

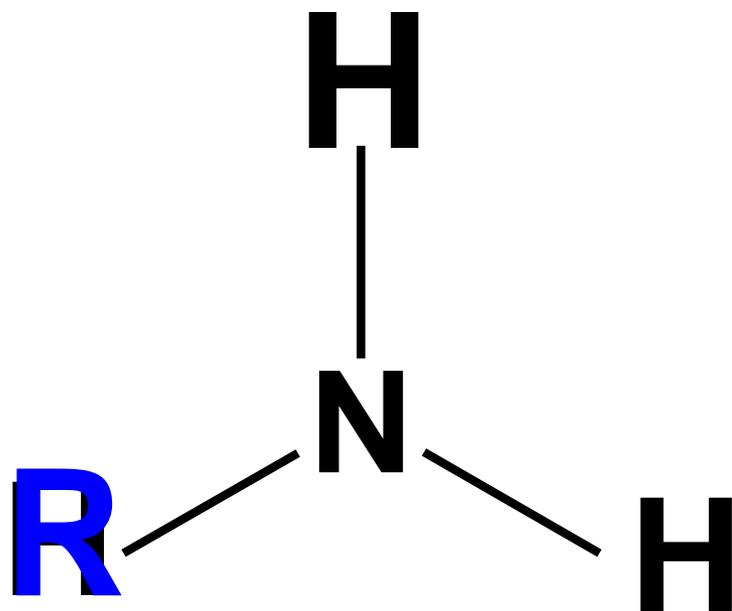


***АМИНЫ***

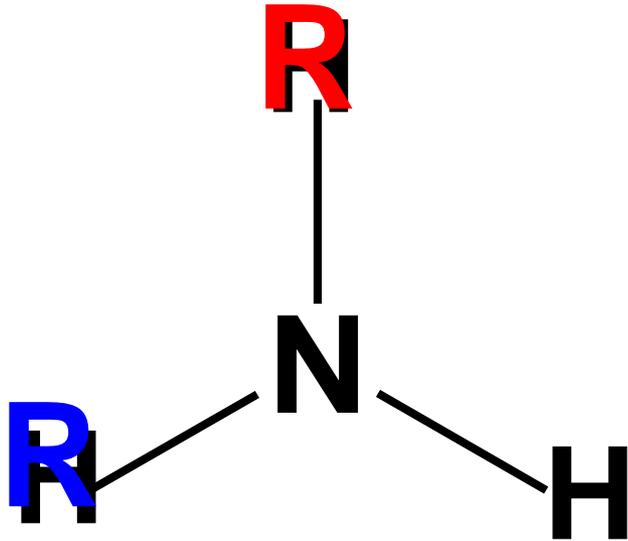
---

***И СОЛИ  
АЛКИЛАММОНИЯ***

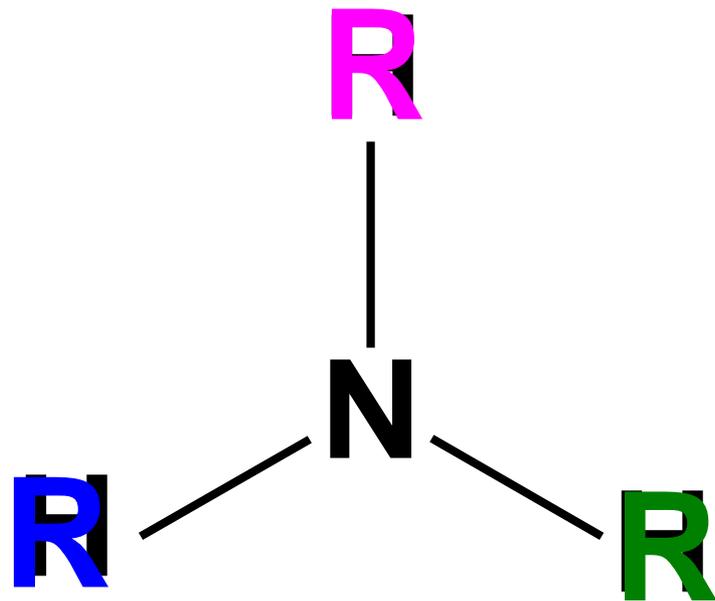
- Амины можно рассматривать как производные аммиака  $\text{NH}_3$ , в котором один, два или все три атома водорода замещены на углеводородные остатки (радикалы).



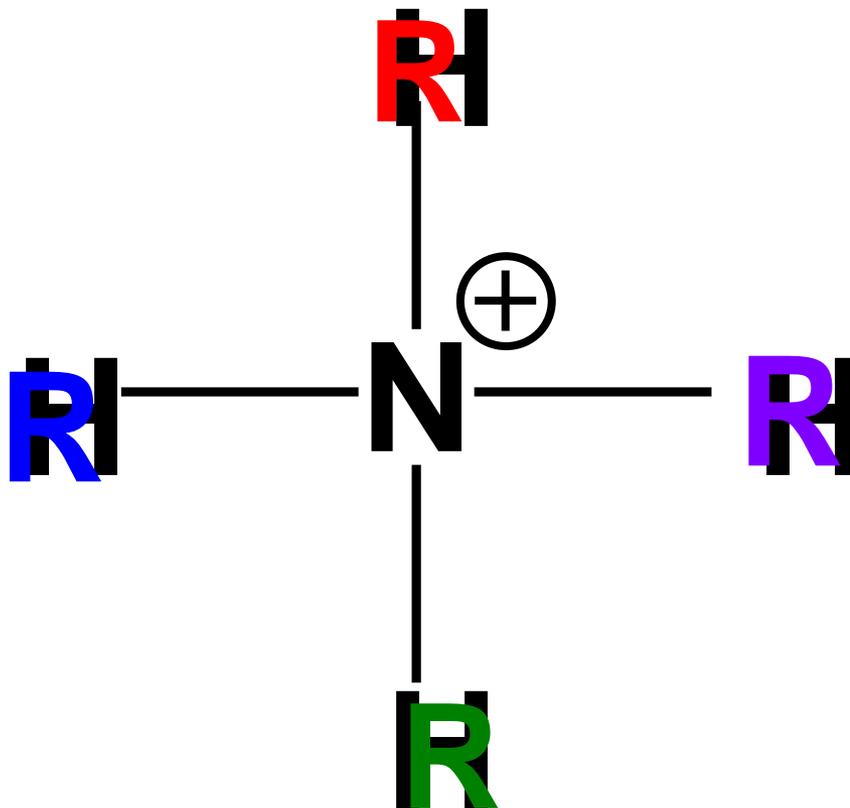
$\text{R-NH}_2$  - первичный  
амин



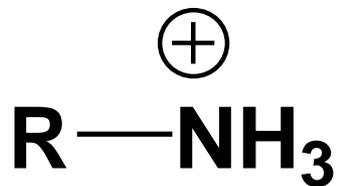
$\text{R}-\underset{\text{R}}{\text{NH}}$  - вторичный  
амин



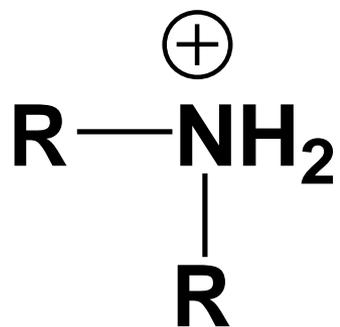
- Соли алкиламмония являются производными катиона аммония  $\text{NH}_4^+$



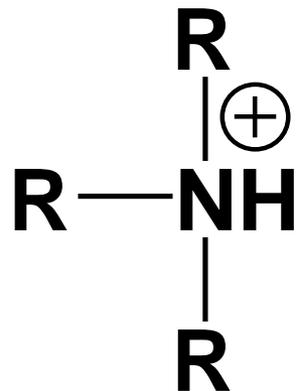
тетраалкил-  
аммоний катион



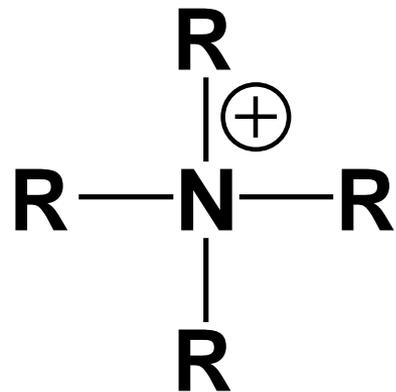
алкил-  
аммоний



диалкил-  
аммоний

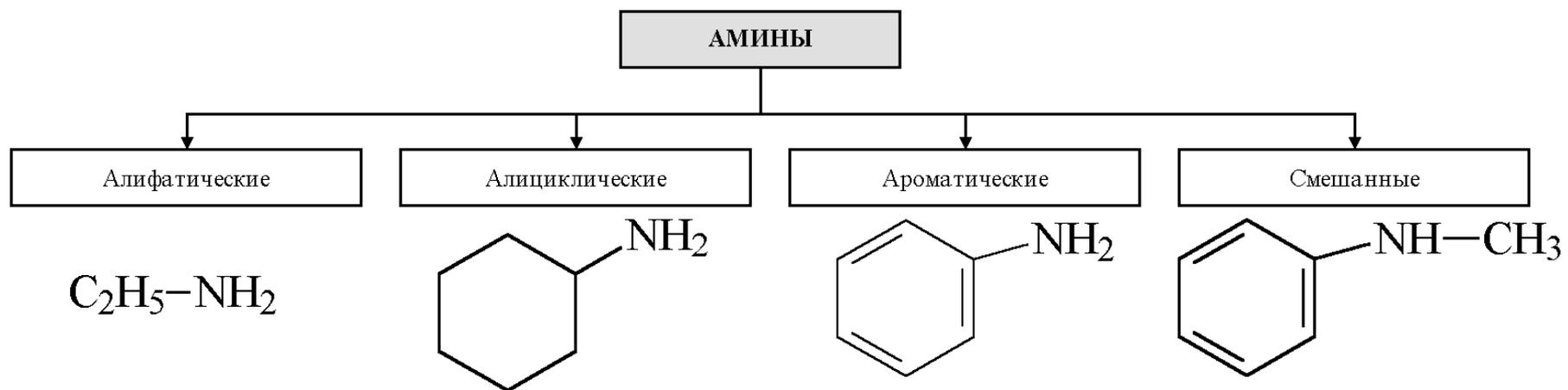


триалкил-  
аммоний



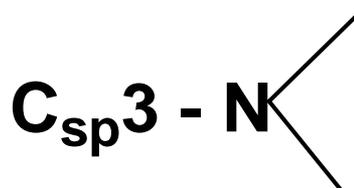
тетраалкил-  
аммоний

# АМИНЫ



- Амины классифицируются в зависимости от того, с каким атомом углерода связан азот аминогруппы (вне зависимости от числа аминогрупп)

- **1) АМИНЫ СО СВЯЗЬЮ**



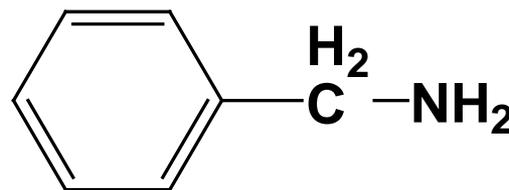
*К ним относятся все алифатические амины*



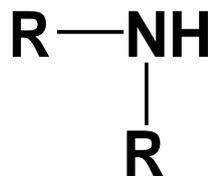
первичные  
алифатические  
амины



третичные

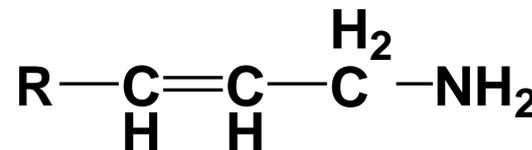


бензиламин



вторичные

Общая формула  
 $C_n H_{2n+3} N$

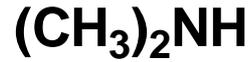


аллиламин

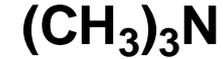
## Амины



метиламин  
(первичный амин)

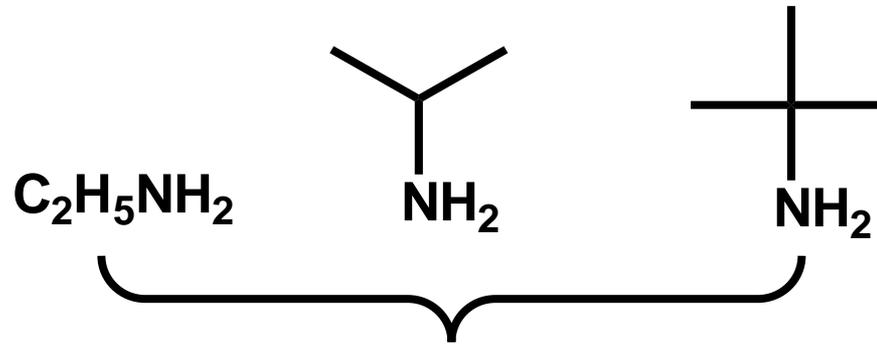


диметиламин  
(вторичный амин)



триметиламин  
(третичный амин)

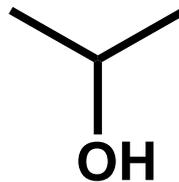
сравни!



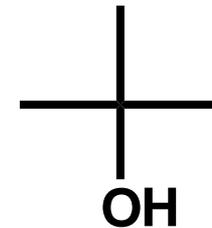
первичные амины



этанол  
(первичный спирт)



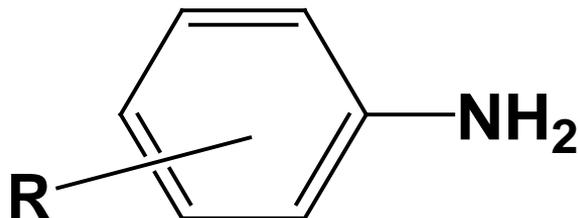
пропанол-2  
(вторичный спирт)



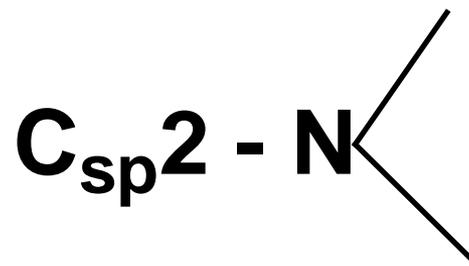
2,2-диметилпропанол  
(третичный спирт)

- 2) АМИНЫ СО СВЯЗЬЮ

Это могут быть, например,

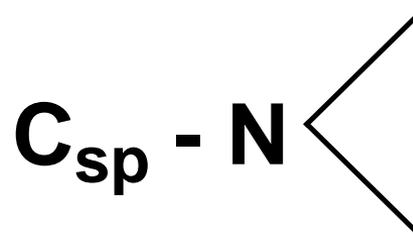


ариламины



виниламины

- 3) АМИНЫ СО СВЯЗЬЮ



# *Номенклатура*

Основана на названии углеводорода, к которому добавляют суффикс «амин».

Если в молекуле есть более старшая группа (ОН, СОН, СООН, SO<sub>3</sub>H) аминогруппу указывают с помощью префикса «амино». Кроме того амины традиционно называют по рациональной номенклатуре, как алкиламины.

# Номенклатура и изомерия

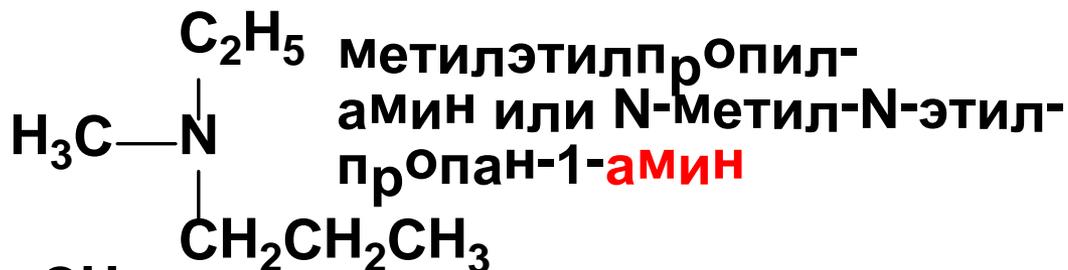
---

**(изобутиламин)**

# Номенклатура и изомерия



этанамин  
или  
этиламин



# Номенклатура и изомерия

---

---



этилендиамин

этандиамин-1,2

1,2-диаминоэтан



гексаметилендиамин

гександиамин-1,6

1,6-диаминогексан



пропандиамин-1,2

1,2-диаминопропан



бутандиамин-1,4

(тетраметилдиамин)

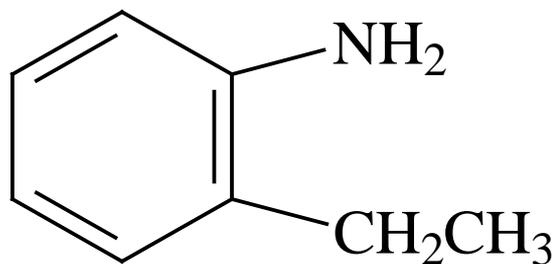


пентандиамин-1,5

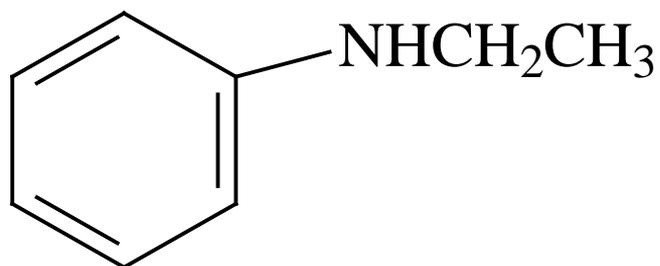
(пентаметилендиамин)

# Номенклатура и изомерия

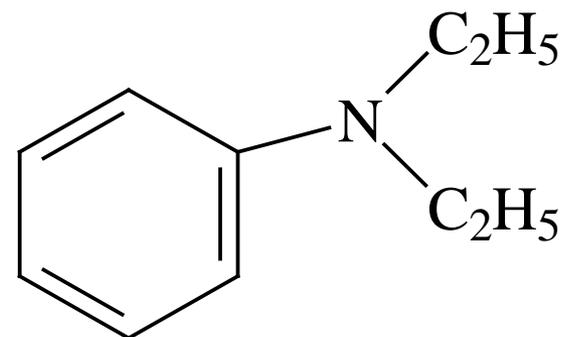
---



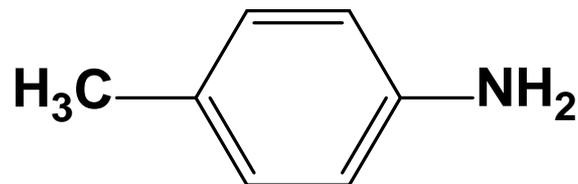
**2-Этиланилин**



**N-Этиланилин**



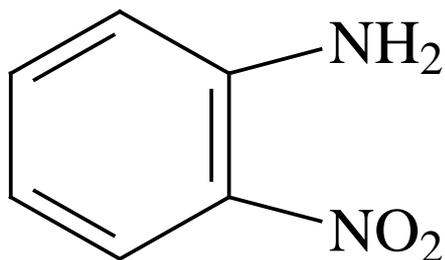
**N,N-диэтиланилин**



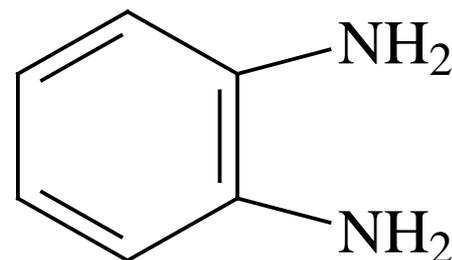
**4-Метиланилин  
(п-Толуидин)**

# Номенклатура и изомерия

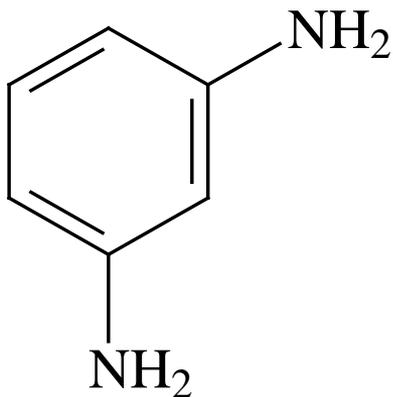
---



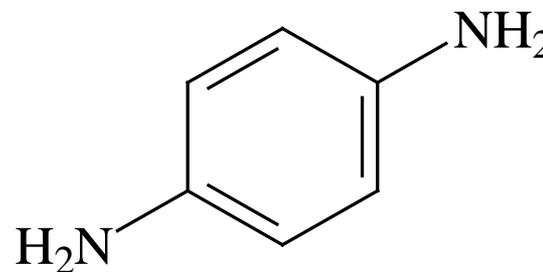
**2-Нитроанилин  
(о-нитроанилин)**



**1,2-Диаминобензол  
(о-фенилендиамин)**



**1,3-Диаминобензол  
(м-фенилендиамин)**



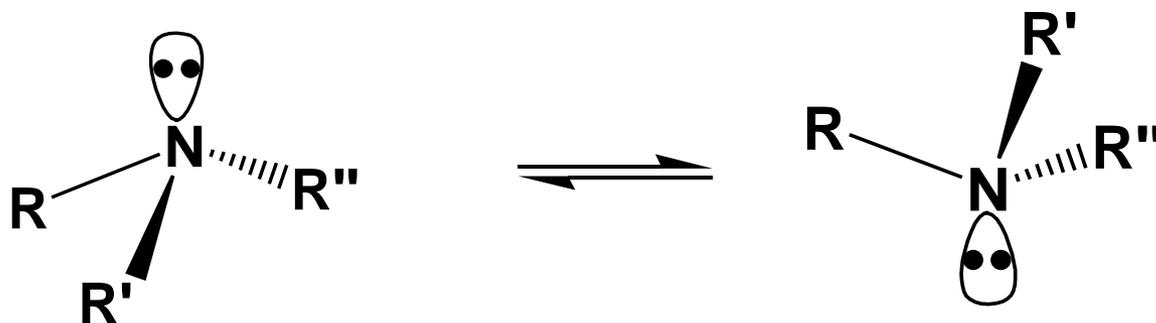
**1.4-Диаминобензол  
(п-фенилендиамин)**

# Физические свойства и строение алкиламинов

- Связь **C-N полярна** и в аминах имеет дипольный момент  $0,45 D$ , что  $<$  дипольного момента связи **N-H** ( $1,3 D$ ).

В аминах, как и в аммиаке **атом азота имеет неподеленную пару электронов**, причем она более подвижна, чем неподеленная пара электронов кислорода и галогенов, т.к. атом N имеет меньшую электроотрицательность.

