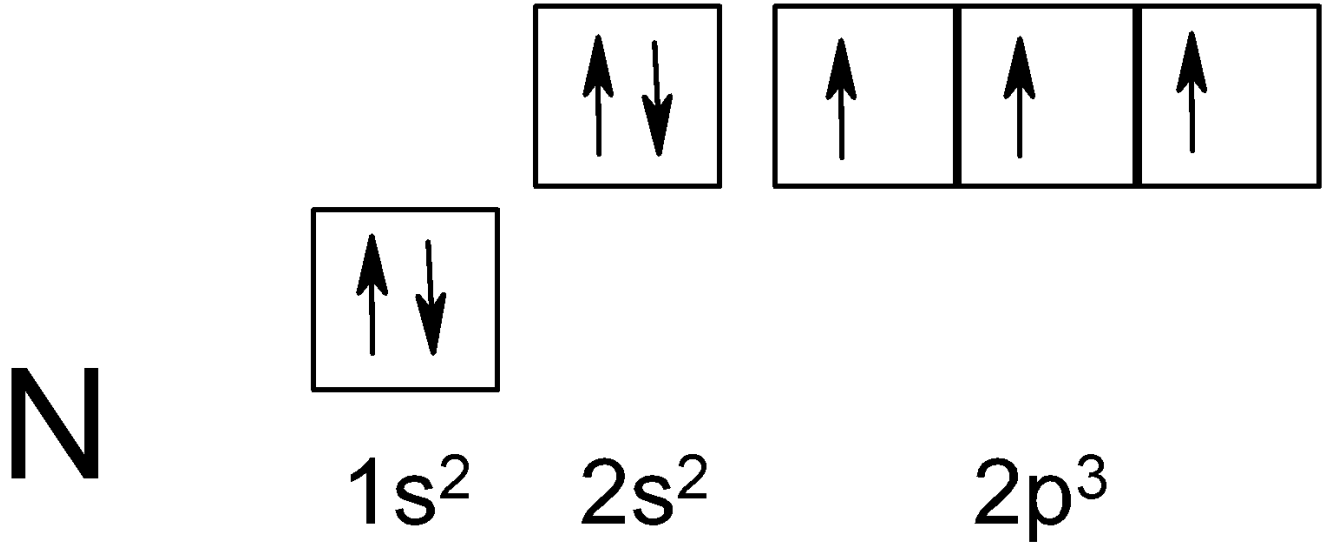
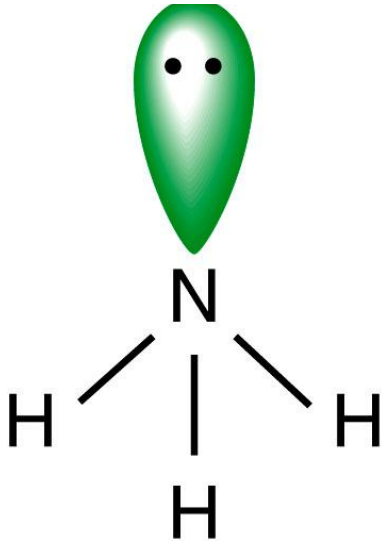
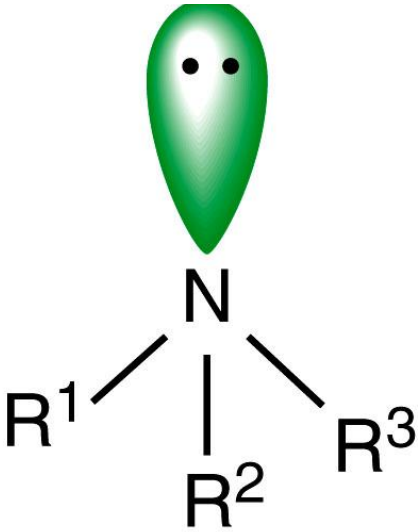
АМИНЫ

Амины – это органические производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода заменены на углеводородные радикалы.

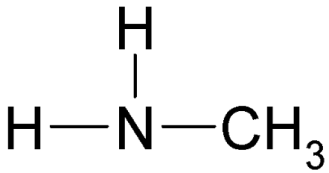
Амины



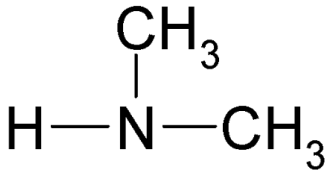




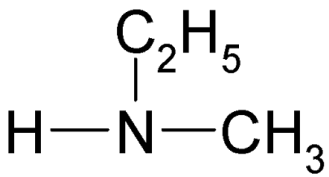
Номенклатура



метиламин



диметиламин



метилэтиламин

$H_2N—(CH_2)_4—NH_2$

бутандиамин-1,4
тетраметилендиамин
(путресцин)

$H_2N—(CH_2)_5—NH_2$

пентандиамин-1,5
пентаметилендиамин
(кадаверин)

$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$

гександиамин-1,6
гексаметилендиамин

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*

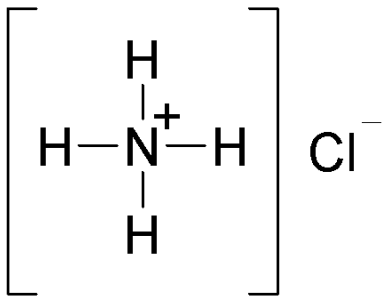
NH_2— $(CH_2)_5$-NH_2 *кадаверин*

Запах селедочного рассола обусловлен триметиламином.

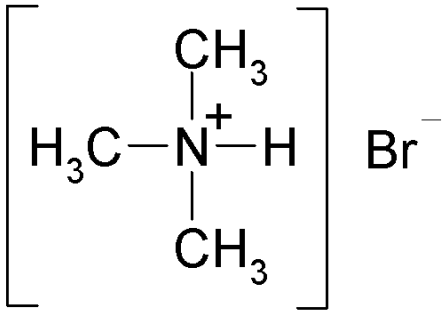
Ряд аминов образуются в организмах растений и животных в результате биохимического распада аминокислот под действием ферментов (биогенные амины). Такие амины обладают высокой биологической активностью.

Природные амины **животного происхождения**— *адреналин, норадреналин, серотонин, мелатонин, гистамин, тирамин* — участвуют в регуляции центральной нервной, пищеварительной, эндокринной, сердечно-сосудистой и других систем.

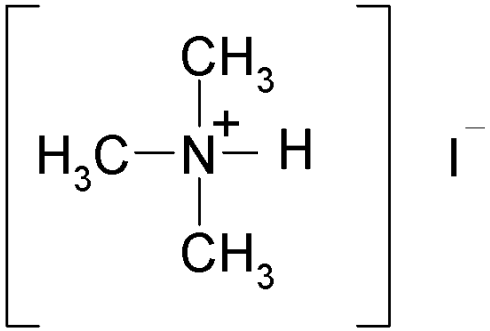
Номенклатура



хлорид аммония



бромид триметиламмония



иодид триметиламмония

Классификация аминов

1. По характеру углеводородного радикала

1) Алифатические:

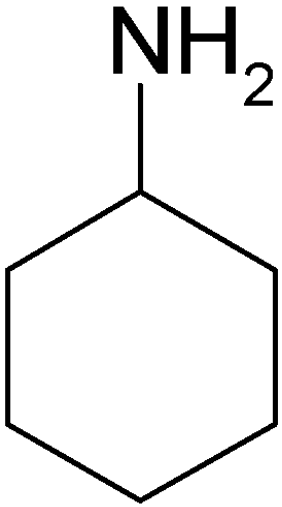
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$$

бутиламин (бутанамин-1)

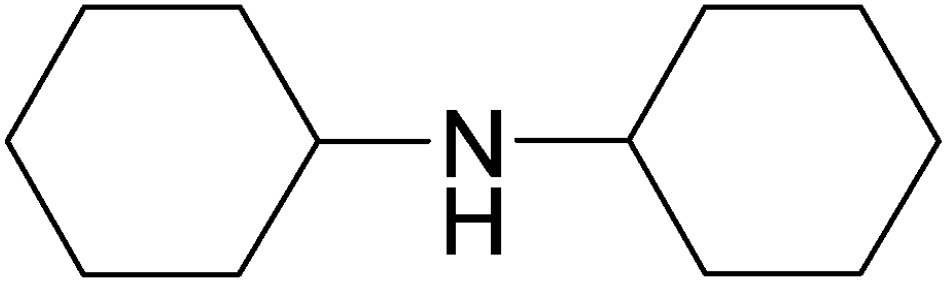
$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2-CH_3}{N}}$$

