

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

***Макс Фрай***

# **АМИНЫ**

(органические производные  
аммиака)

# Классификация

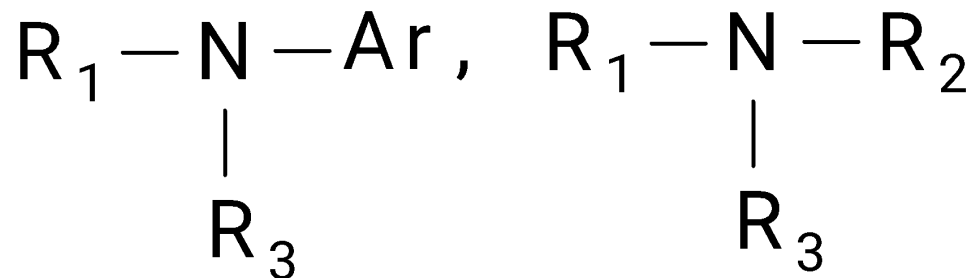
- Первичные



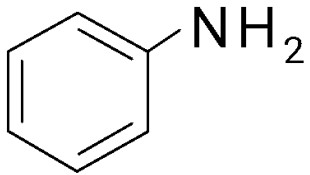
- Вторичные



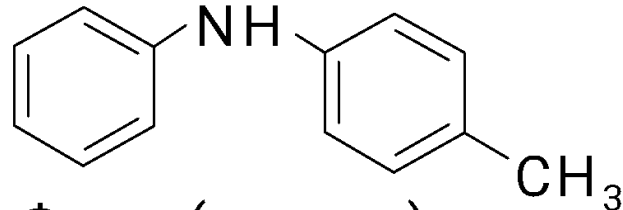
- Третичные



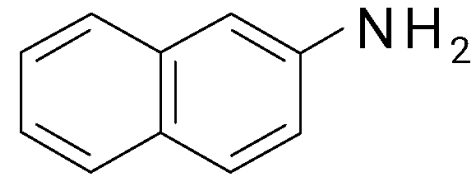
# Номенклатура



Анилин  
(первичный амин)

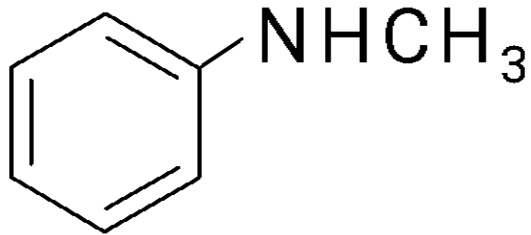


Фенил(*p*-толил)амин  
(вторичный амин)

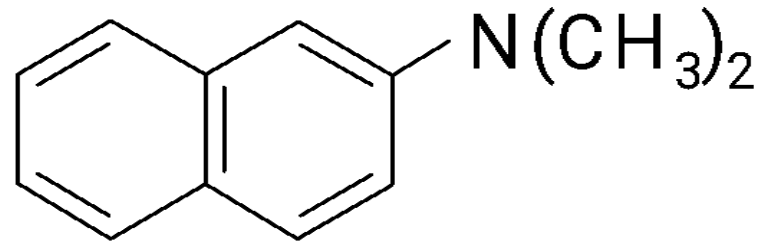


$\beta$ -Нафтиламин  
(первичный амин)

# Номенклатура



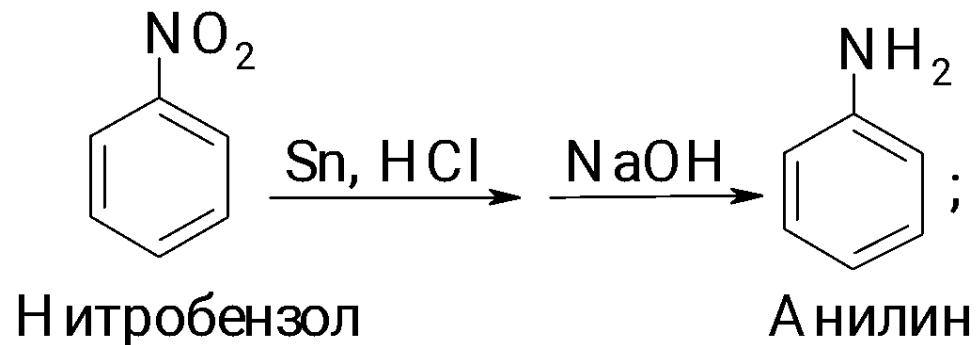
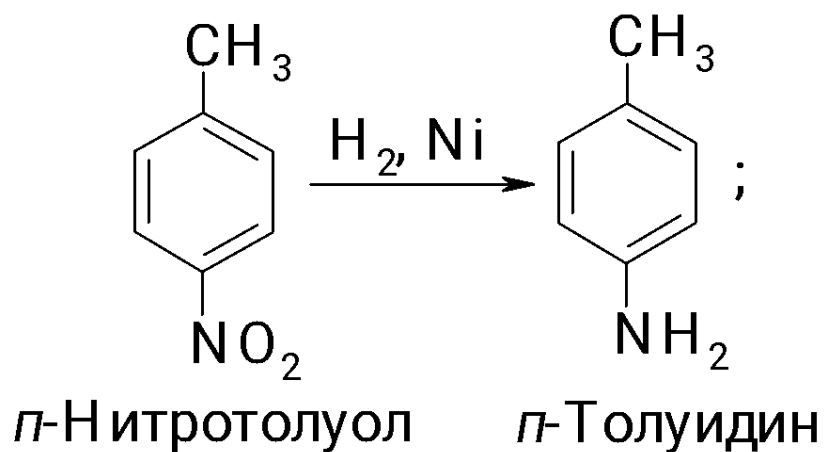
N-Метиланилин  
(вторичный амин)



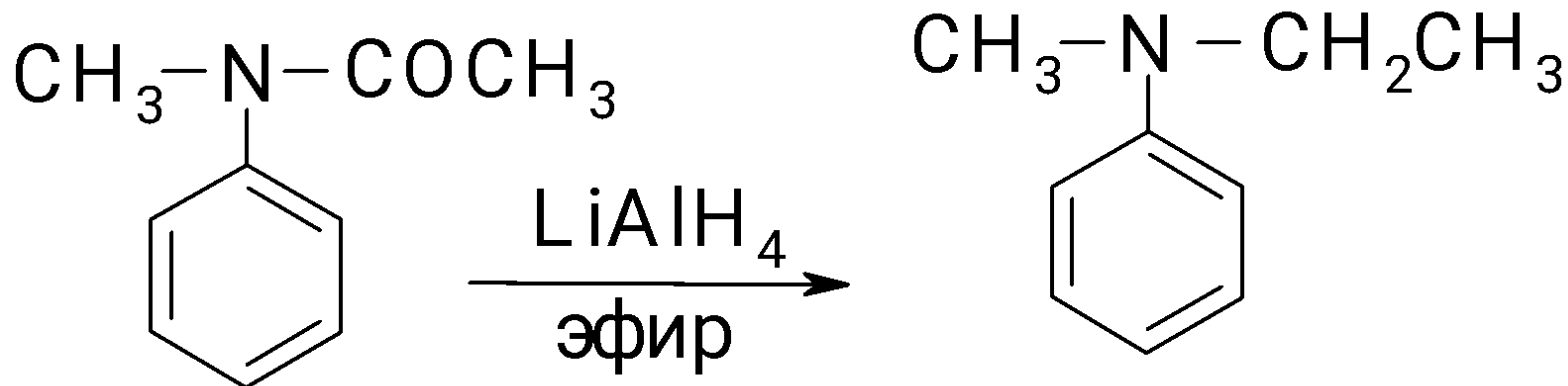
N,N-Диметил-β-нафтиламин  
(третичный амин)

**Получение**

# Восстановление



# Восстановление

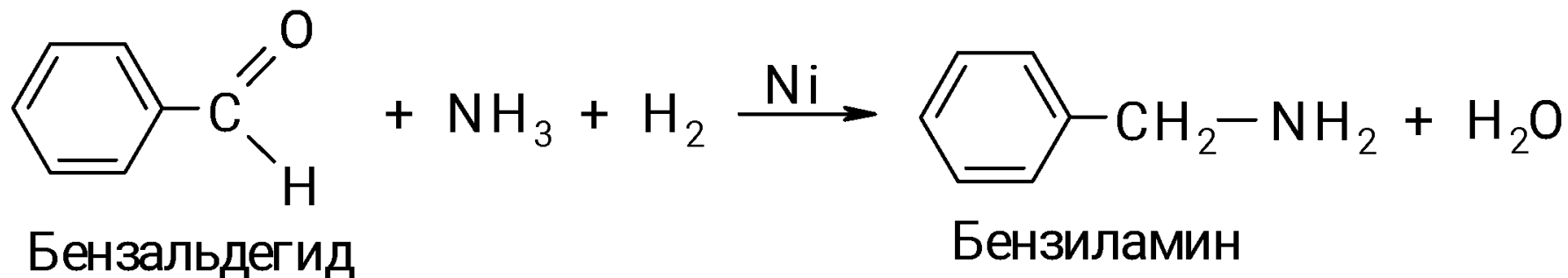


N-М етилацетанилид

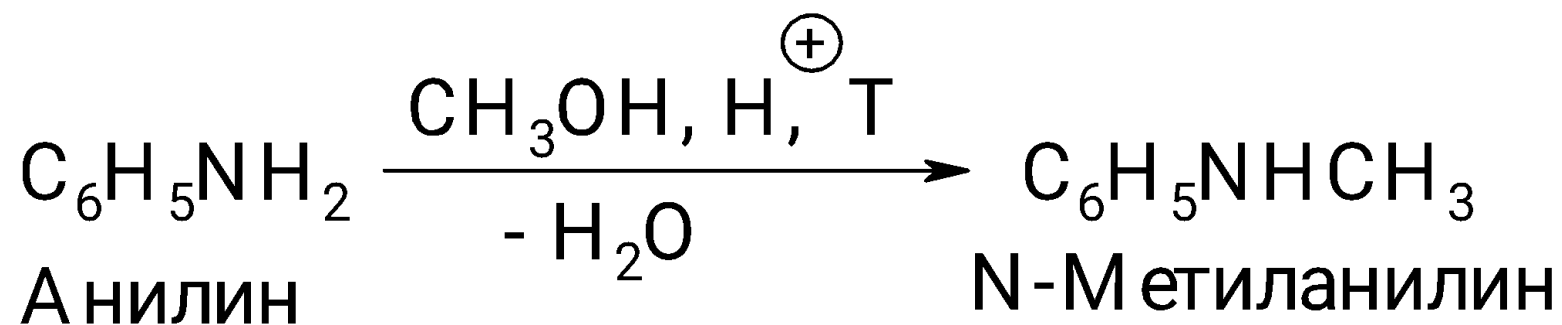
N-М етил-N-этиланилин



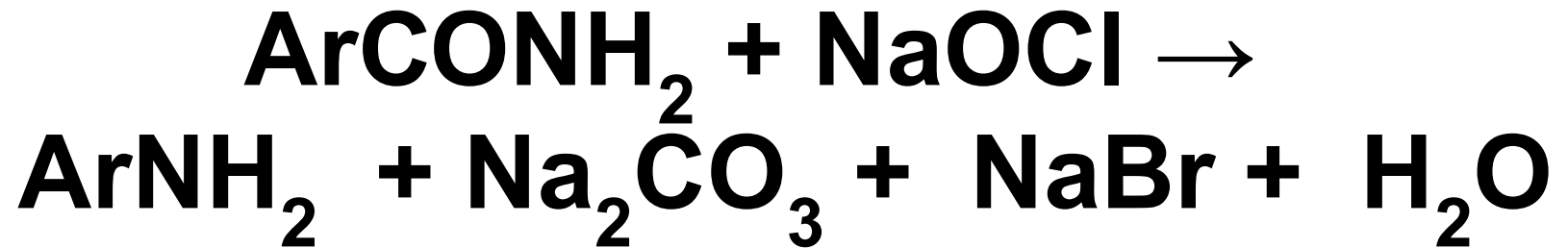
# Восстановительное аминирование



# Аминолиз спиртов



# Расщепление амидов по Гофману (укорачивание цепи)



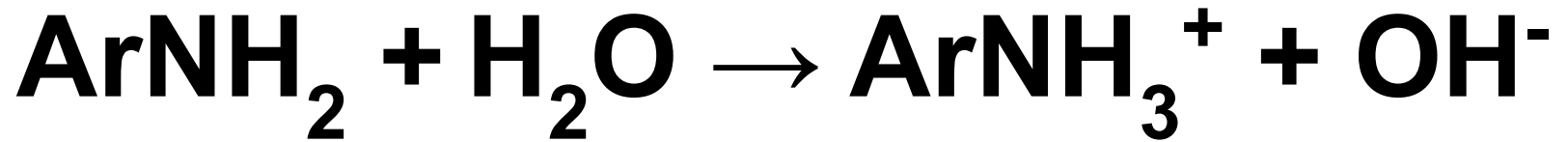
# Физические свойства

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

# Химические свойства

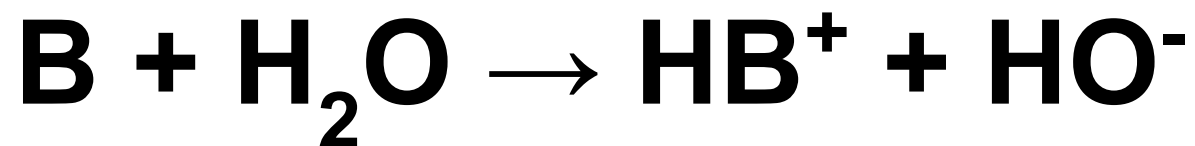
- Амины являются ***основаниями***
- Амины способны выступать в качестве ***нуклеофильных реагентов***

# Основность аминов



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

# Основность



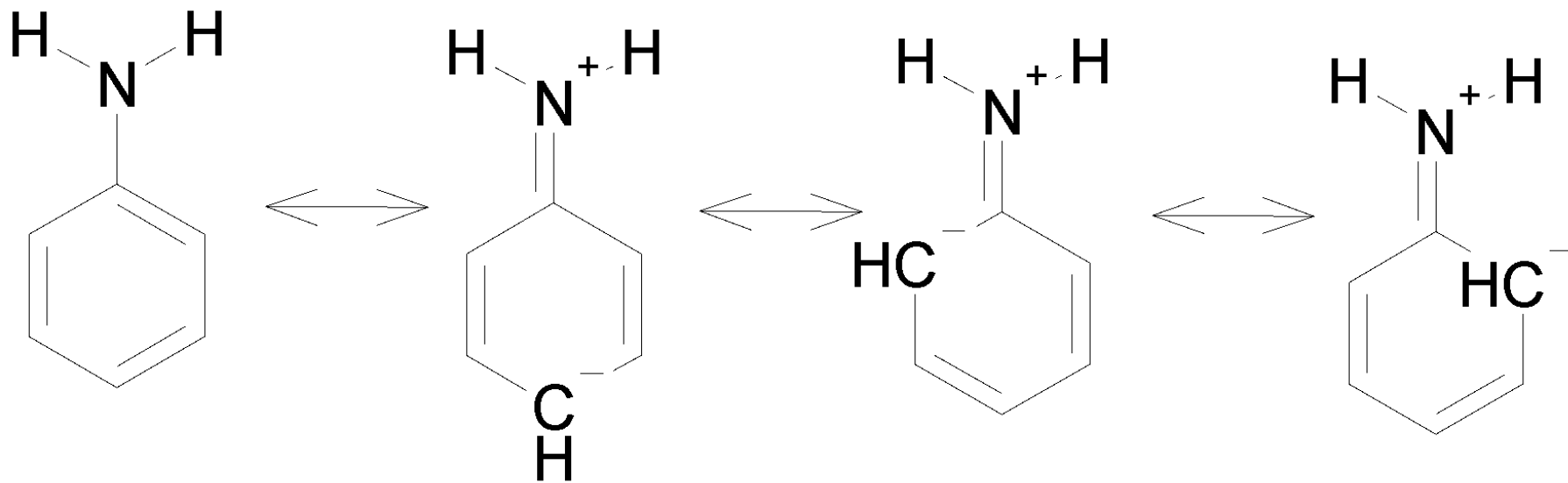
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HB}^+]}{[\text{B}]}$$

