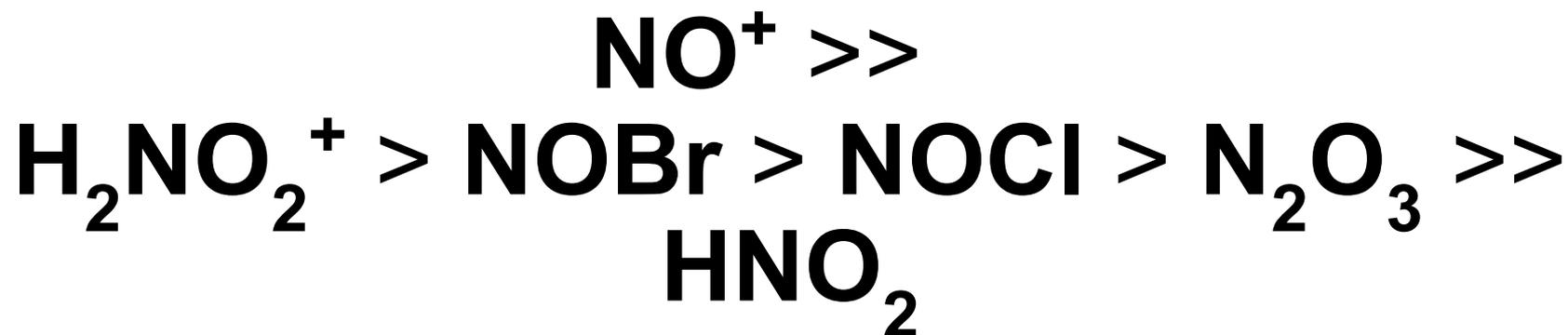
Диазосоединения

- В которых группа $-\text{N}_2-$ связана с углеводородным радикалом и неуглеводородным радикалом X
- $\text{Ar}-\text{N}_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{HSO}_4$ - соли диазония
- $\text{Ar}-\text{N}_2\text{OH}$ - диазогидрат

Получение

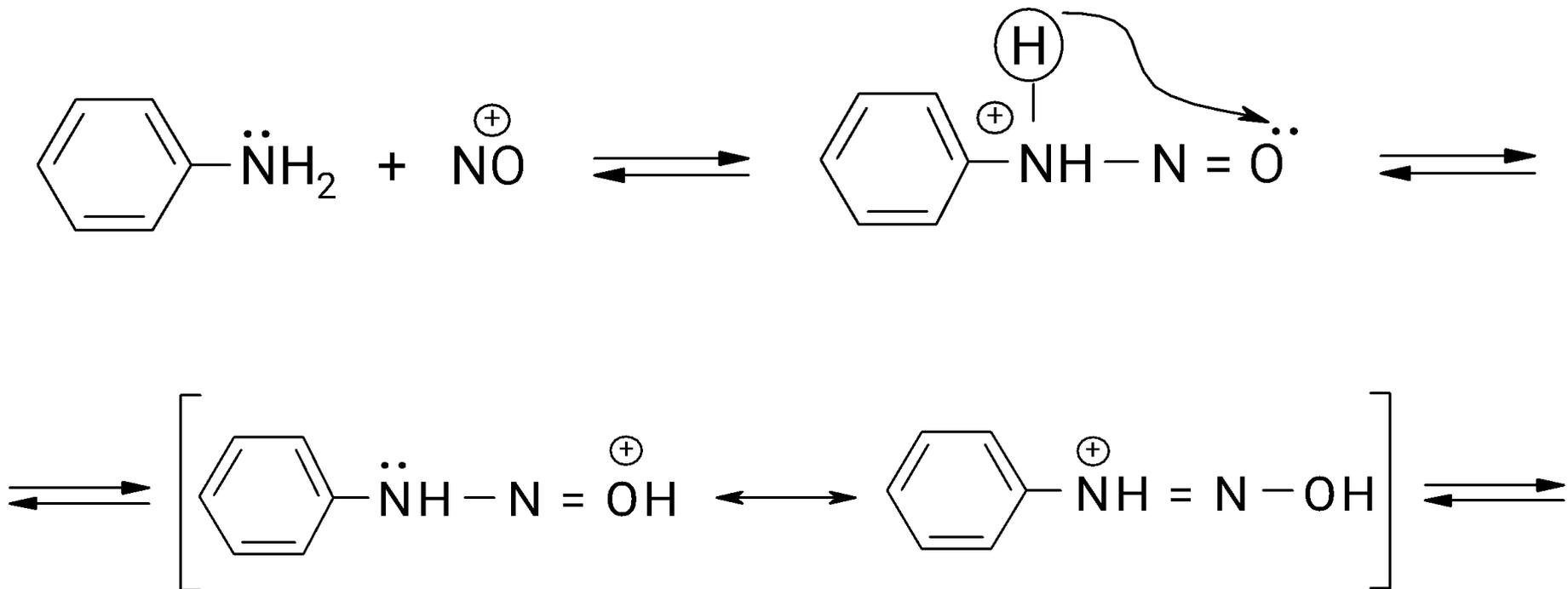


Нитрозирующие агенты

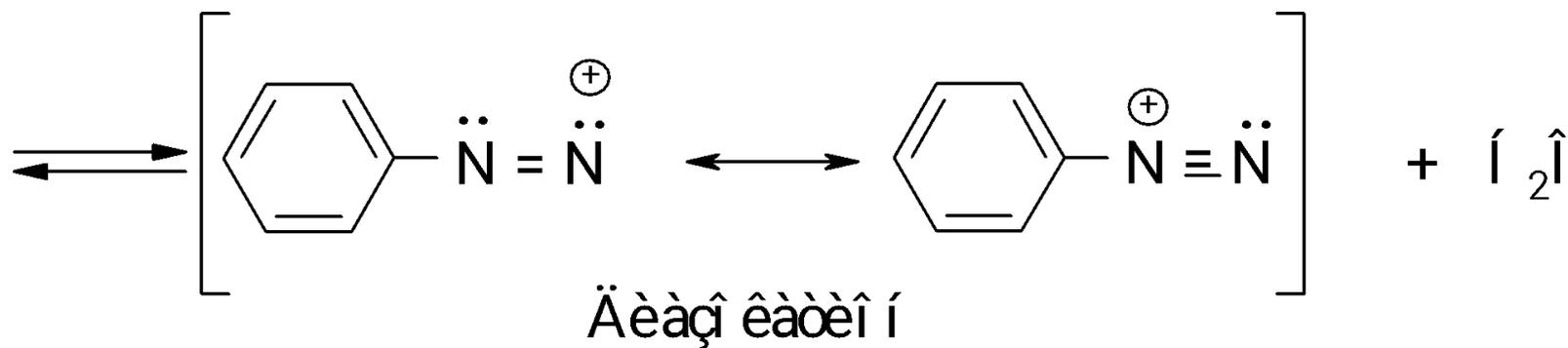
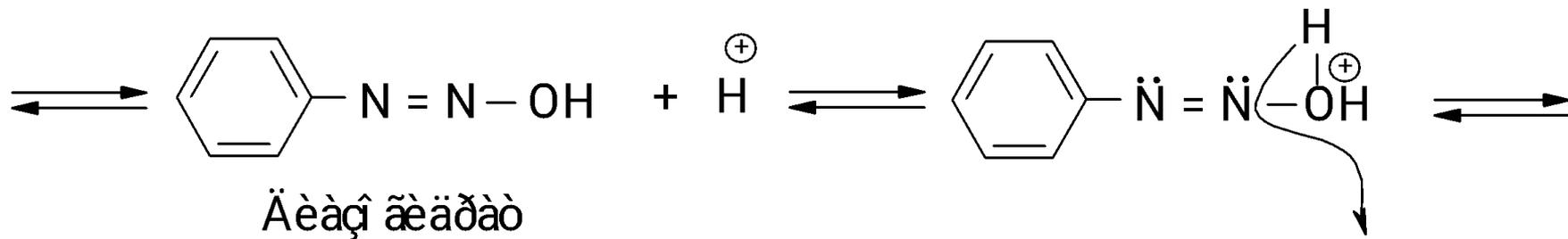


- В неводных растворах - алкилнитриты
- Для малоосновных аминов – нитрозилсерная кислота