триэтиламин

2) Алициклические:

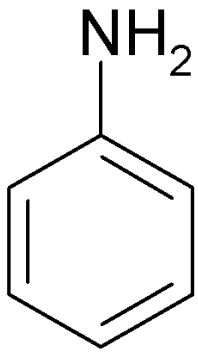


циклогексиламин

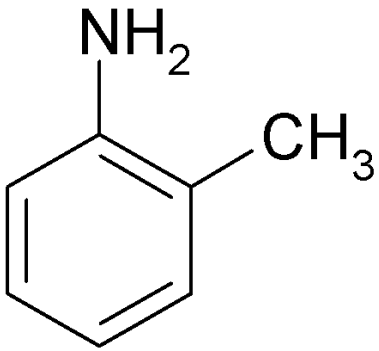


дициклогексиламин

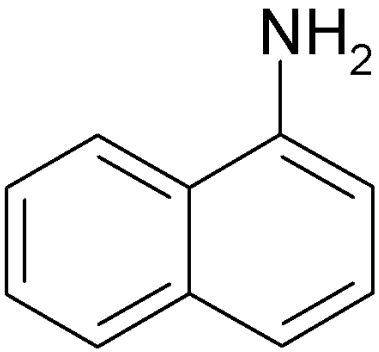
3) Ароматические:



анилин

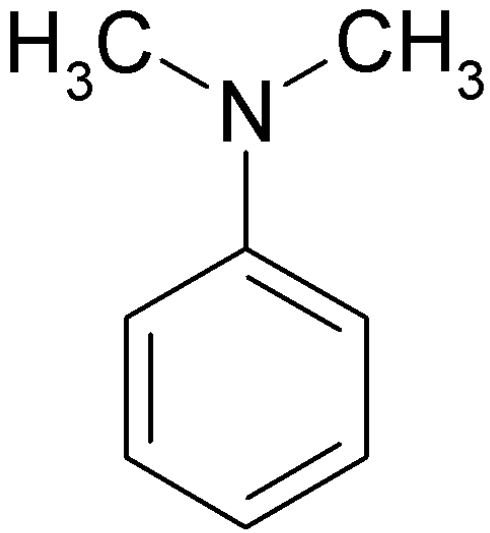


о-метиланилин
о-толуидин

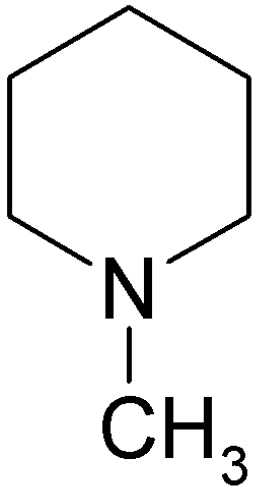


α-нафтиламин

4) Смешанные:



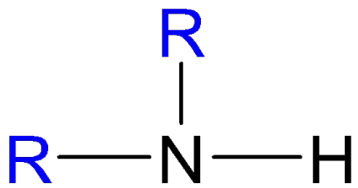
N,N-диметиланилин



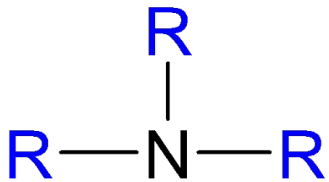
N-метилпиперидин

II. Классификация по количеству углеводородных заместителей у атома азота

первичные



вторичные



третичные

Разминка

Общая формула вторичных аминов

1) $R—\underset{\underset{R}{|}}{C}—NH_2$

2) $R—\underset{\underset{H}{|}}{N}—R$

3) $H_2N—R—NH_2$

4) $R—N=N—R$

Структурная изомерия аминов

I. Изомерия углеродного скелета

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

пентанамин -1

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH_2$

3-метилбутанамин-1

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$

2-метилбутанмин-1

II. Изомерия положения аминогруппы

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

пентанамин-1

$CH_3-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$

пентанамин-2

$CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-CH_3$

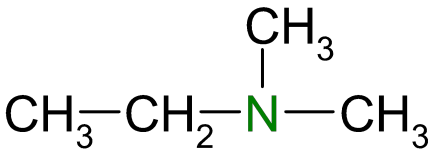
пентанамин-3

III. Метамерия

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ $CH_3—CH_2—CH_2—NH—CH_3$ $CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3$

бутиламин *метилпропиламин* *диэтиламин*

С учетом изомерии углеродного скелета:



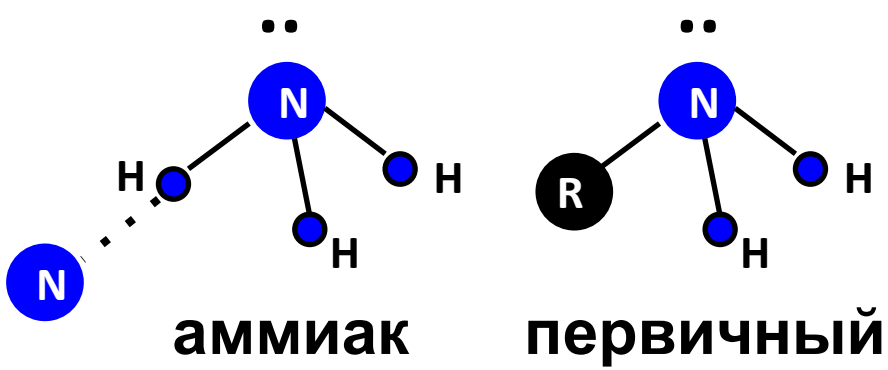
диметилэтиламин

Физические свойства предельных алифатических аминов

Низшие амины из-за запаха долгое время принимали за аммиак, пока в 1849 г. Ш. Вюрц (Франция) не выяснил, что в отличие от аммиака, они горят на воздухе с образованием углекислого газа.

Низшие предельные амины (*метиламин, диметиламин и триметиламин*) – газообразные вещества (с запахом аммиака), **средние члены гомологического ряда** (C_4-C_{15}) – жидкости (с резким запахом тухлой рыбы), высшие амины (с C_{16}...) – твердые вещества без запаха. **Ароматические амины** – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Водородная связь обусловливает высокие $T_{кип}$, растворимость в воде.

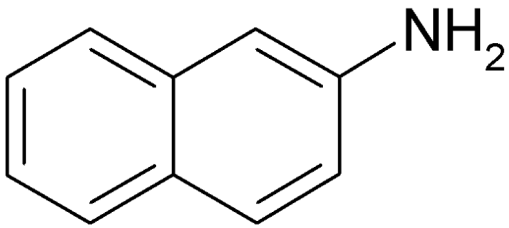


Физические свойства

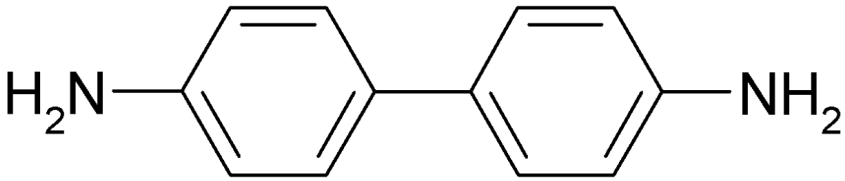
Анилин – простейший ароматический амин – бесцветная маслянистая жидкость, с характерным запахом, немного тяжелее воды и плохо в ней растворимая, хорошо растворяется в органических растворителях.

На воздухе быстро желтеет.

Амины проявляют значительную физиологическую активность. Многие амины сильно ядовиты.



b-*нафтиламин*



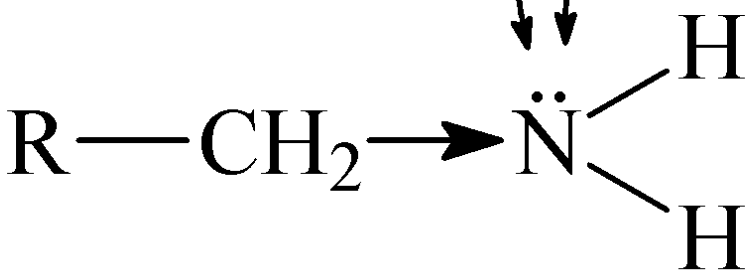
бензидин

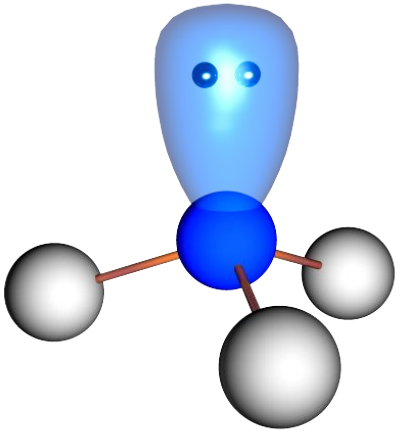
Канцерогены!