# **Основность аминов**

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



# Резонансный или мезомерный эффект

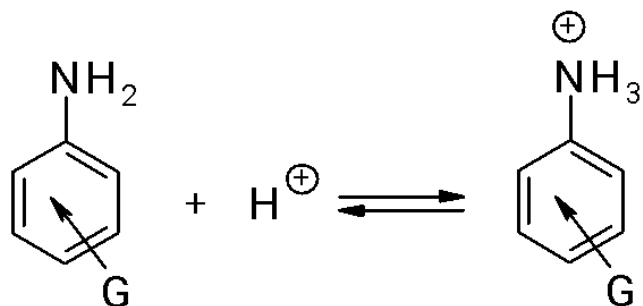


# Основность ( $pK_{BH^+}$ )

$\text{NH}_3$	9.21		
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	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

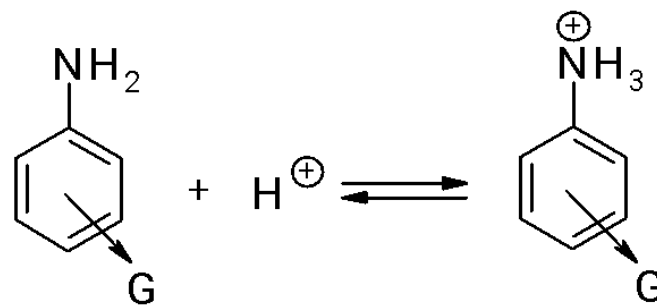
$\text{PhNH}_2$	4.58
$\text{PhNHCH}_3$	4.85
$\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$	5.06

# Влияние заместителей на основность ароматических аминов



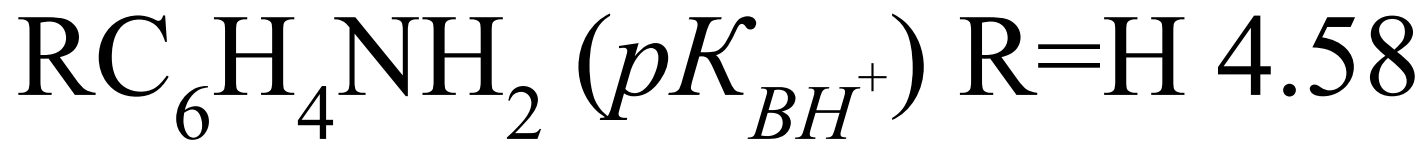
G:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$

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



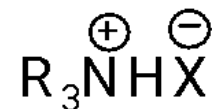
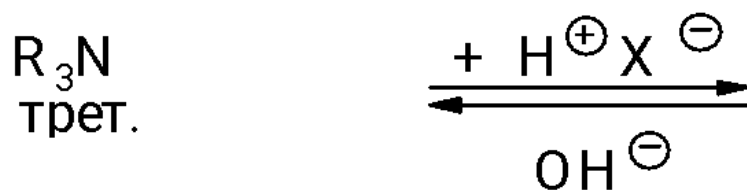
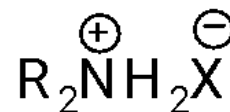
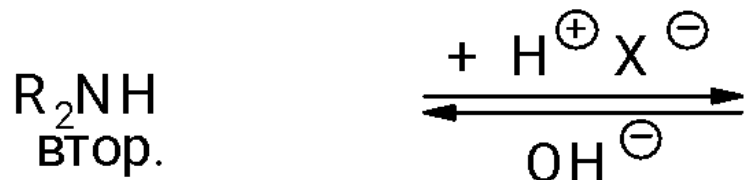
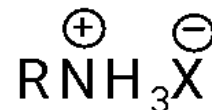
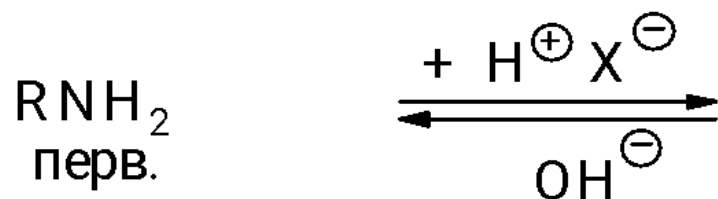
G:  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$

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



R	CH <sub>3</sub>	Cl	OH	NH <sub>2</sub>
<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



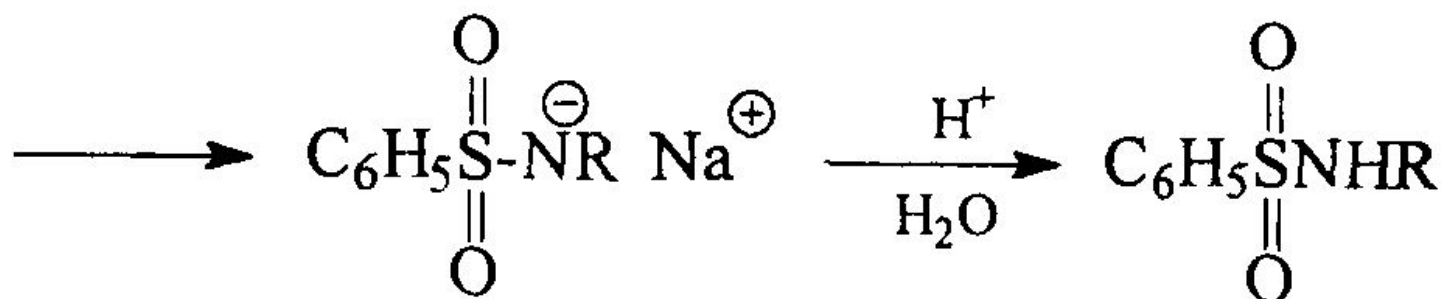
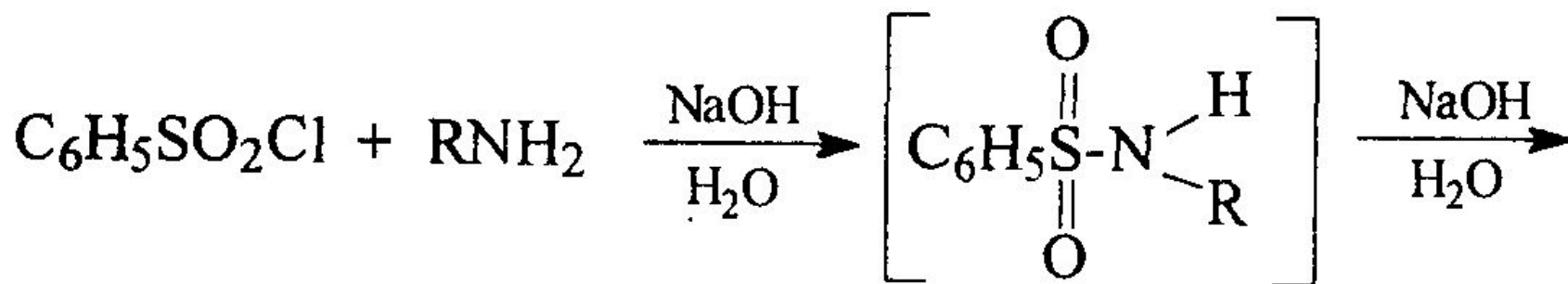
Не растворимы  
в воде

где X -  $\text{Cl}^{\ominus}$ ,  $\text{NO}_3^{\ominus}$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}^{\ominus}$

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

# Проба Хинсберга

- *Первичные* амины

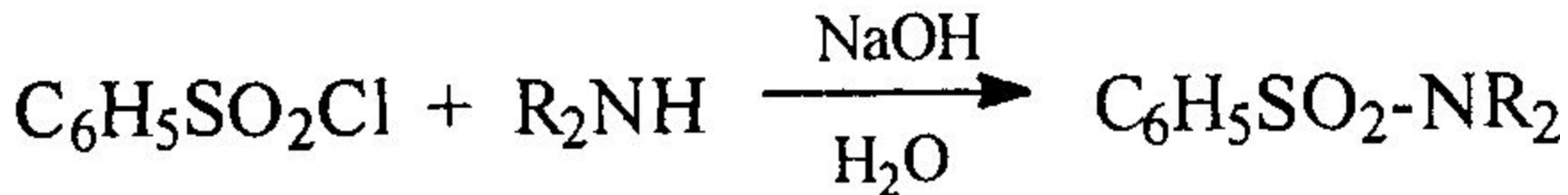


растворим  
в воде

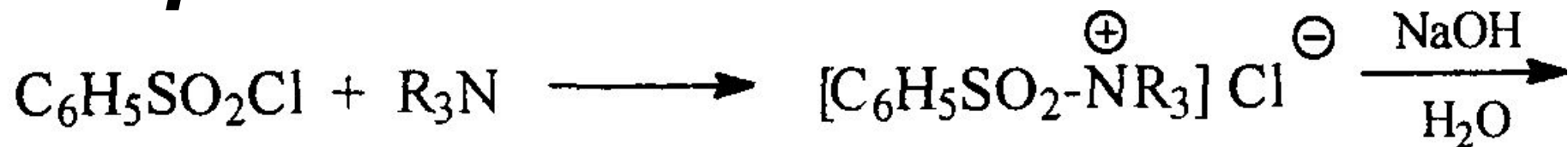
нерастворим  
в воде

# Проба Хинсберга

- **Вторичные амины**



- **Третичные амины**



# Ароматические амины

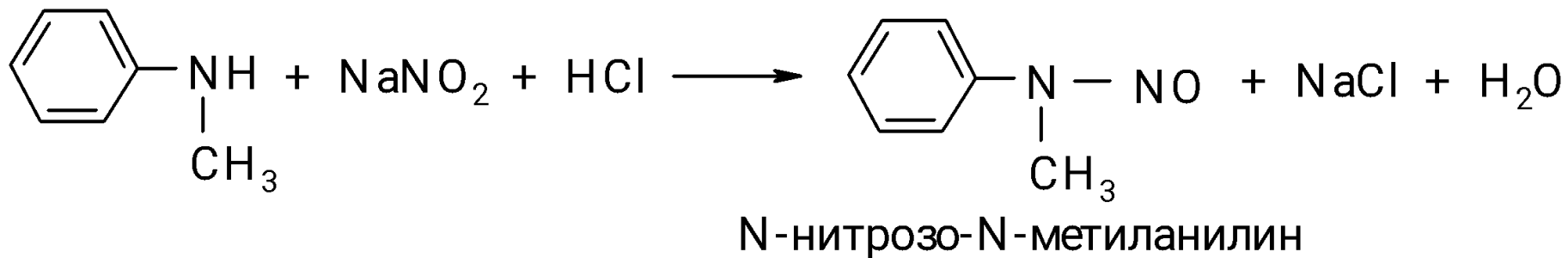
- Первичные при взаимодействии с азотистой кислотой дают соли диазония:





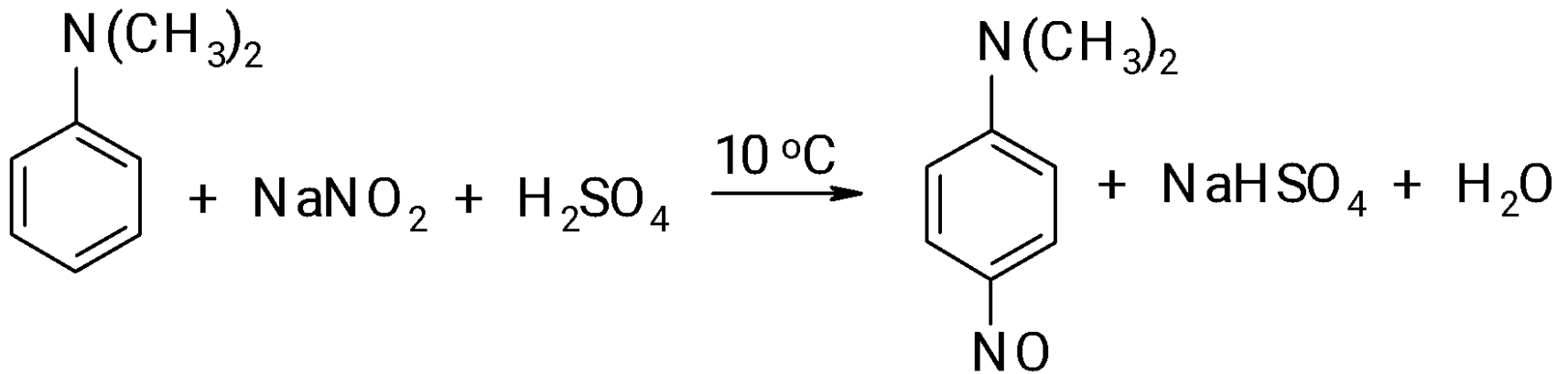
# Ароматические амины

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



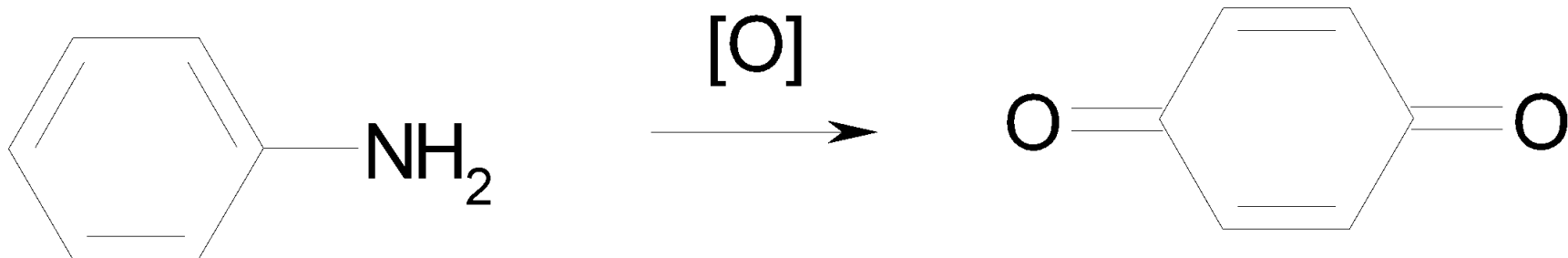
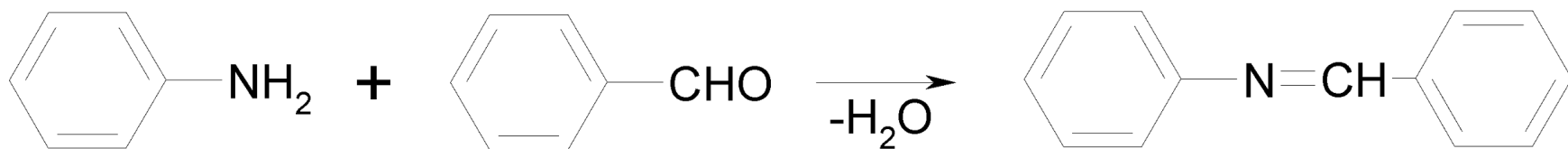
# Ароматические амины