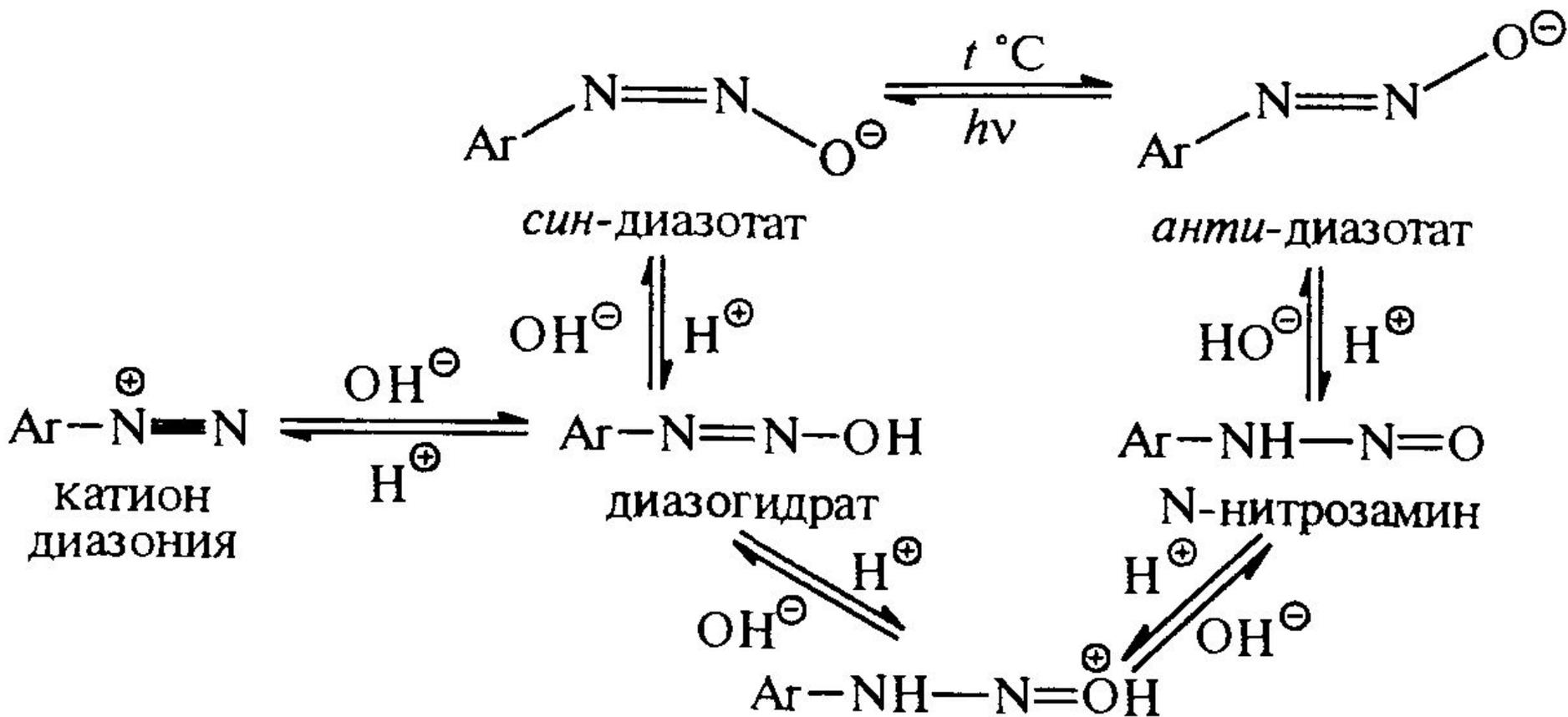
Механизм



Механизм



Формы диазосоединений

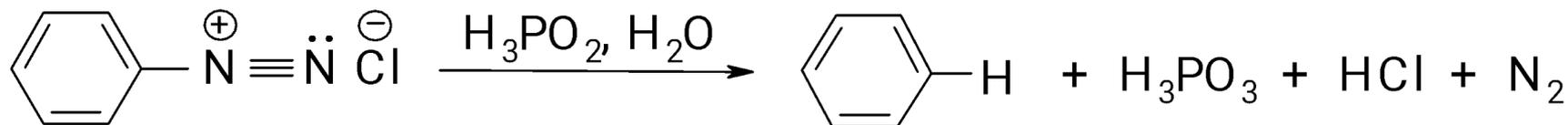


Свойства солей диазония

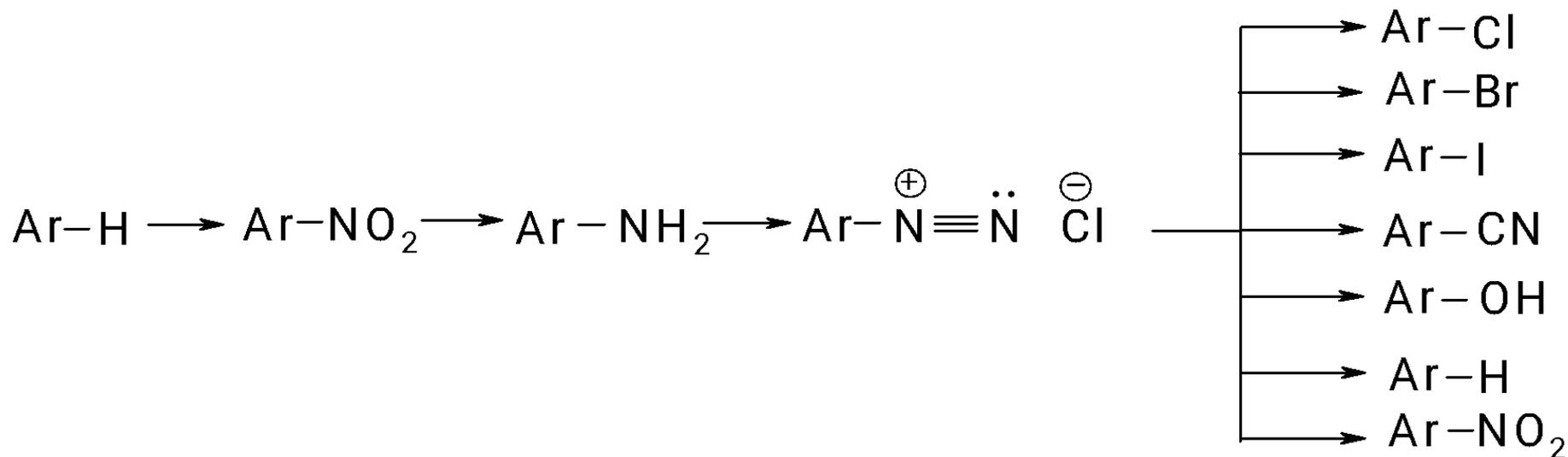
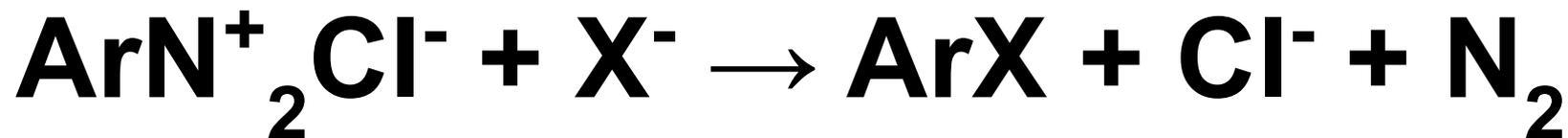
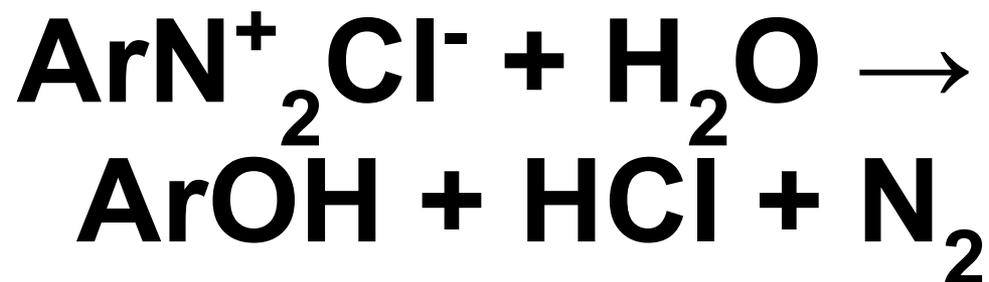
Реакции с выделением азота

- **Восстановление**

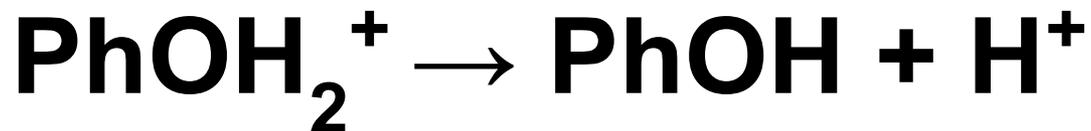
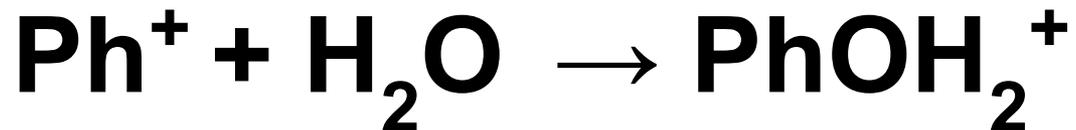
фосфорноватистой кислотой
(или щелочным раствором
формальдегида)



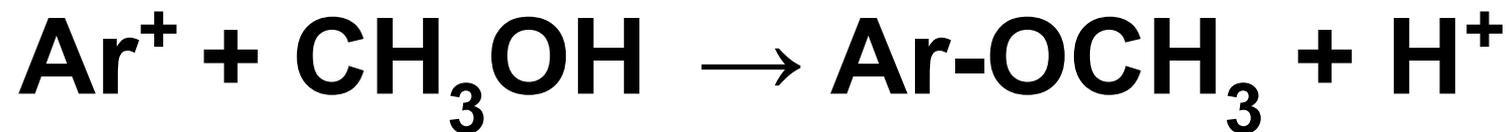
Реакции с выделением азота



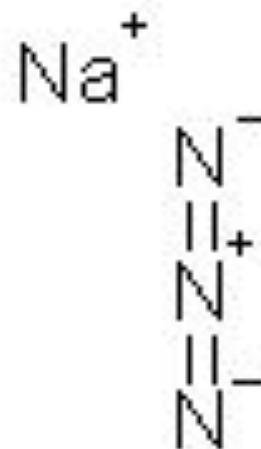
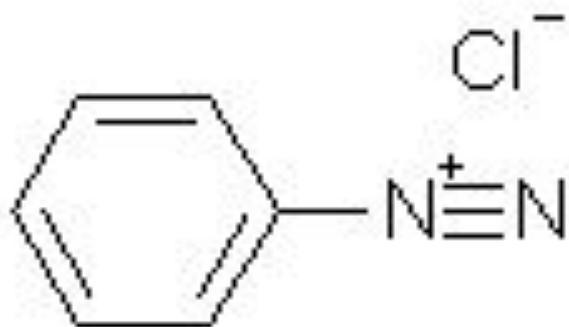
S_N1Ar