**Амины, подобно аммиаку, имеют пирамидальную структуру, причем N находится в вершине пирамиды. Углы между связями азота ~ 106-108°**

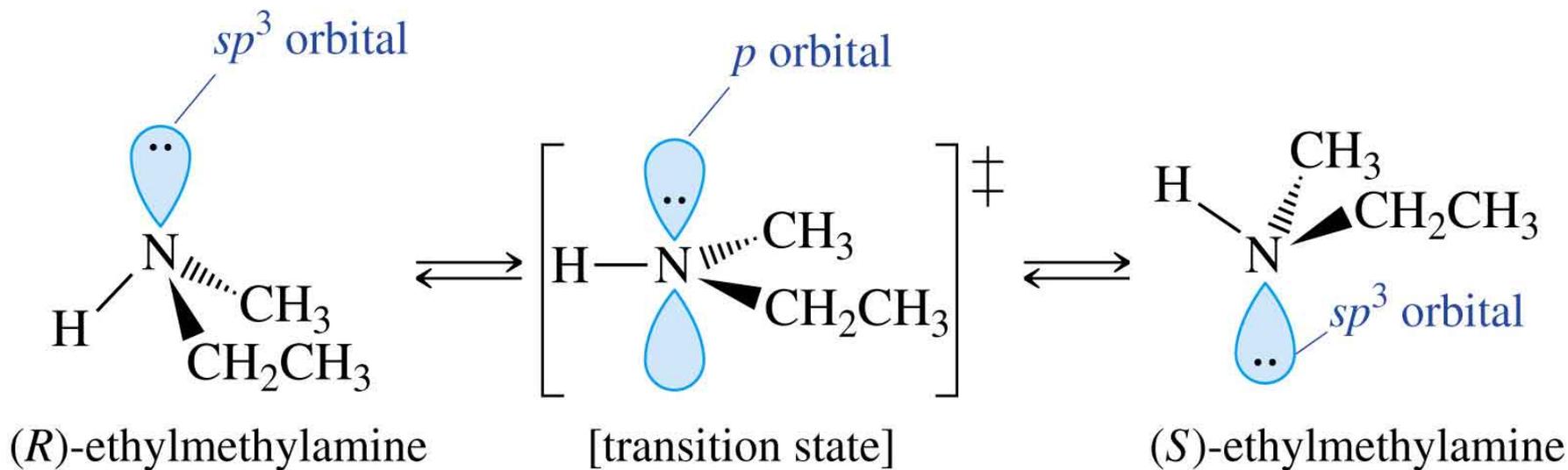


**При наличии трех различных заместителей в молекуле третичного амина ( $R_3N$ ) атом азота становится асимметрическим, т.к. роль четвертого заместителя выполняет неподеленная электронная пара. В этом случае следует предположить существование энантиомеров (зеркальных антиподов).**

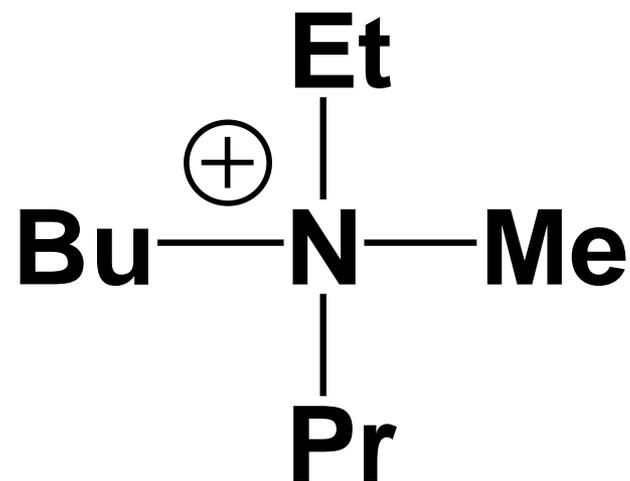
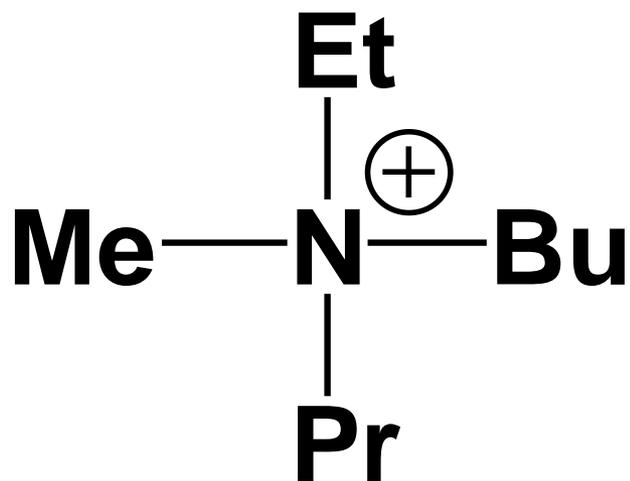
**Получить энантиомеры в индивидуальном виде при нормальных условиях не удастся т.к. происходит очень быстрое взаимопревращение энантиомеров – инверсия.**

# Chirality of Amines

Nitrogen may have 3 different groups and a lone pair, but enantiomers cannot be isolated due to inversion around N.

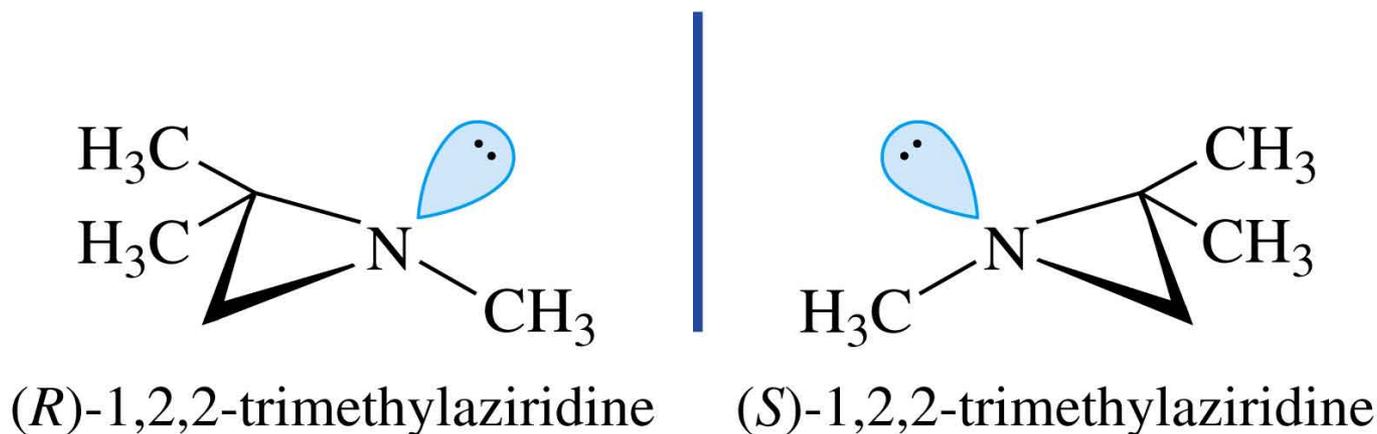


**Четвертичные аммониевые соли,  
содержащие 4 различных алкильных  
заместителя образуют устойчивые  
оптически активные энантиомеры**



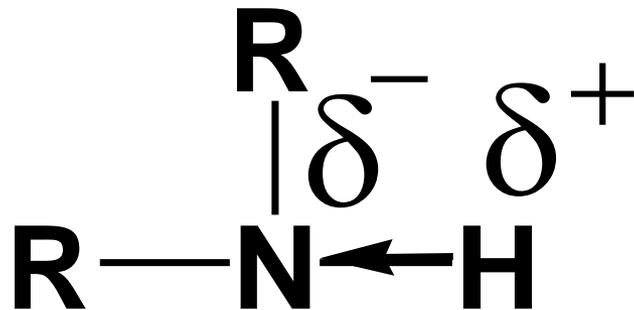
# Chiral Amines

- Amines with chiral carbon: 2-butanamine.
- Quaternary ammonium salts with four different groups bonded to nitrogen.
- Amines in which the nitrogen is restricted in rotation so it cannot interconvert.



# Водородная связь в аминах

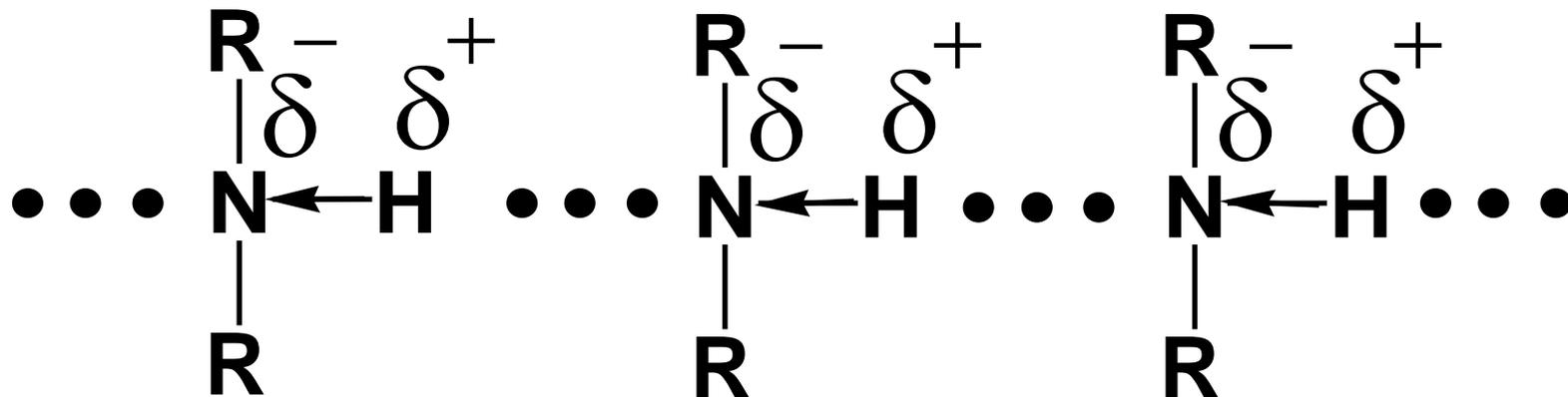
Благодаря тому, что связь  $N-H$  в первичных и вторичных аминах полярная, атом  $H$  несет частичный положительный заряд ( $\delta^+$ )



Атом  $N$  получает  $\delta^-$  и может выступать в качестве донорного электронного центра, с которым возможно взаимодействие атомов  $H$  другой молекулы амина.

- **Взаимодействие такого типа называется межмолекулярной водородной связью.**

**Её энергия  $\sim 4-32$  кДж/моль**



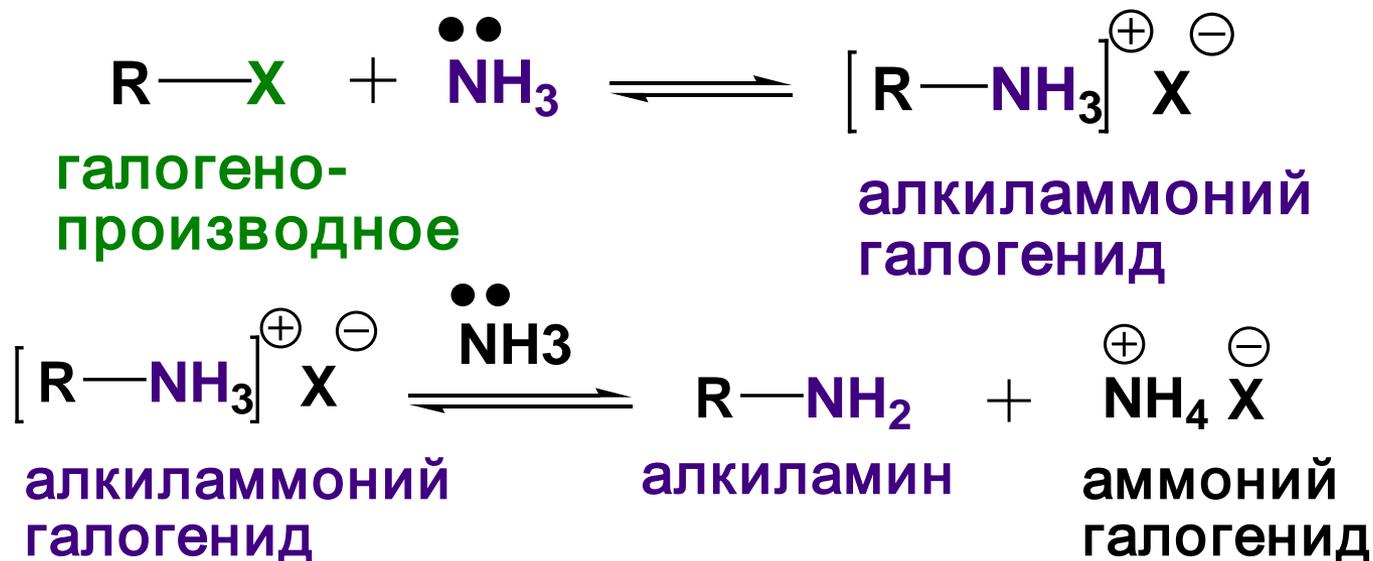
**Образование водородных связей**  
 характерно для соединений, содержащих связи  
**«электроотрицательный атом» – «водород»**

Например – HF, H<sub>2</sub>O, R-OH, Ar-OH,  
 R-COOH, NH<sub>3</sub> и т.д.

В результате образования водородной связи сильно  
 возрастает ассоциация молекул вещества, что приводит  
 к повышению T кип., поверхностного натяжения,  
 вязкости жидкости.

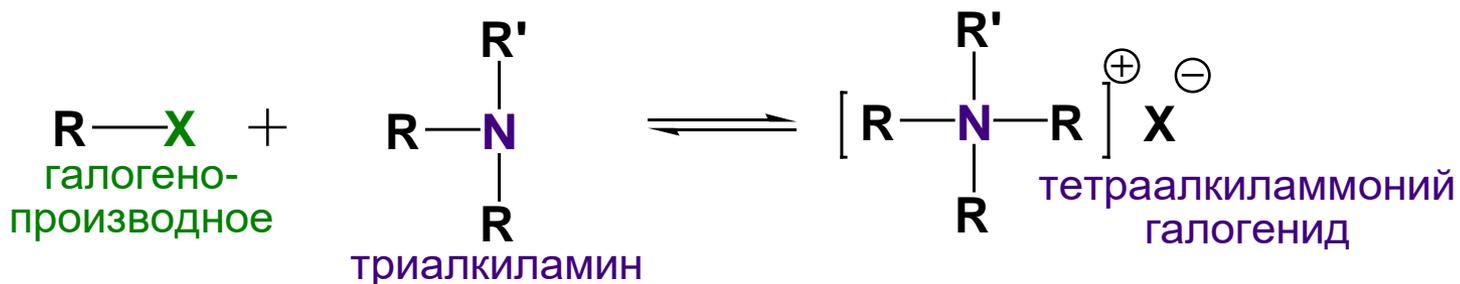
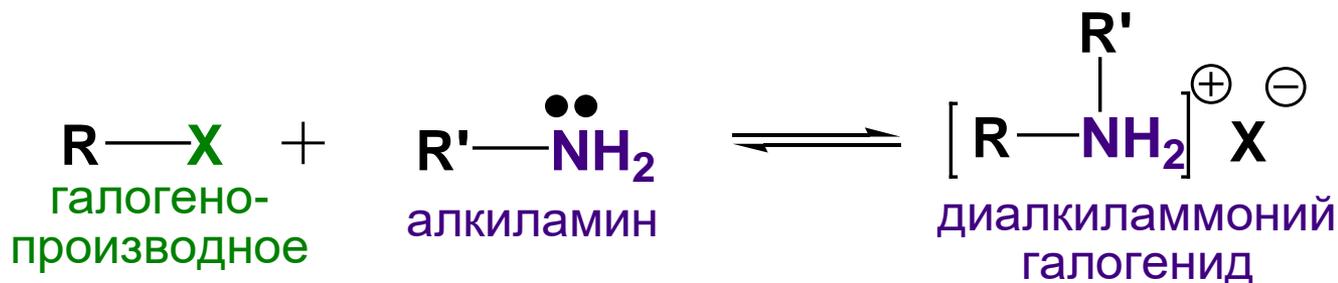
# Методы синтеза аминов

## 1). Алкилирование аммиака и аминов



$\text{NH}_3$  - основание, которое разрушает аммонийную соль для получения свободного алкиламина. Могут быть использованы и другие основания –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.

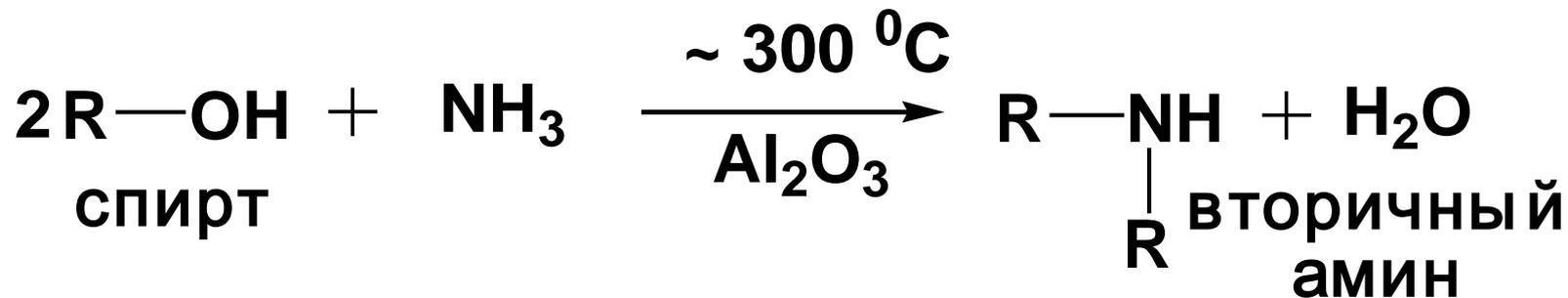
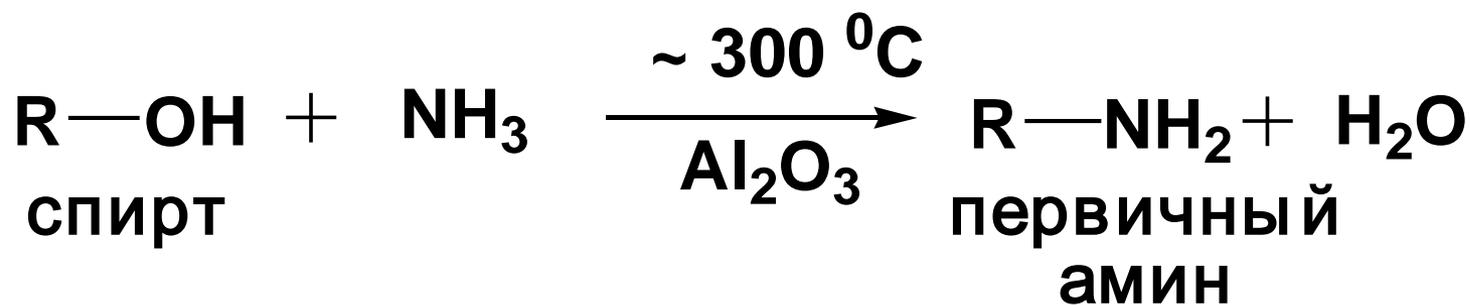
## Реакция может быть продолжена

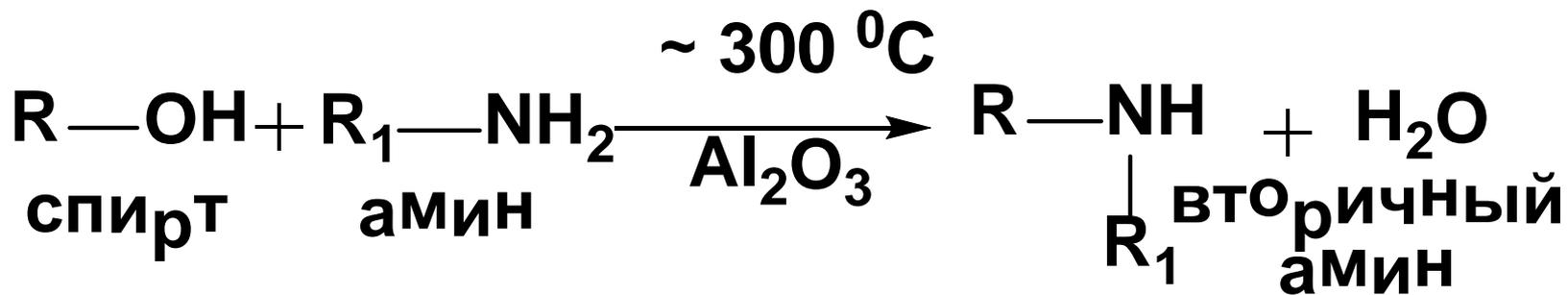
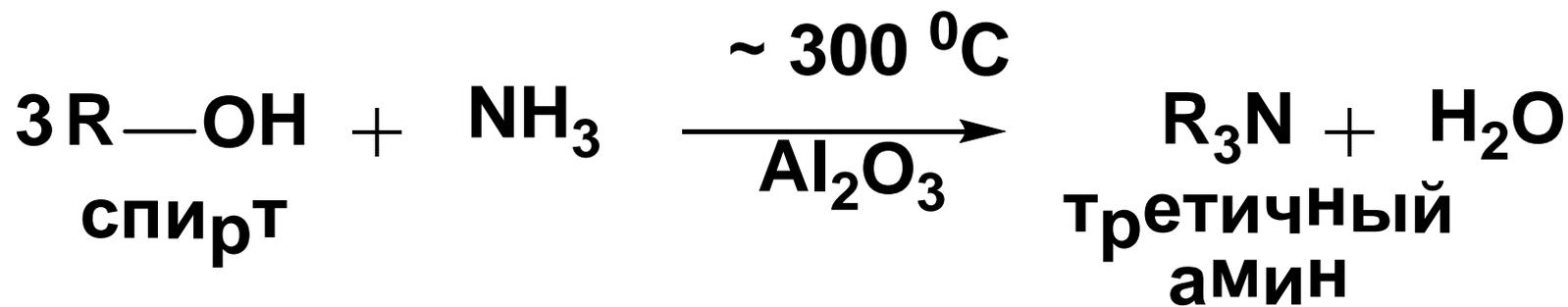


По мере увеличения числа алкильных заместителей у атома азота сила нуклеофила увеличивается.

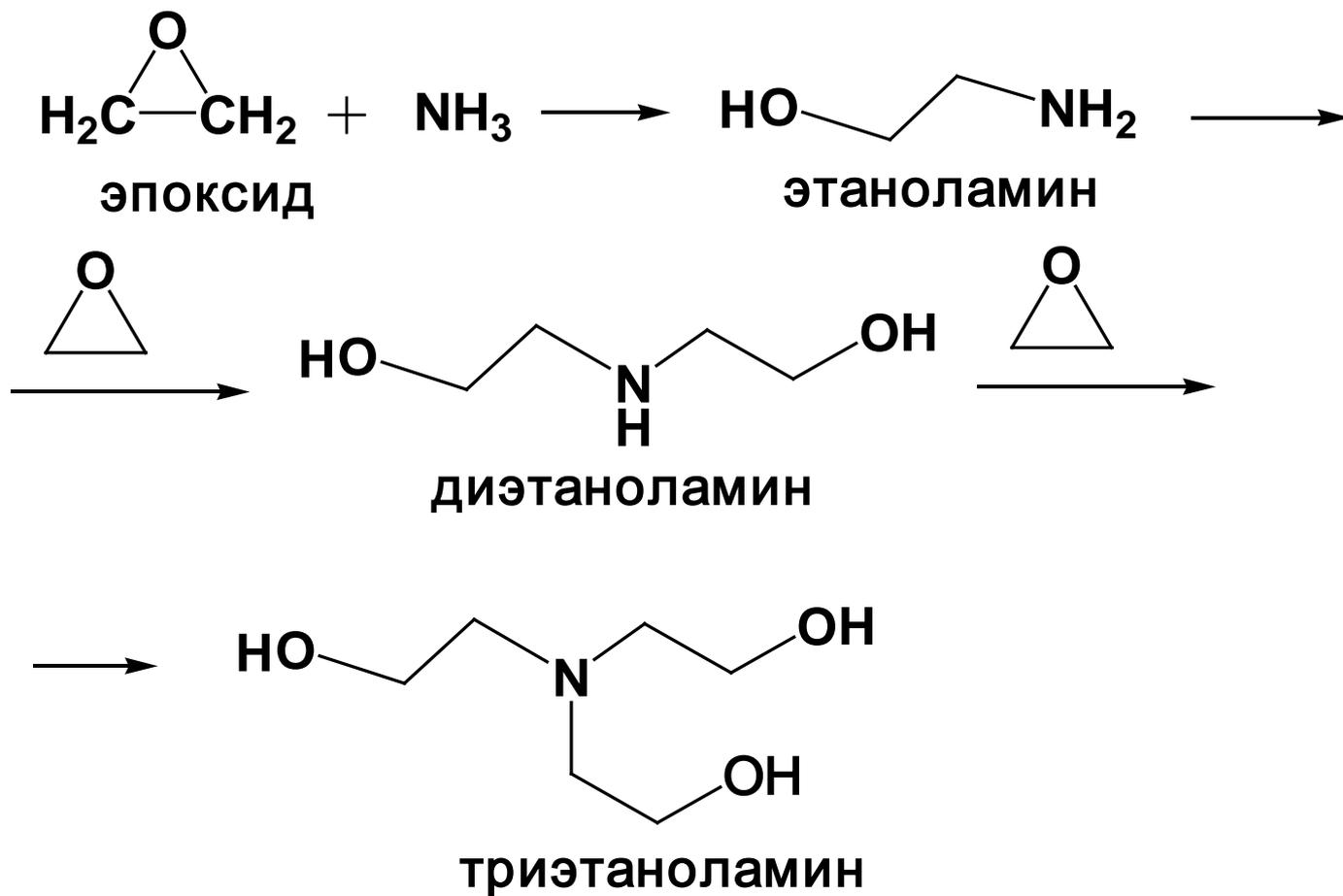
Поэтому остановить реакцию на стадии продукта моноалкилирования затруднительно.