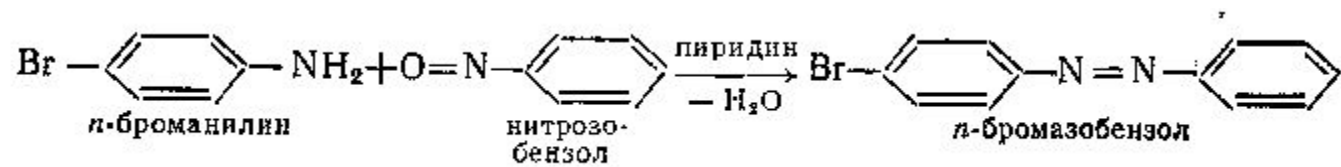
- Третичные при взаимодействии с азотистой кислотой образуют ароматические нитрозосоединения



p-Нитрозо-N,N-диметиланилин

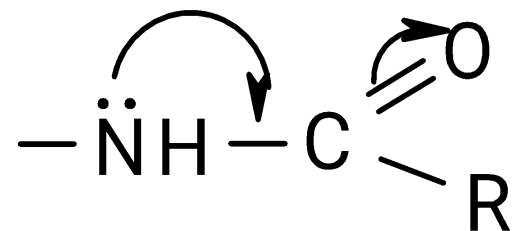
# Ароматические амины



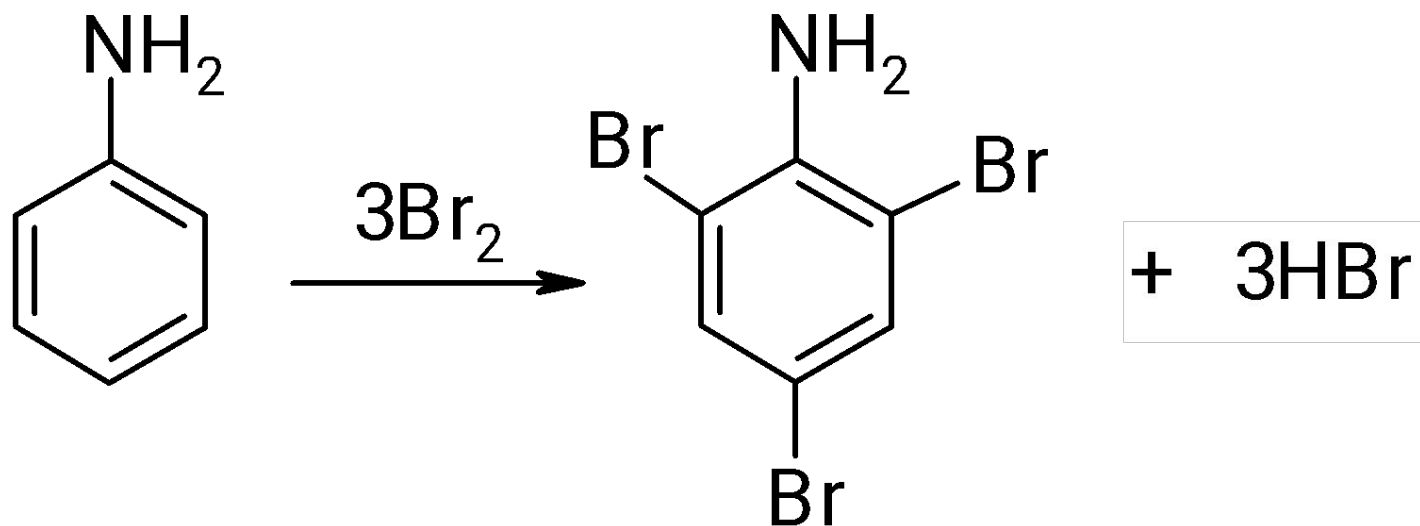


# **Замещение в кольце ароматических аминов**

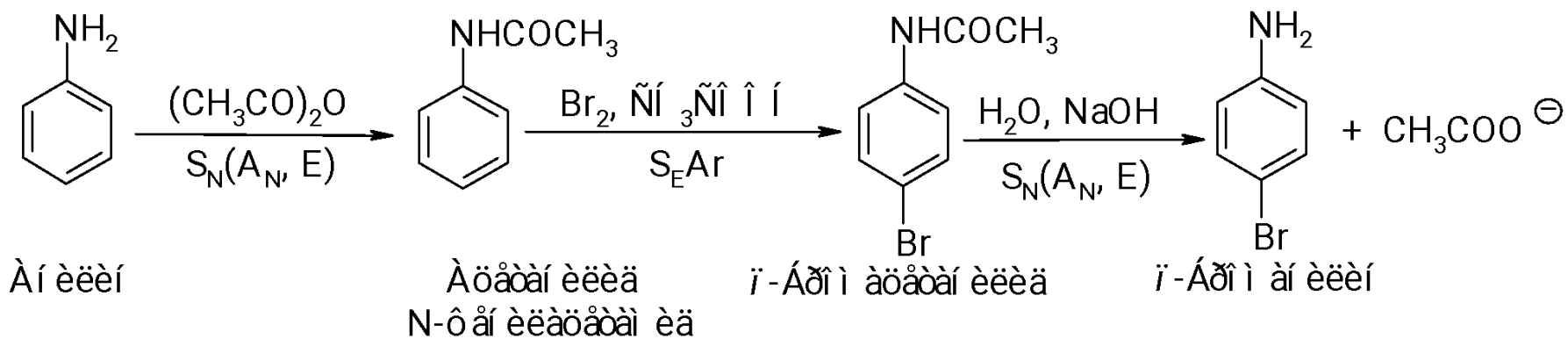
# Ориентанты



# Галогенирование

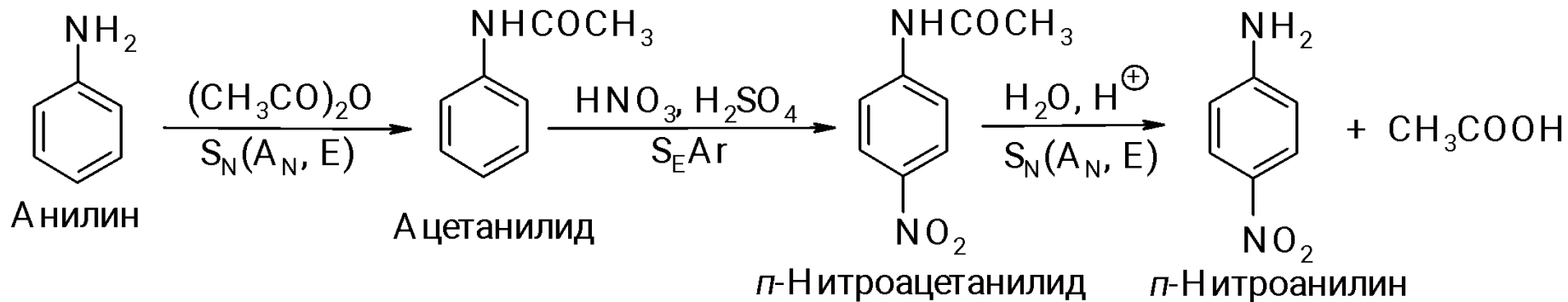


# Галогенирование

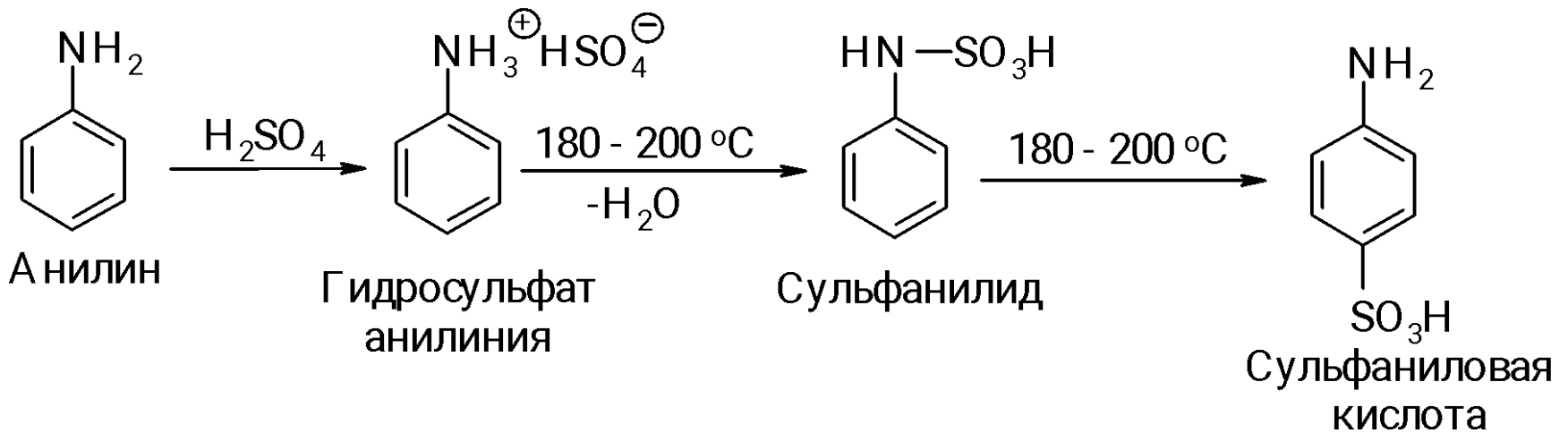




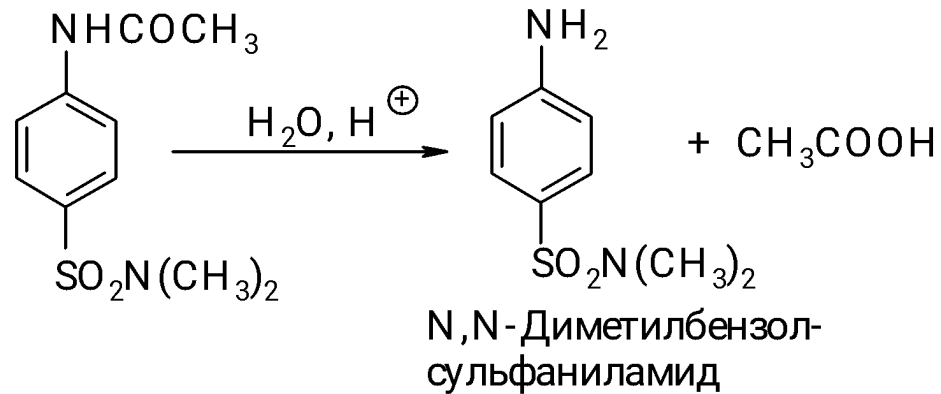
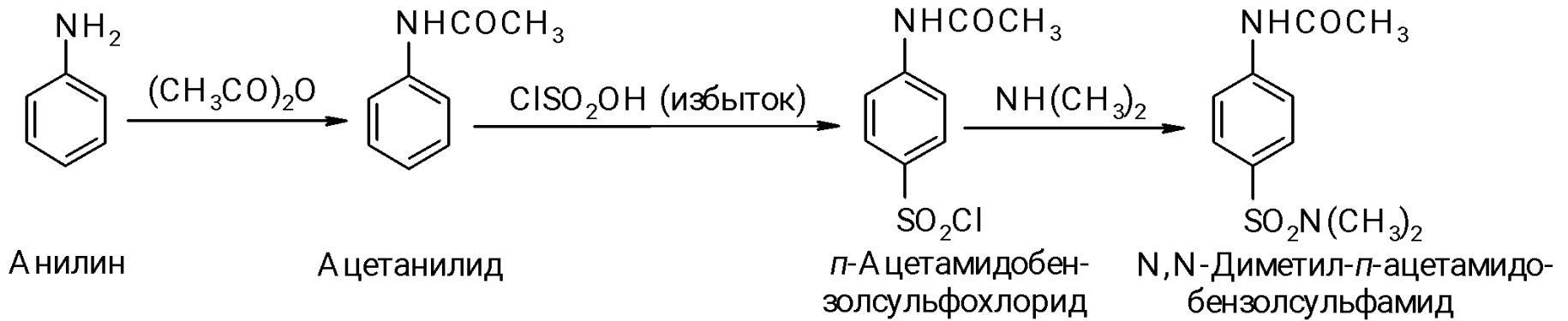
# Нитрование



# Сульфирование



# Сульфаниламиды



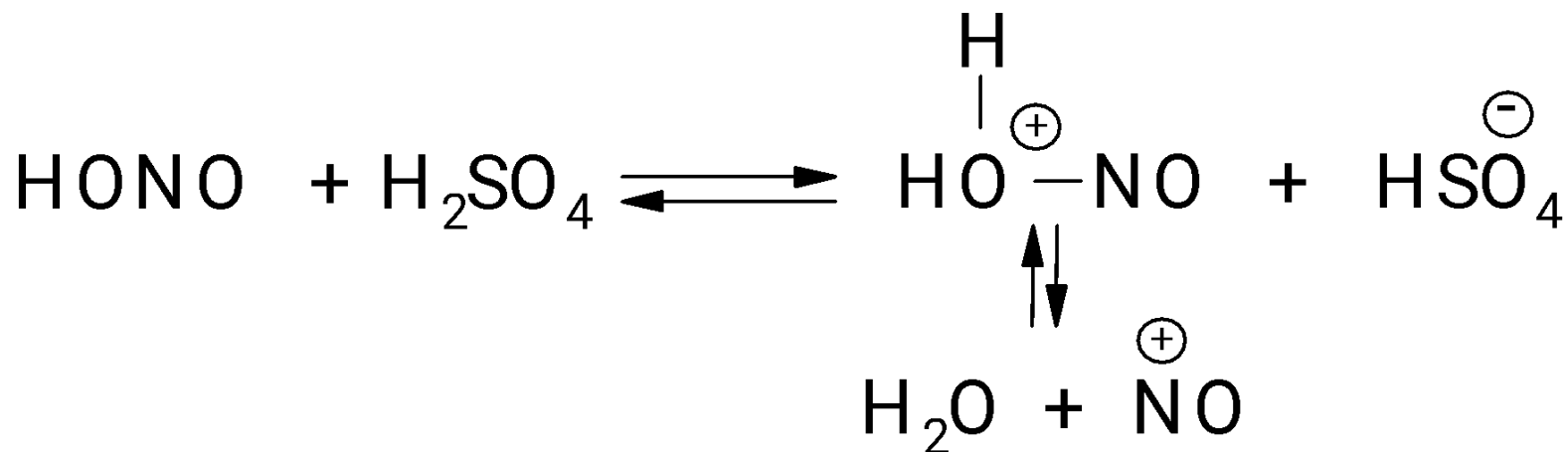
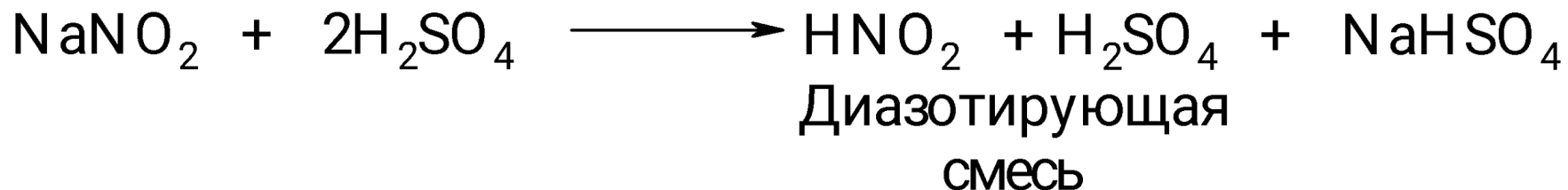
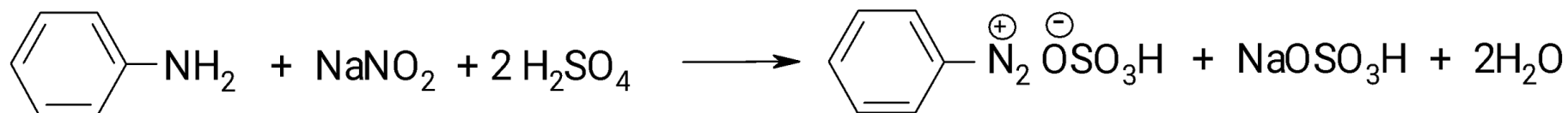
# **Дiazosоединения**