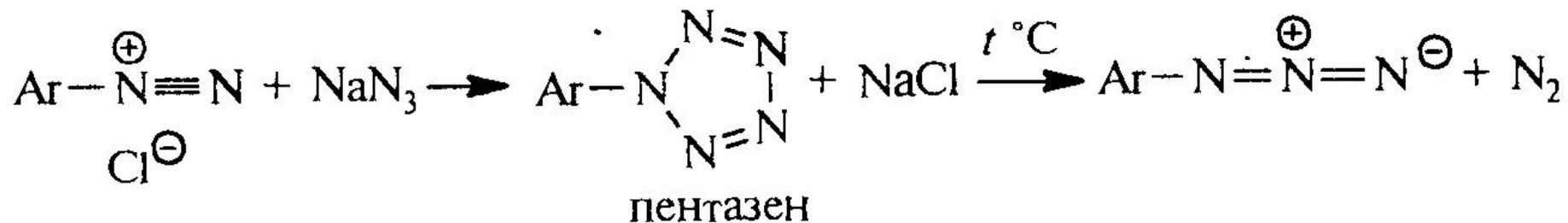
S_N1Ar



Замещение на азидогруппу



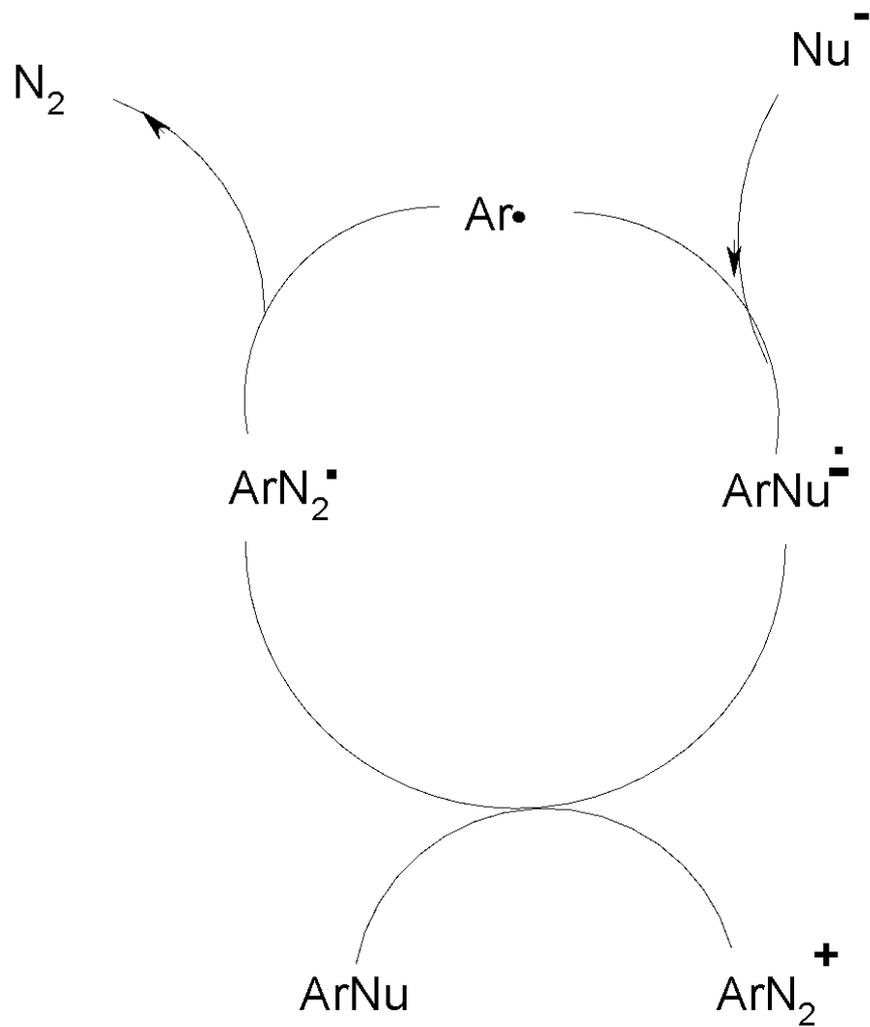
Замещение на азидогруппу



S_N1Ar

- 1) **Скорость** не зависит от [Nu]
- 2) **Влияние заместителей** в ароматическом кольце
- 3) $Ar^{15}N^+ \equiv N \Leftrightarrow ArN^+ \equiv N^{15}$

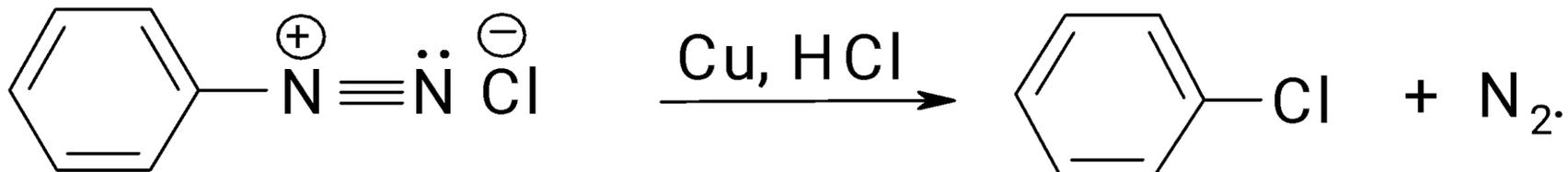
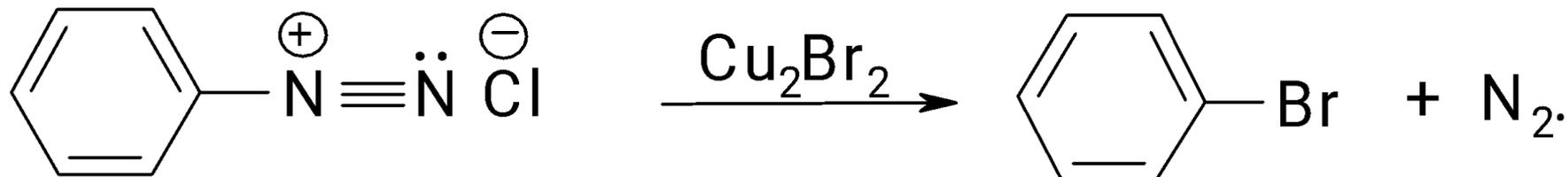
Катализ (S_{RN})



Реакции замещения на галоген

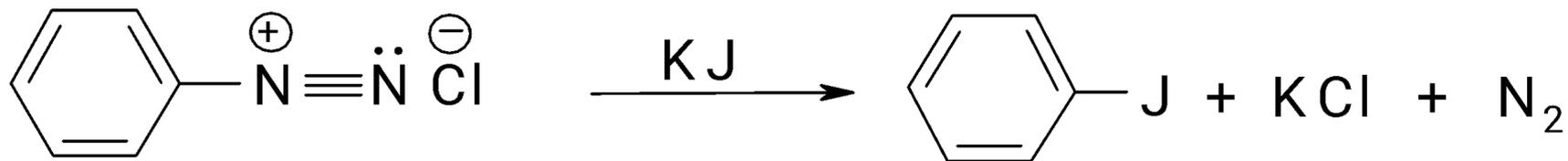
- Реакции с использованием галогенида меди (I) называются реакциями ***Зандмейера***
- Реакции с использованием металлической меди называются реакциями ***Гаттермана***