Химические свойства

Нуклеофильный центр

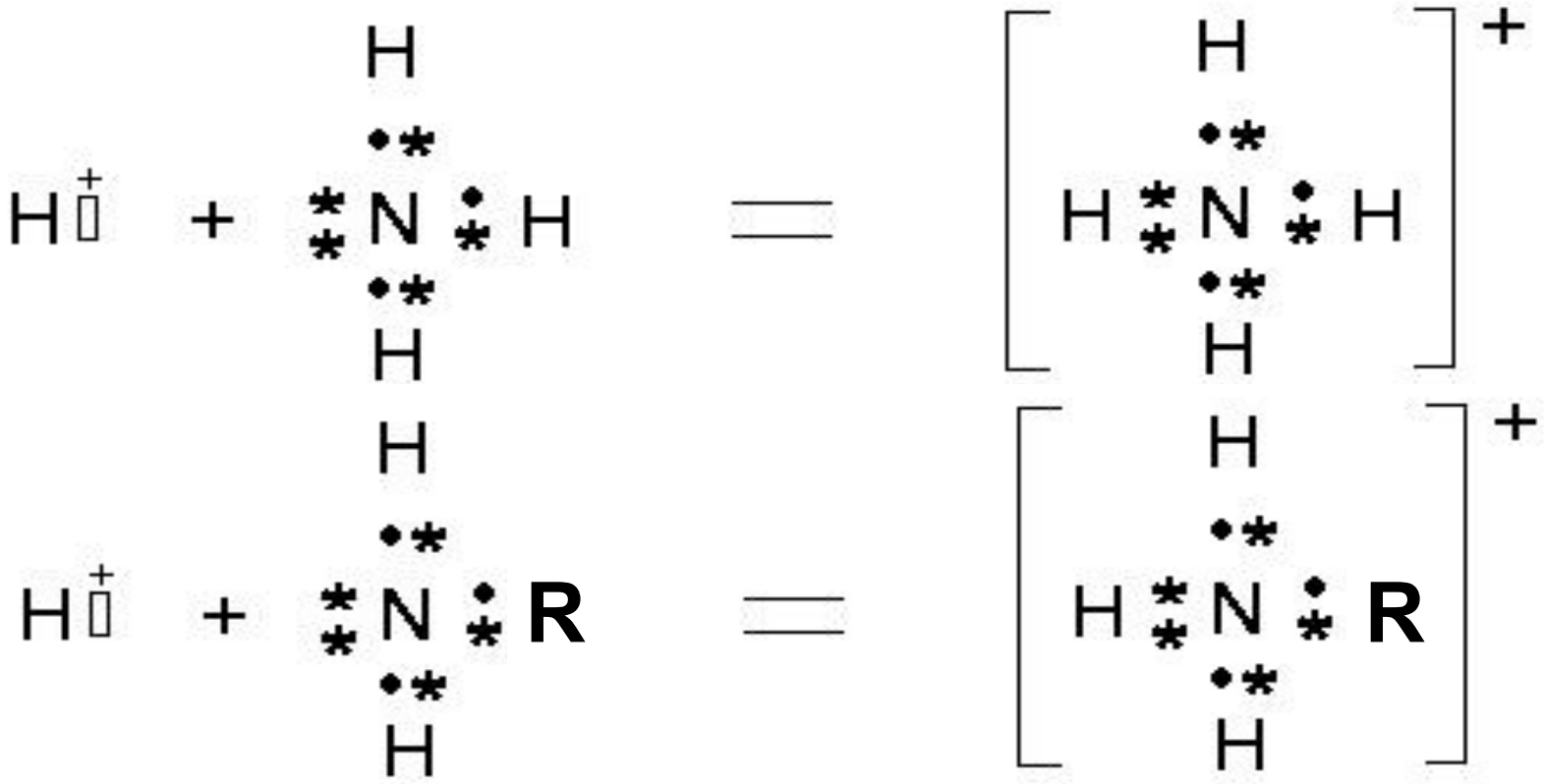
Основной центр



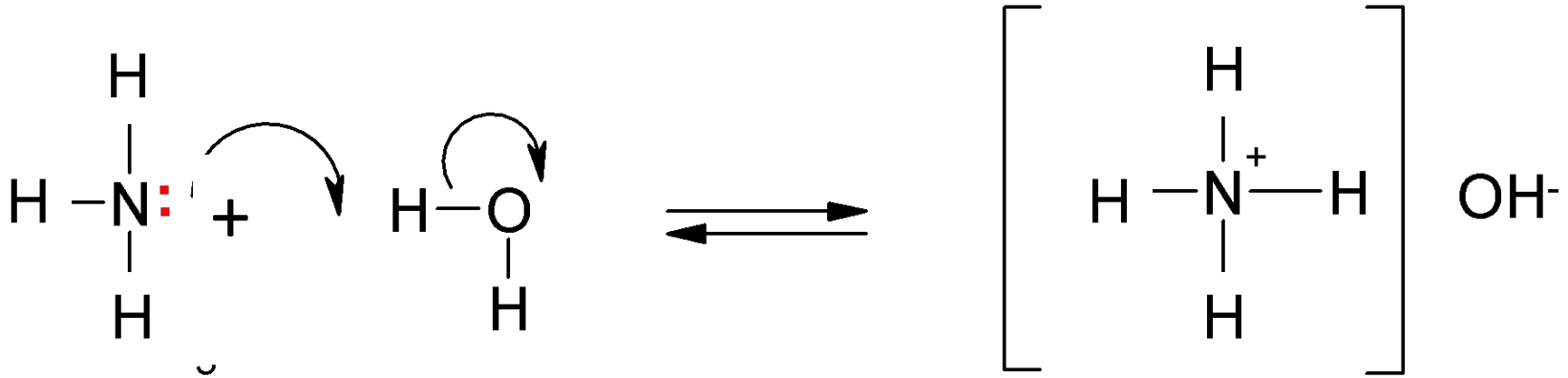


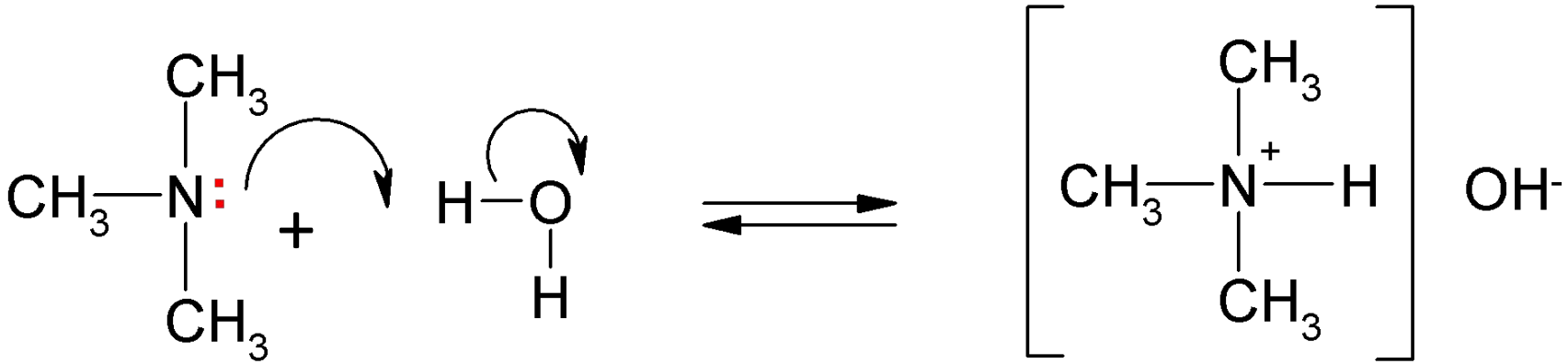
I. Основные свойства

Амины – органические основания: присоединяют протон по донорно-акцепторному механизму:



1) Взаимодействие с водой





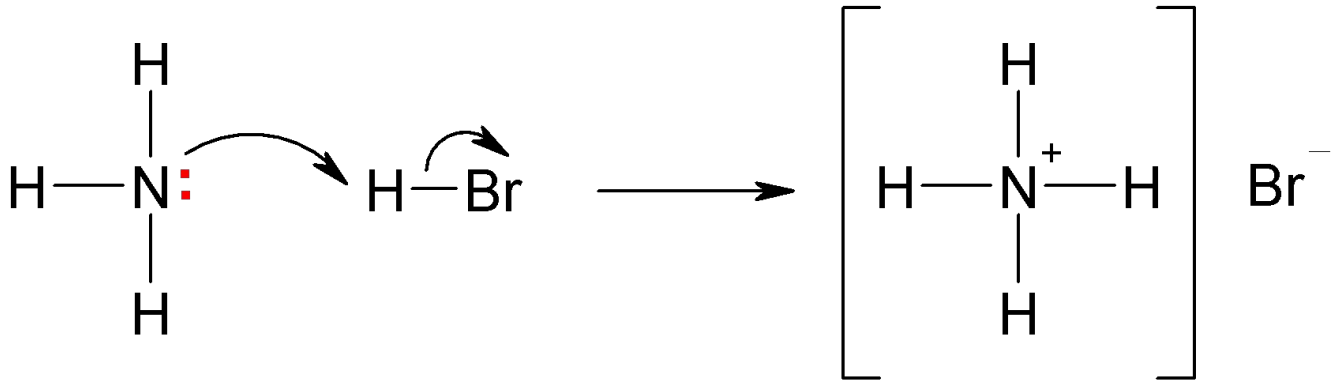
триметиламин *гидроксид триметиламмония*

Амины окрашивают кислотно-основные индикаторы. В щелочной среде лакмус синий, метиловый оранжевый – желтый, фенолфталеин – малиновый.

Окраска индикаторов

	Кислая среда	Нейтральная среда	**Щелочная среда**
Лакмус			
Метилоранж			
Фенолфталеин			

2) Взаимодействие с минеральными кислотами



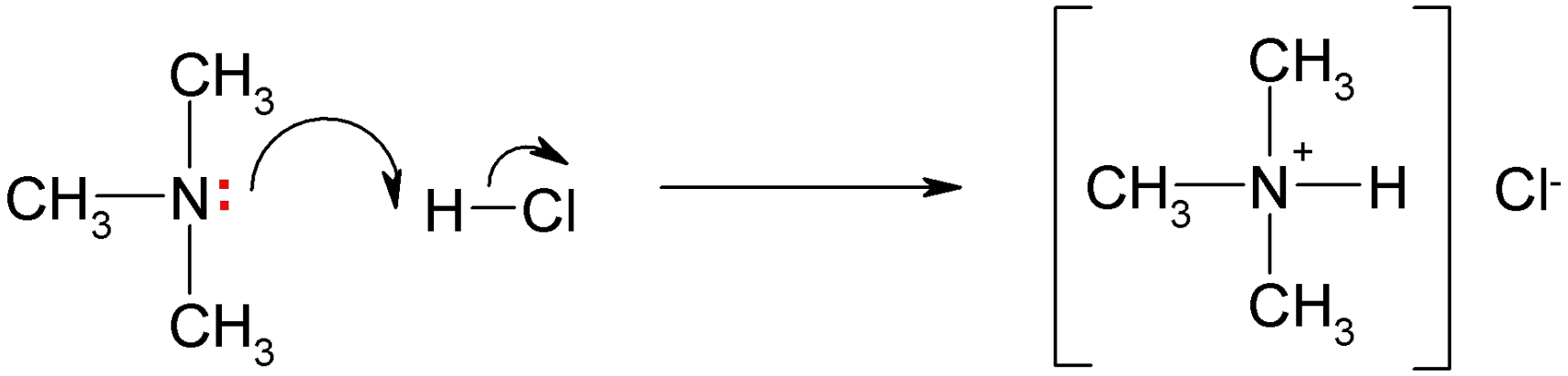
аммиак *бромид аммония*

$$C_2H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_2H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^- \xrightarrow[-KCl,\ -H_2O]{KOH} C_2H_5NH_2$$

этиламин этиламмонийхлорид этиламин

хлорид этиламмония

Химические свойства



триметламин *хлорид триметиламмония*

видеоопыт

Химические свойства

Задание1. Напишите реакции образования сернокислых солей с метиламином и диэтиламином.

$$CH_3\text{-}NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3\text{-}NH_3]HSO_4$$

метиламин — гидросульфат метиламмония (соль)

$$2CH_3\text{-}NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3\text{-}NH_3]_2SO_4$$

метиламин — сульфат метиламмония (соль)

Задание2. Напишите реакции взаимодействия метиламина с угольной кислотой, уксусной кислотой

С органическими кислотами возможны аналогичные реакции:

$$CH_3\text{-}NH_2 + CH_3COOH \rightarrow CH_3C(=O)O^-[CH_3\text{-}NH_3]^+$$

уксусная кислота — ацетат метиламмония

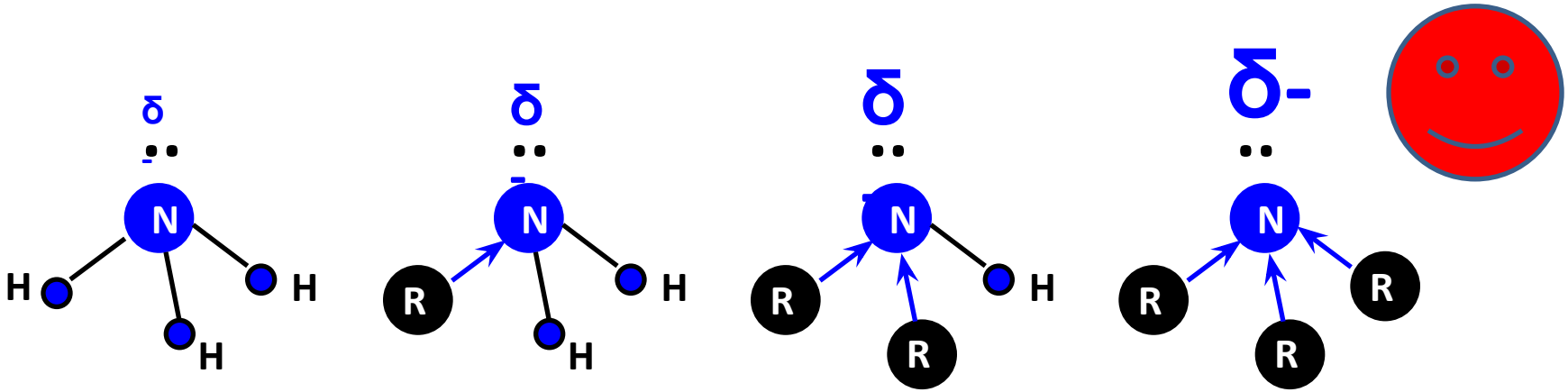
Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в неполярных органических растворителях. Щелочи, как более сильные основания, вытесняют амины из их солей:

$$[CH_3\text{-}NH_3]Cl + NaOH \rightarrow CH_3\text{-}NH_2\uparrow + NaCl + H_2O$$

$$[CH_3\text{-}NH_3]_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2CH_3\text{-}NH_2\uparrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде.

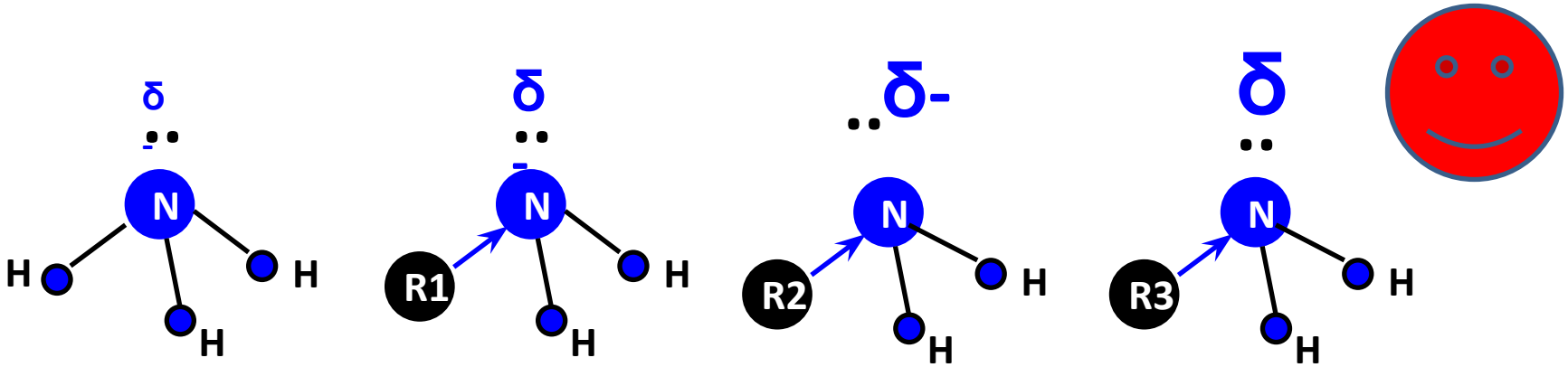
Как изменяются основные свойства в ряду от аммиака к третичным аминам?