**В качестве алкилирующих средств применяют также спирты, эпоксиды.**





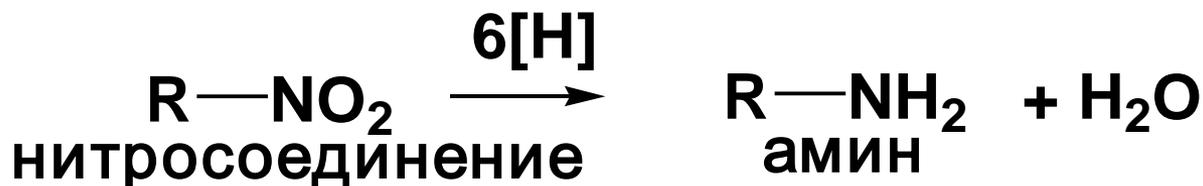
# Р-ции с эпоксидами, как правило протекают в растворе и приводят к получению этаноламинов



## 2. Реакции восстановления

Соединения, содержащие связи **C-N**, **C=N**, **C-N-O**, **C-N-N** и другие азотсодержащие группы при исчерпывающем восстановлении образуют амины:

- а) *восстановление нитросоединений (см. нитросоединения)*



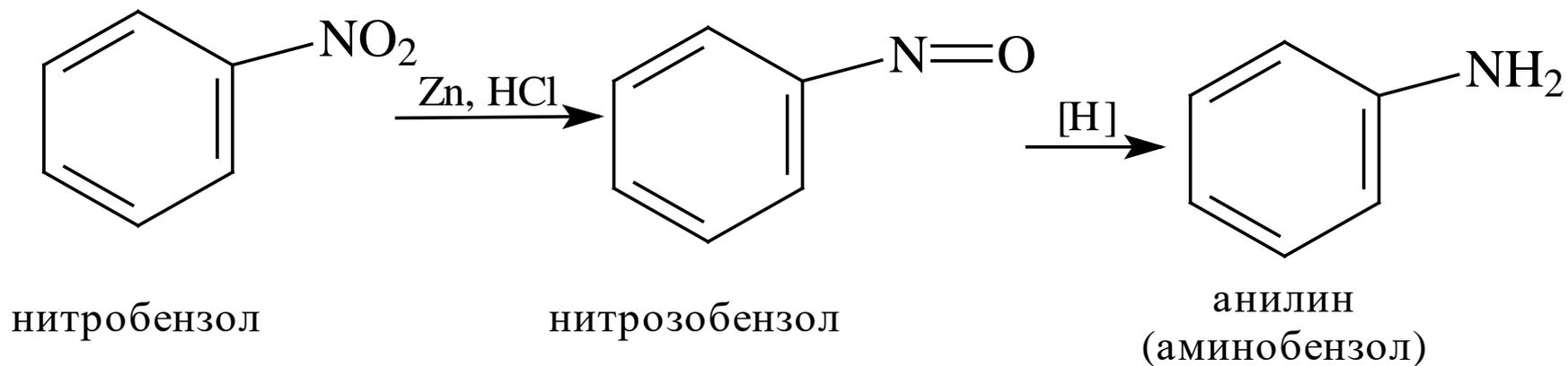
- б) *восстановление нитрозосоединений*



- в) *восстановление оксимов*



## Восстановление ароматических нитросоединений



# Амины

---

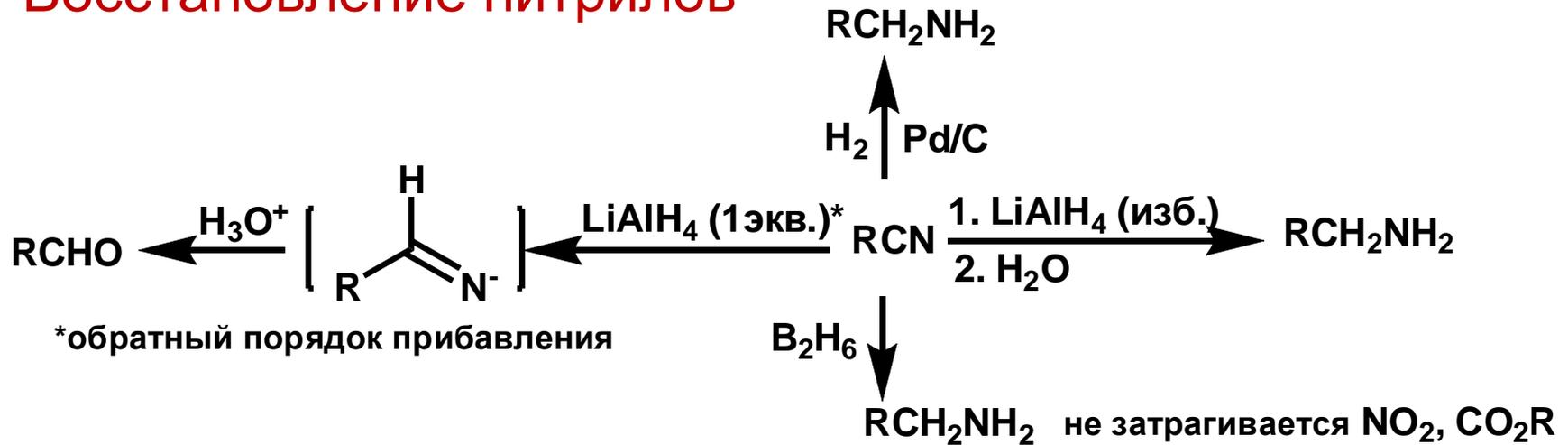


**ЗИНИН**  
**Николай**  
**Николаевич**  
**(25.VIII.1812–**  
**18.II.1880)**

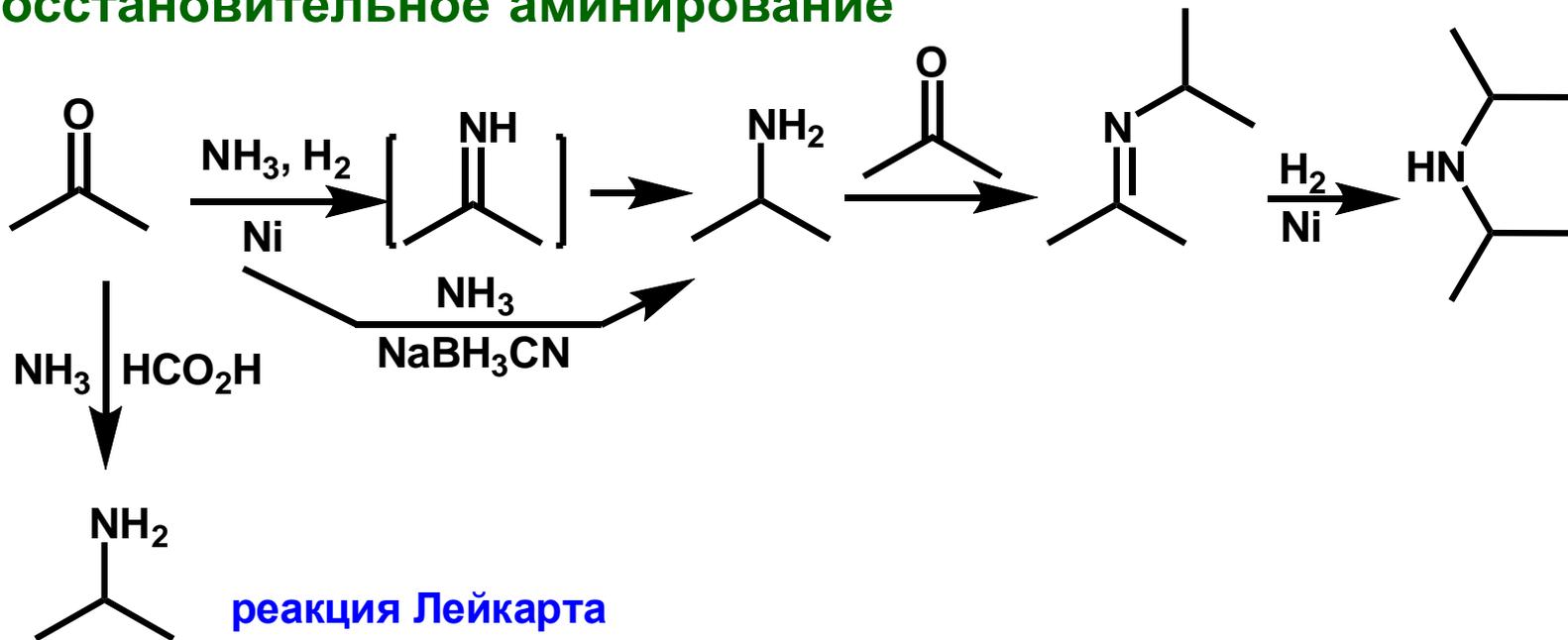
**академик, возглавлял кафедру общей химии Медико-хирургической академии в Петербурге, организатор и первый президент Русского химического общества. Известен своими работами в области ароматических нитросоединений.**



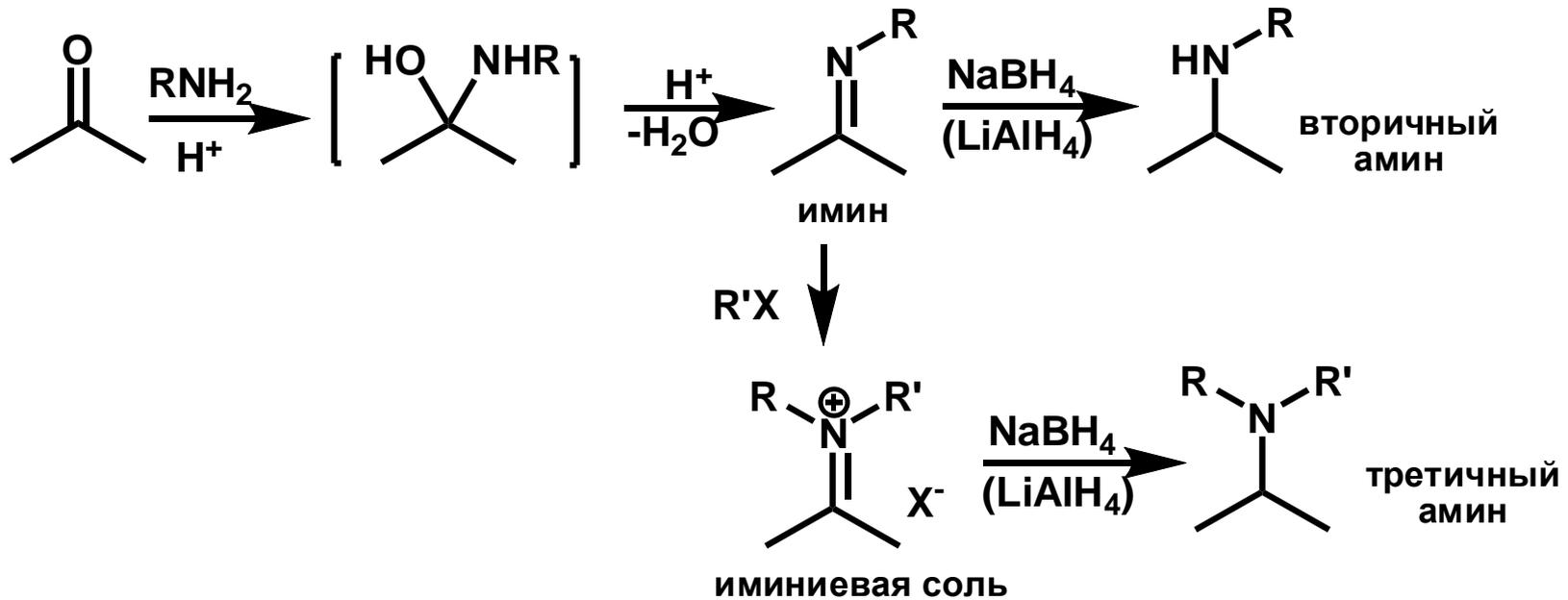
## Восстановление нитрилов



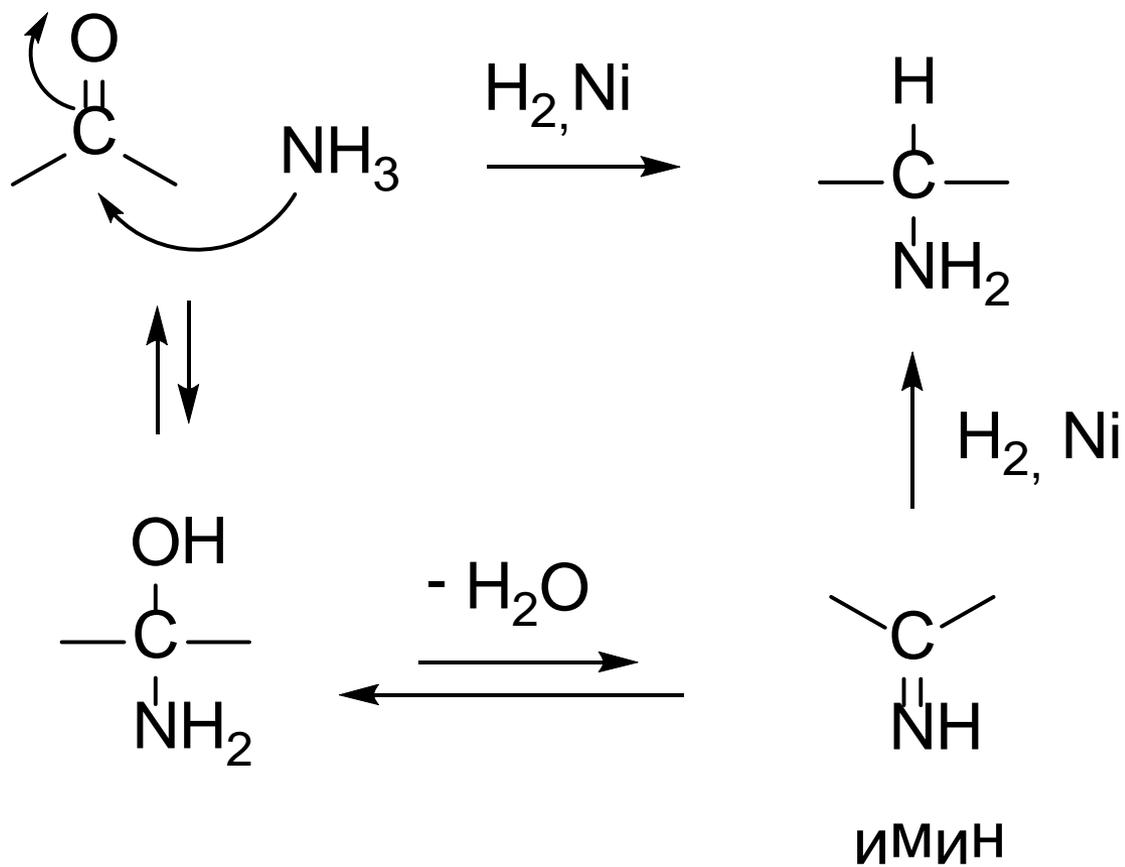
## Восстановительное аминирование



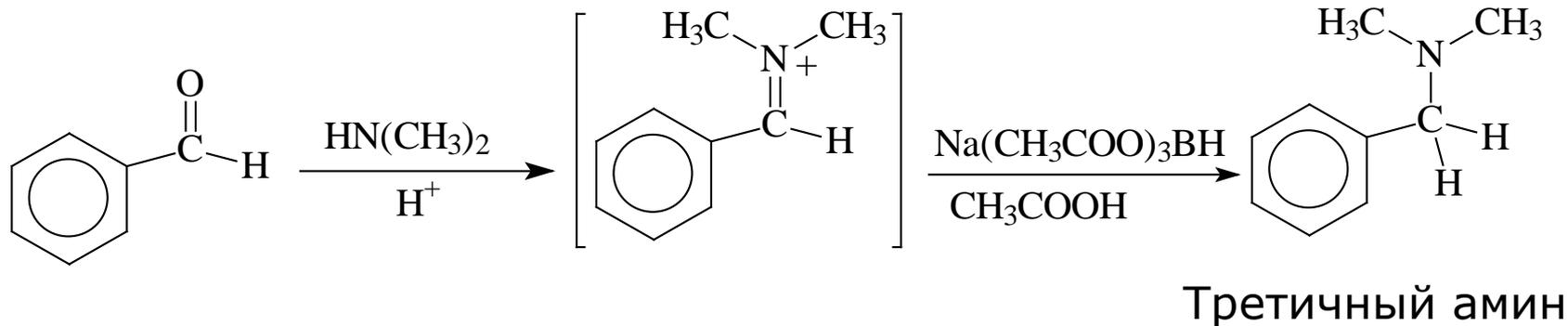
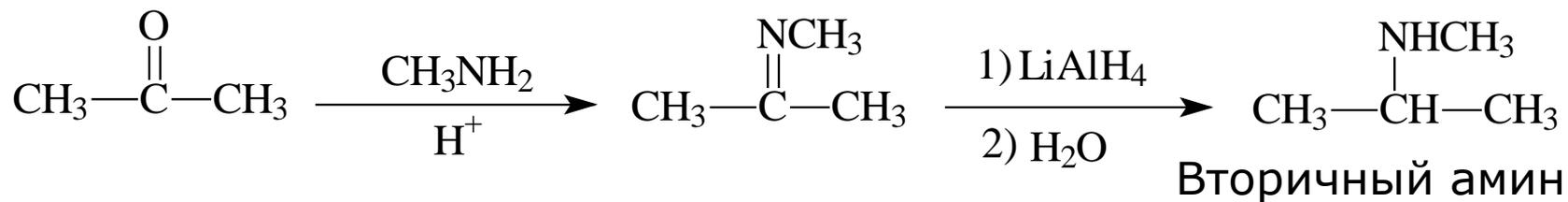
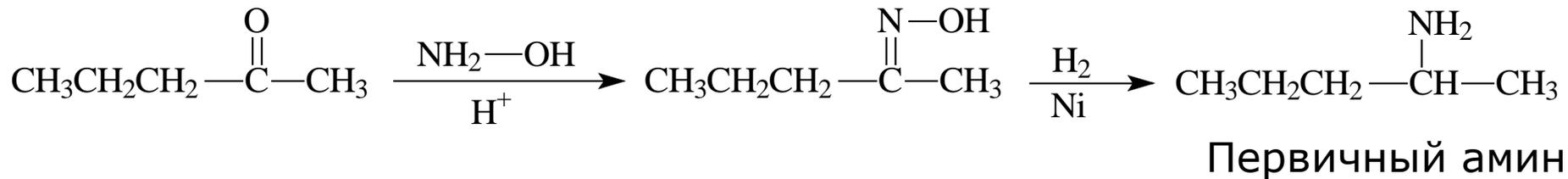
## Восстановительное аминирование в две стадии



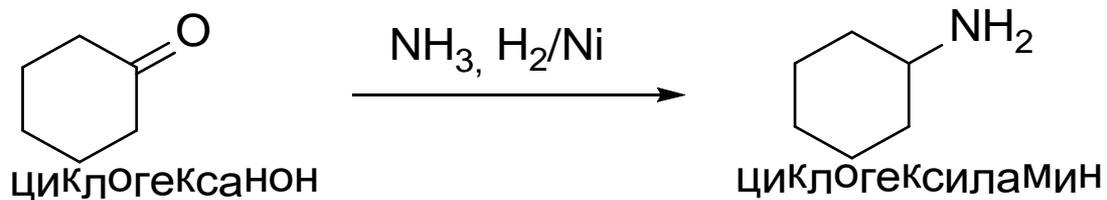
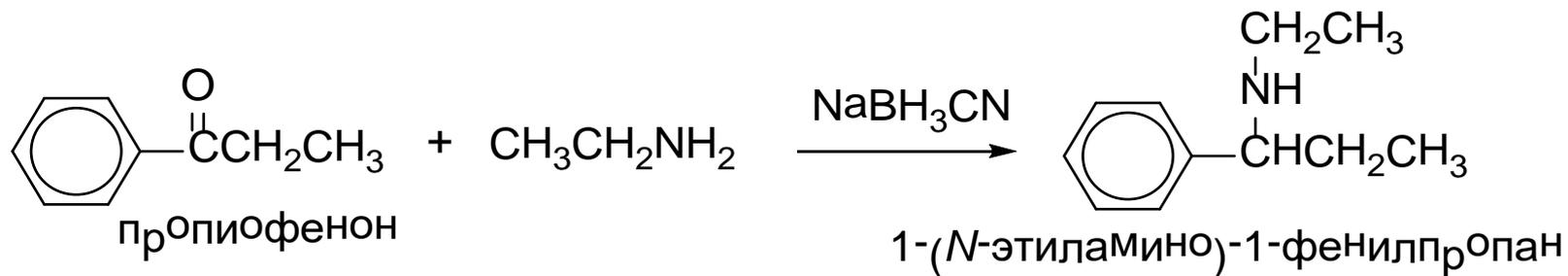
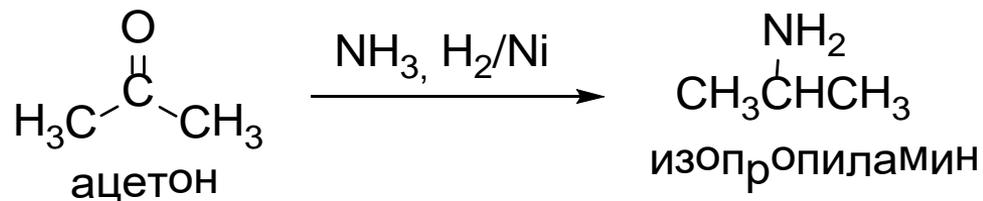
## Восстановительное аминирование