Реакции замещения на галоген

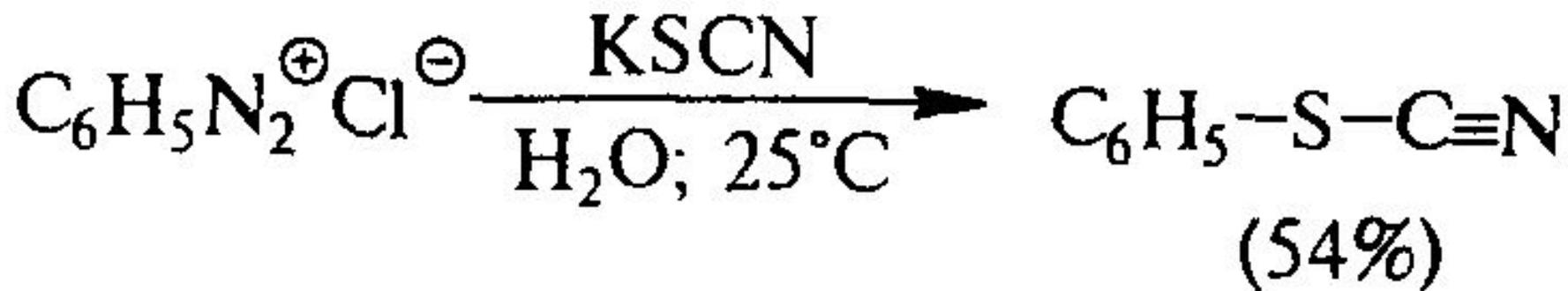


Реакции замещения на галоген

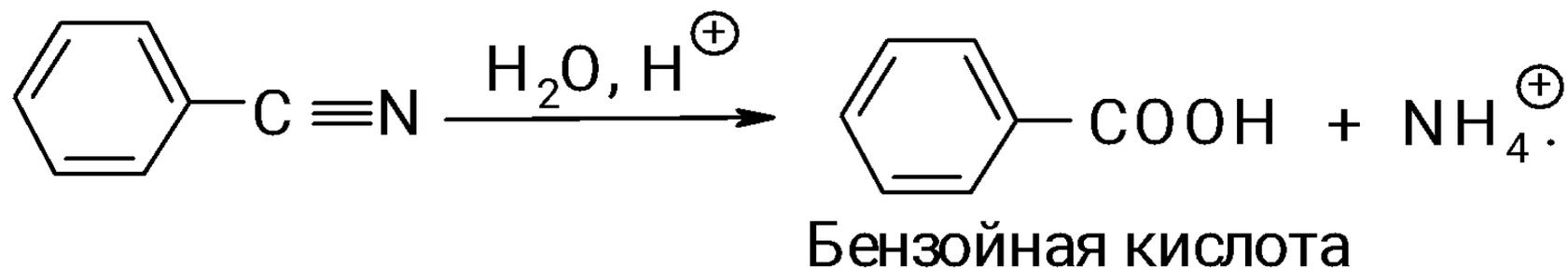
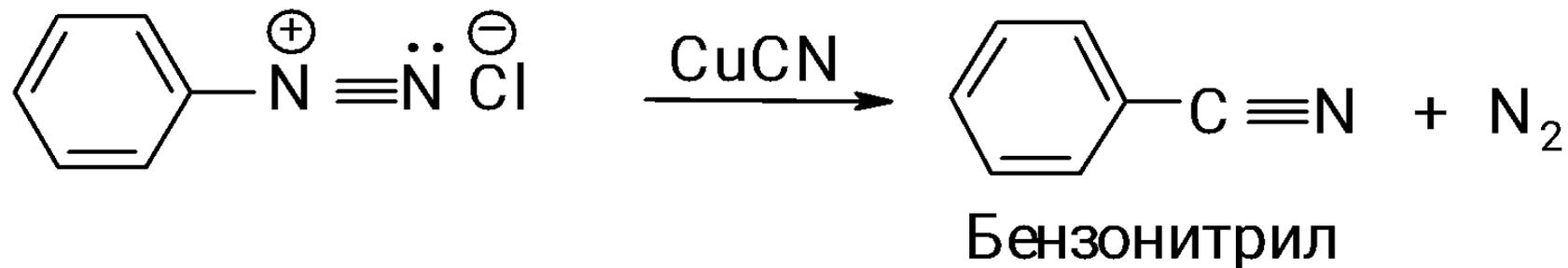
- Замещение диазогруппы на I
не требует применения,
достаточно подействовать на
соль диазония иодидом калия



Реакции замещения на тиоционат

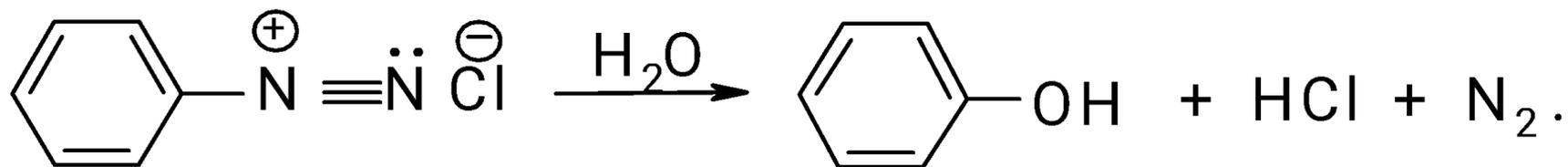


Замещение на –CN (Реакция Зандмейера)

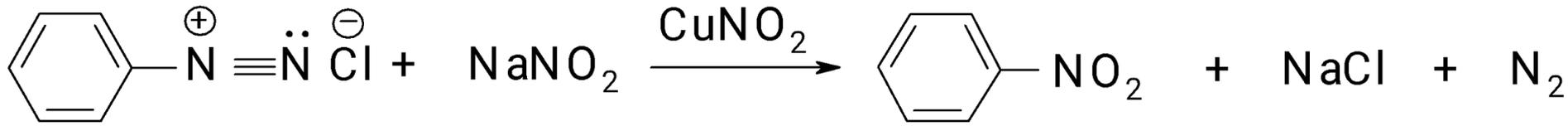


Замещение на -ОН

- Реакция медленно протекает даже в ледяном растворе
- Соли диазония надо использовать сразу после их приготовления

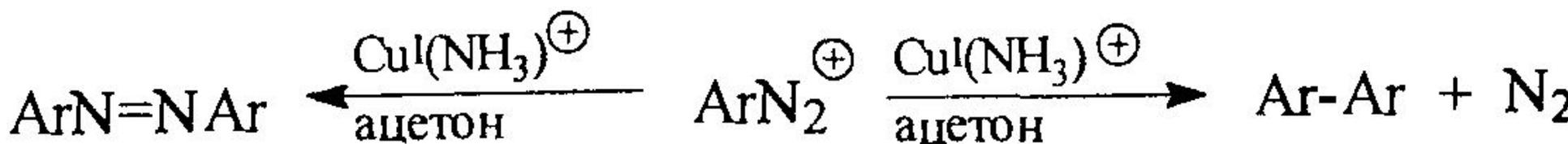


Замещение на $-\text{NO}_2$ реакция Зандмейера



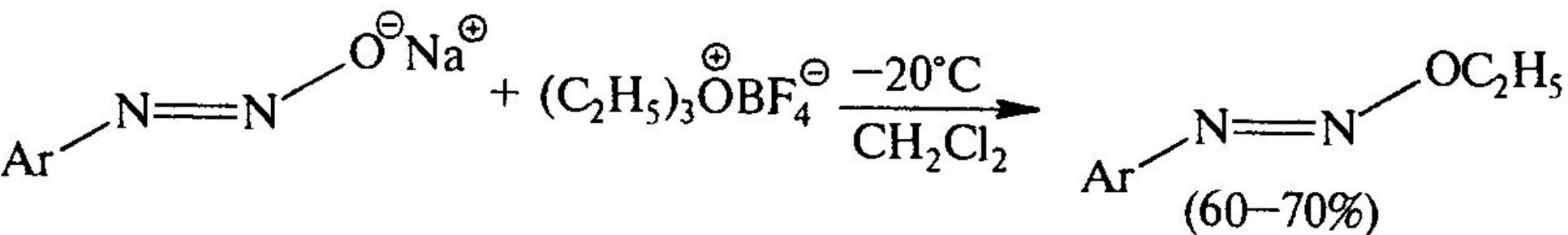
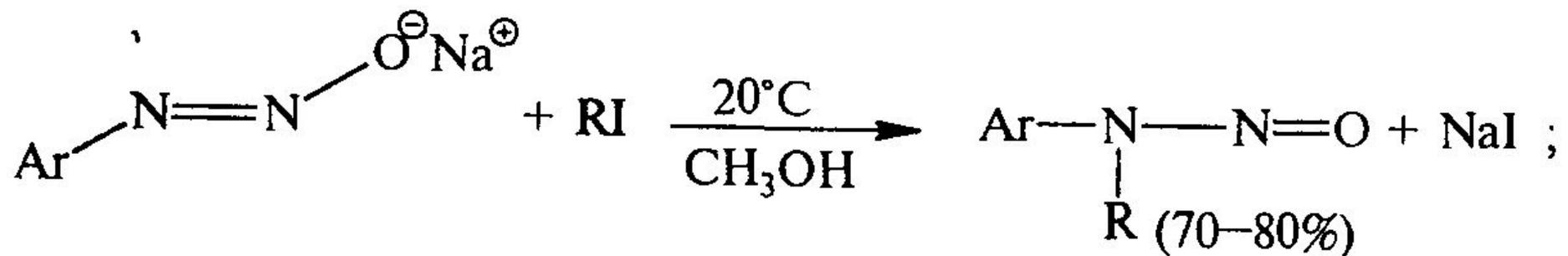
- Нитрит-ион – ***амбидентный*** нуклеофил