Увеличение основности

Действие индуктивного эффекта приводит к усилению основных свойств в ряду от аммиака к третичным аминам.

Как изменяются основные свойства в ряду: метиламин – этиламин -пропиламин?



R1: $-CH_3$ R2: $-C_2H_5$ R3: $-C_3H_7$

Увеличение основности

Тест №

Как изменяются основные свойства в ряду: аммиак – метиламин – диметиламин – триметиламин

а) усиливаются	в) не изменяются
б) ослабевают	г) сначала увеличиваются, затем уменьшаются

Тесты

Как изменяются основные свойства в ряду: аммиак – метиламин – этиламин – пропиламин

а) усиливаются	в) не изменяются
б) ослабевают	г) сначала увеличиваются, затем уменьшаются

II. Взаимодействие первичных аминов с азотистой кислотой

Качественная реакция на амины!

Азотистая кислота HNO_2 — неустойчивое соединение, поэтому ее получают непосредственно в процессе реакции действием сильной минеральной кислоты (HCl, H_2SO_4) на соль азотистой кислоты (нитрит):

$$KNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + KCl$$

Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

При действии азотистой кислоты на первичные амины выделяется свободный азот и образуются спирты:

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R{-}OH + N_2\uparrow + H_2O$$

$$CH_3NH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3OH + N_2\uparrow + H_2O$$

$$C_6H_5NH_2 + HNO_2 \rightarrow C_6H_5OH + N_2\uparrow + H_2O$$

Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины – маслянистые жидкости с характерным запахом:

Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют.

III. Горение

$$R\text{-}NH_2 + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + N_2\uparrow$$

$$4CH_3\text{-}NH_2 + 9O_2 \rightarrow 4CO_2\uparrow + 10H_2O + \underline{2N_2}\uparrow$$

$$4C_6H_5\text{-}NH_2 + 31O_2 \rightarrow 24CO_2 + 14H_2O + \underline{2N_2}\uparrow$$

$$(C_6H_5NH_2)^0 - 31\bar{e} \rightarrow 6C^{+4} + 7H^+ + \tfrac{1}{2} N_2^0 \quad \Big| \; 4$$

$$O_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2} \quad \Big| \; 31$$

видеоопыт

Тест №

В реакции горения метиламина образуются:

а) CO_2, N_2, H_2O	в) CO, N_2, H_2O
б) CO, NO_2, H_2O	г) CO_2, NO_2, H_2O

Тесты

Этиламин <u>не взаимодействует</u> с веществом, формула которого:

а) HCl	в) H_2
б) O_2	г) H_2O

Тесты

Окраска водного раствора амина в присутствии фенолфталеина:

а) малиновая	в) фиолетовая
б) желтая	г) оранжевая

Тест

ы

Метиламин:

1) газообразное вещество

2) имеет окраску

3) проявляет основные свойства

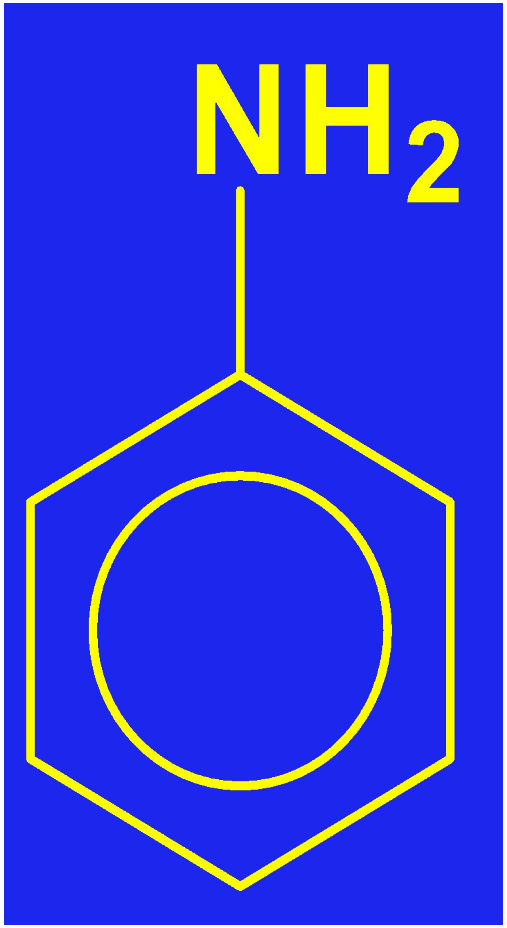
4) является менее сильным основанием, чем аммиак

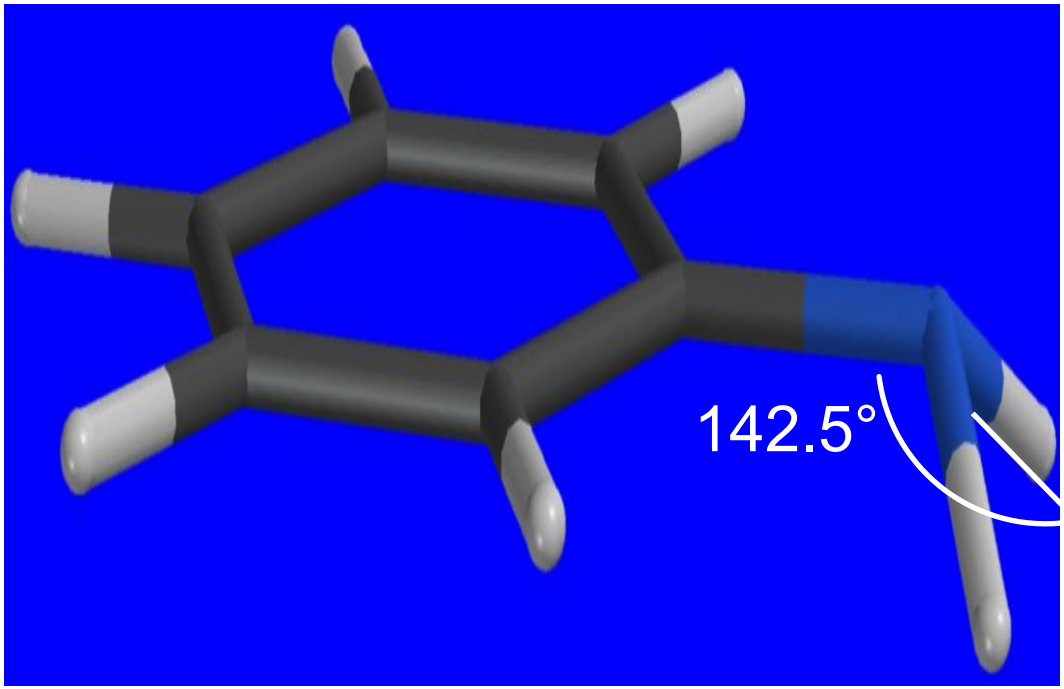
5) реагирует с серной кислотой

6) реагирует с водородом

Ответ _____.