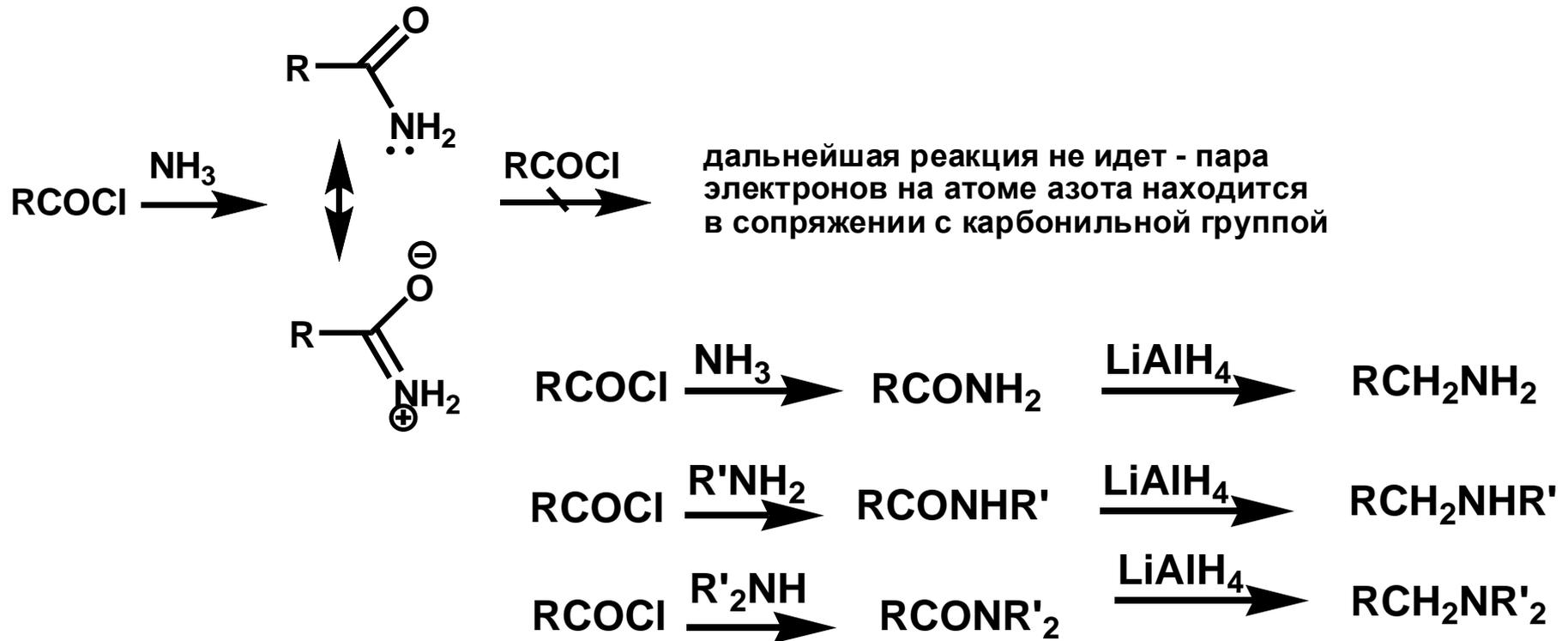
# Примеры



# Примеры

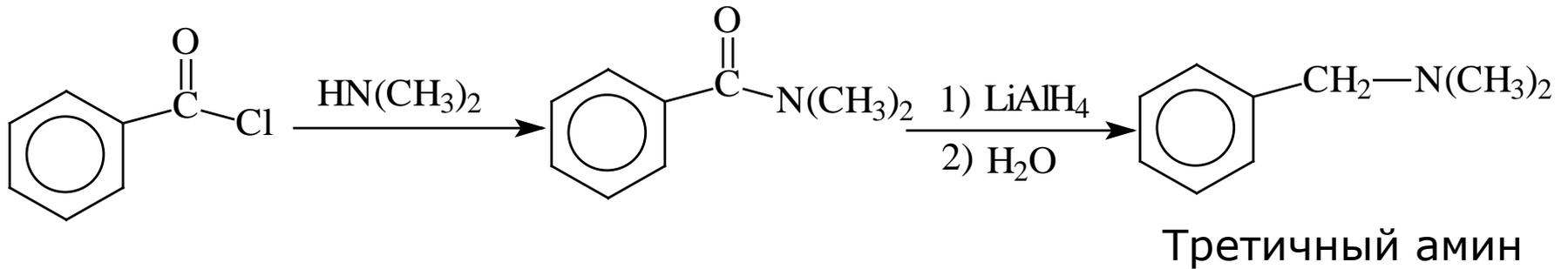
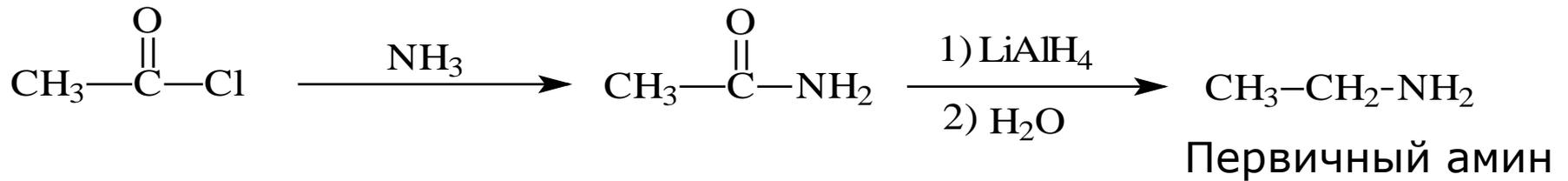


# Восстановление амидов карбоновых кислот

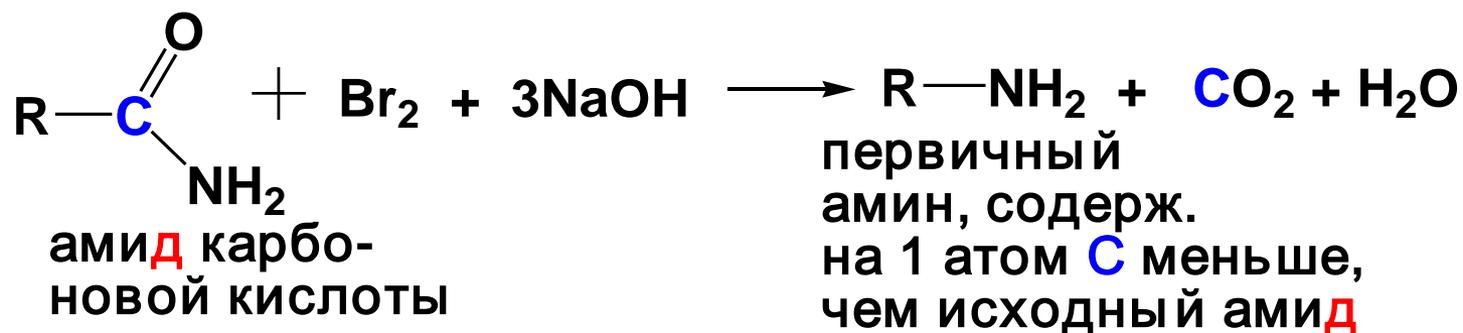


Для каждого конкретного случая используются свои наиболее подходящие восстановители, такие как  $\text{H}_2/\text{Ni}$ ,  $\text{H}_2/\text{Pt}$ ,  $\text{H}_2/\text{Pd}$ ,  $\text{Fe}(\text{Zn}, \text{Sn})/\text{H}^+$ ,  $\text{LiAlH}_4$  и др.

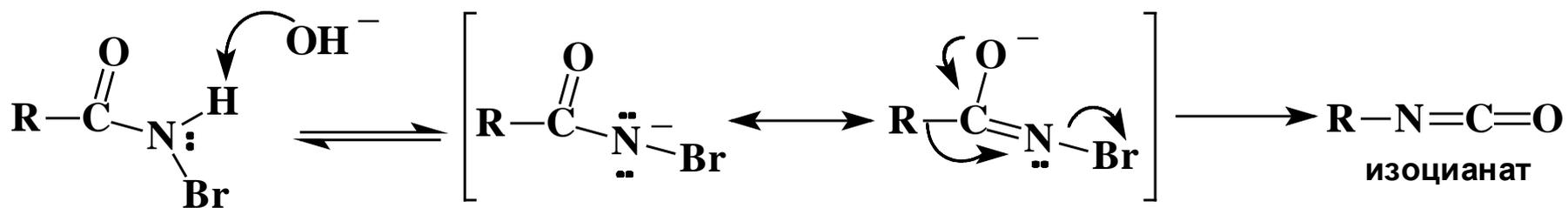
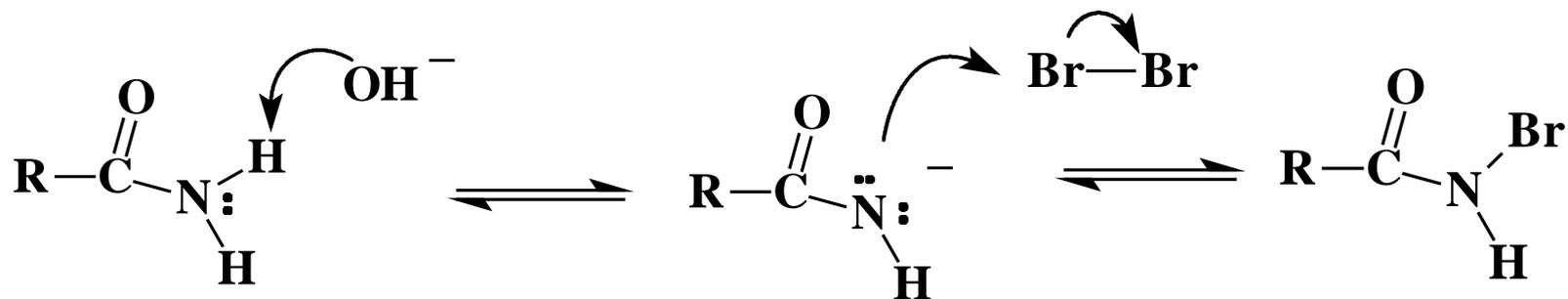
# Примеры



# Перегруппировка Гофмана

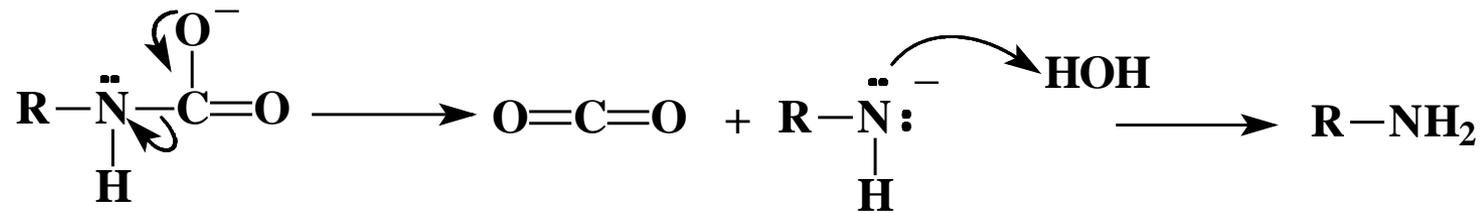
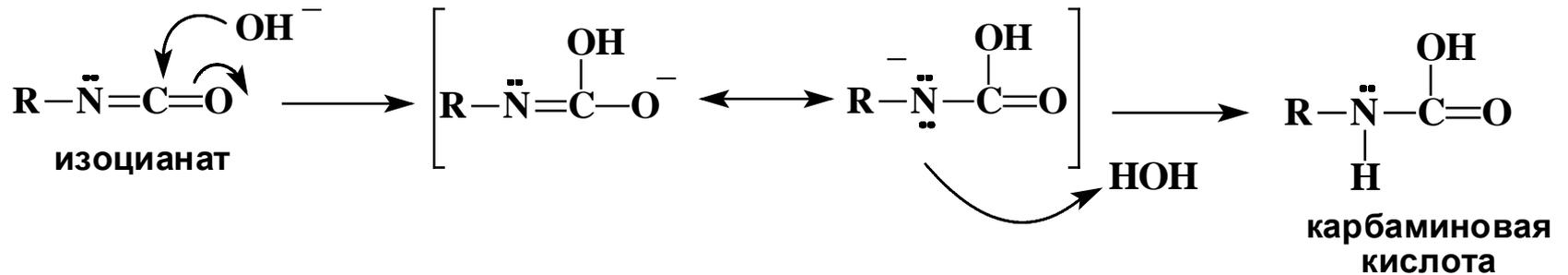


# Механизм

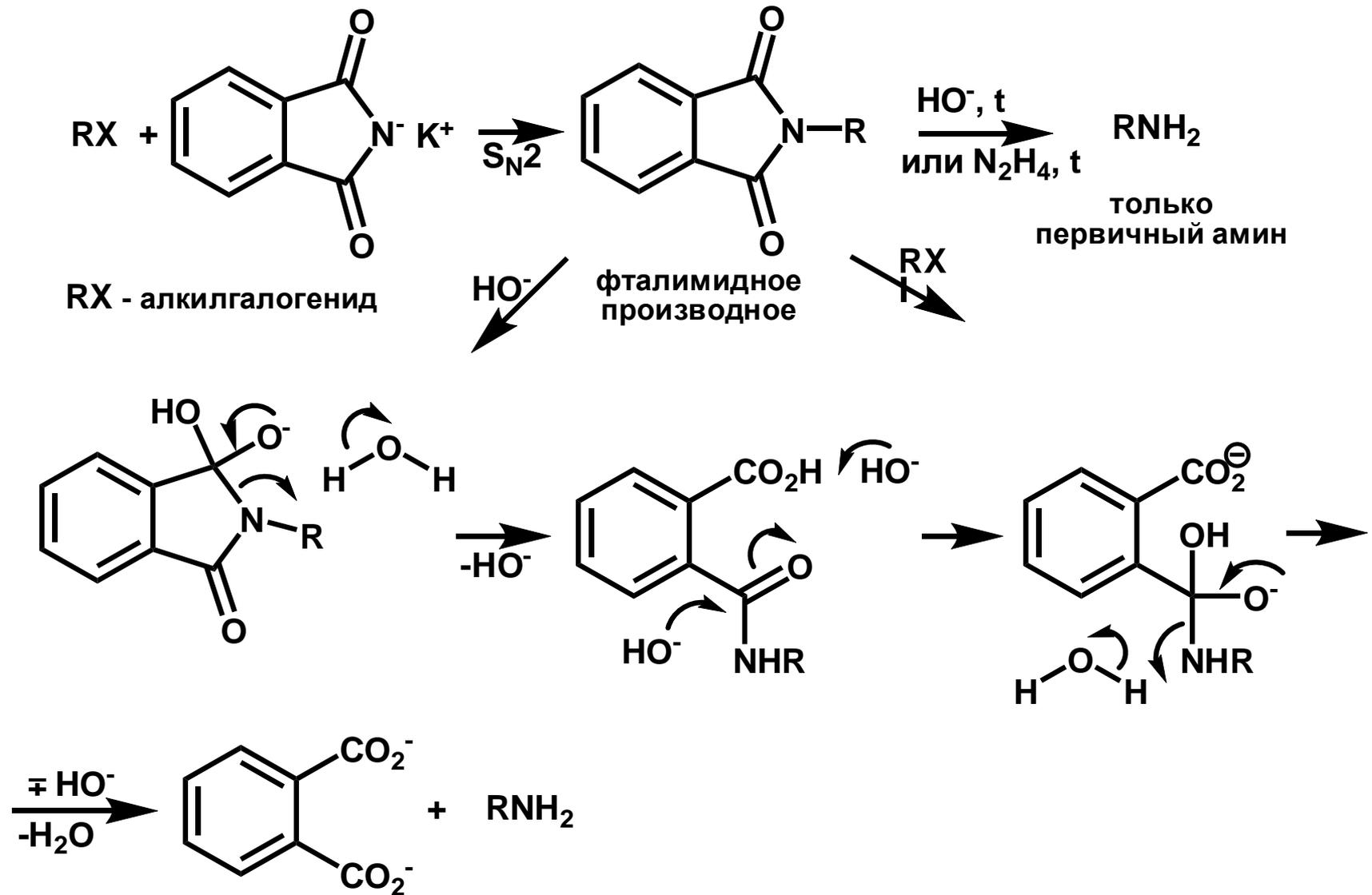


=>

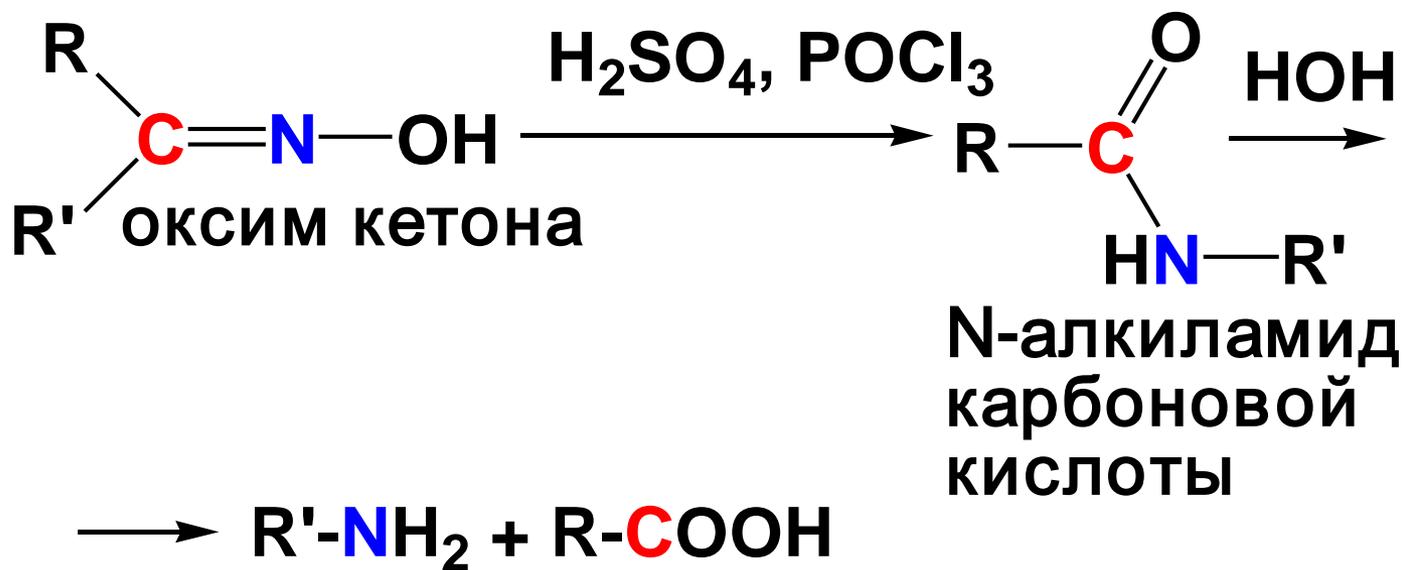
# Механизм



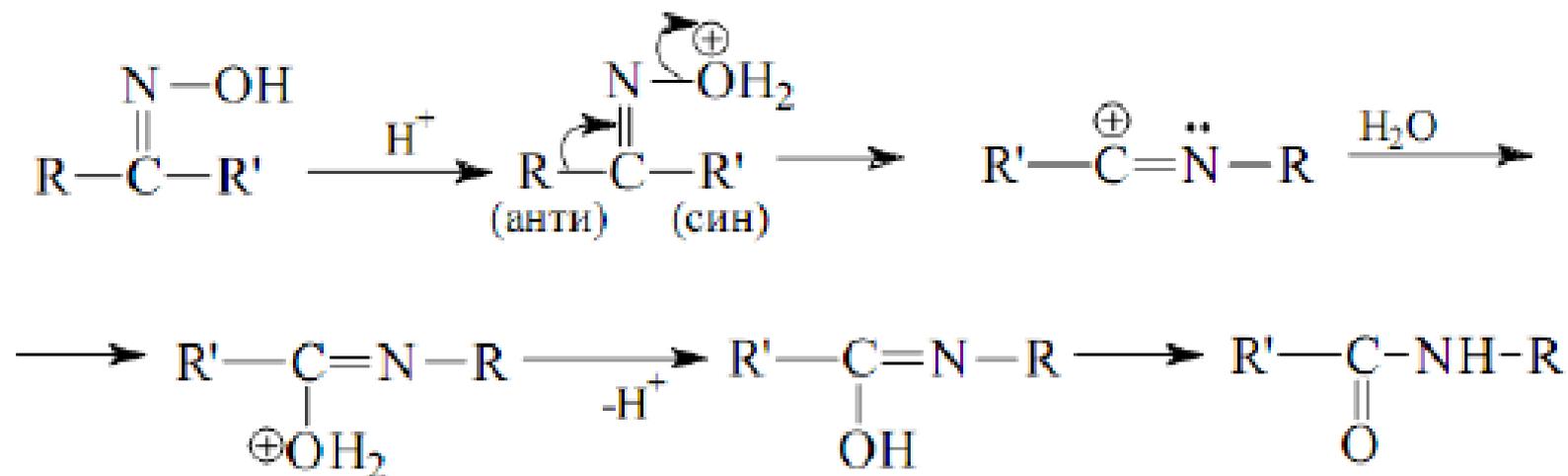
# Реакция Габриэля



# Перегруппировка Бекмана

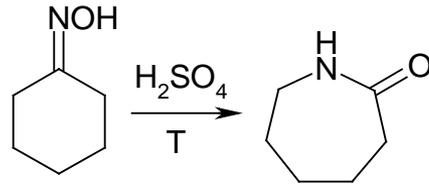


# Механизм

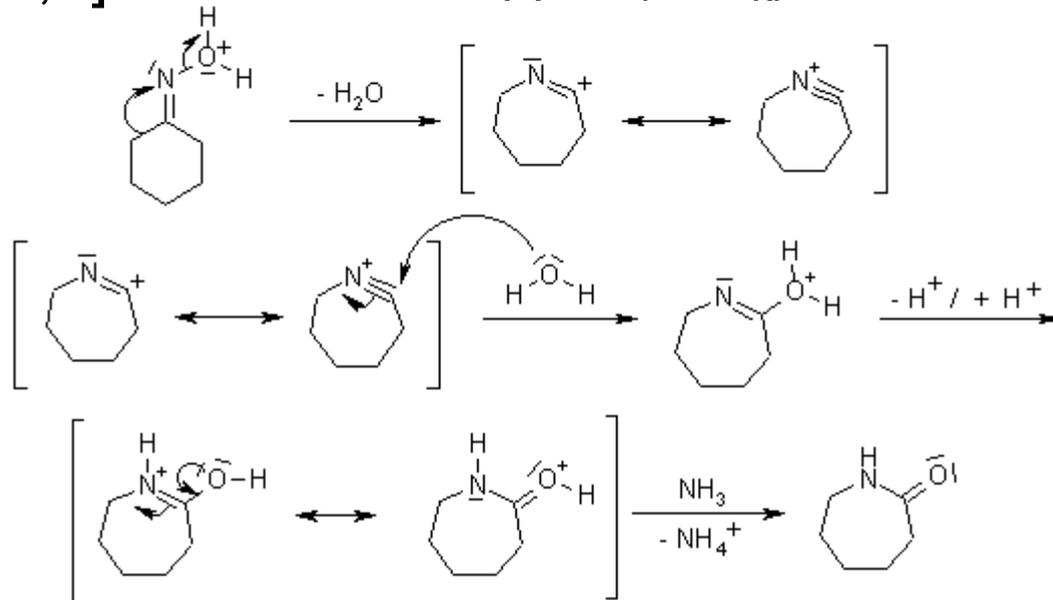


# Перегруппировка Бекмана

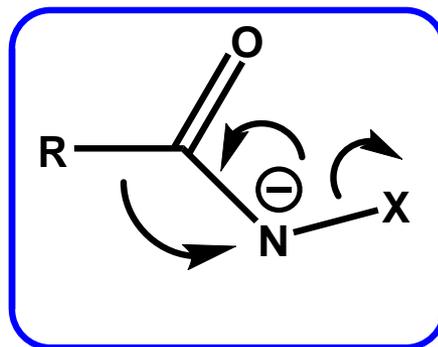
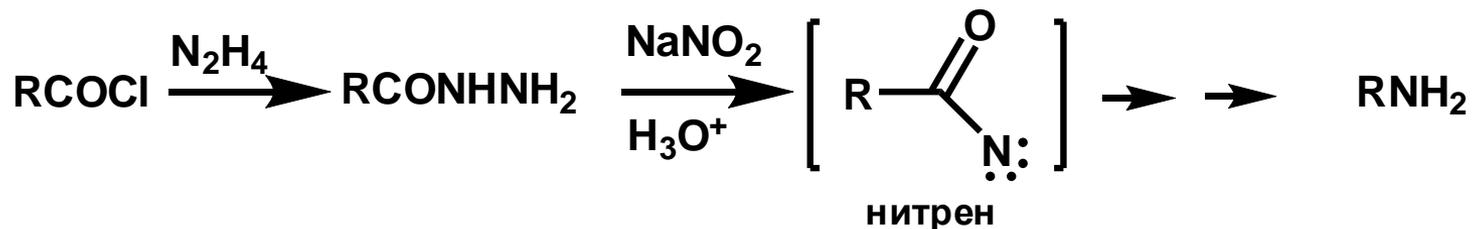
Превращение оксимов в амиды в кислой среде:



Механизм: протонирование с элиминированием воды, [1,2]-алкильный сдвиг,  $\text{Ad}_\text{N}$



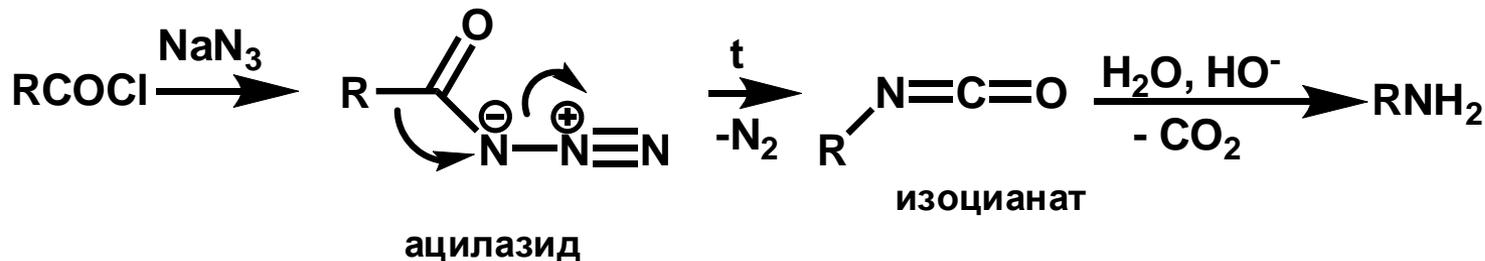
## Реакция Шмидта



нитреноид

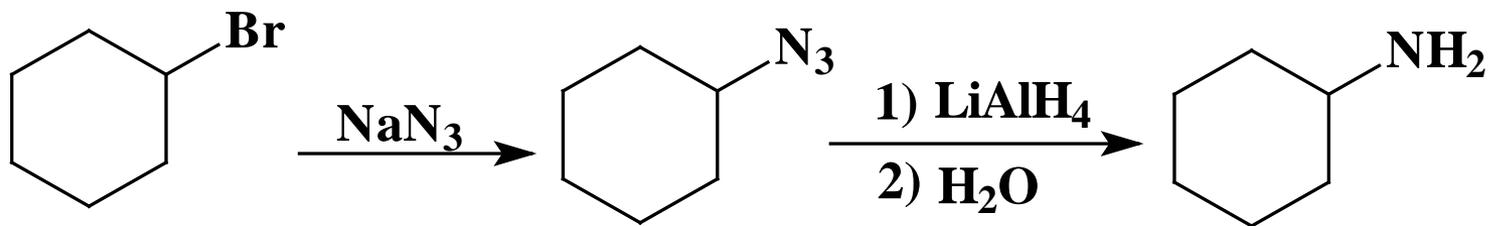
X - хорошая уходящая группа

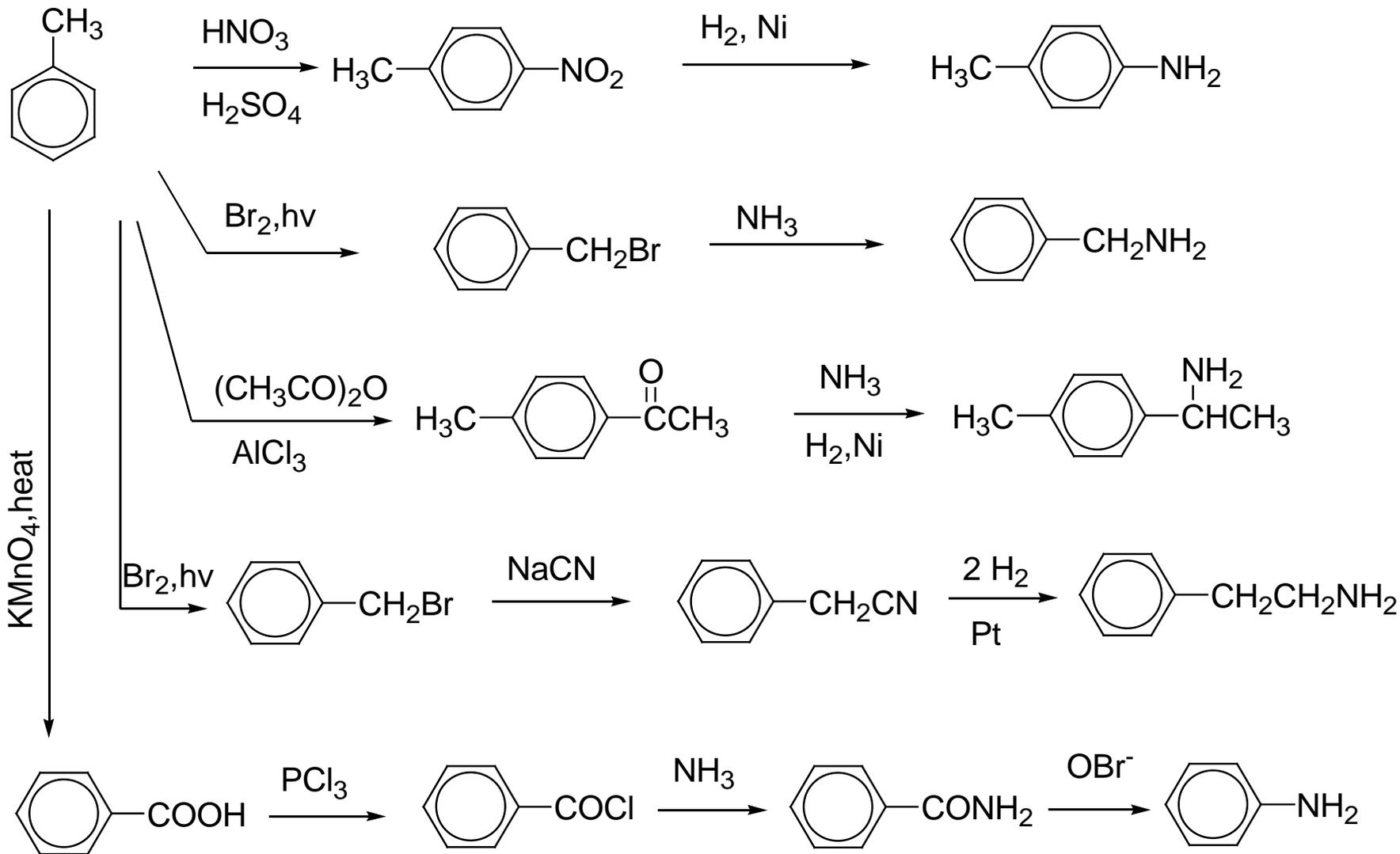
## Реакция Курциуса



# Восстановление азидов

- Азид ион,  $N_3^-$ , хороший нуклеофил.
- Алкил азиды взрывоопасны!



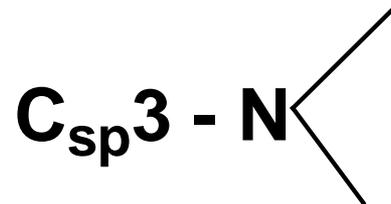


# Химические свойства алкиламинов

Реакции аминов определяются присутствием неподеленной пары электронов у атома N, а также реакции связей N-H и N-C.

## 1. Основность аминов

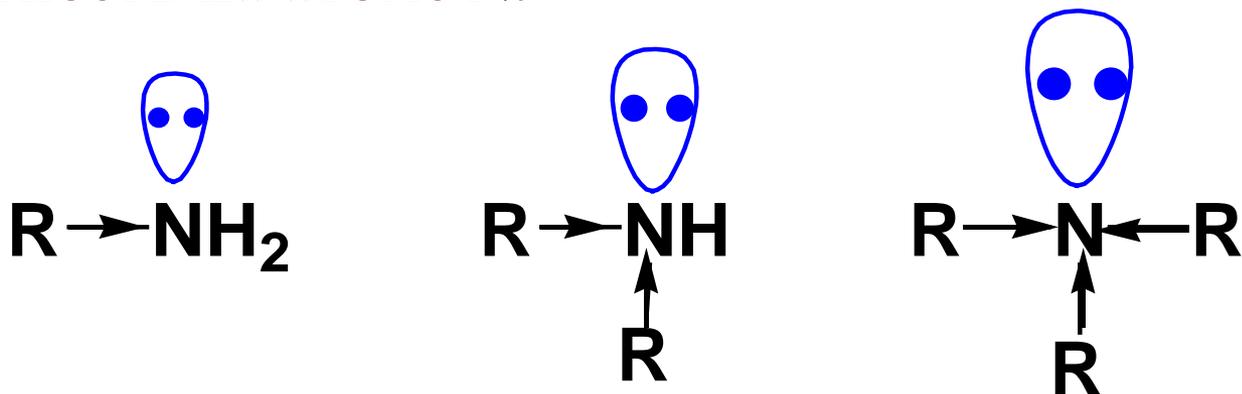
Амины со связью



являются **сильными** основаниями и легко присоединяют протон или к-ты Льюиса за счет неподеленной пары электронов азота.

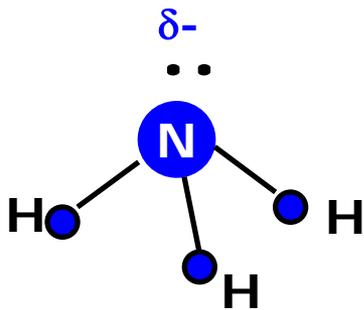
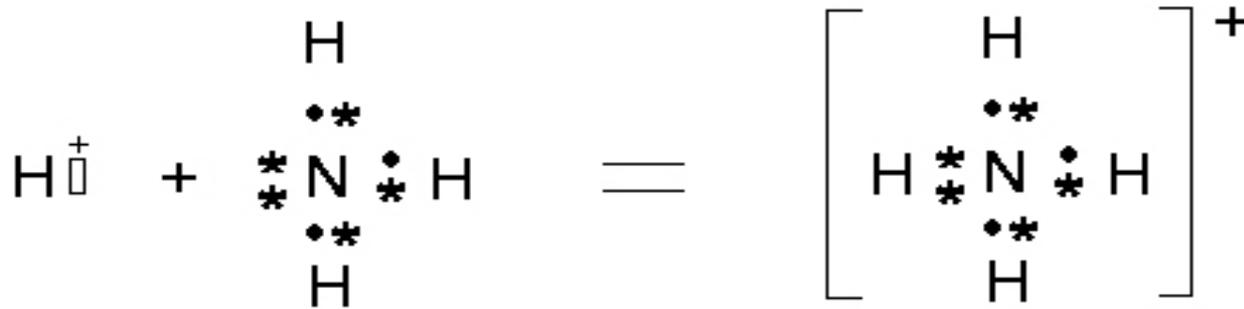
Алкиламины являются более сильными основаниями, чем аммиак.

Это согласуется с тем, что алкильные группы, благодаря +I эффекту увеличивают электронную плотность на атоме N.

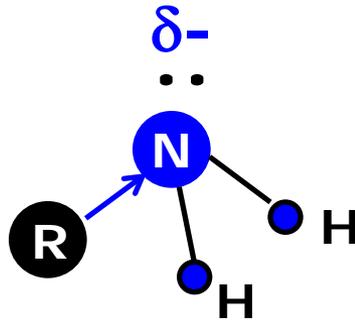


увеличение электронной  
плотности на атоме азота

# Основные свойства

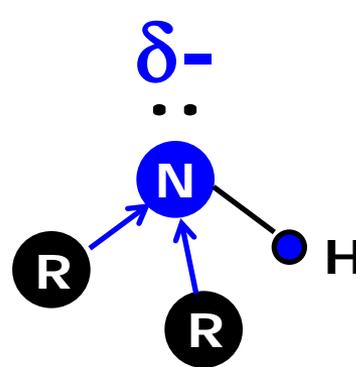


$$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

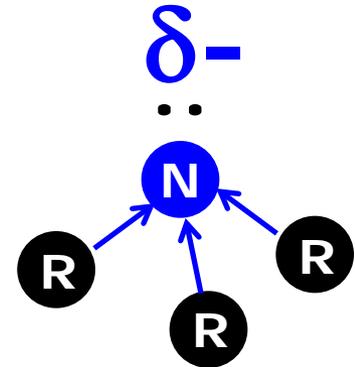


$$K = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

(R = CH<sub>3</sub>)



$$K = 5,4 \cdot 10^{-4}$$



$$K = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

## Ряд основности

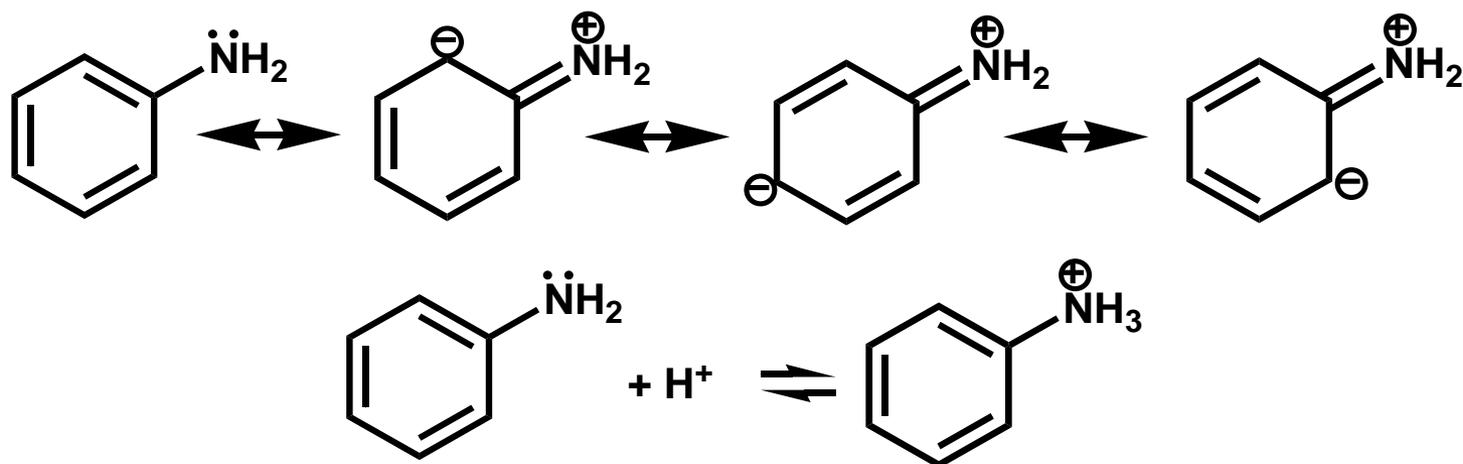
газовая фаза:



жидкая фаза:  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_3\text{N} < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

различный порядок связан с плохой сольватацией объемного триметиламмонийного катиона

## Ароматические амины

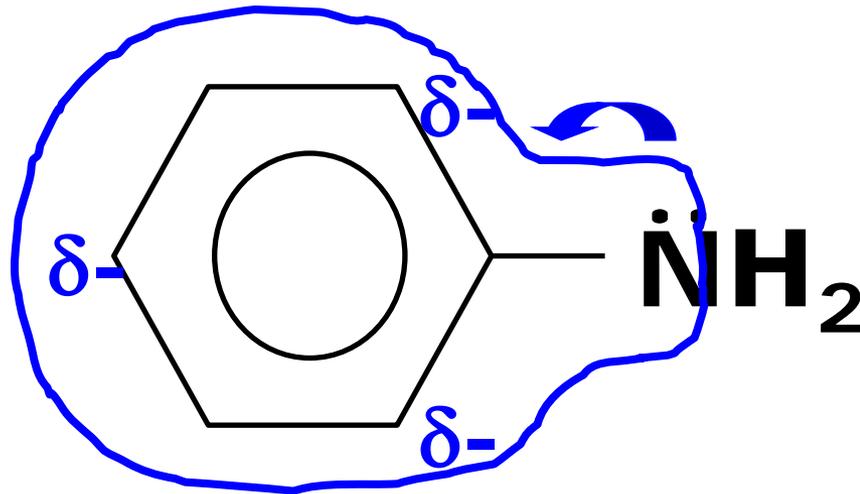
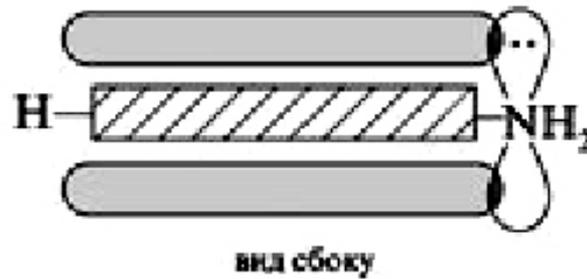
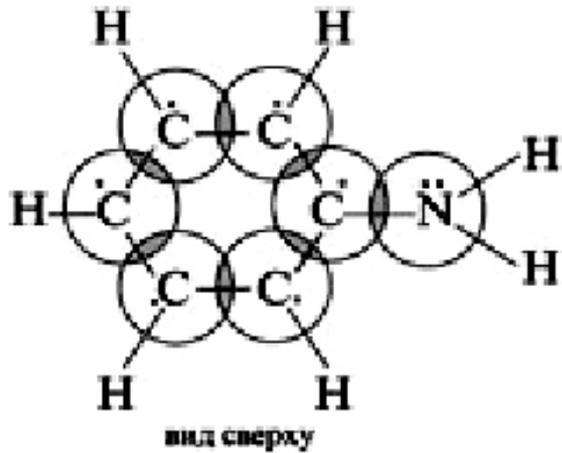


В ароматическом амине пара электронов находится в сопряжении с фенильной группой. Протонирование это сопряжение нарушает, что энергетически невыгодно.

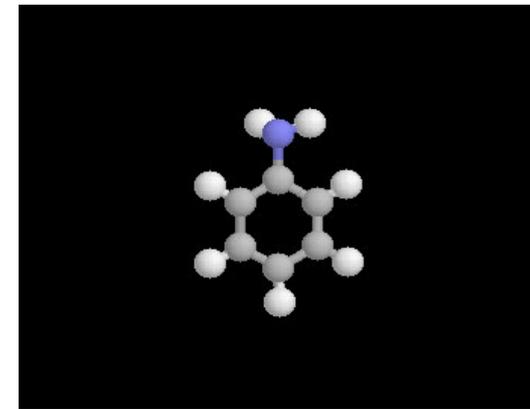
Поэтому основность ароматических аминов ниже, чем алифатических.

Донорные заместители, особенно в орто/пара-положениях, повышают основность, акцепторные – понижают.

# Строение анилина



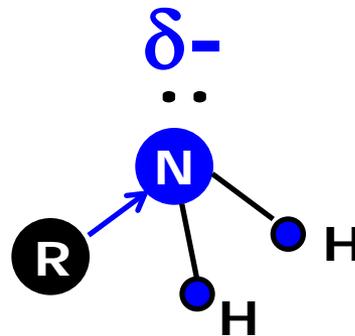
# Особенности анилина: влияние Ph на NH<sub>2</sub>



основные свойства ослаблены

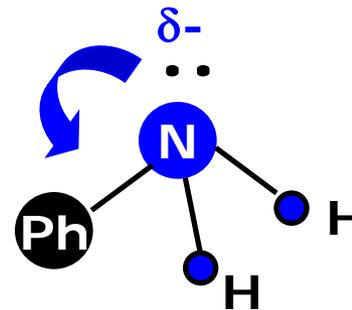


© Thomas Seilnacht

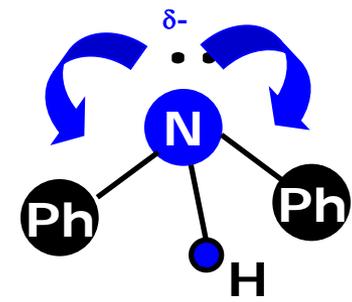


$$K = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

(R = CH<sub>3</sub>)



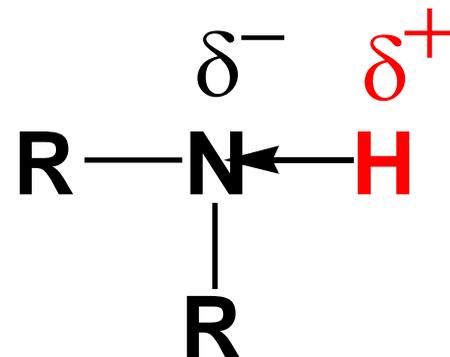
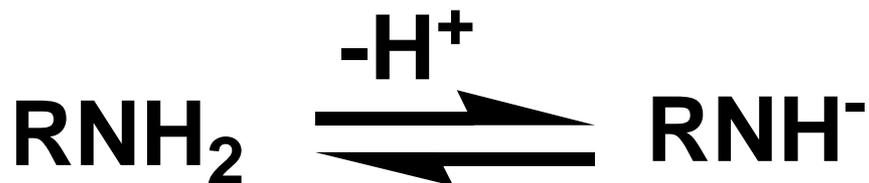
$$K = 4,3 \cdot 10^{-10}$$



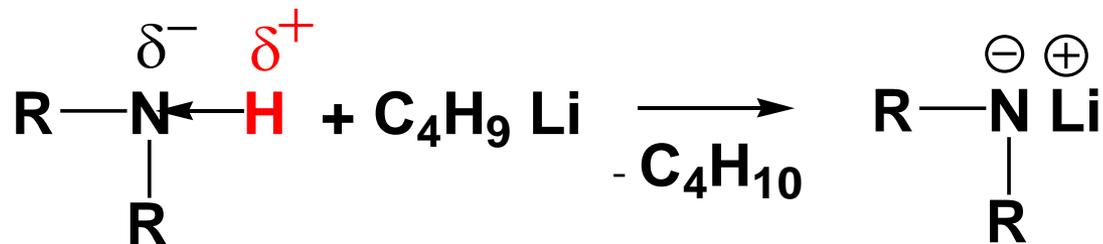
$$K = 6,2 \cdot 10^{-14}$$

**Анилин не меняет окраску лакмуса!**

## Кислотные аминов



Очевидно, что под действием сильных оснований данные амины способны к отдаче протона (кислотным свойствам)

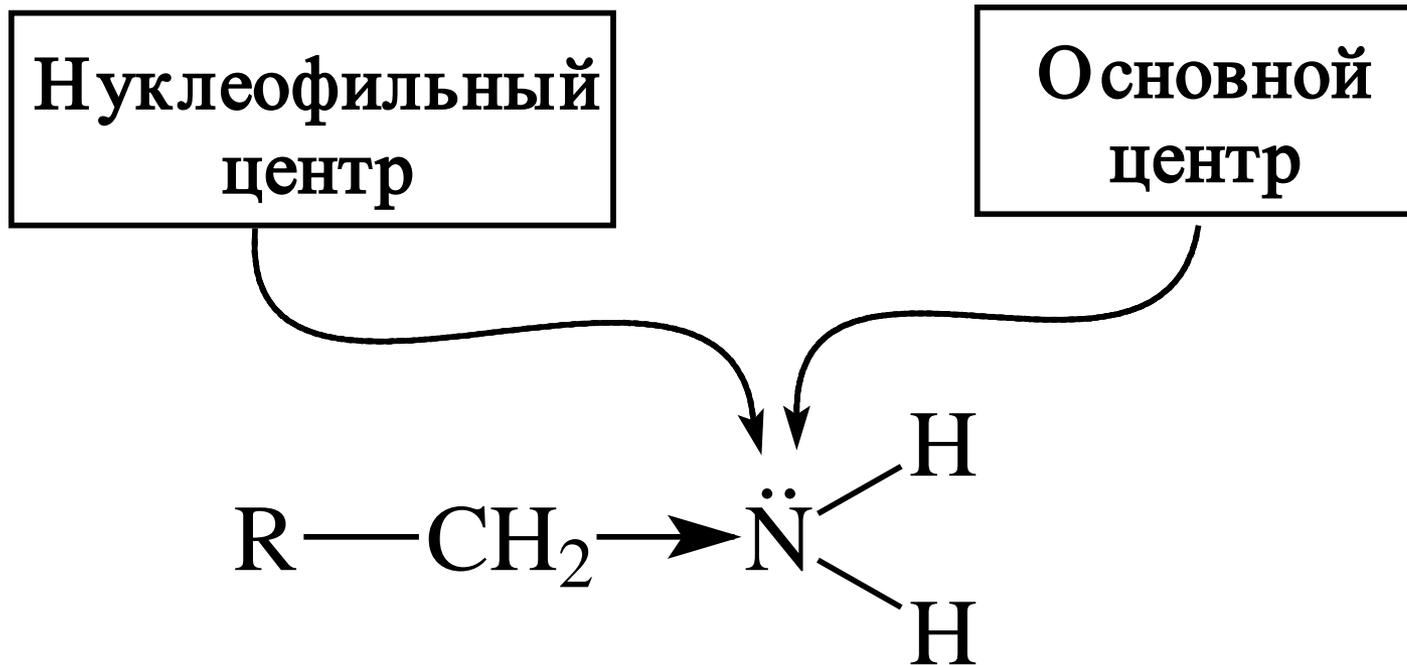


Ряд кислотности противоположен ряду основности: акцепторные заместители стабилизируют анион, донорные – дестабилизируют.