Получение биарилов

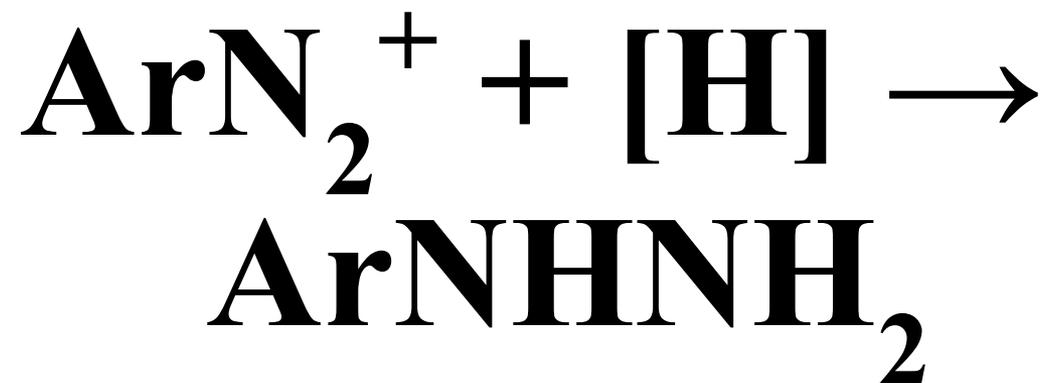


Реакции солей диазония без выделения азота

Алкилирование



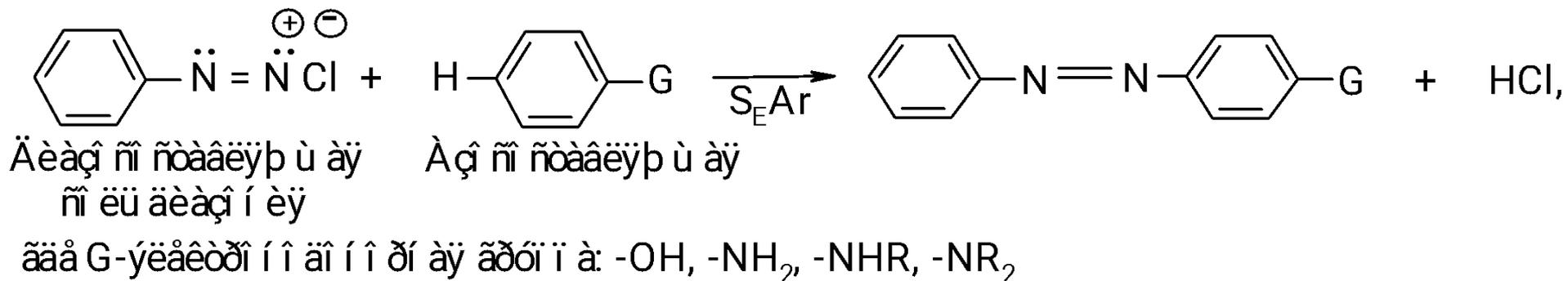
Свойства диазосоединений



Азосочетание

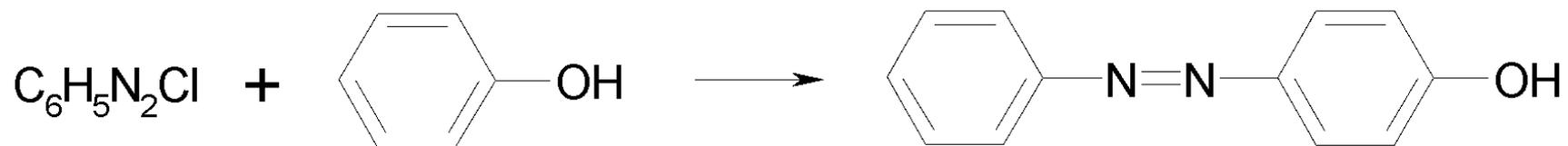
- Соли диазония в определенных условиях реагируют с ароматическими соединениями с образованием **азосоединений** $\text{Ar-N=N-Ar}'$
- Эти реакции называются реакциями **азосочетания**

Азосочетание

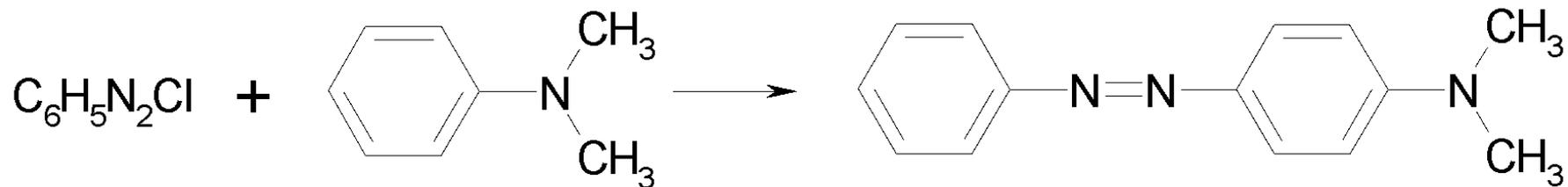


- Замещение обычно протекает в ***p*-положение**, если оно занято, сочетание происходит в ***o*-положение**

Азосочетание



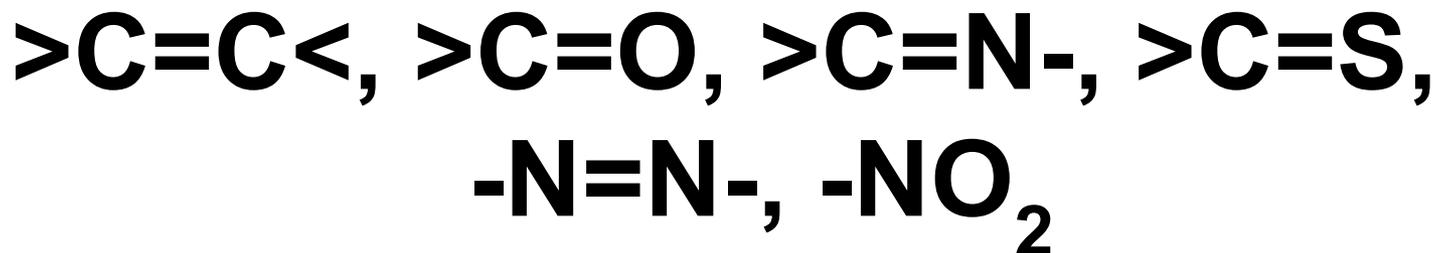
п-оксиазобензол



п-диметиламиноазобензол

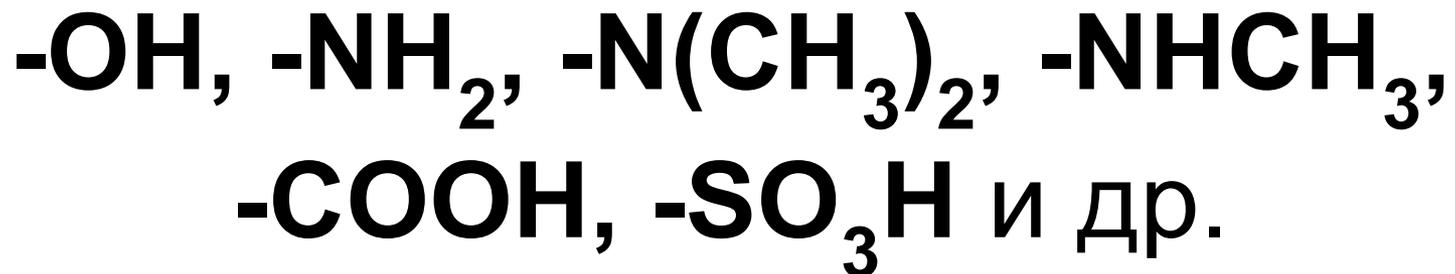
Окраска веществ

- Хромофорные группы:



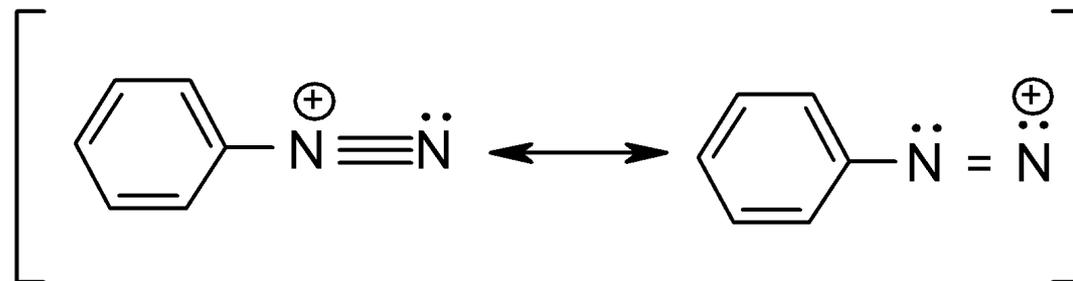
хиноидное ядро и др.