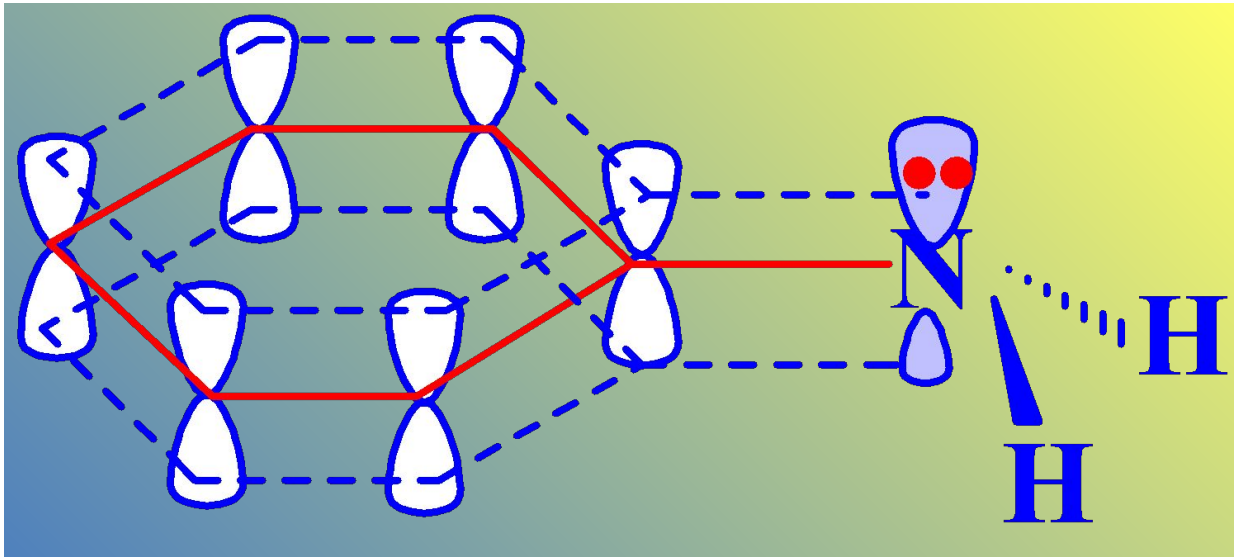
Анилин

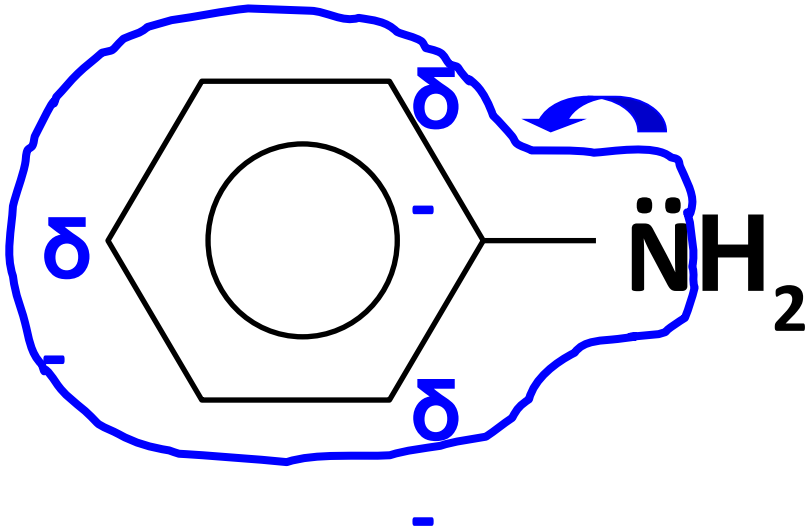




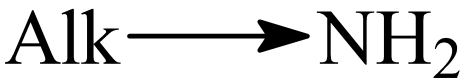
2-аминобензол

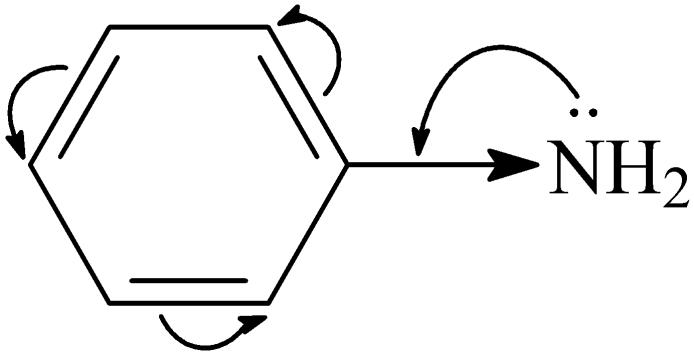
Строение анилина

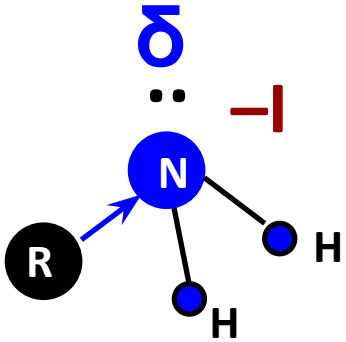


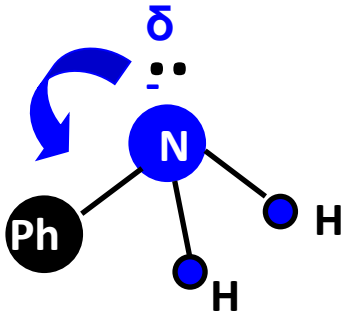


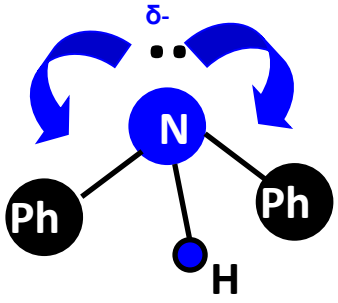
I. Особенности анилина: влияние Ph на NH_2











+M > –I

Анилин не изменяет окраску индикаторов!

видеоопыт

Тесты

Как изменяются основные свойства в ряду: анилин – аммиак – метиламин – диметиламин

а) усиливаются	в) не изменяются
б) ослабевают	г) сначала увеличиваются, затем уменьшаются

2) Взаимодействие с минеральными кислотами

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^- \xrightarrow[-NaCl,\ -H_2O]{NaOH} C_6H_5NH_2$$

анилин — анилинийхлорид — анилин

хлорид фениламмония

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + HCl = C_6H_5\text{-}NH_2 \cdot HCl$$

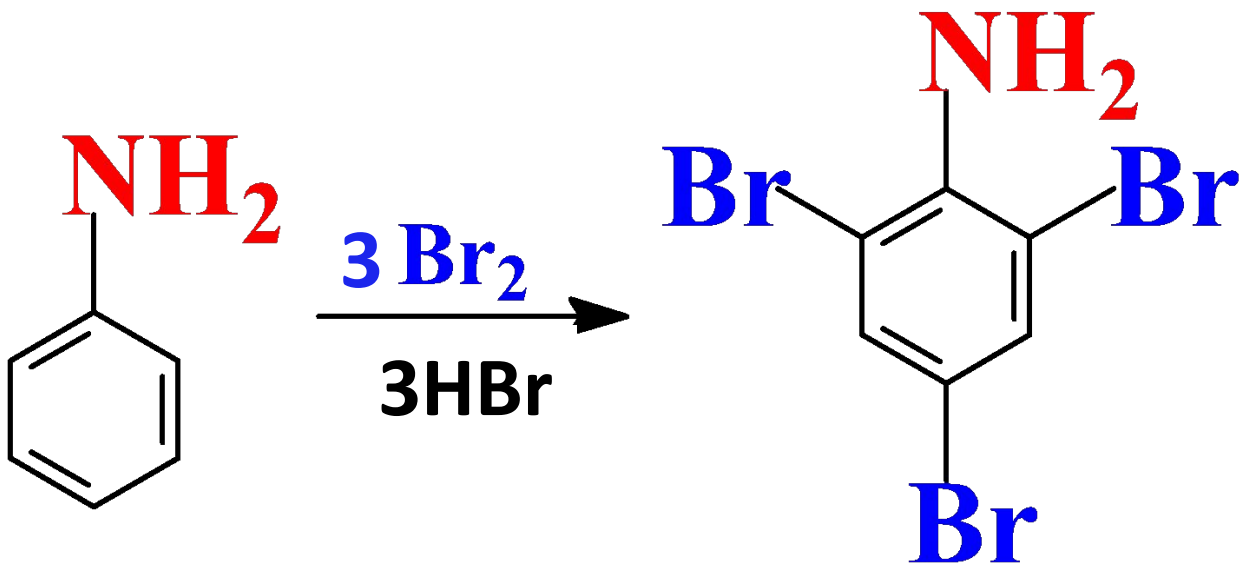
солянокислый анилин

видеоопыт

II. Особенности анилина: влияние NH_2 на Ph

Реакции замещения облегчены: протекают в орто- и пара-положения.