## **Соли диазония**

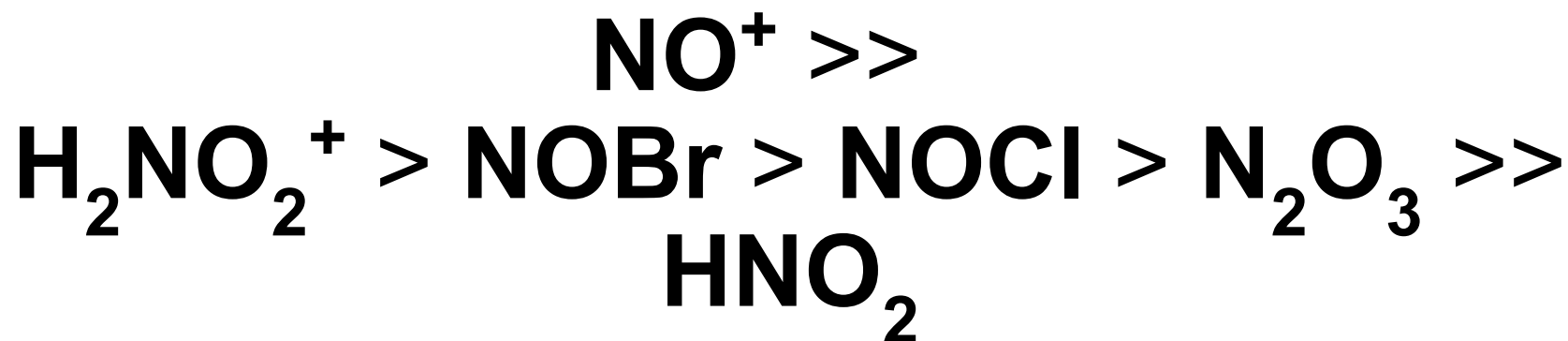
# Дiazosоединения

- 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

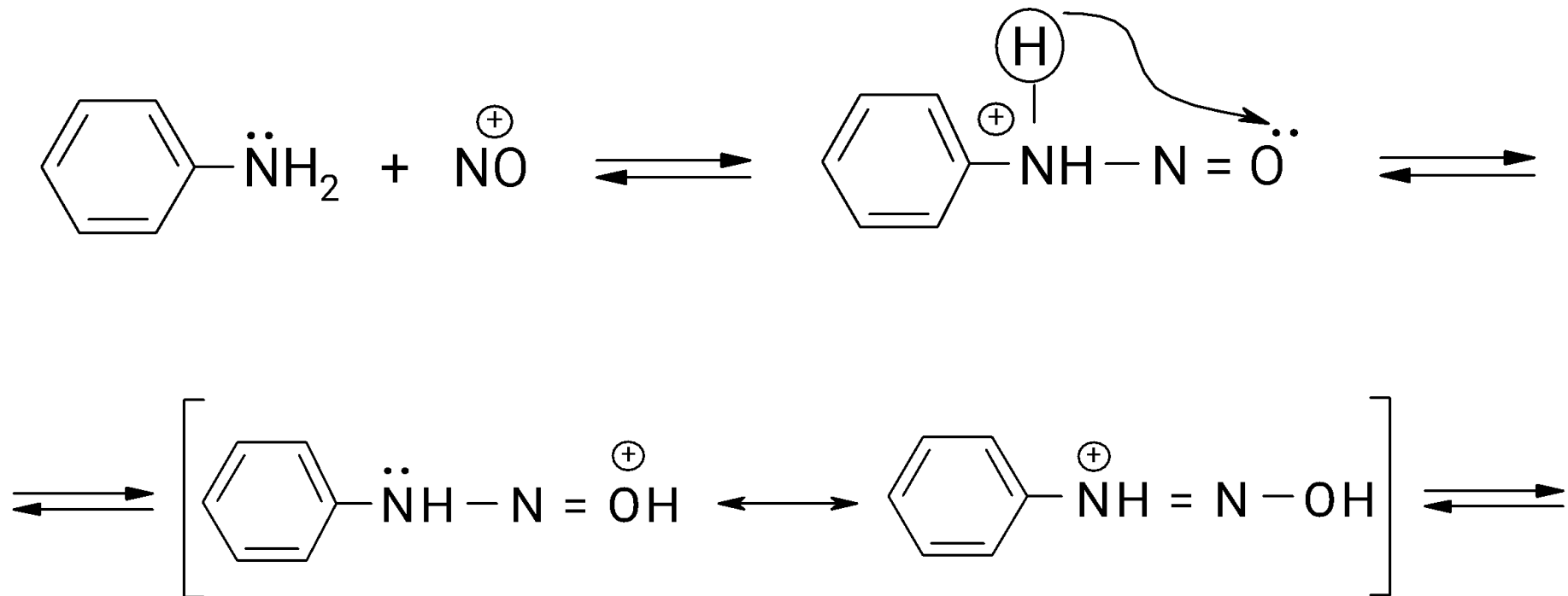


# Нитрозирующие агенты



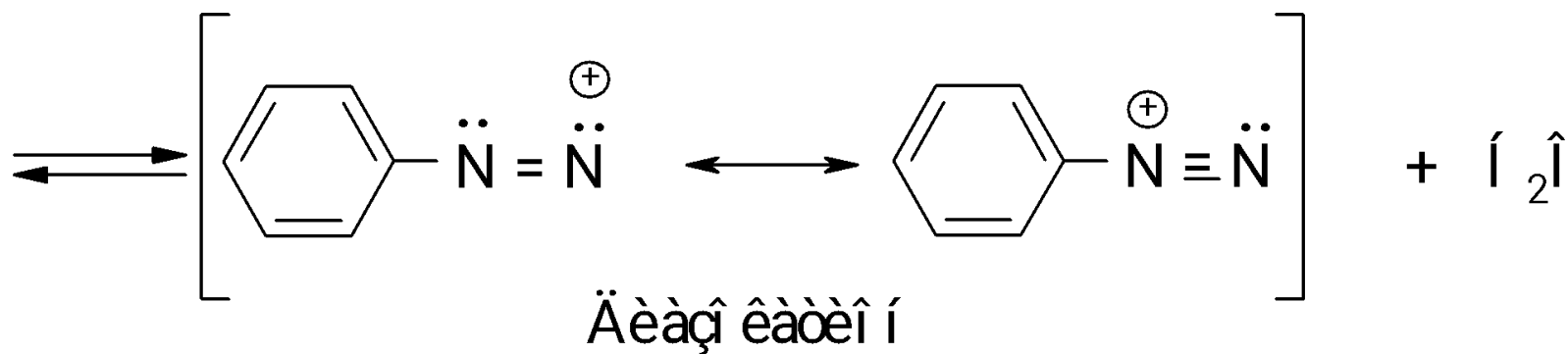
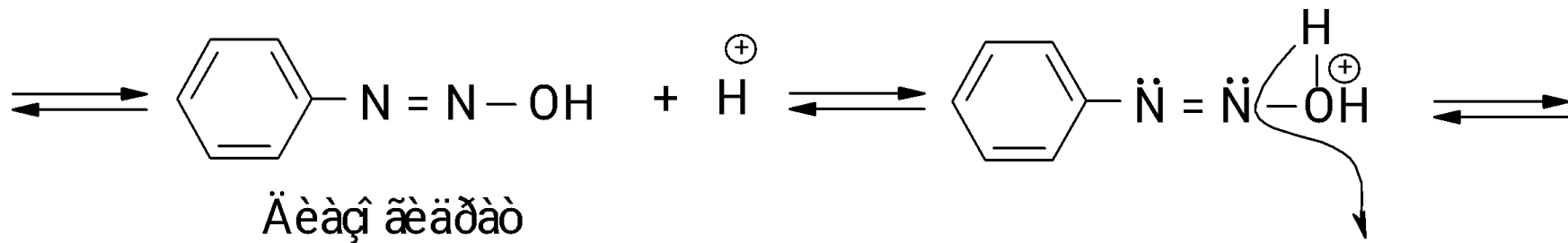
- В неводных растворах - алкилнитриты
- Для малоосновных аминов – нитрозилсерная кислота

# Механизм

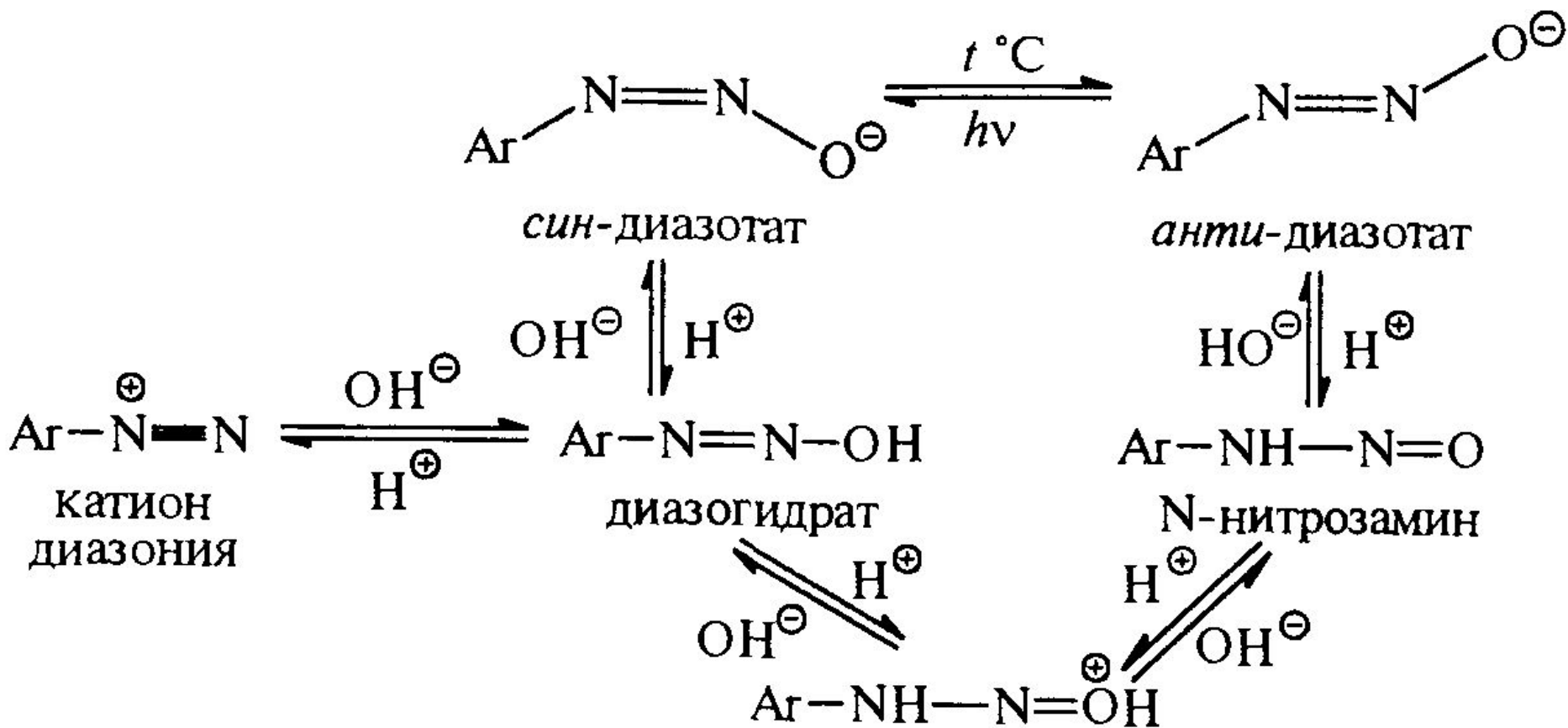




# Механизм



# Формы диазосоединений

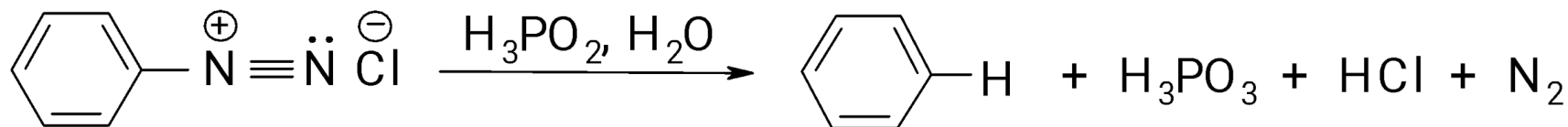


# **Свойства солей диазония**

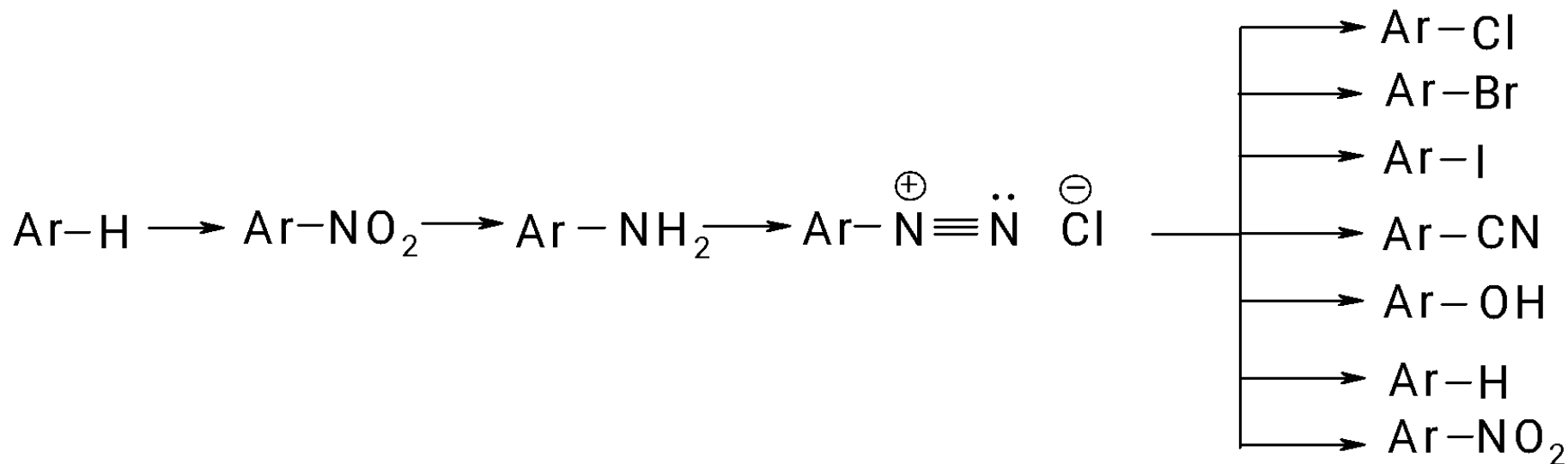
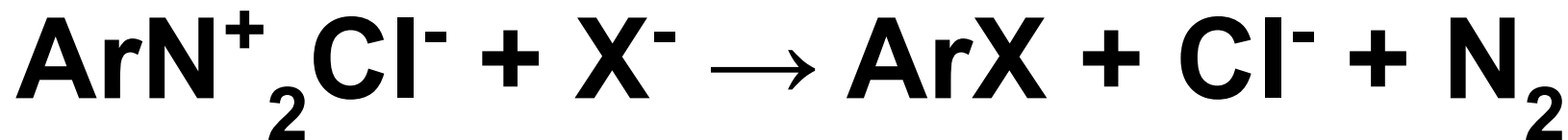
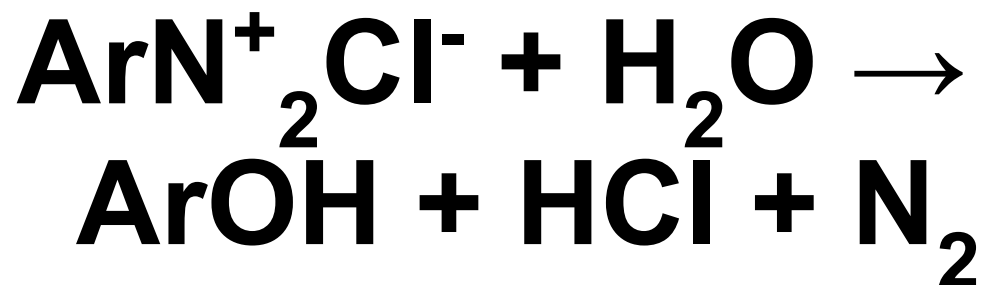
# Реакции с выделением азота