- Ауксохромные группы:

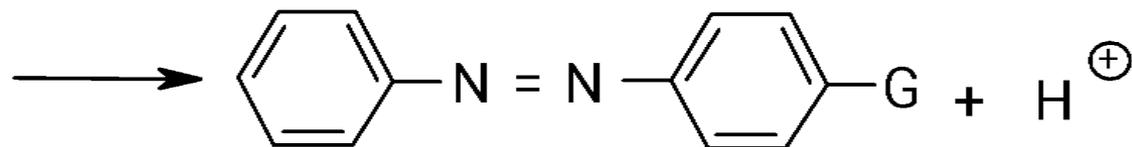
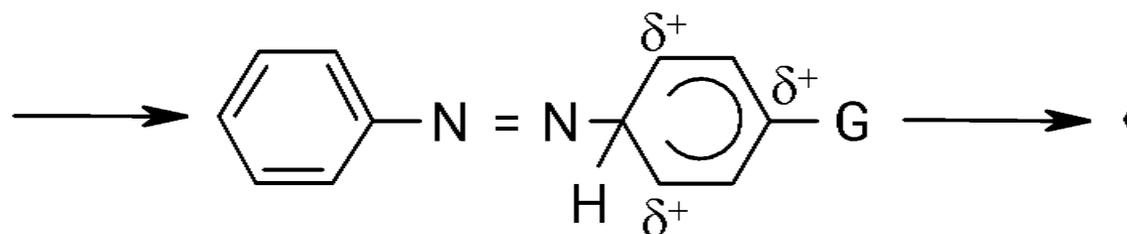
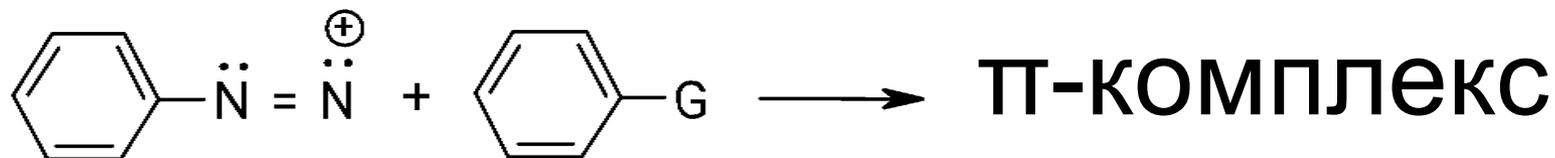


Механизм реакции

- Электрофильное замещение $S_E Ar$
- Электрофильный агент - ион диазония, очень слабый электрофил

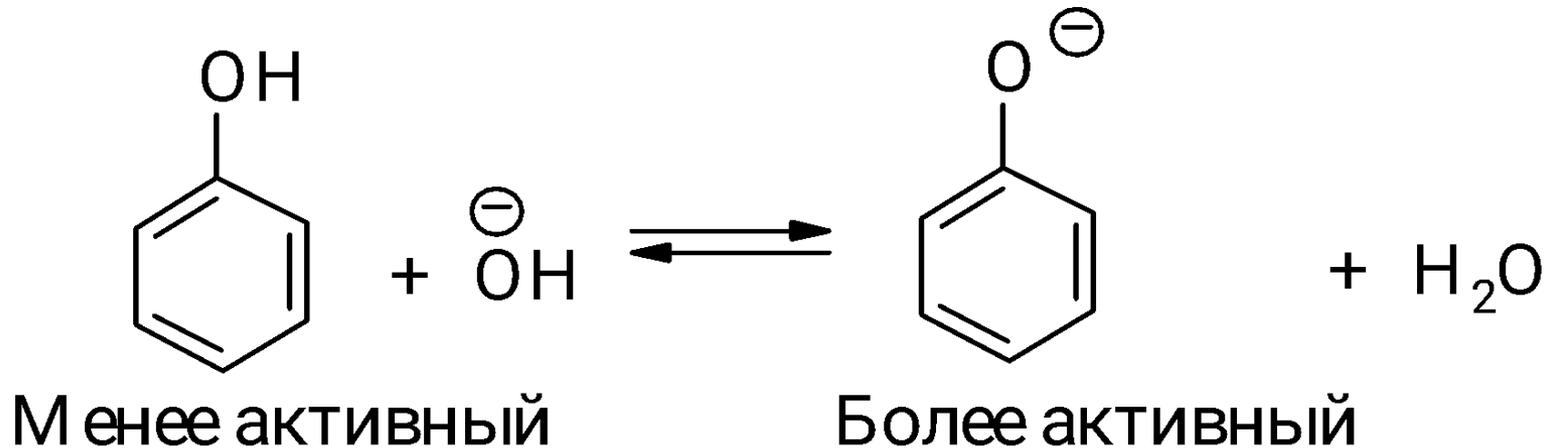


Механизм реакции



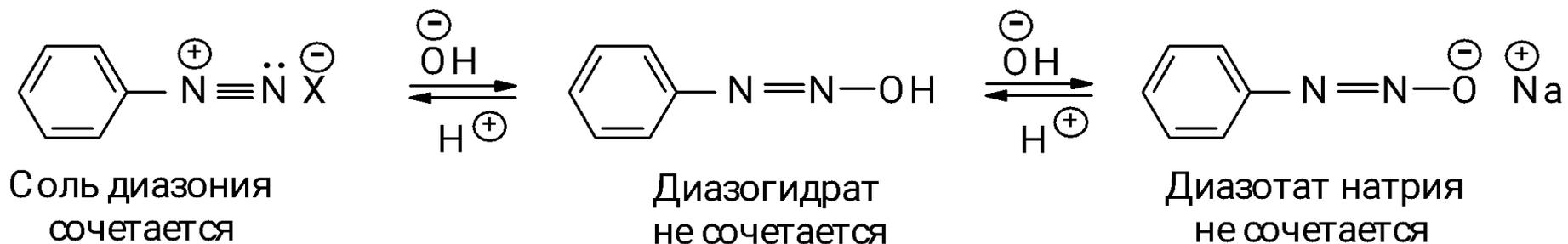
Сочетание с фенолами

- Ведется в **слабощелочной среде**, при пониженной температуре



Сочетание с фенолами

- В присутствии OH^- ион диазония существует в равновесии с неионизированным соединением

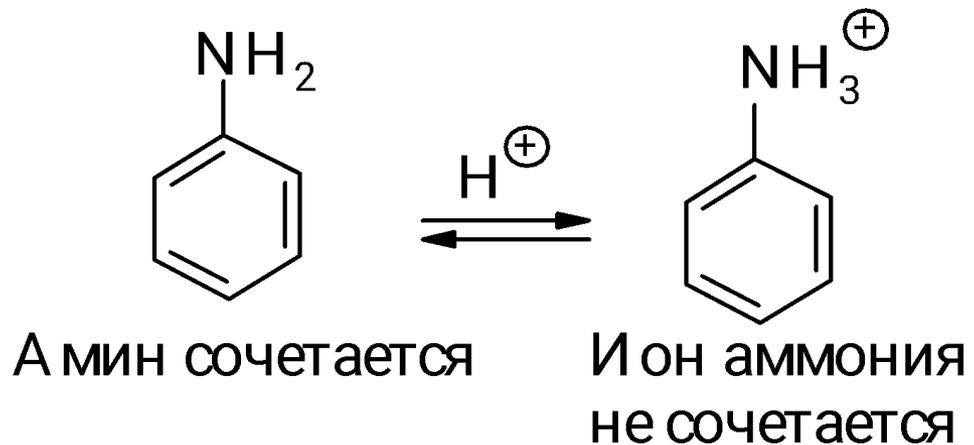


Сочетание с аминами

- Высокая кислотность среды способствует тому, что диазосоединение полностью находится в виде диазокатиона

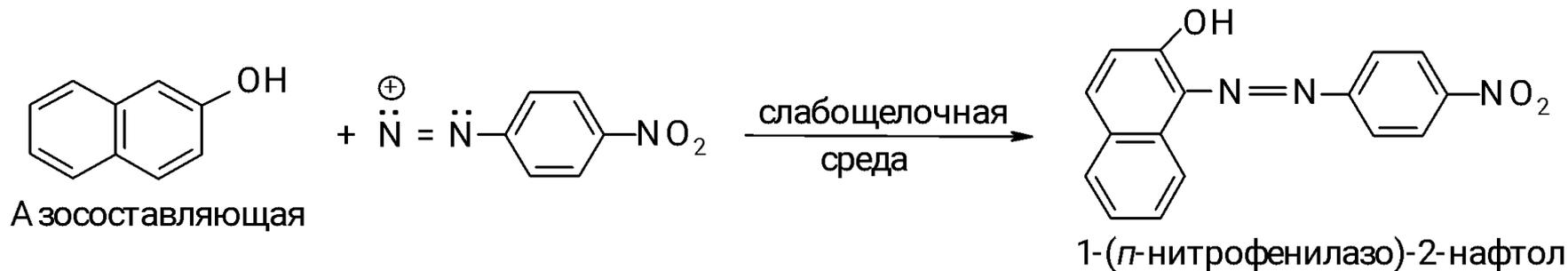
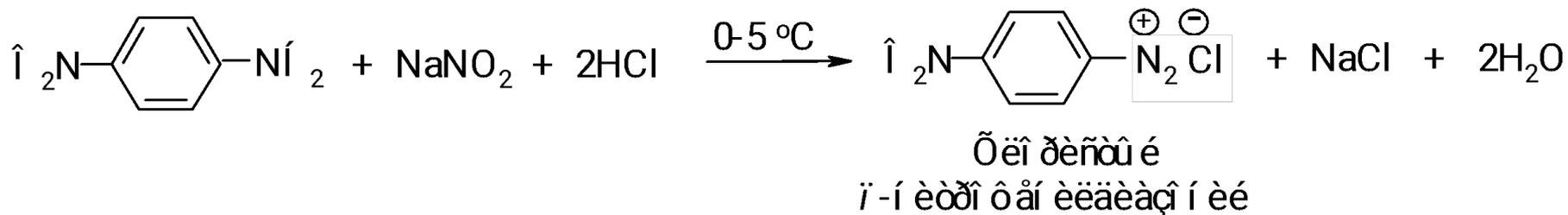
Сочетание с аминами