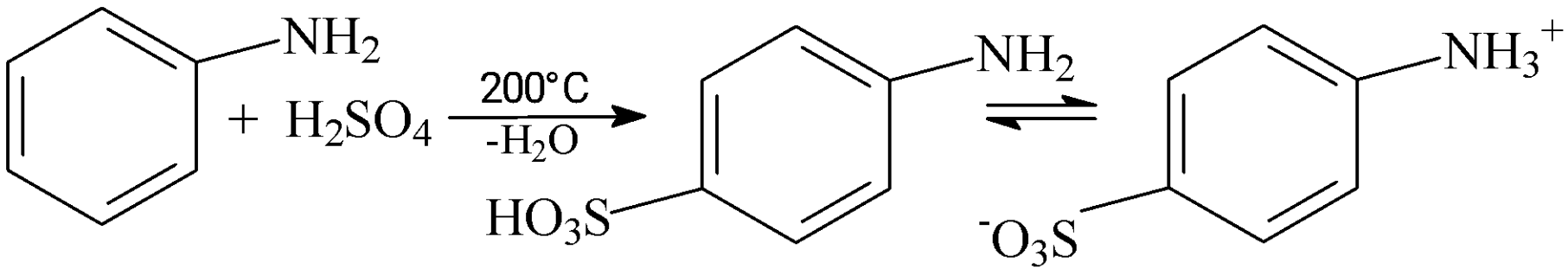
1) Галогенирование



видеоопыт

Качественная реакция на анилин!

2) Сульфирование



п-аминобензолсульфокислота
(сульфаниловая кислота)

1. Первичный **амин** и вторичное **нитросоединение**, -это

а) п- CH_3-$C_6H_4N_2Cl$ б) п- CH_3-C_6H_4 NH-CH_3

в) п-CH_3 - $C_6H_4CH_2$ NH_2 г) п-CH_3 - $C_6H_4CH_2CH(NO_2)$-CH_3

д) п- CH_3-$C_6H_4C(CH_3)_2(NO_2)$

1) б - д 2) в - г 3) а - д 4) б - г

7. **Первичный спирт** образуется в реакции

1) $CH_3C(CH_3)_2$-CH_2 -NH_3Cl + NaOH
2) $CH_3CH(NH_2)CH(CH_3)CH_3$ + HNO_2
3) изо-C_4H_9 –NH_2 + H_2O
4) $CH_3C(CH_3)_2$-CH_2 -NH_2 + HNO_2

9. Соединение состава C_3H_7N, которое реагирует с бромной водой с образованием вещества $C_3H_7NBr_2$, взаимодействует с азотистой кислотой с образованием спирта, жесткое окисление которого дает одноосновную непредельную кислоту, это –

1) 1-аминопропан 2) 2-аминопропен-2 3) 1-аминопропен -2
4) метилвиниламин

Получение

1. Реакция Гофмана (1850)

Алкилирование аммиака — основной способ получения аминов. Эта реакция была открыта немецким химиком А.В. Гофманом и является наиболее простым методом синтеза первичных, вторичных и третичных аминов.

Получение аминов происходит путем замещения атома водорода аммиака на углеводородный радикал:

$$CH_3Cl + 2NH_3 \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

Если алкилгалогенид в избытке, то первичный амин может вступать в реакции алкилирования (выполняя роль аммиака), превращаясь во вторичный или третичный амин.

$$CH_3Cl + 2NH_3 \xrightarrow{t^0} \underset{\substack{\text{первичный амин} \\ \text{метиламин}}}{CH_3\text{-}NH_2} + NH_4Cl$$

$$CH_3NH_2 + CH_3Cl \xrightarrow{t^0} \underset{\substack{\text{вторичный амин} \\ \text{диметиламин}}}{CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3} + HCl$$

Гофман Фридрих

2. Восстановление нитросоединений

$$R\text{-}NO_2 + 6H \rightarrow R\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

$$R{-}NO_2 + 3\,H_2 \xrightarrow{t^o,\ Ni} R{-}NH_2 + 2\,H_2O$$

а) Получение алифатических аминов

$$CH_3\text{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{t^o,\ Ni} CH_3\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

нитрометан *метиламин*

Получение

ЗИНИН
Николай Николаевич
(25.VIII.1812–18.II.1880)

Академик, возглавлял кафедру общей химии Медико-хирургической академии в Петербурге, организатор и первый президент Русского химического общества.

Реакция получения анилина открыта в 1842 г. профессором Н.Н. Зининым (*реакция Зинина*). В качестве восстановителя Зинин использовал сульфид аммония:

$$C_6H_5NO_2 + 3(NH_4)S_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 3S\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2H_2O$$

нитробензол, сернистый аммоний (сульфид аммония), анилин

Получение

C_6H_5-NO_2 +3 Fe+7HCl=C6H5-NH3Cl+3FeCl2+2H20

3Fe+6HCL=3FeCl2+3H2

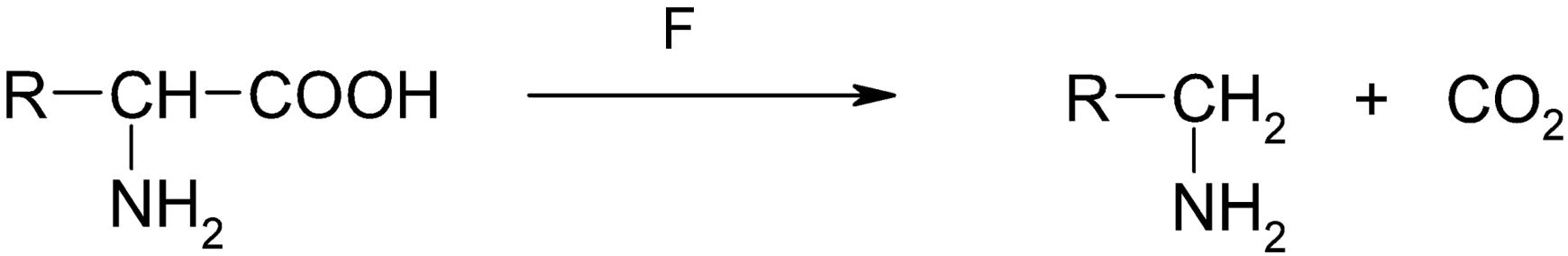
3. Взаимодействие спирта и аммиака

$$R\text{-}OH + NH_3 \xrightarrow{t^o,\ Al_2O_3} R\text{-}NH_2 + H_2O$$

$$CH_3\text{-}OH + NH_3 \xrightarrow{t^o,\ Al_2O_3} CH_3\text{-}NH_2 + H_2O$$

$$C_6H_5\text{-}OH + NH_3 \xrightarrow{t^o,\ Al_2O_3} C_6H_5\text{-}NH_2 + H_2O$$

3. Декарбоксилирование аминокислот



4. Действие щелочей на соли алкиламмония

Лабораторный способ

Вытеснением аминов из их солей при нагревании более сильным основанием можно получить первичные, вторичные и третичные амины. Щелочь как более сильное основание вытесняет амин, который выделяется при нагревании в виде газа.

$$\underset{\text{хлорид этиламмония}}{[C_2H_5NH_3]Cl} + NaOH \xrightarrow{t^0} \underset{\text{этиламин}}{C_2H_5NH_2\uparrow} + NaCl + H_2O$$

5. Восстановление нитрилов

Первичные амины могут быть получены восстановлением нитрилов тетрагидридоалюминатом (III) лития $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире:

$$R\text{-}C{\equiv}N + 4\,[H] \rightarrow R\text{-}CH_2NH_2$$

Этим способом в промышленности получают *гексаметилендиамин*, который используется в производстве полиамидного волокна нейлон.

$$\underset{\text{динитрил адипиновой (гександиовой) кислоты}}{N{\equiv}C\text{-}(CH_2)_4\text{-}C{\equiv}N} + 4H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{гексаметилендиамин}}{H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2}$$

Анилин:

1) хорошо растворяется в воде

2) получают из бензола и аммиака

3) взаимодействует с водородом

4) взаимодействует с азотной кислотой

5) горит

6) обесцвечивает бромную воду

Ответ _____.

Тест

Метиламин, в отличие от анилина:

Вl

1) газ

2) хорошо растворяется в воде

3) окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет

4) взаимодействует с соляной кислотой

5) горит

6) обесцвечивает бромную воду

Ответ _____.

Тест

Анилин, в отличие от этиламина:

ы

1) жидкость
2) плохо растворяется в воде
3) окрашивает лакмус в синий цвет
4) взаимодействует с соляной кислотой
5) горит
6) обесцвечивает бромную воду

Ответ _____.

[1] Из предложенного перечня выберите два вещества, с которыми реагирует анилин.

1) Br_2
2) H_2O
3) C_6H_6
4) HNO_3
5) NaOH

[5] Из предложенного перечня выберите два вещества, с которыми вступает в реакцию этиламин.

1) водород
2) гидроксид калия
3) аланин
4) хлорид алюминия (р-р)
5) кремниевая кислота

[11] Из предложенного перечня выберите два вещества, которые можно получить из метиламина.