- **Восстановление**

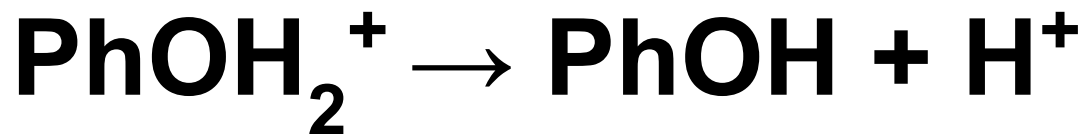
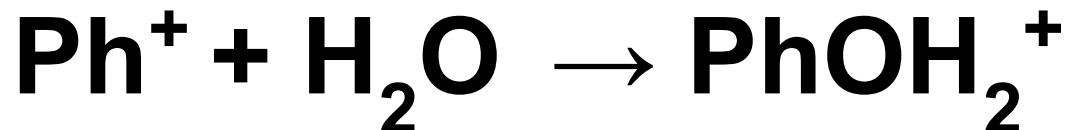
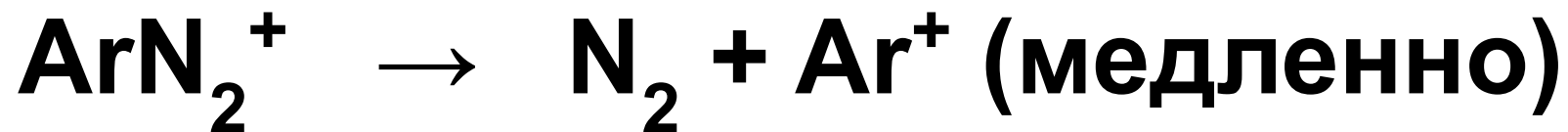
фосфорноватистой кислотой  
(или щелочным раствором  
формальдегида)



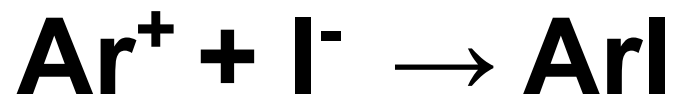
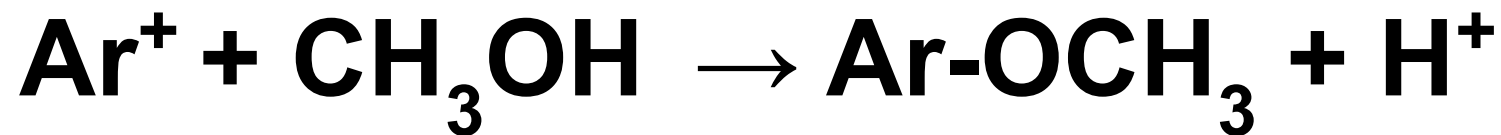
# Реакции с выделением азота



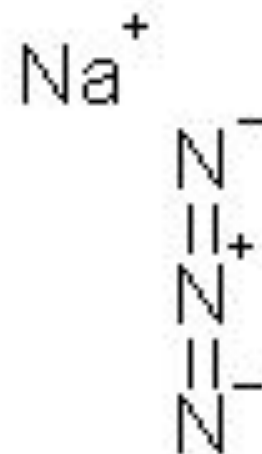
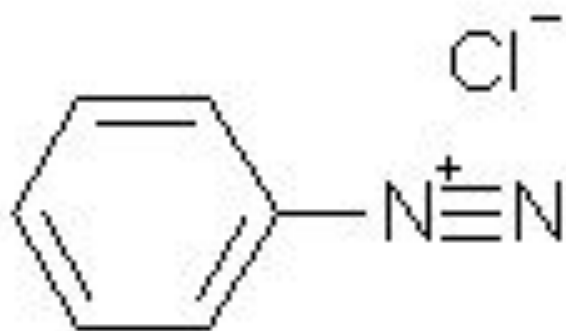
# $S_N1Ar$



# $S_N1Ar$

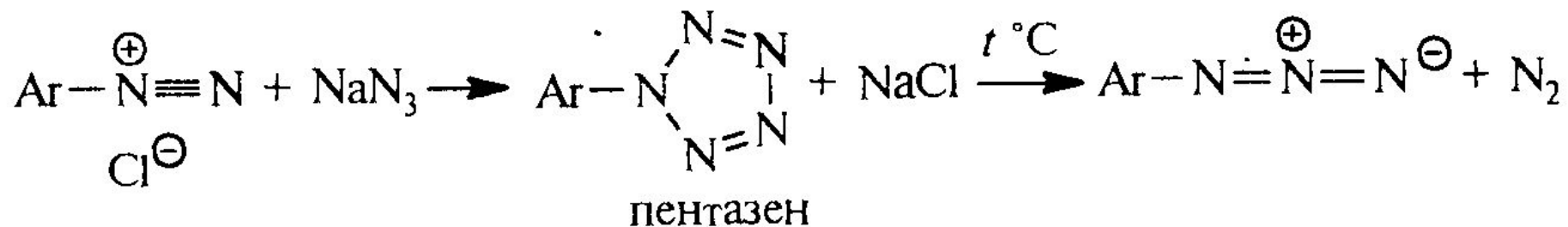


# Замещение на азидогруппу





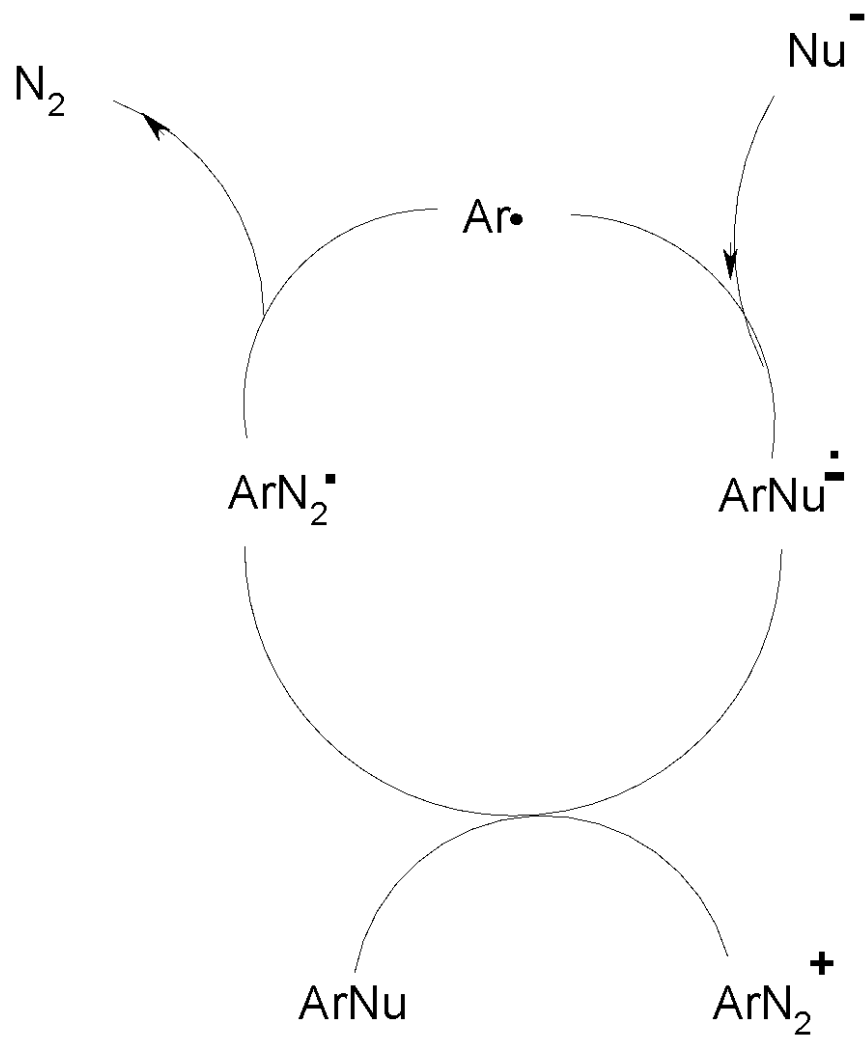
# Замещение на азидогруппу



# $S_N1Ar$

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

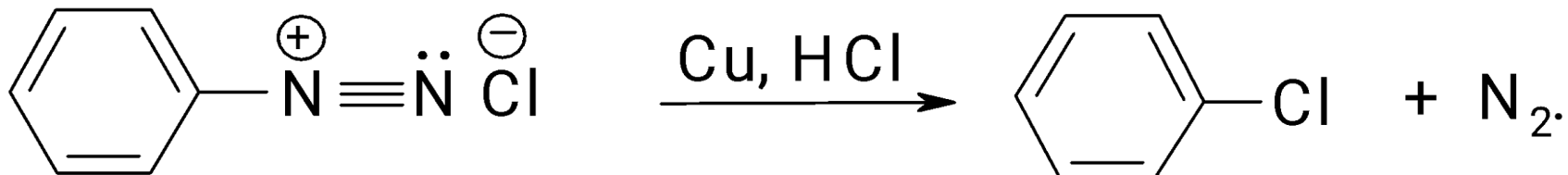
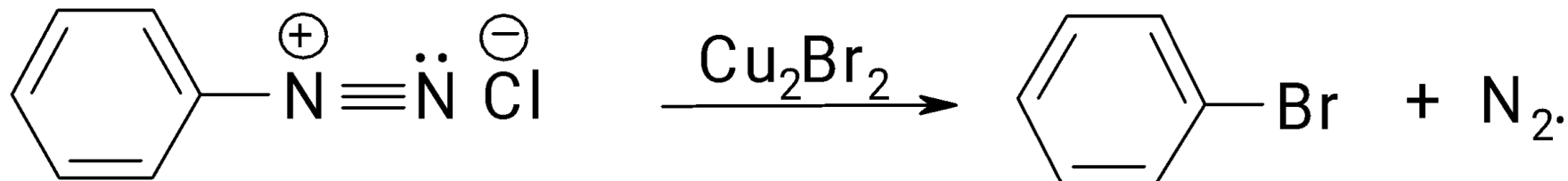
# Катализ ( $S_{RN}$ )



# Реакции замещения на галоген

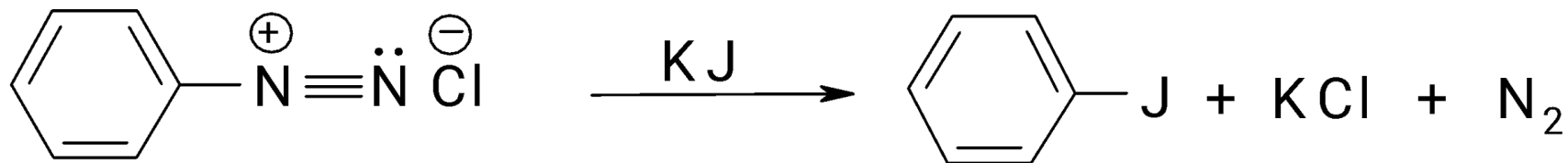
- Реакции с использованием галогенида меди (I) называются реакциями ***Зандмейера***
- Реакции с использованием металлической меди называются реакциями ***Гаттермана***

# Реакции замещения на галоген

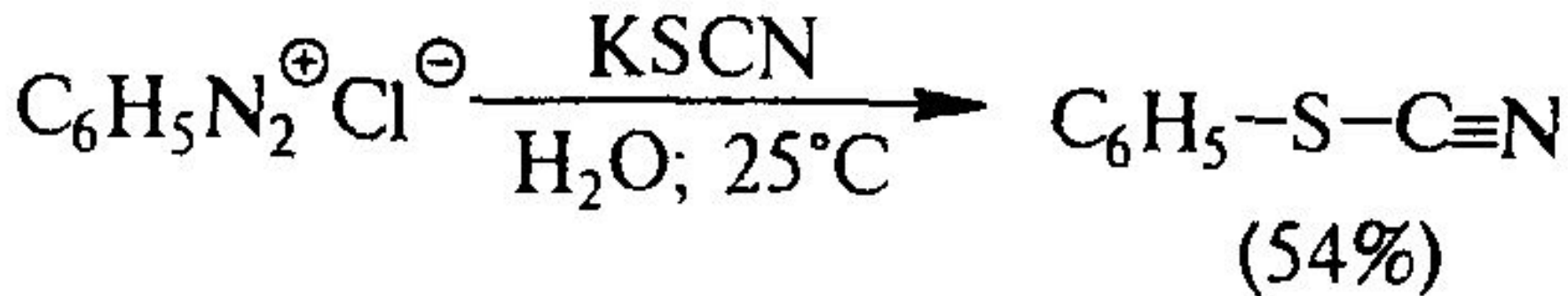


# Реакции замещения на галоген

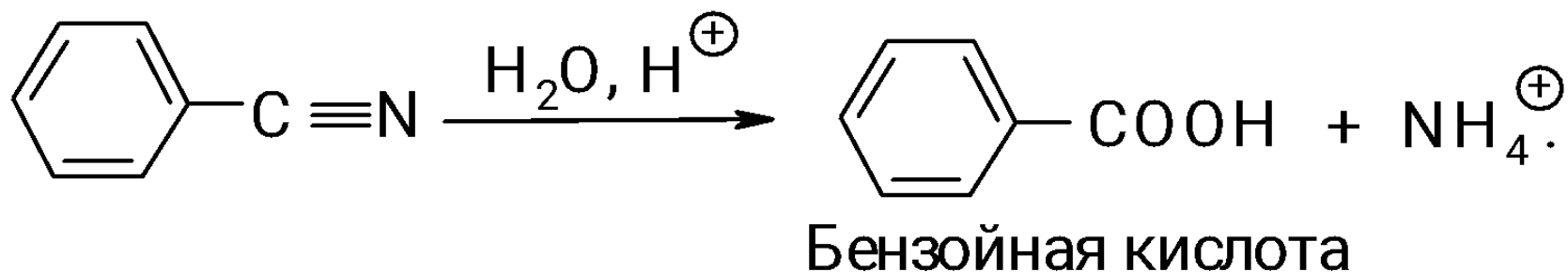
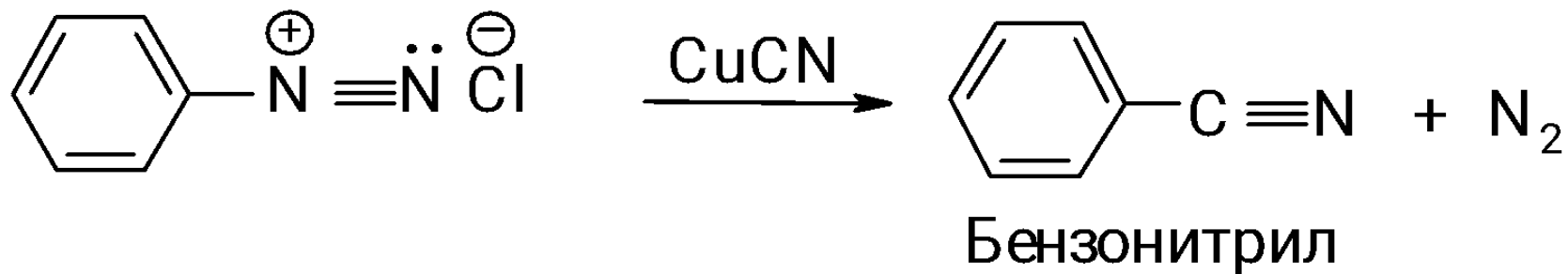
- Замещение диазогруппы на I   
не требует применения,  
достаточно подействовать на  
соль диазония иодидом калия



# Реакции замещения на тиоционат



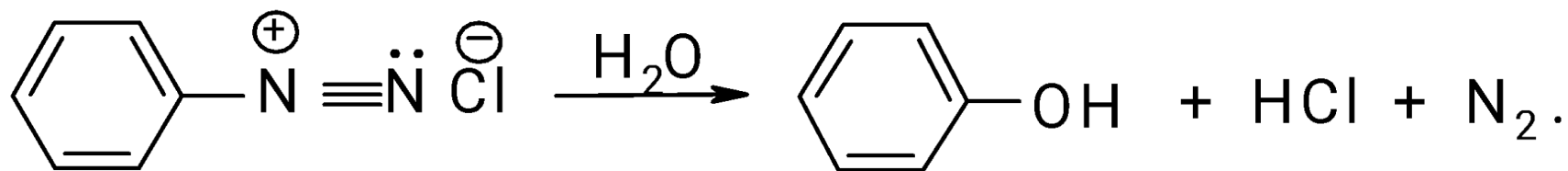
# Замещение на –CN (Реакция Зандмейера)