- Чем выше кислотность, тем выше доля амина в виде иона аммония

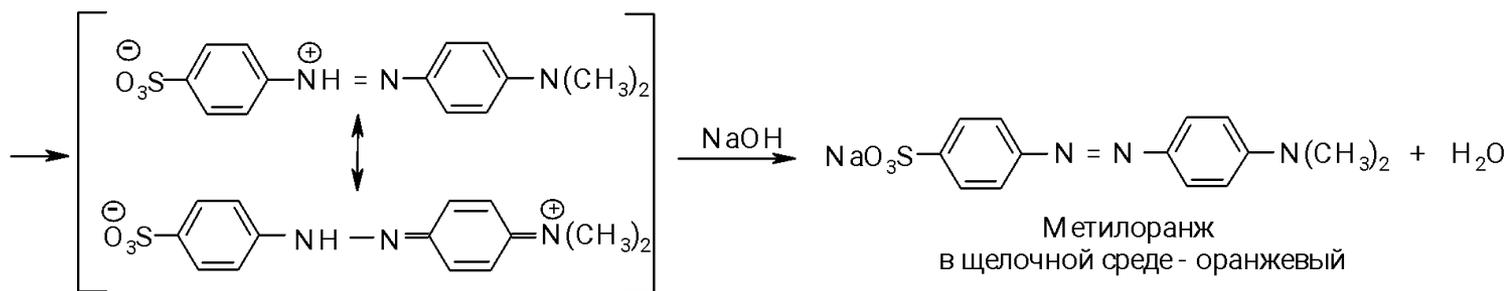
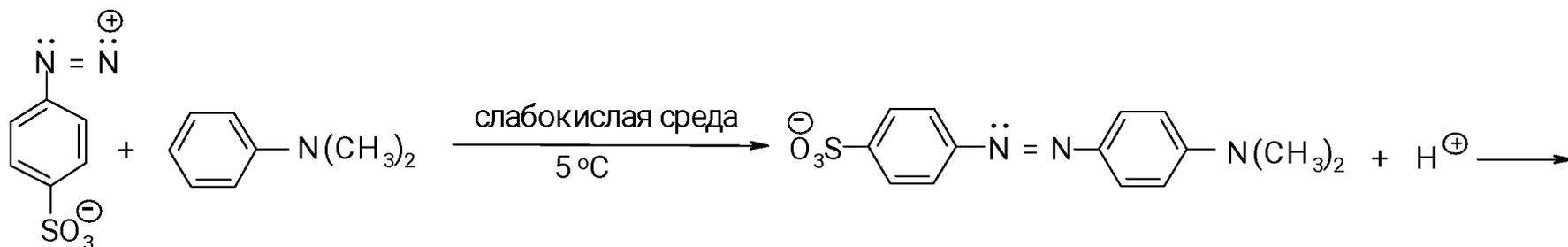
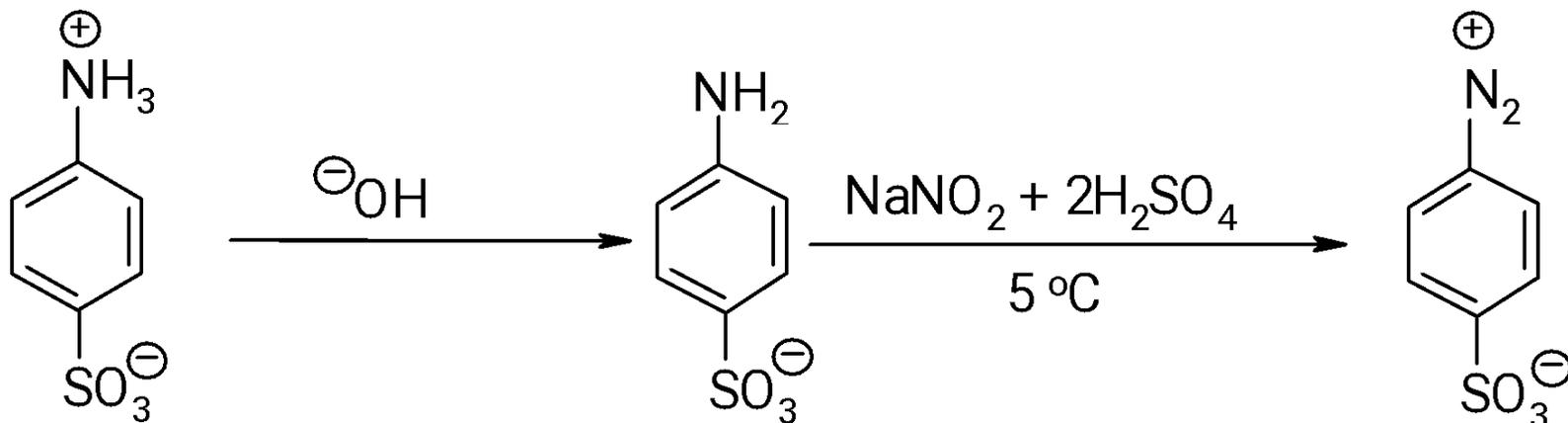