1) CH_3OH
2) CH_3Br
3) $CH_3NH_3^+NO_3^-$
4) $C_2H_5NH_2$
5) HCOOH

[17] Из предложенного перечня выберите два вещества, которые можно получить в одну стадию из этиламина.

1) азот
2) глицин
3) хлорид диэтиламмония
4) диметиламин
5) этаналь

[28] Из предложенного перечня выберите два вещества, основные свойства которых выражены слабее, чем у аммиака.

1) анилин
2) дифениламин
3) этиламин
4) метиламин
5) триметиламин

[38] Из предложенного перечня выберите два вещества, при взаимодействии которых образуется метиламин.

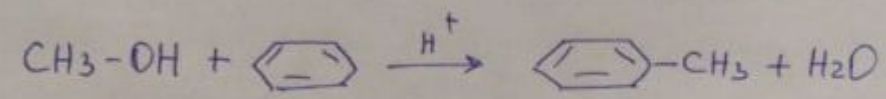
1) CH_4 и NH_3
2) CH_3OH и NH_3
3) CH_3Cl и NH_3 (1 моль)
4) CH_4 и $HO–NO_2$
5) $[CH_3NH_3]Cl$ и NaOH

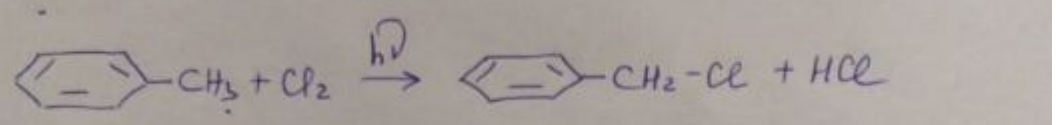
л)	$CH_4 \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} A \xrightarrow{NH_3} Б \xrightarrow{HNO_2} В \xrightarrow{C_6H_6,\ H_2SO_4} Г \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} Д \xrightarrow[Na]{A} E$

$$CH_4 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Br + HBr$$

$$CH_3Br + 2NH_3 \rightarrow CH_3-NH_2 + NH_4Br$$

$$CH_3-\boxed{NH_2} + HNO_2 \rightarrow CH_3-\boxed{OH} + N_2 + H_2O$$





M)

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr,\ H_2O_2} A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow{2\,H_2,\ Pd} C \xrightarrow{CH_3Cl} D$$

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{H_2O_2} CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2} + KCN \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} + KBr$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{\boxed{CN}}{|}}{CH_2} + \underline{2H_2} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 + CH_3Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow [CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3]\,Cl$$

р) $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{NH_3} A \xrightarrow[-H_2O]{t\,^oC} Б \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5,\,t\,^oC} В \xrightarrow{H_2/Ni} Г \xrightarrow{2CH_3Br} Д$

$$CH_3-CH_2-COOH + NH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-COONH_4$$

$$CH_3-CH_2-C(=O)-ONH_4 \xrightarrow{t} CH_3-CH_2-C(=O)-NH_2 + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-C(=O)-NH_2 \xrightarrow[t]{P_2O_5} CH_3-CH_2-C\equiv N + H_2O$$

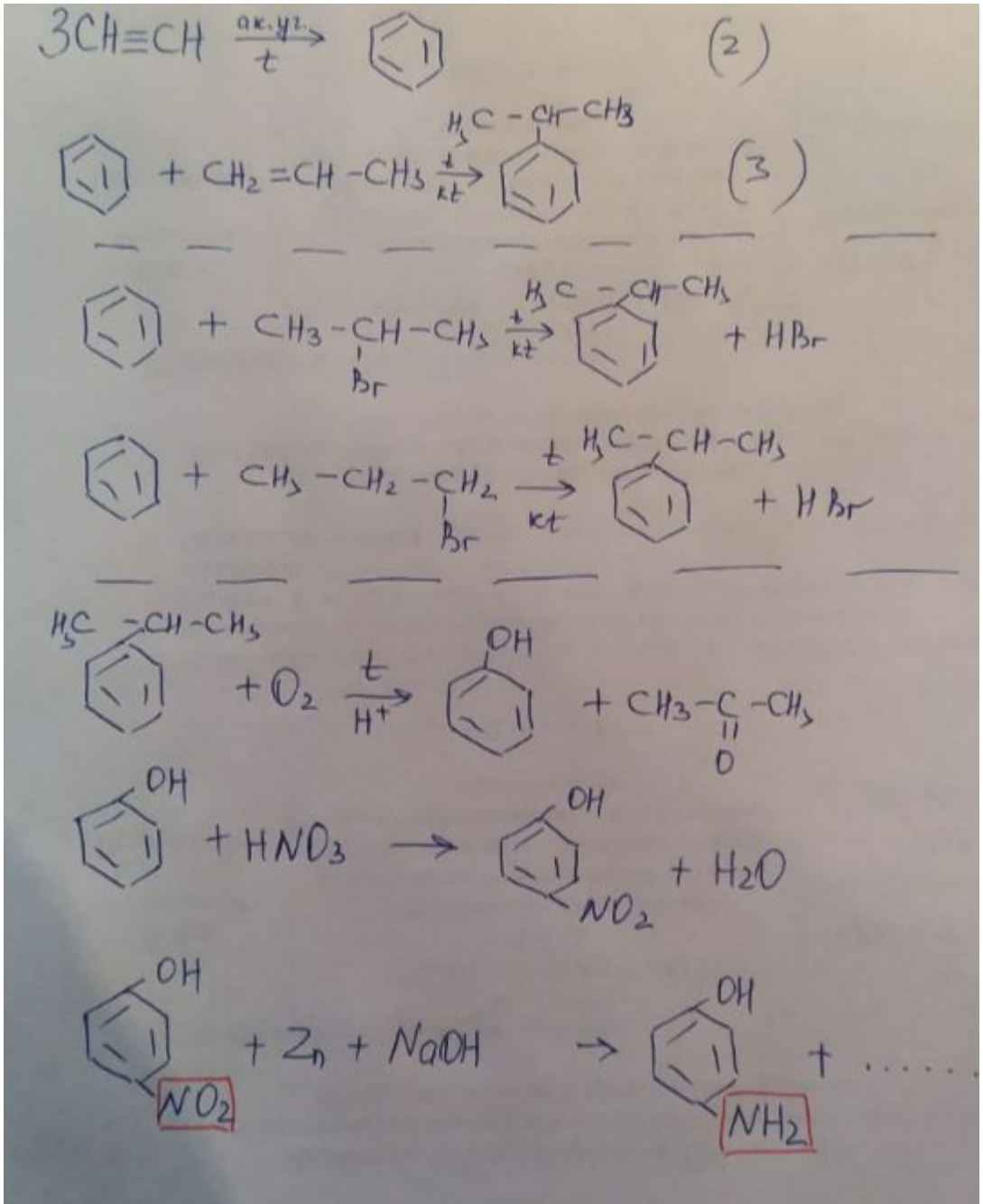
$$CH_3-CH_2-C\equiv N + 2H_2 \xrightarrow[Kt]{t} CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 + 2CH_3Br \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 + 2HBr$$

карбид кальция → X_1 → X_2 → кумол → фенол → *п*-нитрофенол $\xrightarrow{Zn, NaOH\ р-р}$ X_3

Активация Win
Чтобы активировать



$$R\text{-}NO_2 + 6[H] \rightarrow R\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

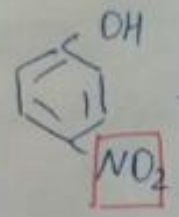
$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

т.к необходимо $6[H]$

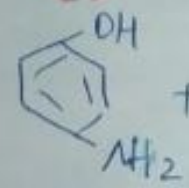
$\Rightarrow$

$$3Zn + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 3Na_2[Zn(OH)_4] + 3H_2$$

Итог:

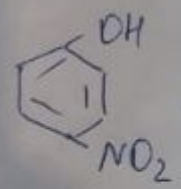


$$+ \underbrace{3Zn + 6NaOH + 6H_2O}_{6[H]} \rightarrow$$

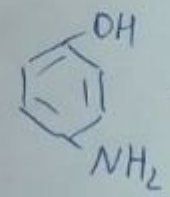


$$+ 3Na_2[Zn(OH)_4] + \boxed{2H_2O}$$

$\Rightarrow$



$$+ 3Zn + 6NaOH + 4H_2O \rightarrow$$



$$+ 3Na_2[Zn(OH)_4]$$