# Химические свойства

---

---



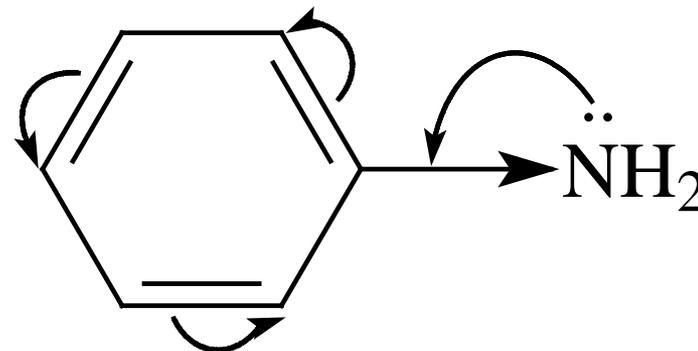
# АМИНЫ

Химические свойства

Основные свойства



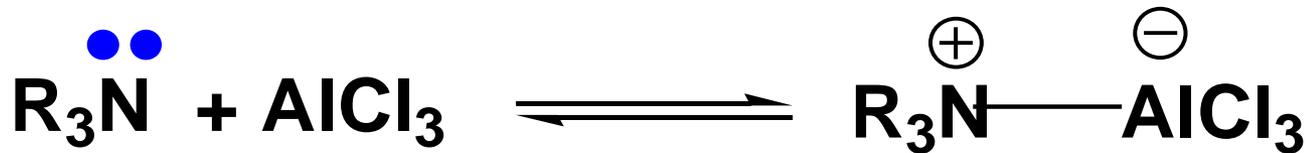
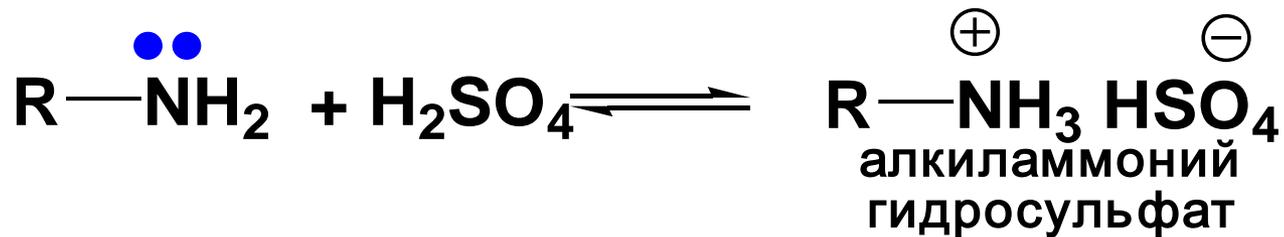
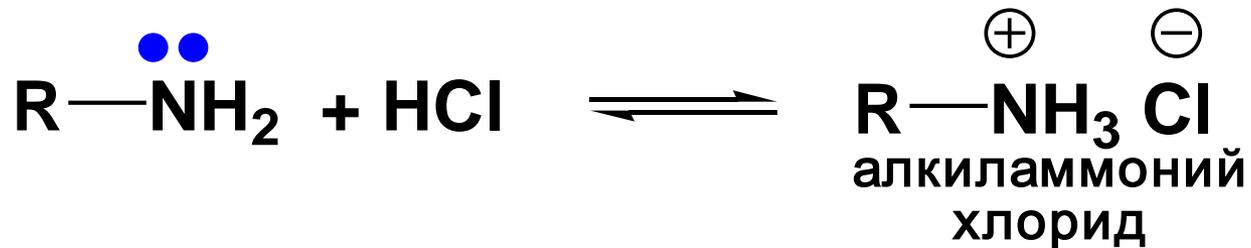
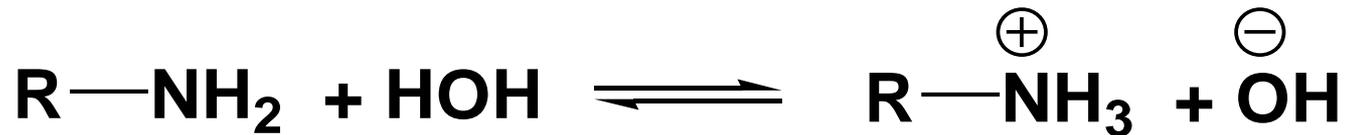
**-I**



**+M > -I**

УМЕНЬШЕНИЕ ОСНОВНОСТИ

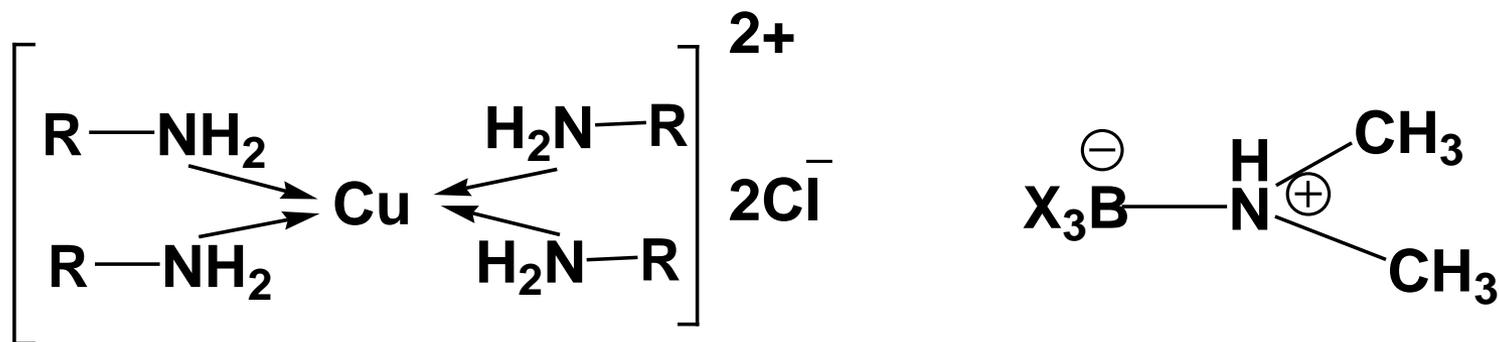
Вода для аминов является донором протонов  
(выступает в роли кислоты)



## 2. Реакции с электрофильными реагентами

Амины благодаря неподеленной электронной паре атома азота являются **нуклеофилами**. Поэтому они способны взаимодействовать с веществами и реагентами, обладающими электрофильными свойствами, такими как катионы металлов, имеющих вакантные **d**-орбитали, к-ты Льюиса, а также различные C-, O-, N-, галоген- и S-электрофилами.

С катионами металлов и кислотами Льюиса амины образуют комплексы, в которых лигандами являются молекулы аминов



## **а) Взаимодействие аминов с C-электрофилами**

*Относятся реакции:*

- алкилирования аминов галогеналкилами, спиртами и т.д. (см. способы получения аминов),
- реакции аминов с альдегидами и кетонами,
- реакции аминов с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот,
- реакции аминов с карбенами и дигалогенкарбенами

# Химические свойства

## Алкилирование

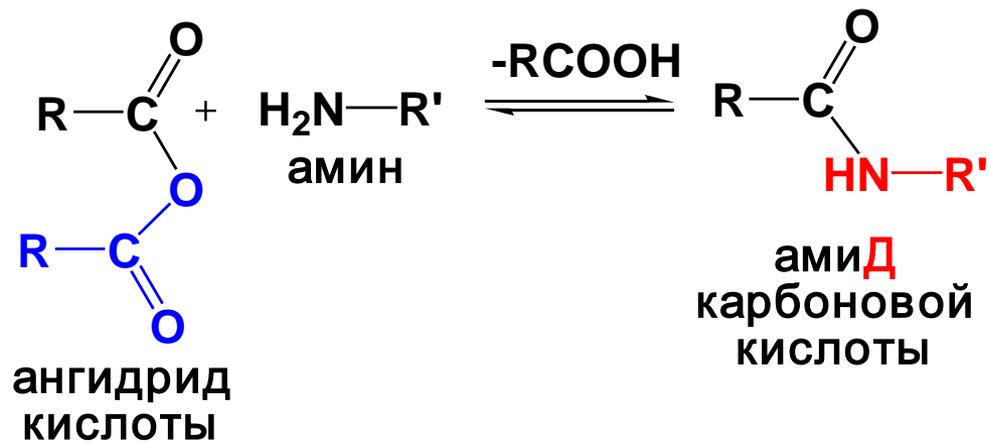
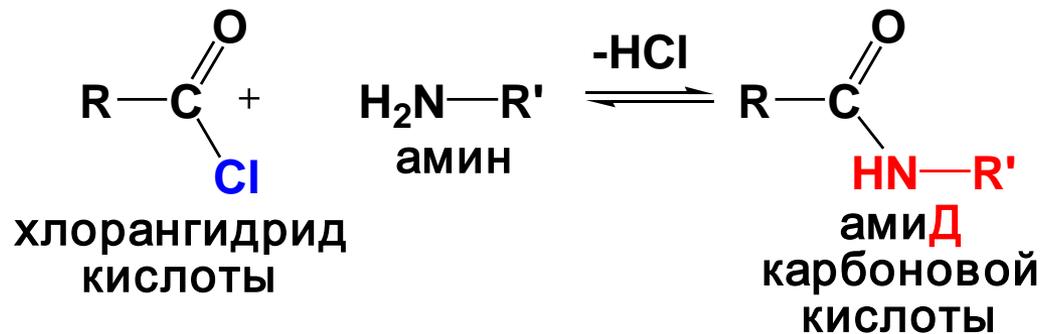




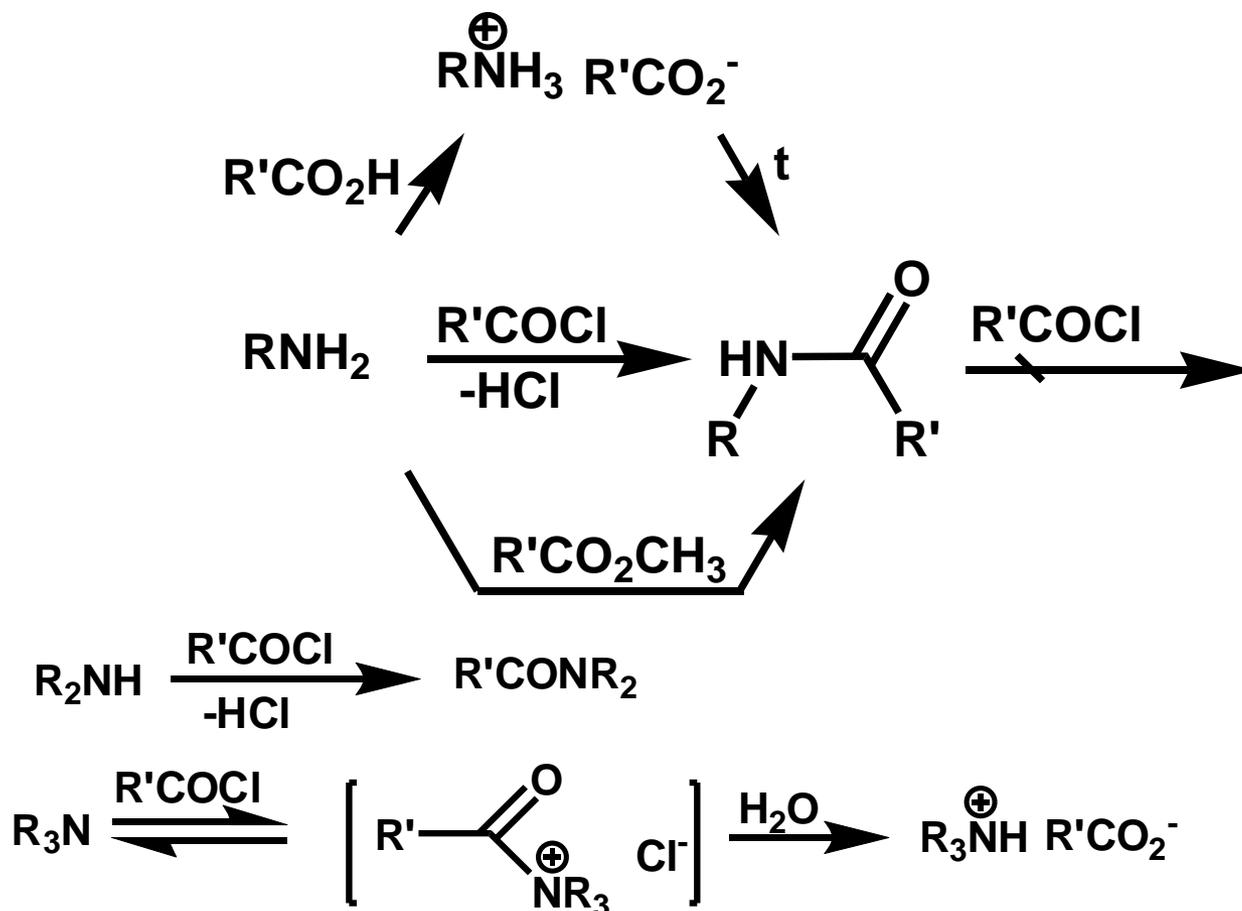
# Химические свойства

## Ацилирование

Реакция с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот приводит к получению N-ациламинов, которые называются амидами карбоновых кислот

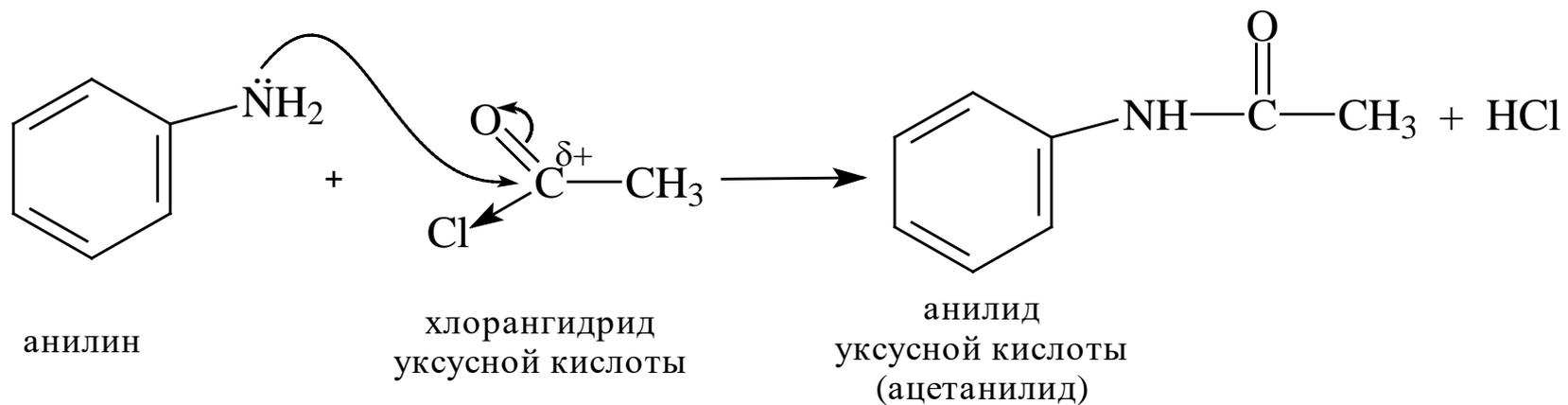


# Ацилирование

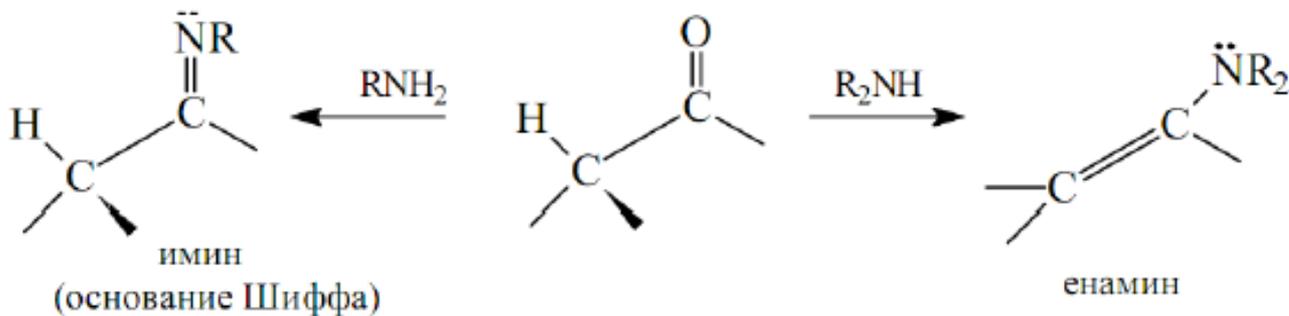
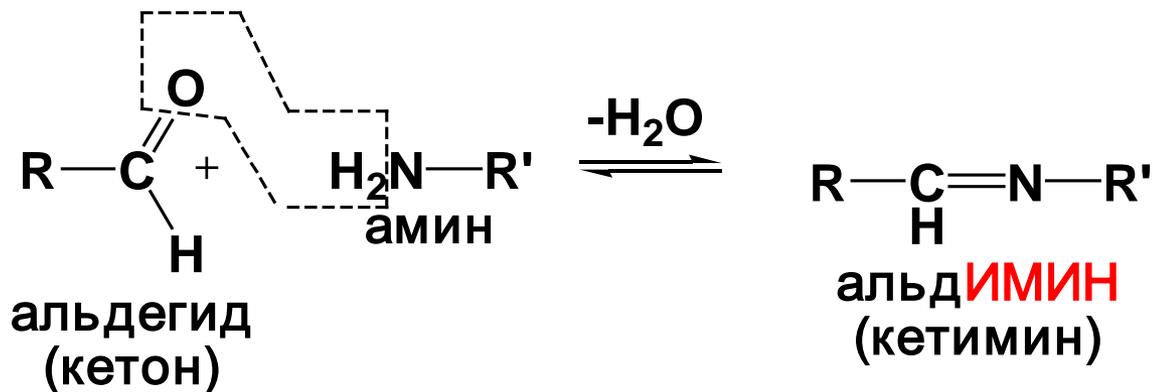


молекула содержит очень хорошую уходящую группу и потому неустойчива. При действии хлорид-аниона она превращается в смесь исходных соединений. Присутствие следов воды вызывает мгновенный гидролиз

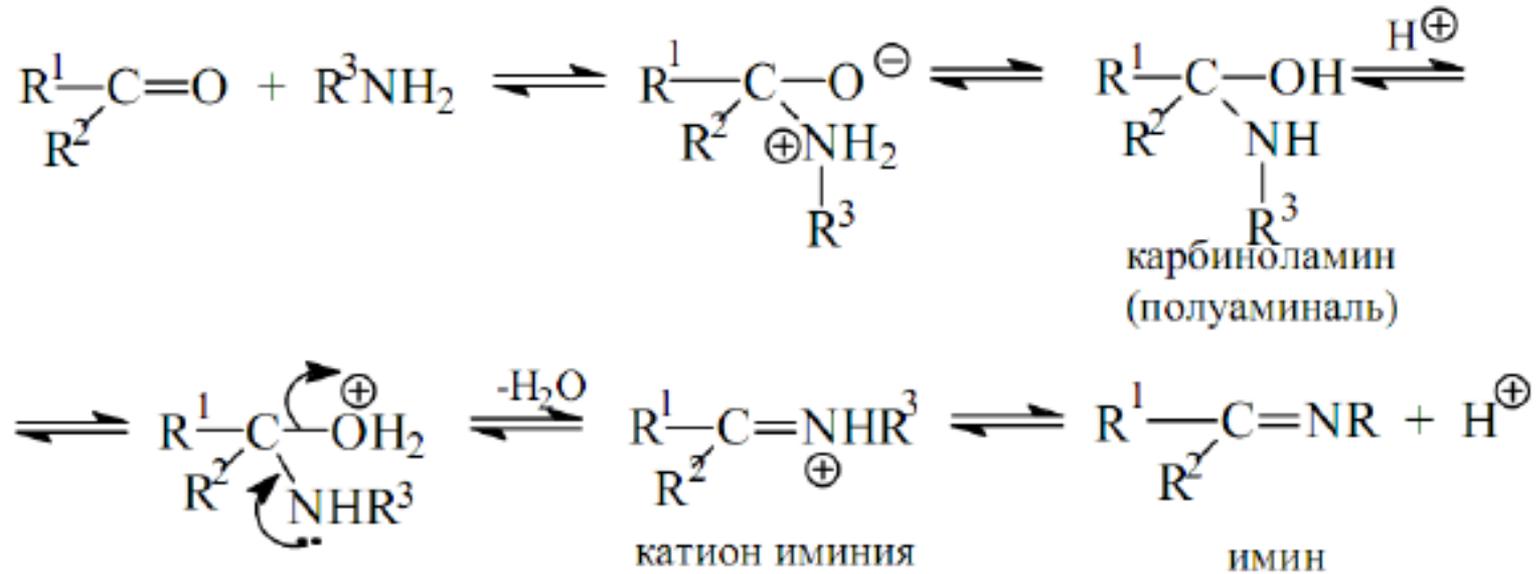
# Ацилирование



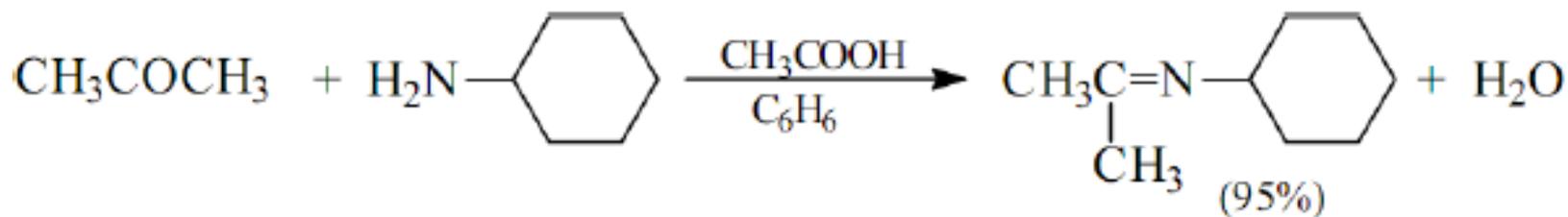
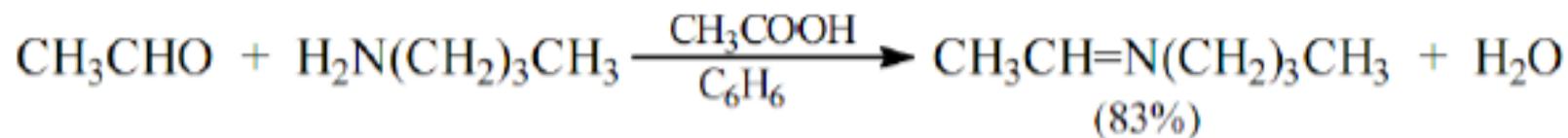
В реакциях с альдегидами или кетонами амины выступают в роли нуклеофильных реагентов и образуются альдимины или кетимины