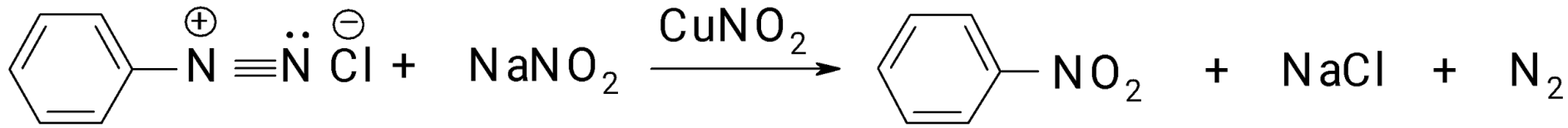


# Замещение на -ОН

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

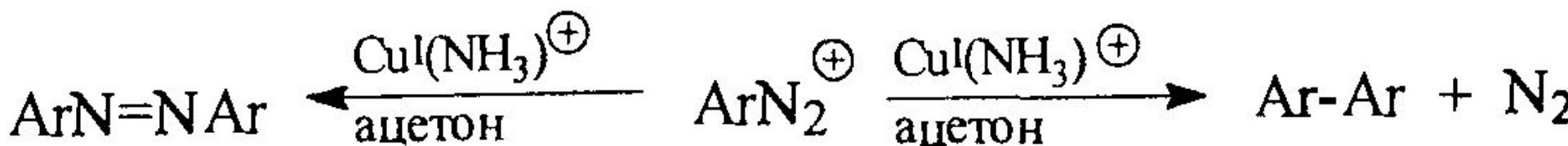


# Замещение на -NO<sub>2</sub> реакция Зандмейера



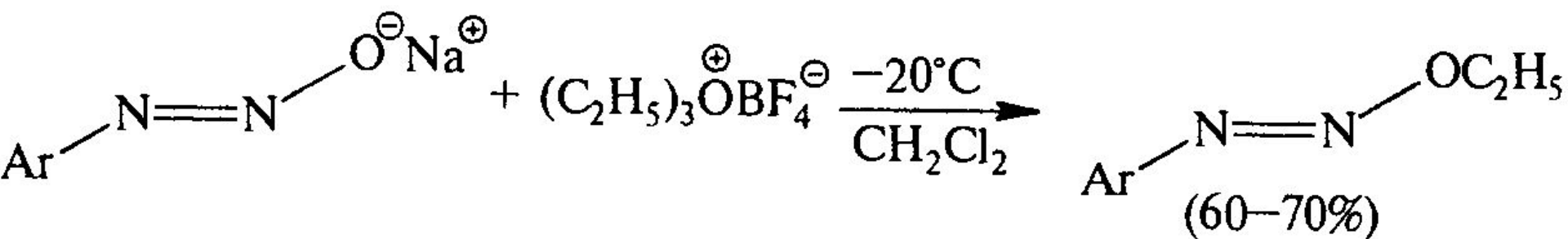
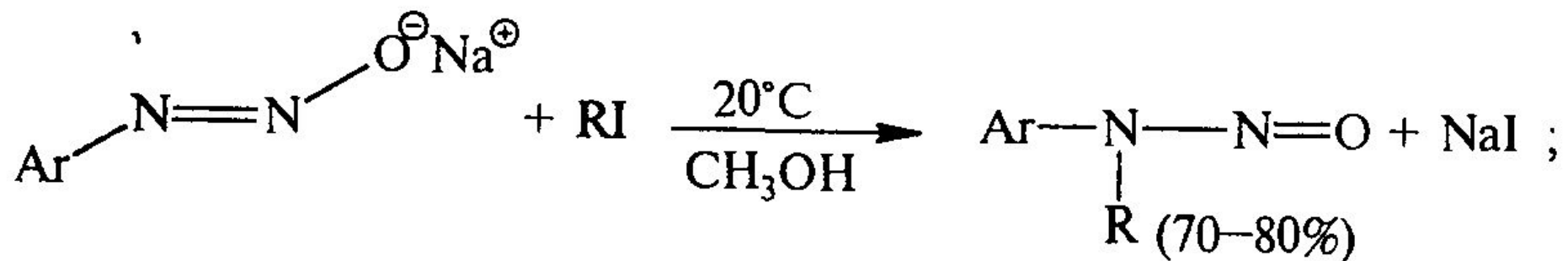
- Нитрит-ион – **амбидентный** нуклеофил

# Получение биарилов

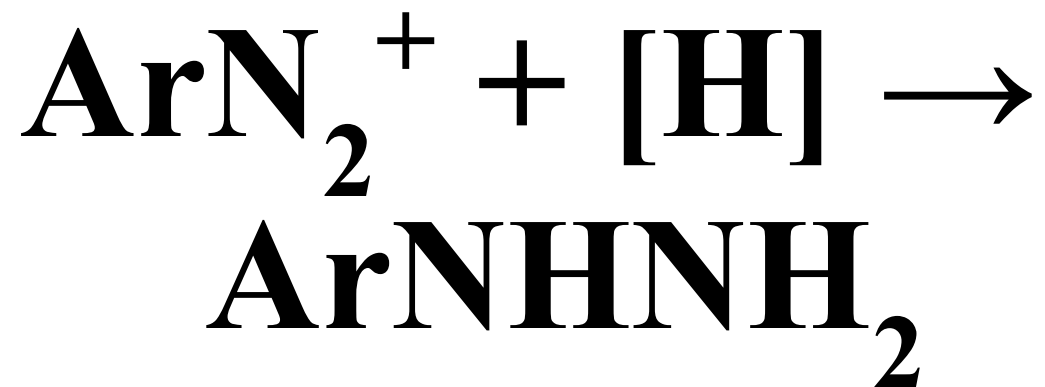


# **Реакции солей диазония без выделения азота**

# Алкилирование



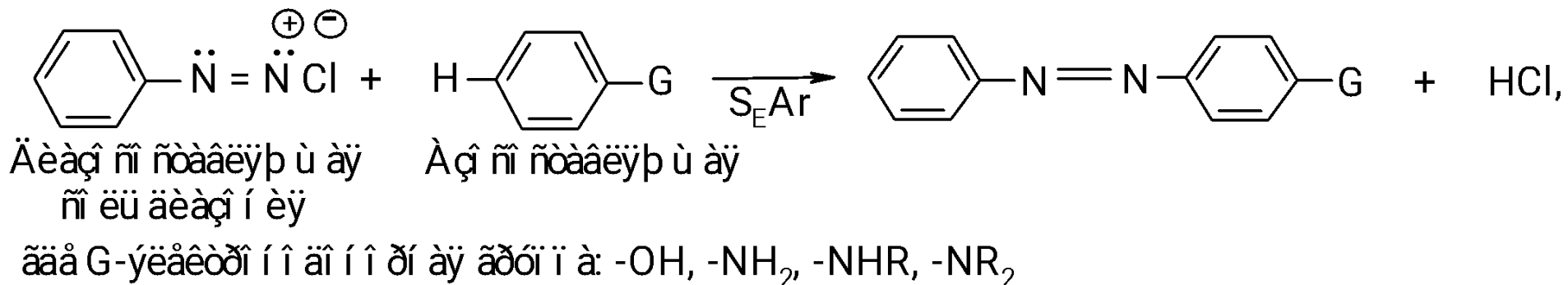
# Свойства диазосоединений



# Азосочетание

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

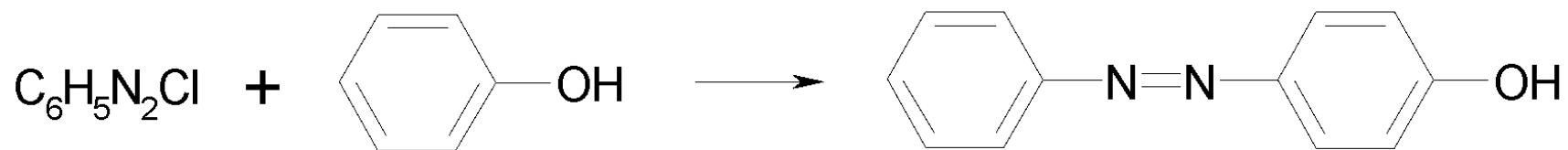
# Азосочетание



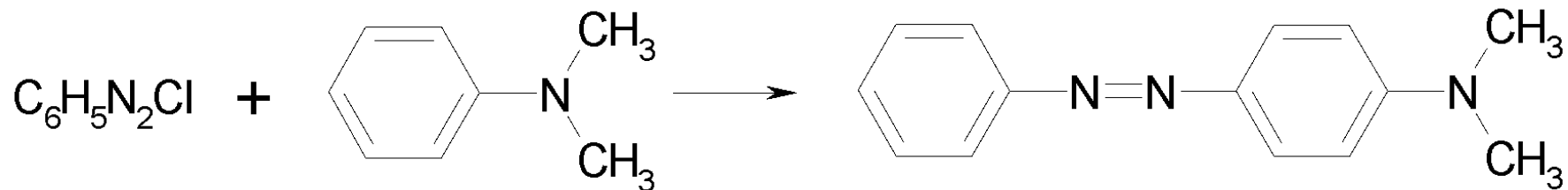
- Замещение обычно протекает в ***p*-положение**, если оно занято, сочетание происходит в ***o*-положение**



# Азосочетание



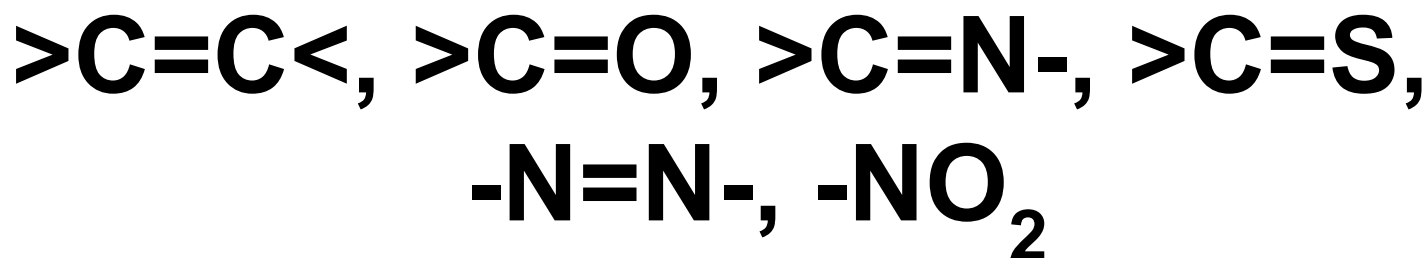
п-оксиазобензол



п-диметиламиноазобензол

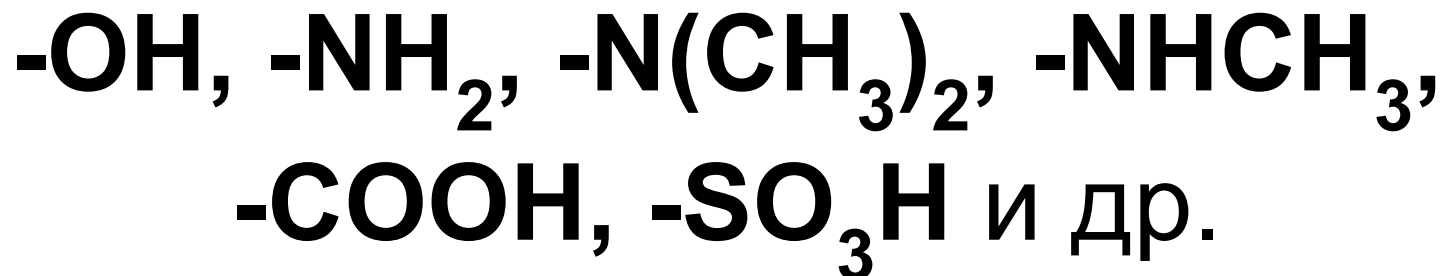
# Окраска веществ

- Хромофорные группы:



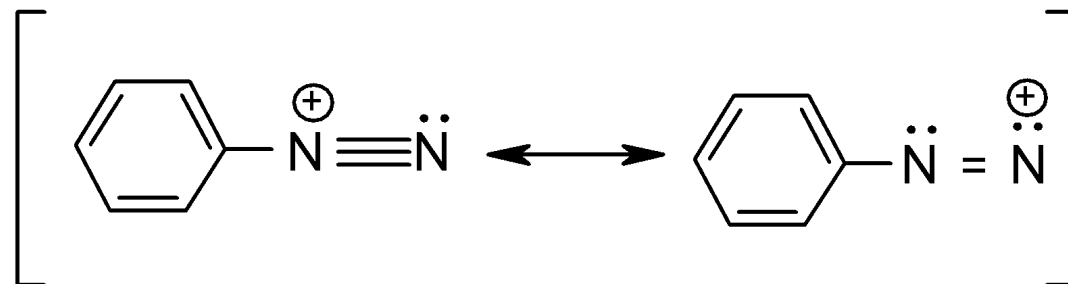
хиноидное ядро и др.

- Ауксохромные группы:

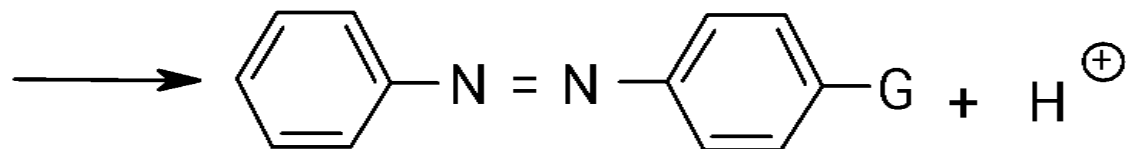
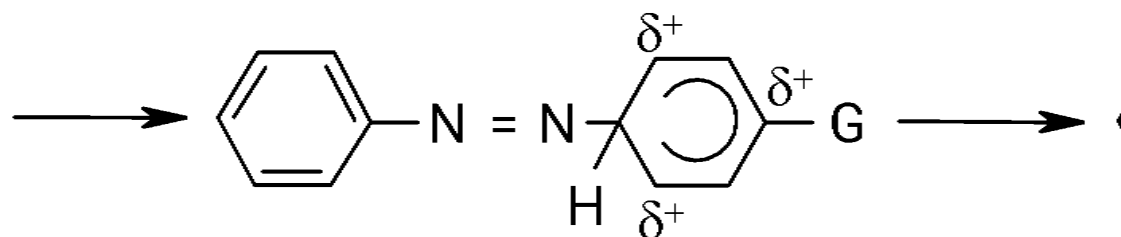
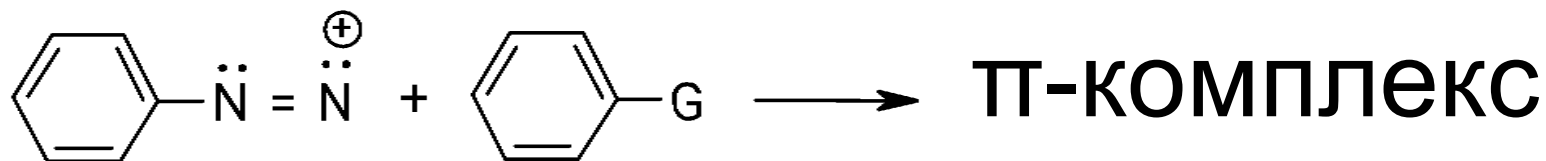