- Среда должна быть ***слабокислой***

Синтез п-нитроанилинового красного



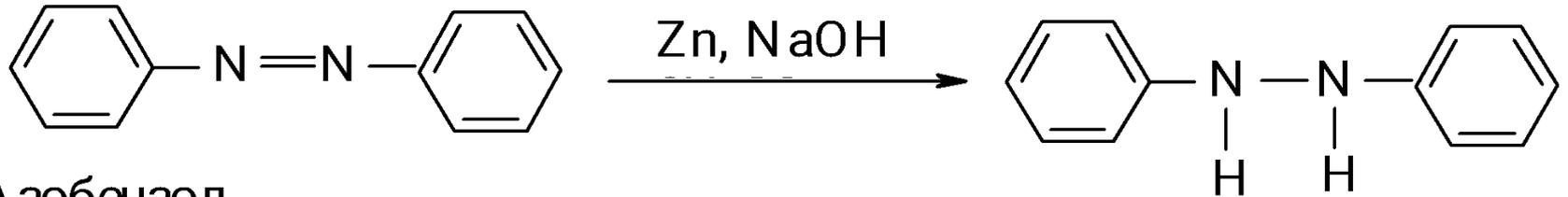
Синтез метилоранжа



Метилоранж
в кислой среде - малиновый

Метилоранж
в щелочной среде - оранжевый

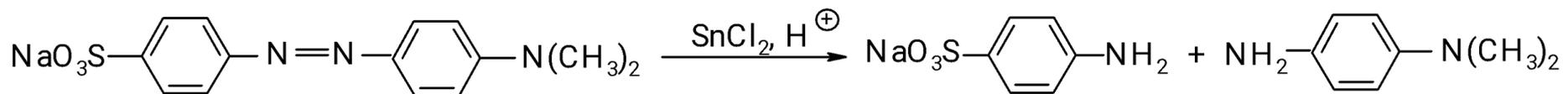
Восстановление азосоединений



Азобензол
оранжево красный

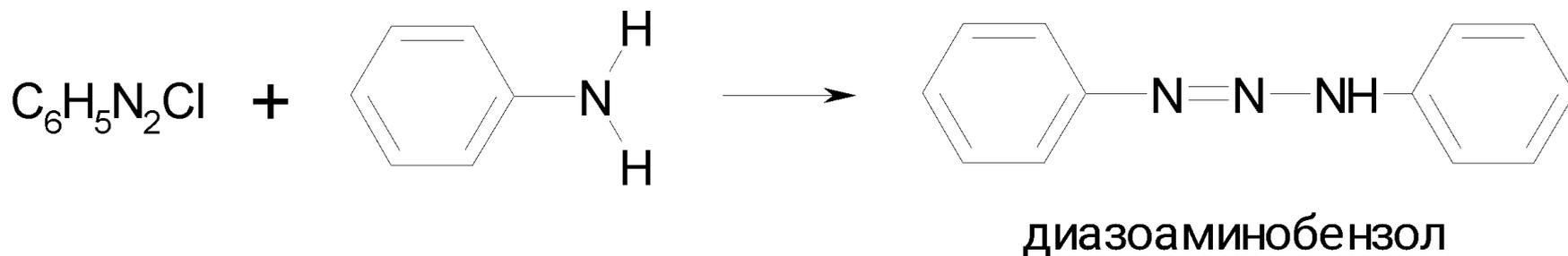
Гидразобензол
слабо окрашенный

Восстановление азосоединений

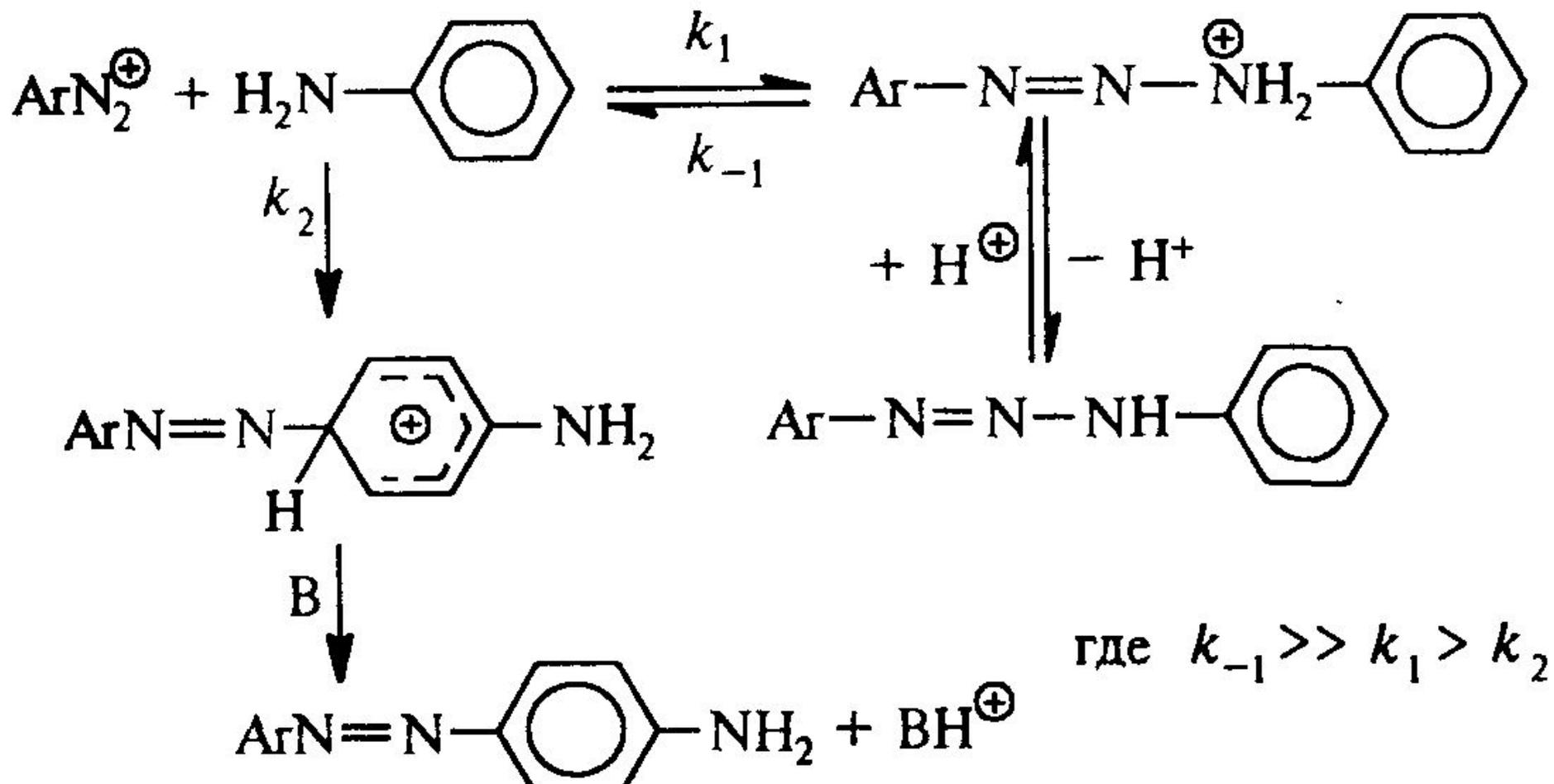


Свойства диазосоединений

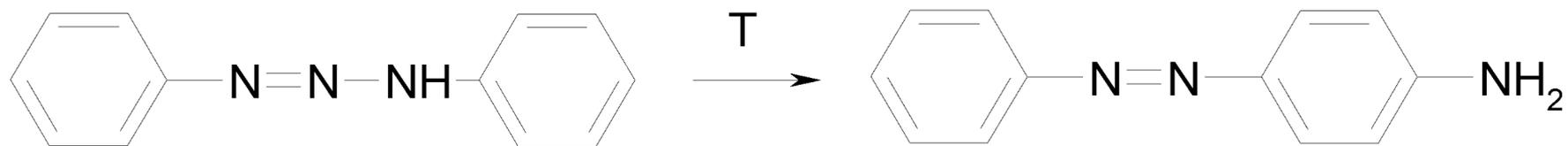
- Для первичных и вторичных ароматических аминов азогруппа вступает не в ароматическое кольцо, а в аминогруппу:



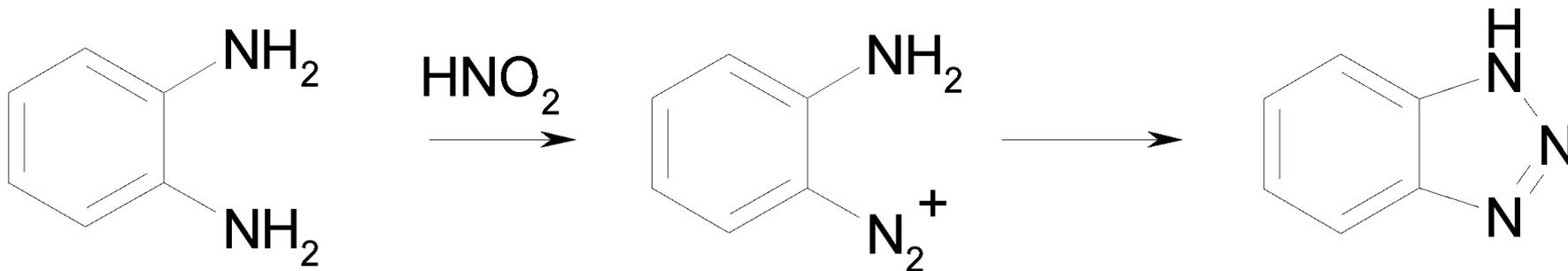
Свойства диазосоединений



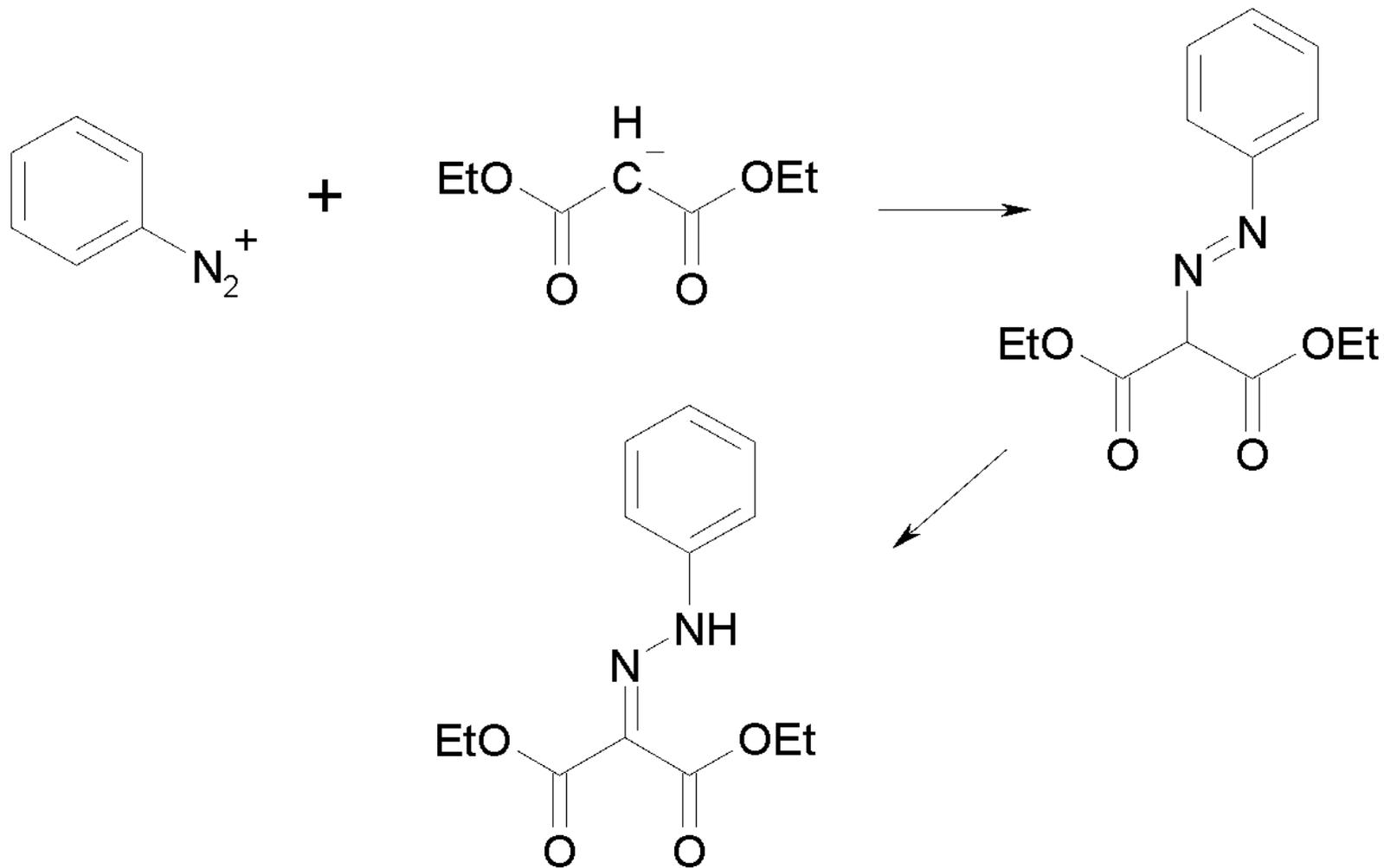
Свойства диазосоединений



Синтез бензтриазола



Реакция с СН-кислотами



Нуклеофильное замещение