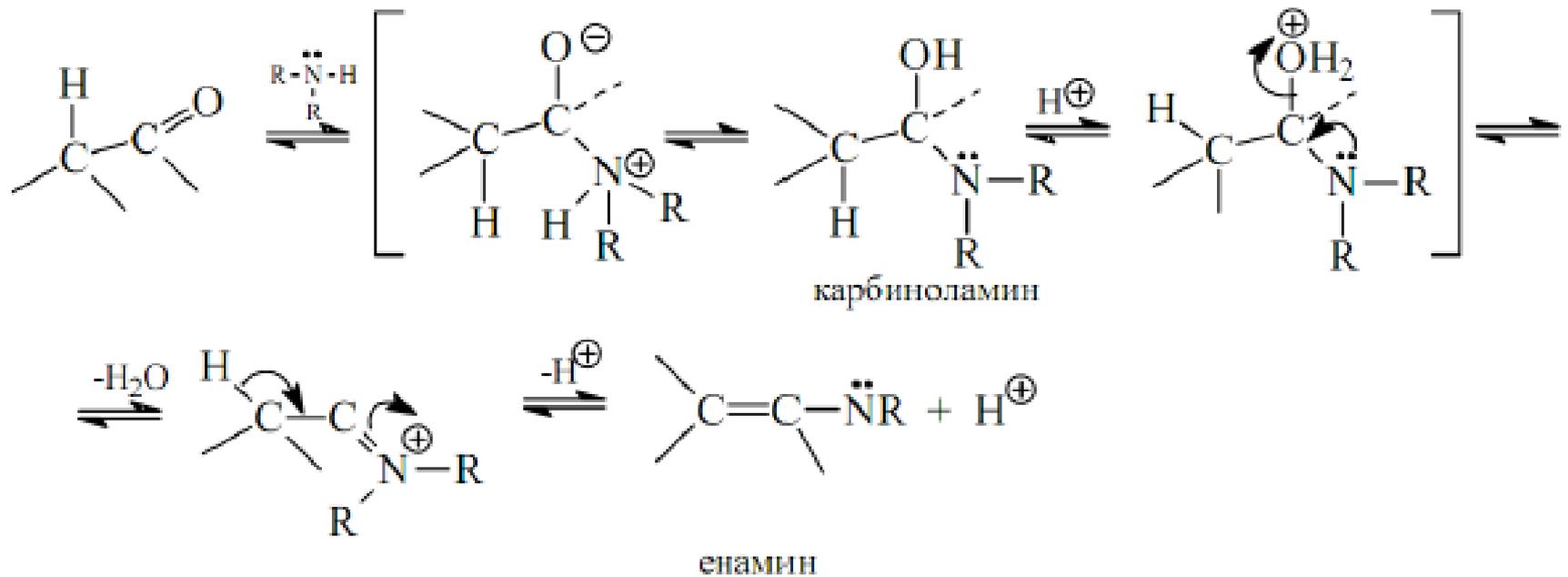
# Механизм



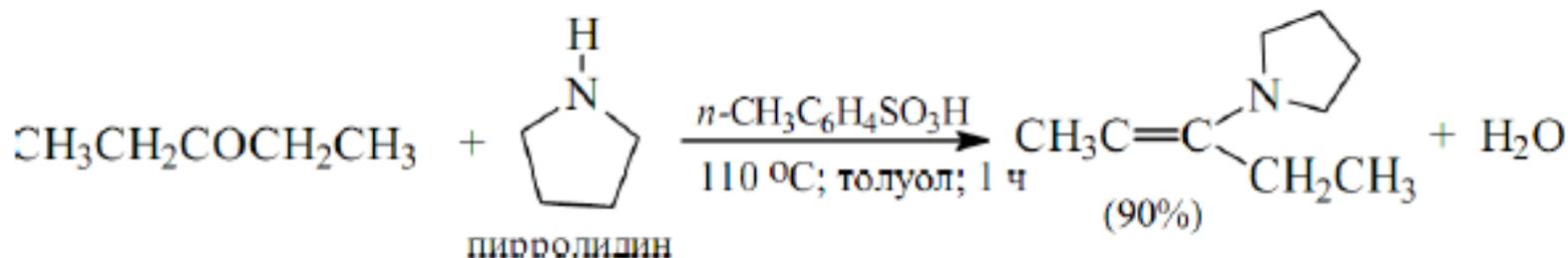
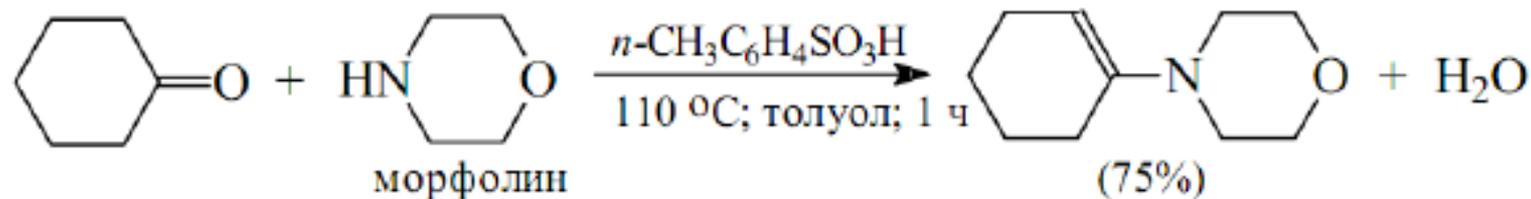
# Примеры



# Механизм



# Примеры





## **б) Взаимодействие аминов с N-электрофилами**

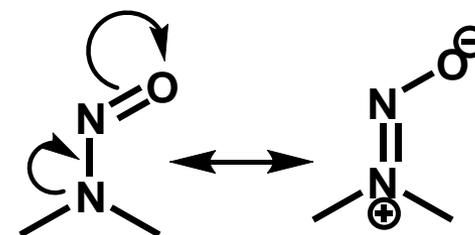
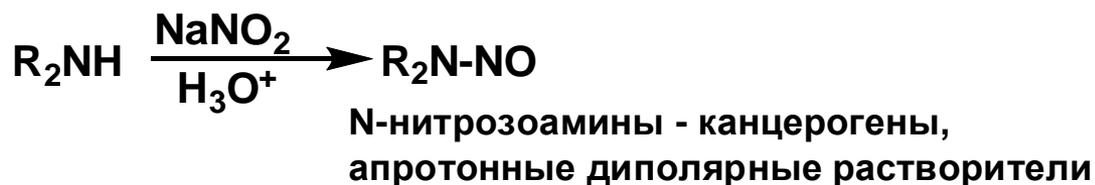
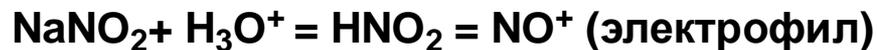
*Относятся реакции:*

- с азотистой кислотой (электрофилом является катион нитрозония  $+N=O$ )
- с катионом нитрония  $+NO_2$ ,
- с катионом диазония  $Ar-N_2^+$ .

**Реакции первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой приводят к образованию различных продуктов, что является основой для использования этой реакции как качественной, позволяющей различать эти амины**

# Нитрозирование

R = алкил

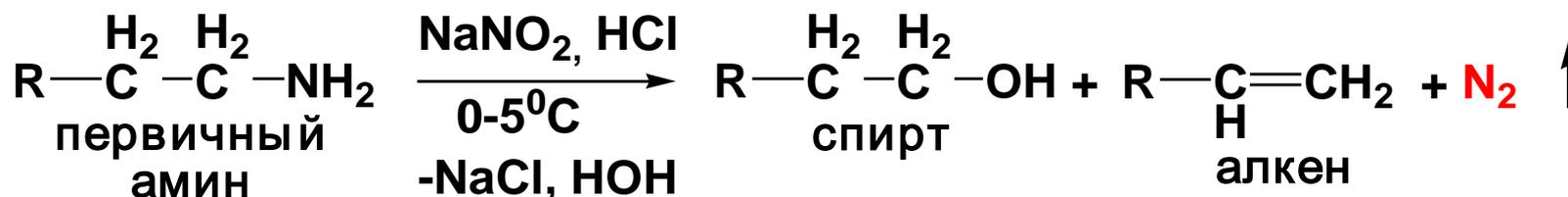


затрудненность вращения  
вокруг связи N-N

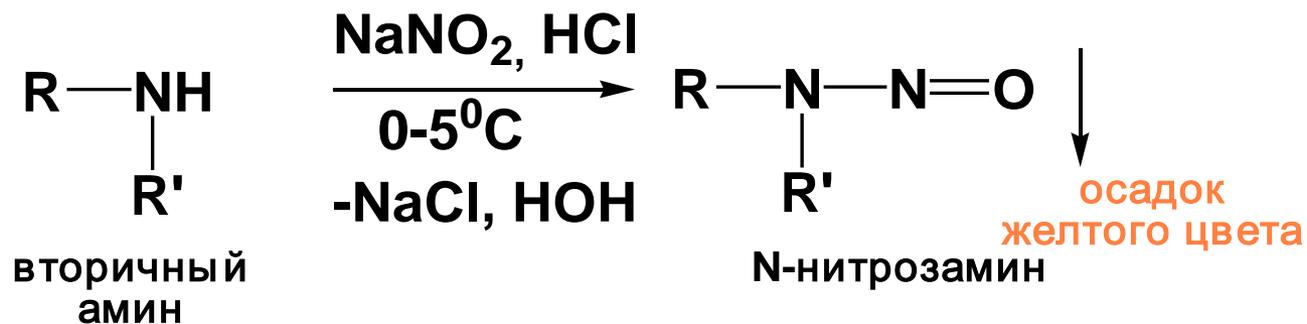


Взаимодействие первичных алифатических аминов с азотистой кислотой приводит к получению спиртов и алкенов. При этом наблюдается выделение азота. Реакция протекает через промежуточное образование *неустойчивых алифатических солей диазония*, которые разлагаются с образованием карбокатионов, стабилизирующихся

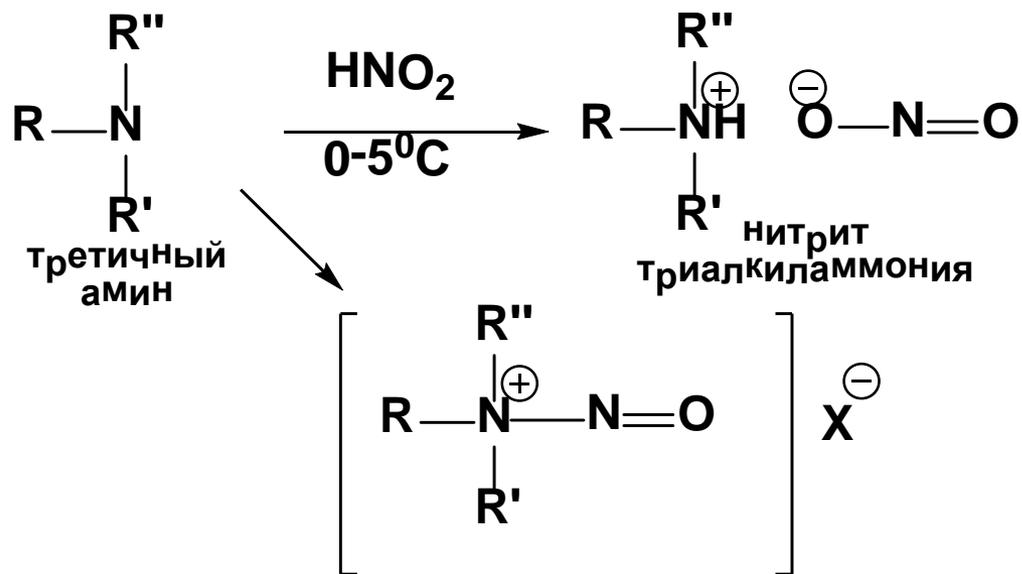
- либо путем присоединения воды (получаются спирты)
- либо выбросом протона (получаются алкены).



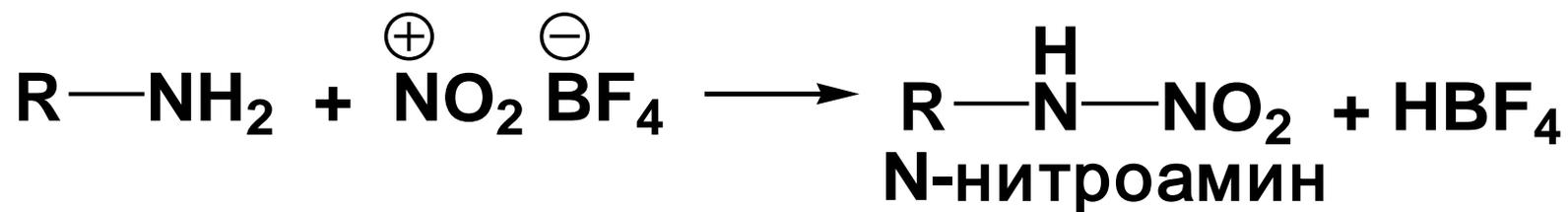
Вторичные алифатические амины при взаимодействии с азотистой кислотой (реакция нитрозирования) образуют N-нитрозамины



Третичные алифатические амины образуют соли или, когда аминогруппа не протонируется, продукты присоединения



Реакция аминов с катионом нитрония ( $+NO_2$ ) возможна только в том случае, когда он генерируется из солей нитрония, а не из азотной кислоты

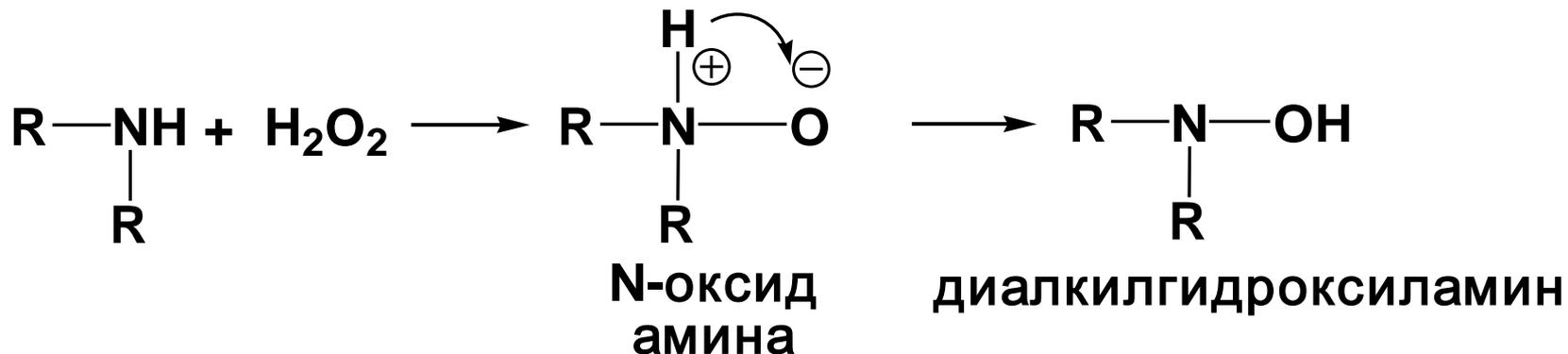


## в) Реакции с O-электрофилами

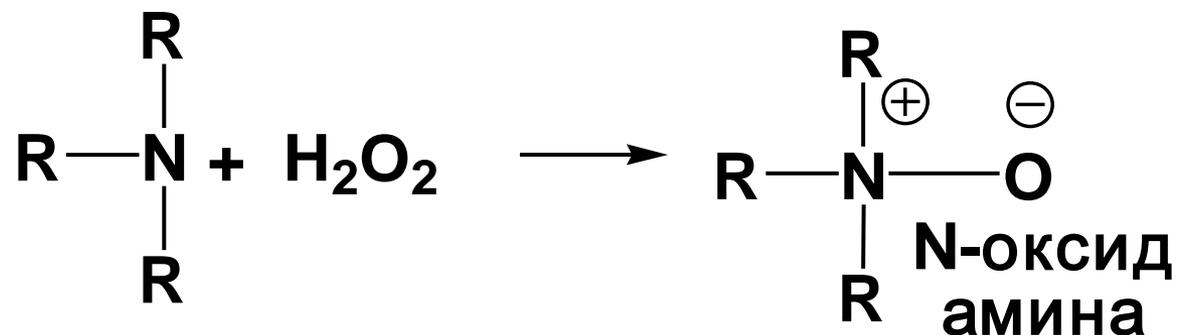
К ним относятся реакции

- с кислородом,
- перекисью водорода

Первичные и вторичные амины при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}_2$  превращаются алкил- или диалкилгидроксиламины, причем первоначально образуются N-оксиды аминов, которые перегруппировываются в гидроксиламины

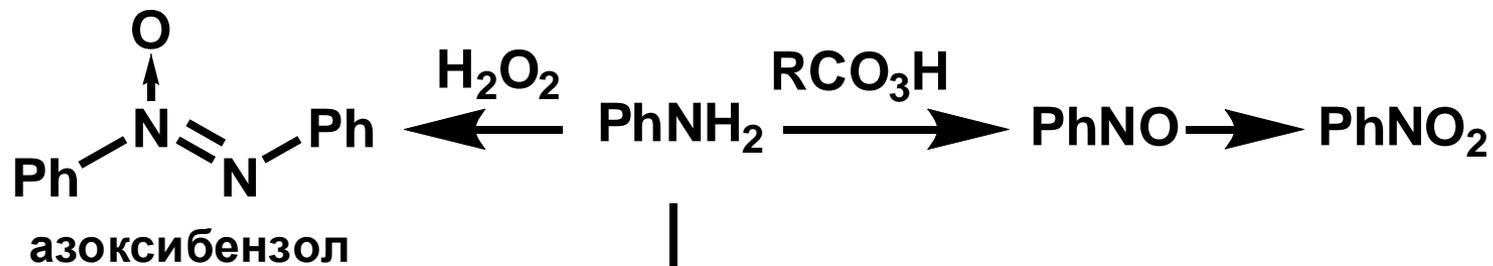


*Третичные амины ведут к получению N-оксидов аминов*

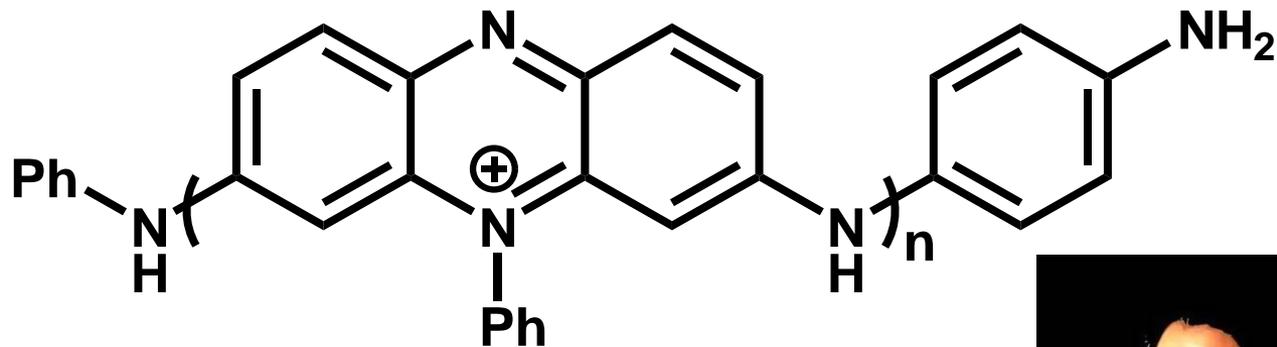


**В жестких условиях происходит окисление атома С, связанного с азотом с образованием азометинов в качестве промежуточных соединений. Их гидролиз приводит к получению альдегидов или кетонов. Конечными продуктами окисления могут быть карбоновые кислоты**

## Окисление ароматических аминов



$\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{MnO}_4^-$



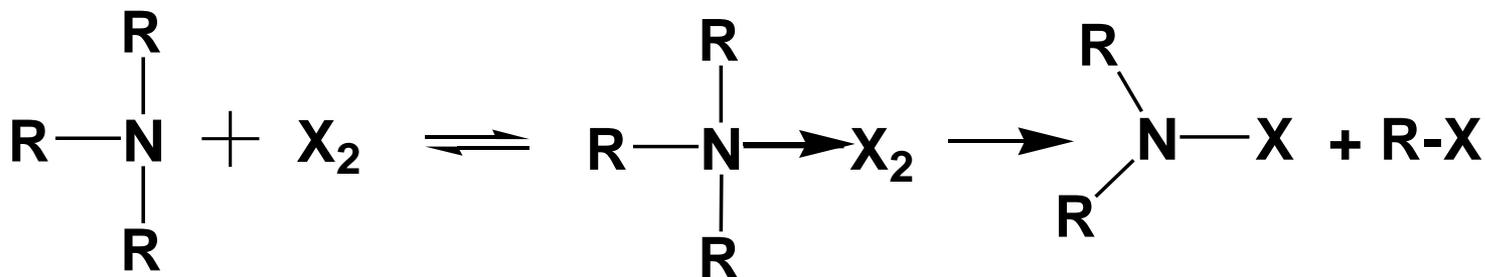
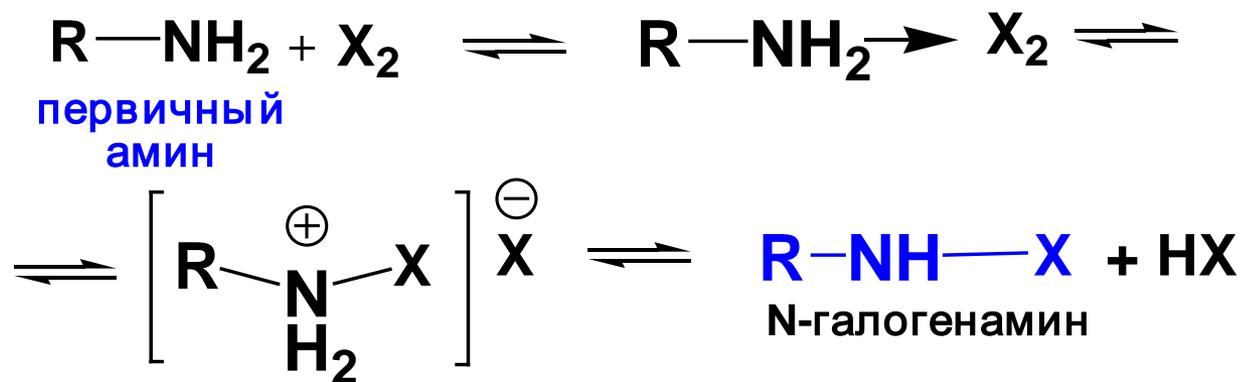
"анилиновый черный"



## г) Реакции с галогенами

Первичные и вторичные амины при взаимодействии с галогенами (кроме F) сначала образуют донорно-акцепторные комплексы, которые затем превращаются в N-галогенамины.