# Механизм реакции

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

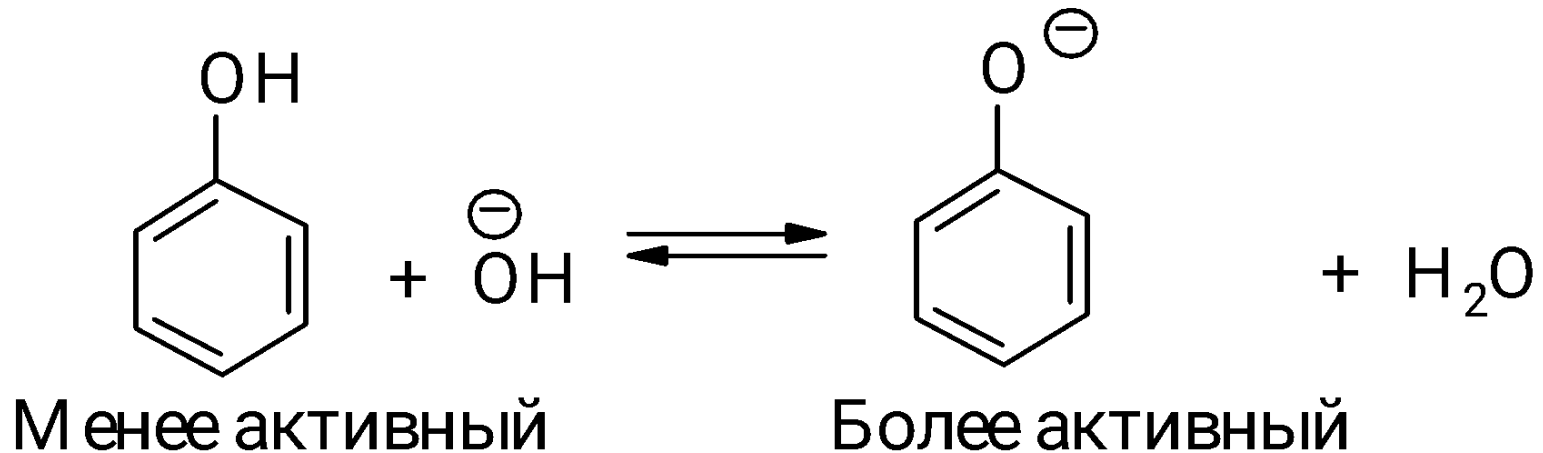


# Механизм реакции



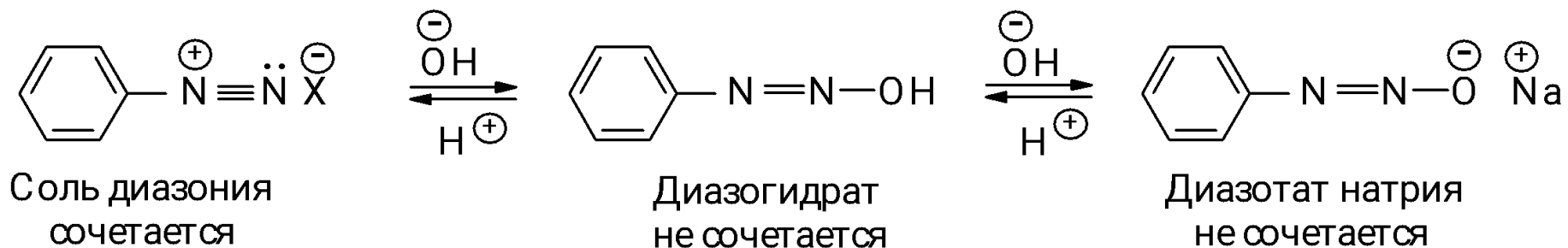
# Сочетание с фенолами

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



# Сочетание с фенолами

- В присутствии  $\text{OH}^-$  ион диазония существует в равновесии с неионизированным соединением

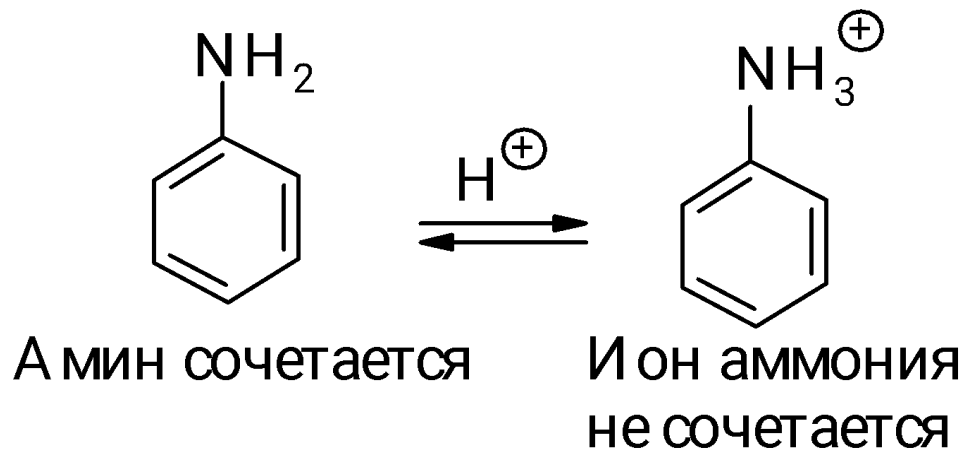


# Сочетание с аминами

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

# Сочетание с аминами

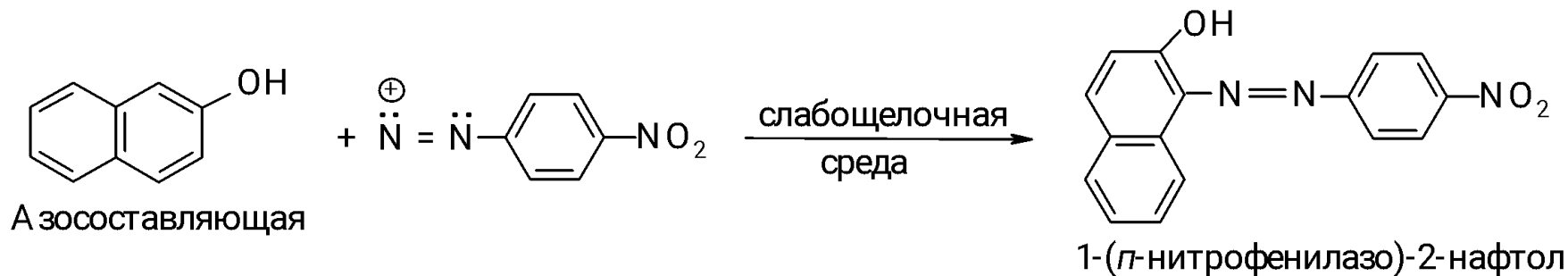
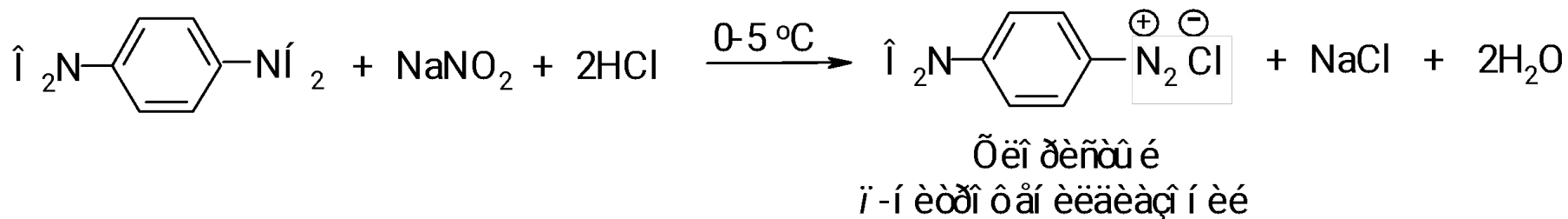
- Чем выше кислотность, тем выше доля амина в виде иона аммония



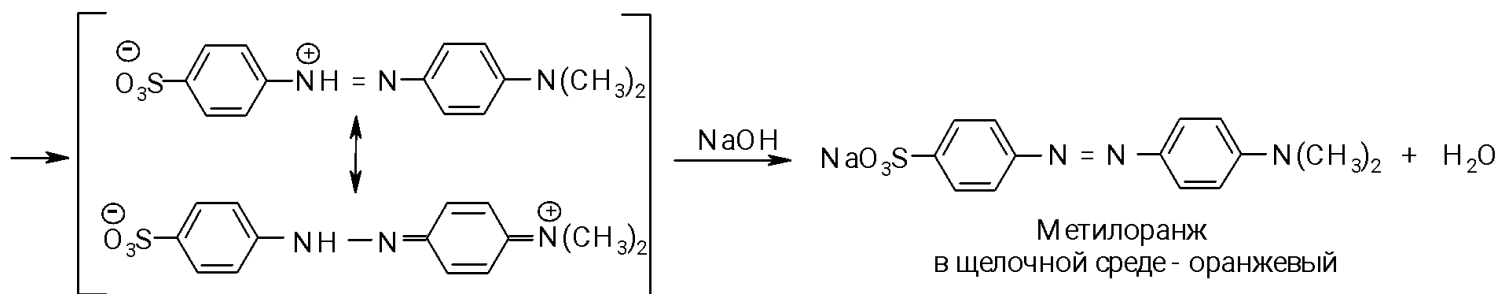
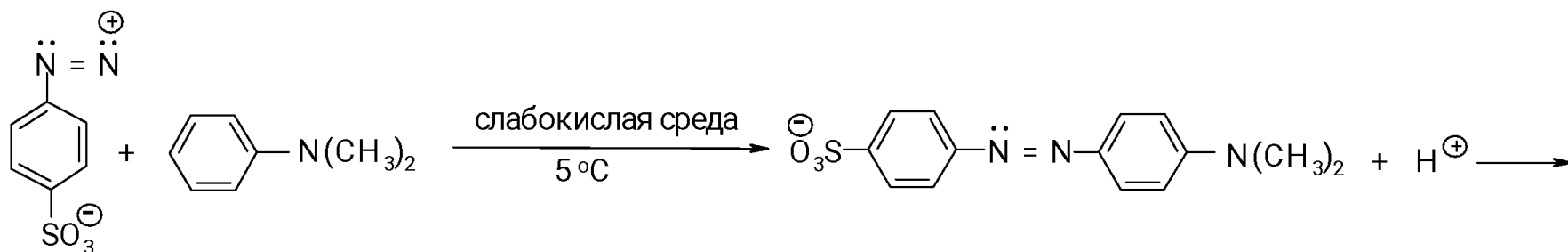
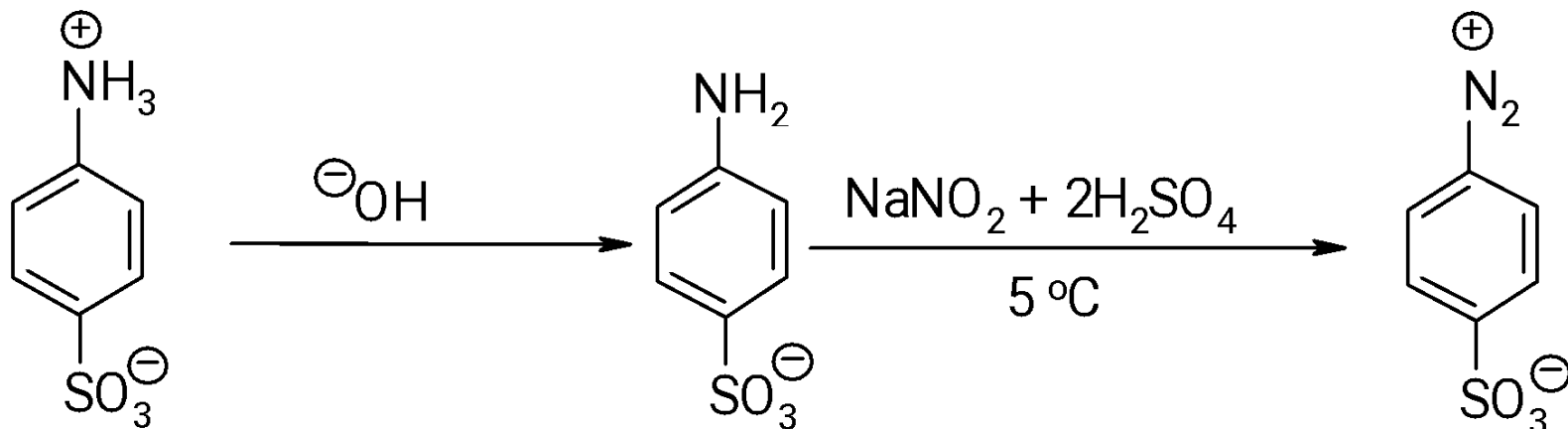
- Среда должна быть ***слабокислой***



# Синтез п-нитроанилинового красного



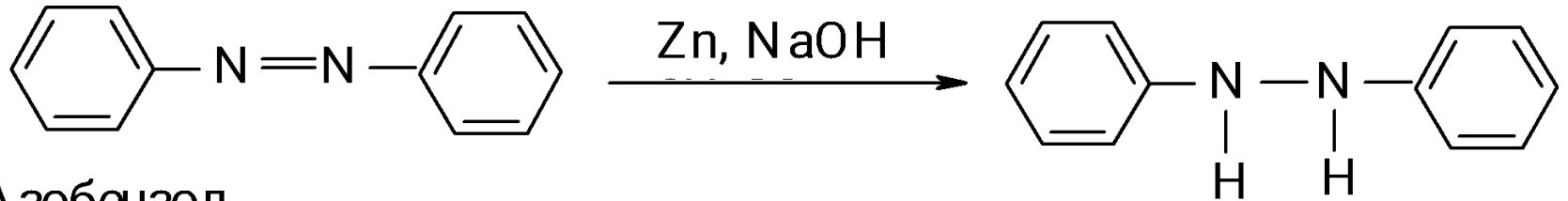
# Синтез метилоранжа



Метилоранж  
в кислой среде - малиновый

Метилоранж  
в щелочной среде - оранжевый

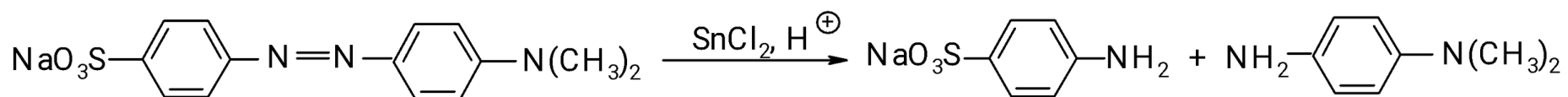
# Восстановление азосоединений



Азобензол  
оранжево красный

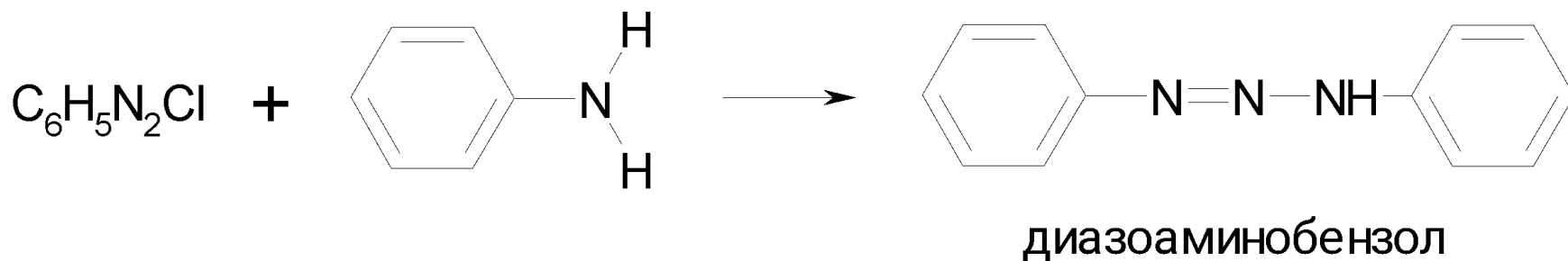
Гидразобензол  
слабо окрашенный

# Восстановление азосоединений

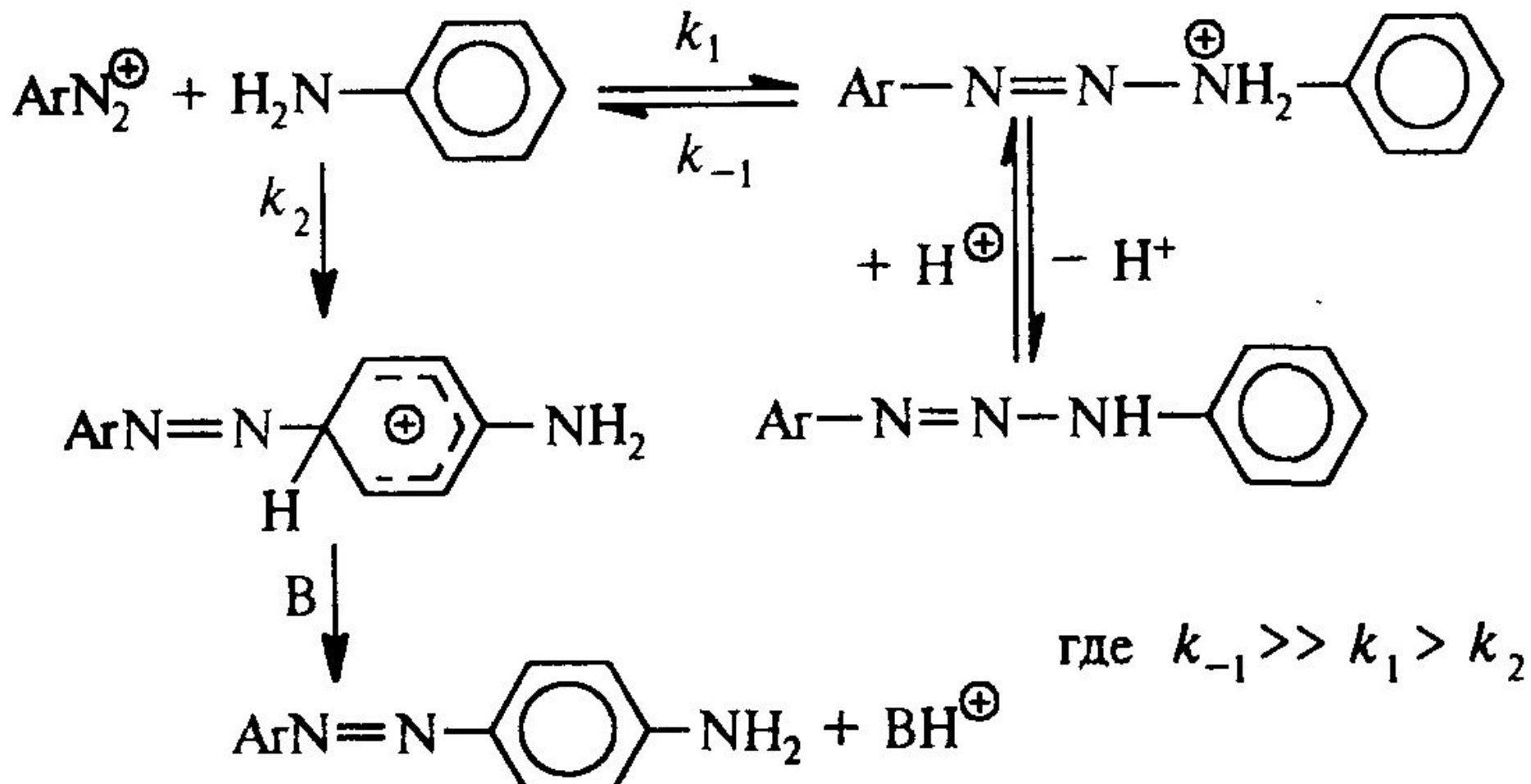


# Свойства диазосоединений

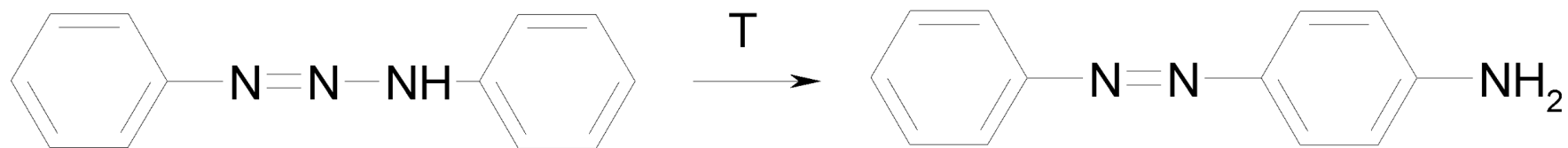
- Для первичных и вторичных ароматических аминов азогруппа вступает не в ароматическое кольцо, а в аминогруппу:



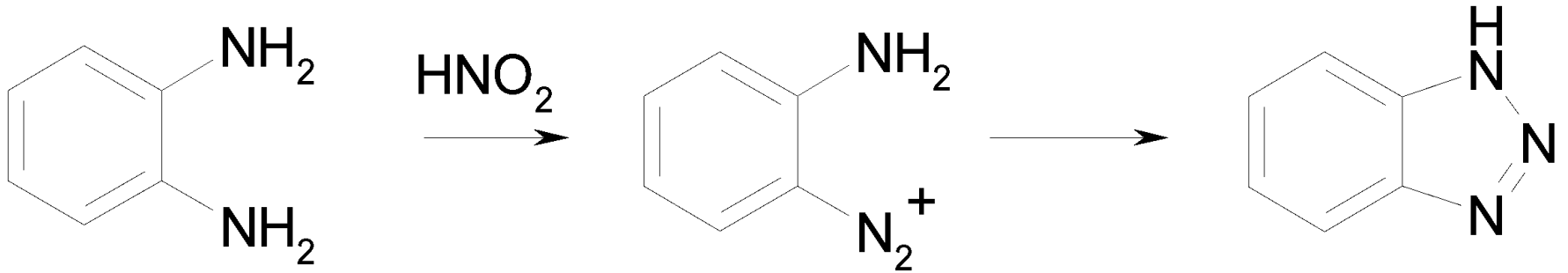
# Свойства диазосоединений



# Свойства диазосоединений

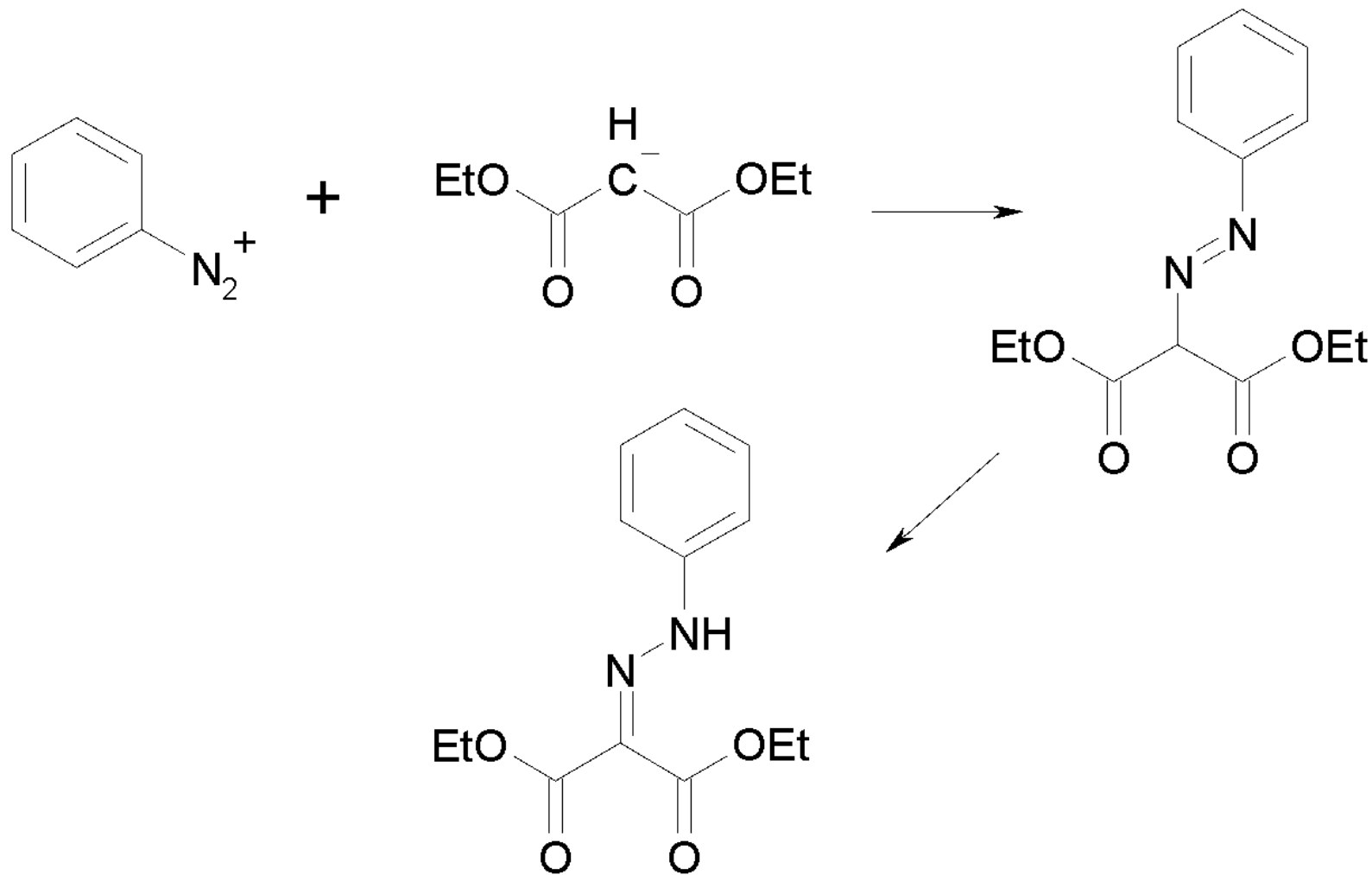


# Синтез бензтриазола

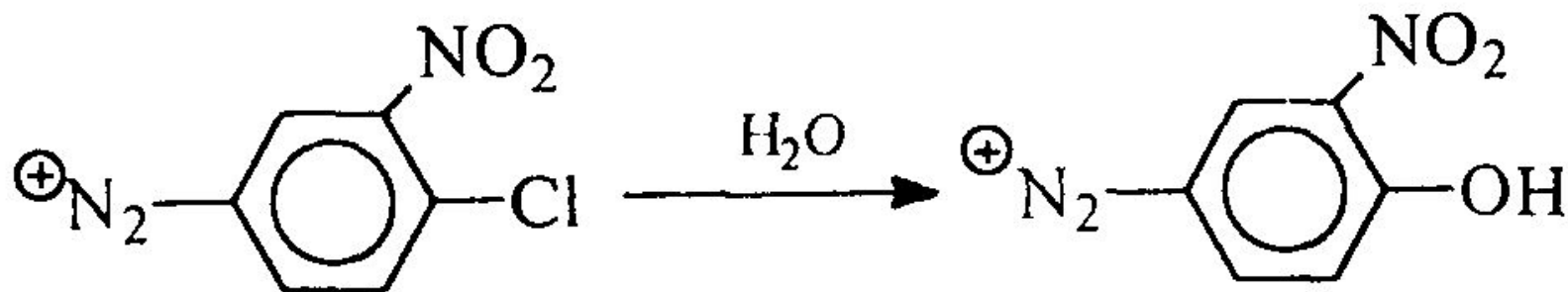
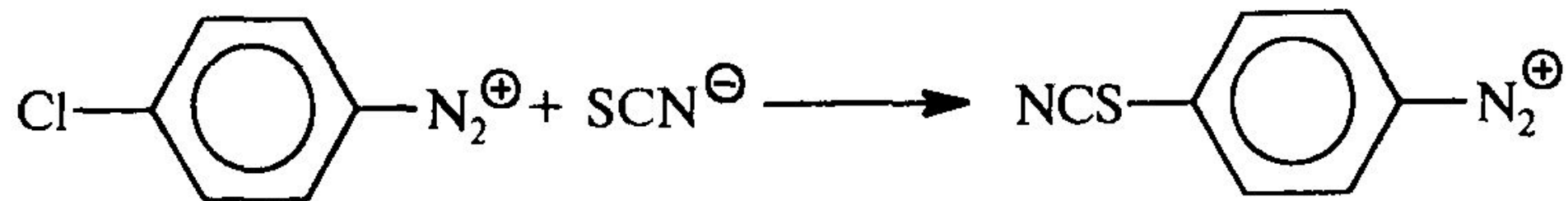


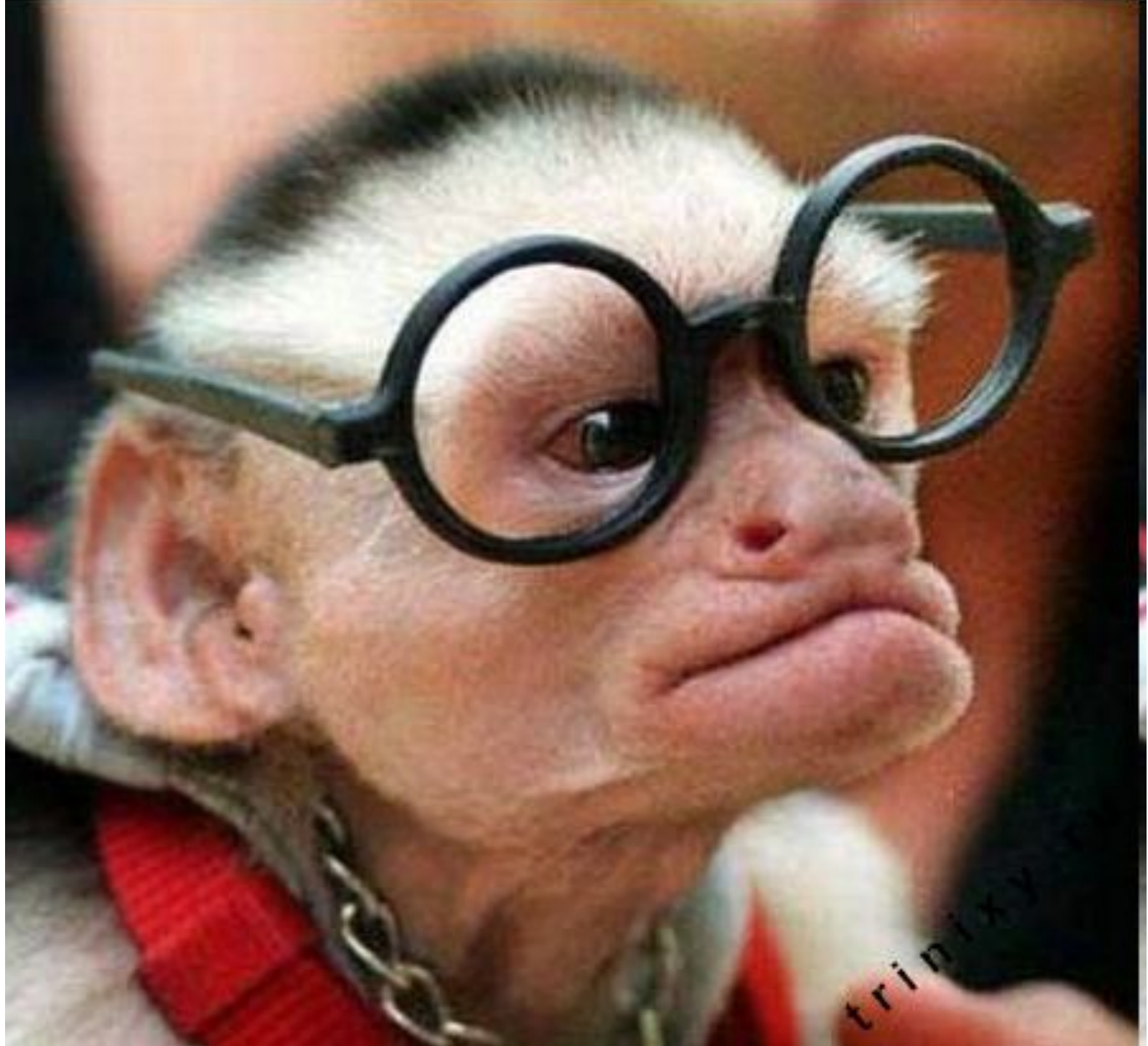


# Реакция с СН-кислотами



# Нуклеофильное замещение





trinity