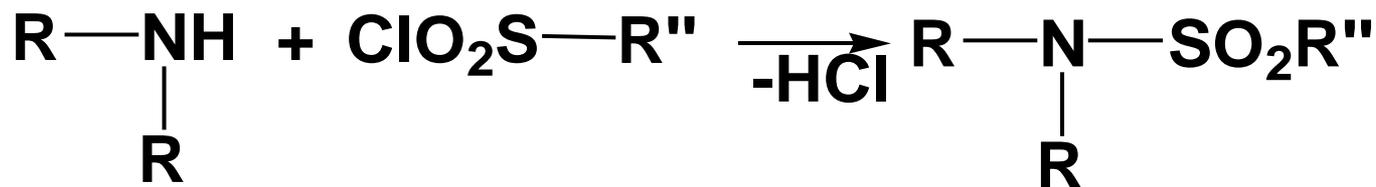
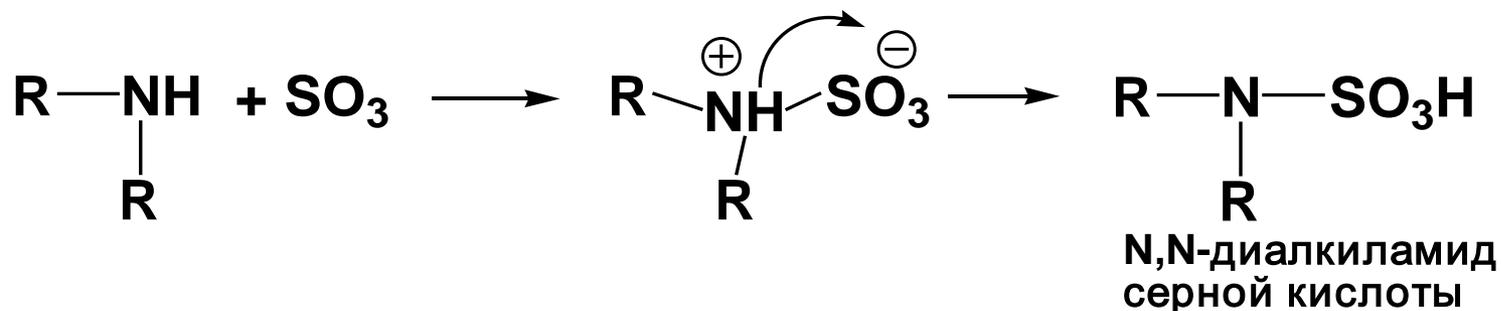
- В случае третичных аминов идет расщепление связи C-N



## д) Реакции с S-электрофилами

- Относятся реакции с
  - серным ангидридом  $\text{SO}_3$ ,
  - алкил- и арилсульфохлоридами ( $\text{RSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ArSO}_2\text{Cl}$ )

В результате данных реакций образуется связь **N-S**

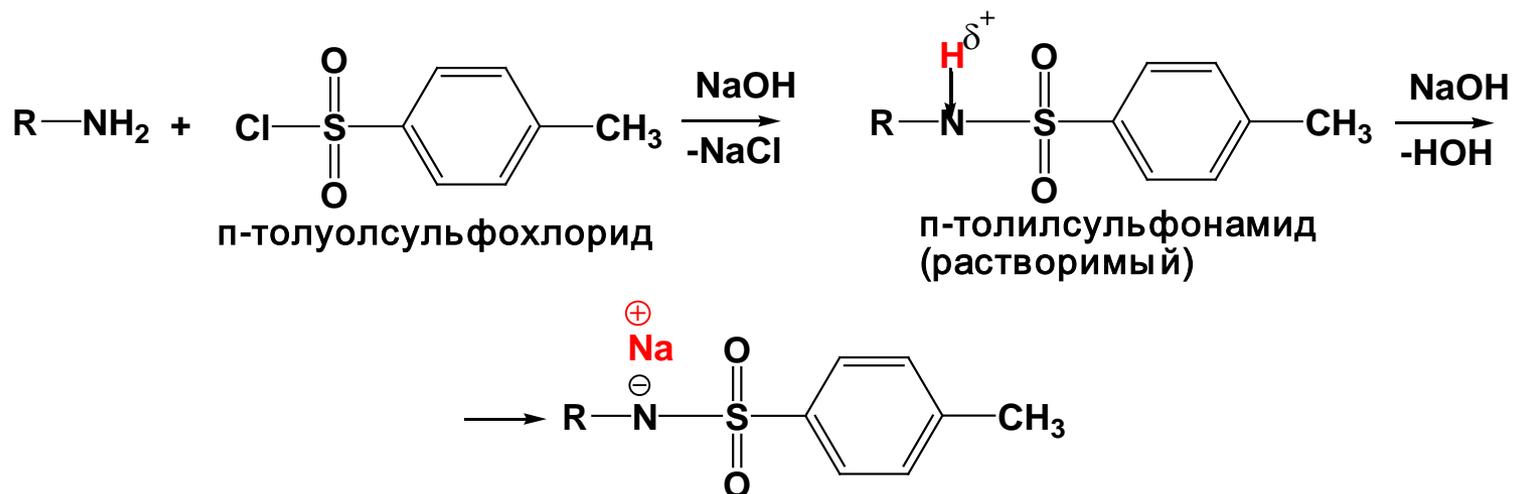


В качестве последнего реагента может быть использован п-толуолсульфохлорид (тозилхлорид).

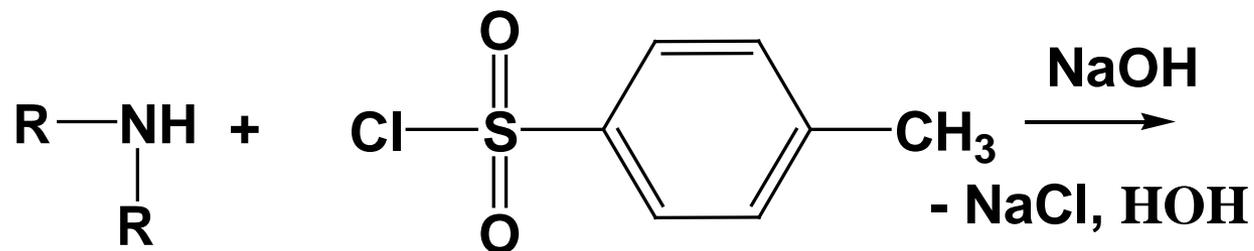
При этом данная реакция применяется для идентификации и разделения первичных и вторичных аминов.

Третичные амины не вступают в данную реакцию.

Первичные амины с п-толуолсульфохлоридом образуют растворимые в водной щелочи **п-толилсульфонамиды**



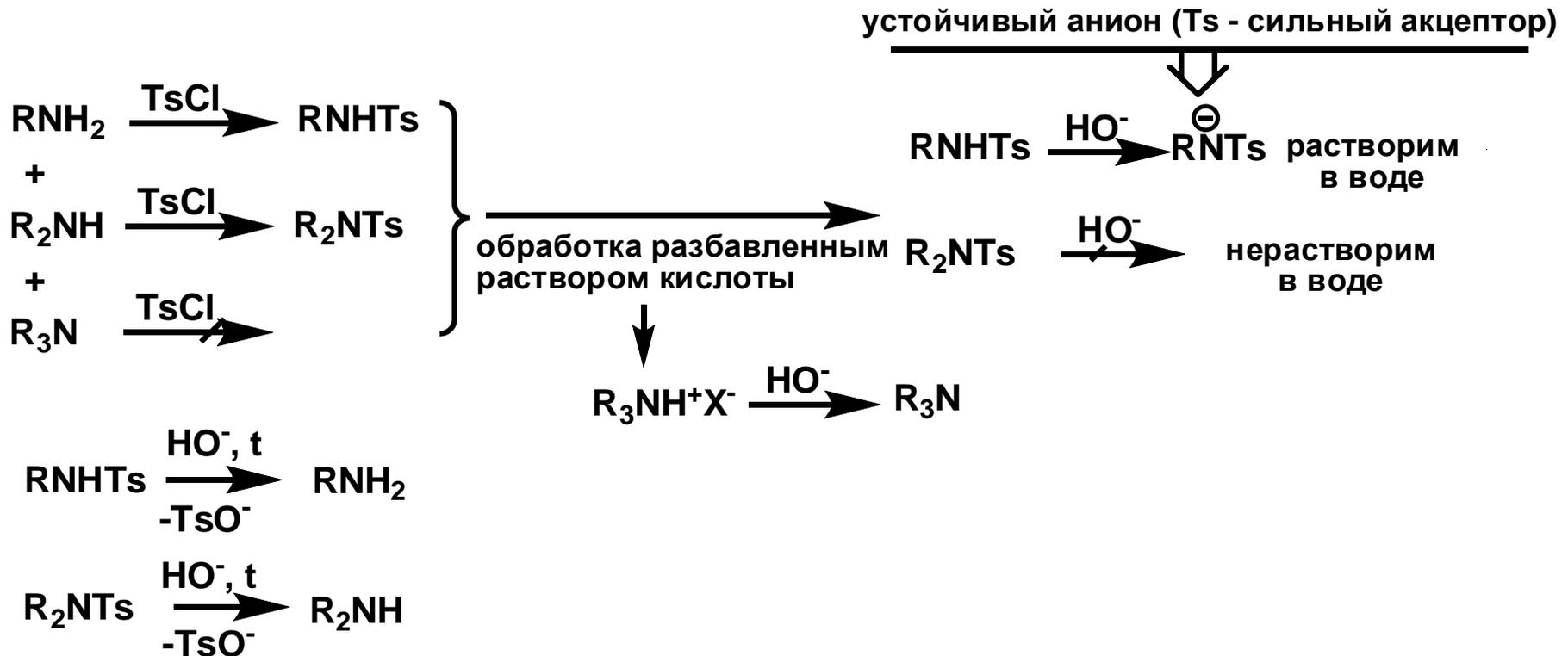
**Вторичные амины приводят к образованию  
нерастворимых п-толилсульфонамидов**



вторичный амин      п-толуолсульфохлорид



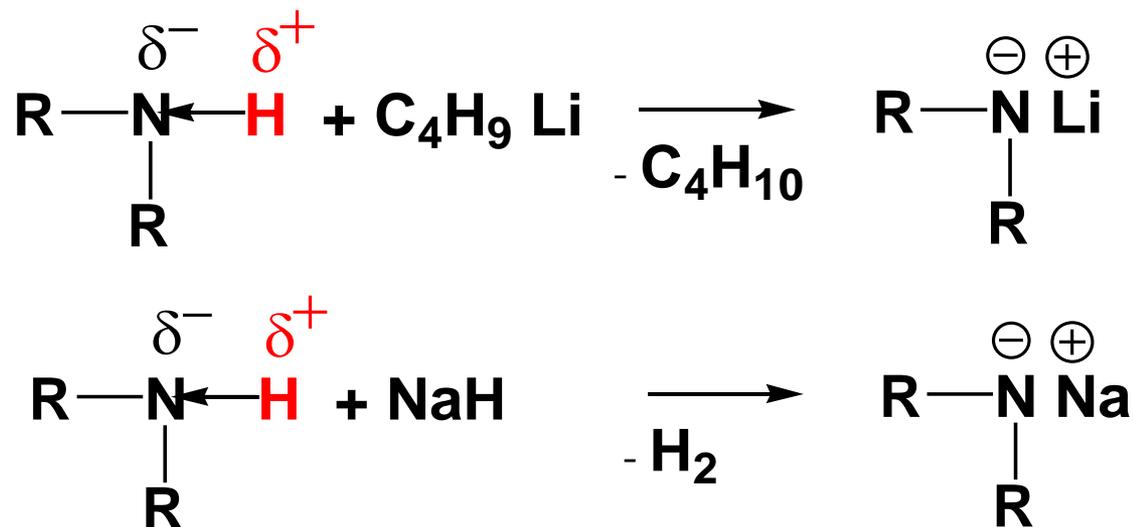
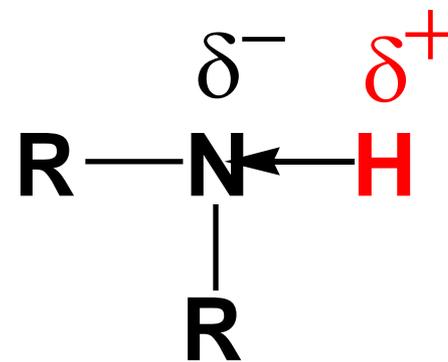
## Использование реакции (тозилирования) для разделения смеси аминов

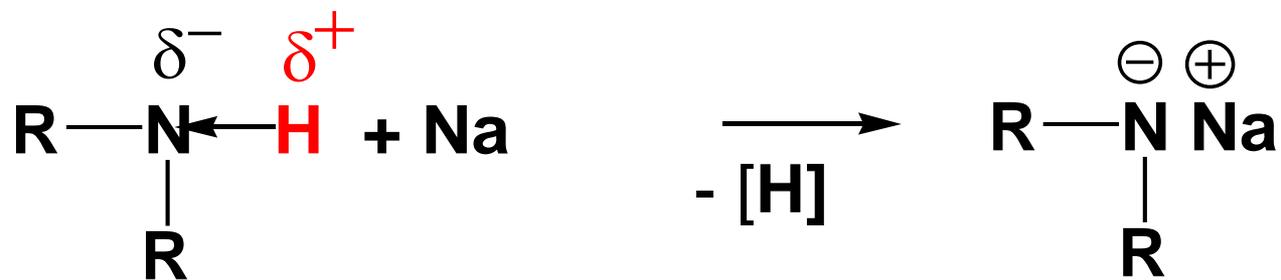


### 3) Кислотные свойства первичных и вторичных алкиламинов

Связь N-H в молекулах первичных и вторичных алкиламинов полярная

Очевидно, что под действием сильных оснований данные амины способны к отдаче протона (кислотным свойствам)



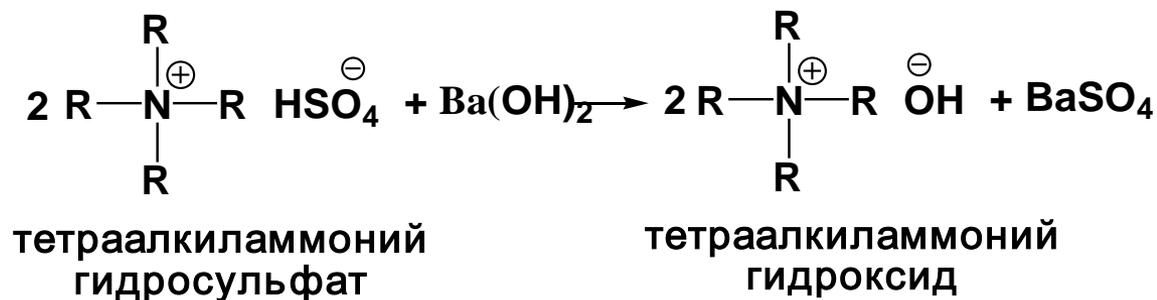


*Пространственно затрудненные диалкиламиды металлов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$  являются очень сильными основаниями и, в тоже время, слабыми нуклеофилами. Они используются для генерирования карбанионов в органическом синтезе.*

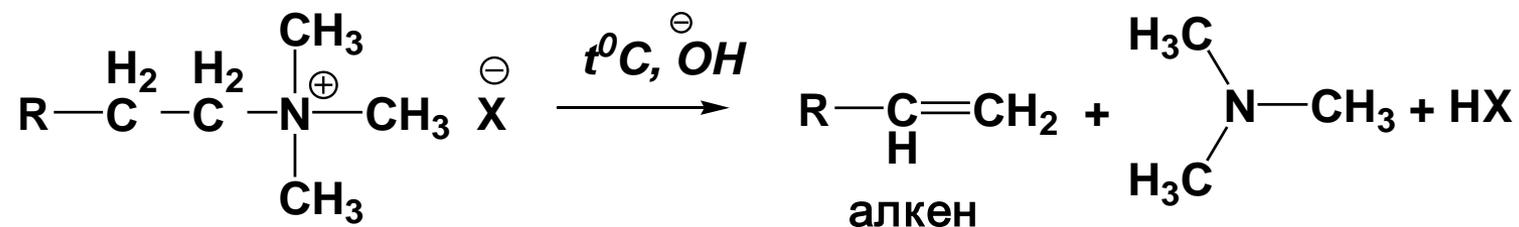
## 4) Особенности реакций солей аммония

Соли тетраалкиламмония являются типичными ионными соединениями и хорошо растворяются в воде.

Путем обмена бромидов и иодидов с  $\text{AgOH}$  и сульфатов с  $\text{Ba(OH)}_2$  можно получить гидроксиды тетраалкиламмония – очень сильные основания



*Особенностью гидроксидов тетраалкиламмония является способность распадаться при нагревании с образованием третичного амина и алкена.*

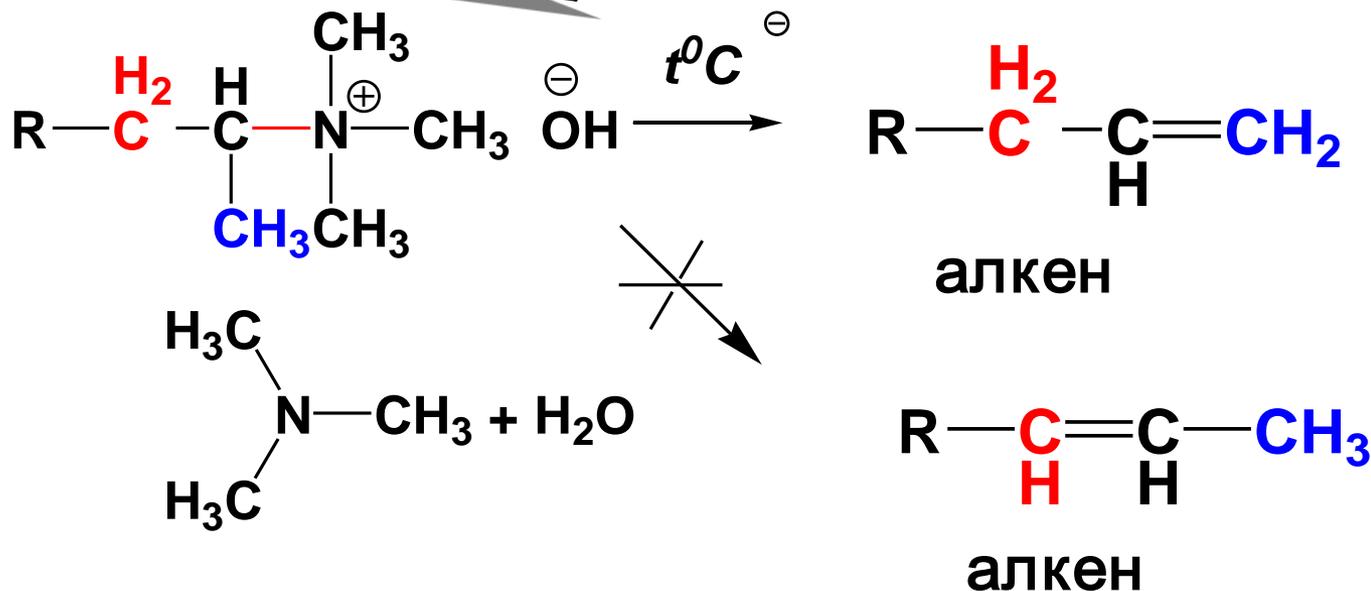


Аналогичному распаду подвергаются и соли аминов, содержащих высшие и разветвленные алкильные радикалы. Эта реакция известна как расщепление по Гофману (1881г.). Реакция используется для установления строения природных азотистых оснований – алкалоидов

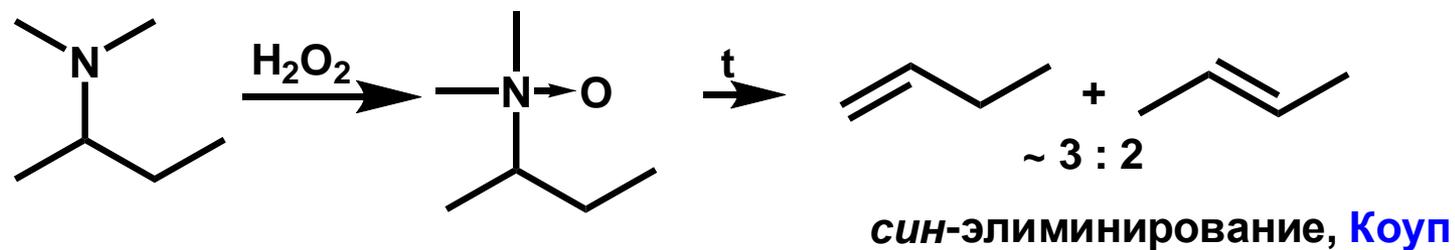
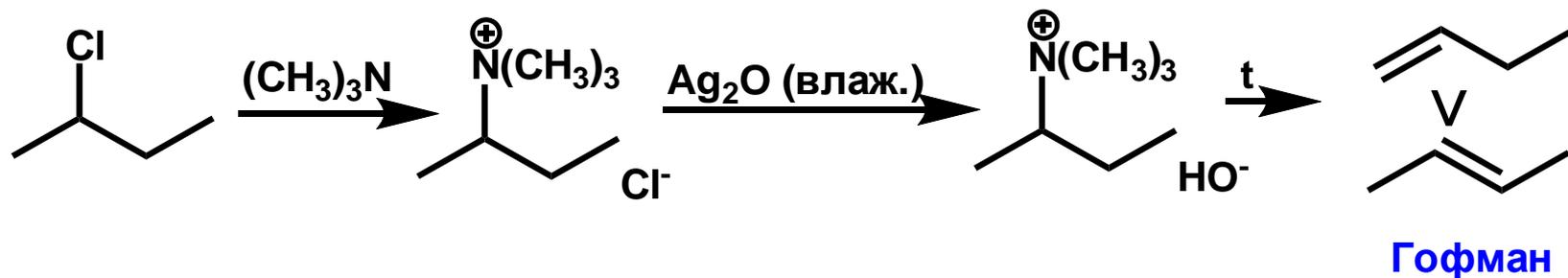
Расщепление По Гофману является бимолекулярным нуклеофильным отщеплением ( $E_N2$ )

Однако, в отличие от  $E_N2$  реакции алкилгалогенидов, которые протекают согласно правилу Зайцева с образованием более замещенных алкенов,  $E_N2$ -реакции четвертичных аммониевых оснований протекают в соответствии с правилом Гофмана:

если в реакции отщепления могут образоваться два алкена, то образуется менее замещенный алкен.



## Преобразование аминов в алкены



**Гидроксиды тетраалкиламмония растворимы как в воде так и в органических растворителях. Это позволяет использовать их в качестве оснований в реакциях, протекающих в неводных средах и в воде (вместо NaOH, KOH и др.). Они также используются как катализаторы и аналитические реагенты.**

**Четвертичные аммонийные соли, содержащие длинные алкильные радикалы обладают способностью растворяться в органических растворителях. При этом они захватывают из водной фазы анион (нуклеофил). Поэтому их используют в качестве катализаторов межфазного переноса нуклеофилов (из воды в органику). Этот метод нашел широкое препаративное применение для проведения реакций нуклеофильного замещения.**



# Важнейшие представители алкиламинов

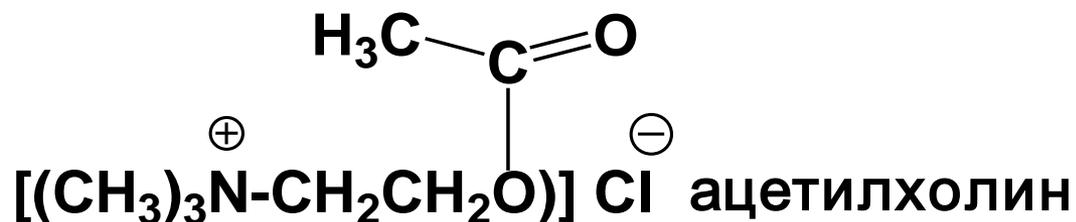
Холин –



гидроксид триметил-  
β-гидроксиэтил  
аммония

*Играет важнейшую роль в животном и растительном мире. Его производные содержатся в нервной ткани. Важен в обмене веществ, входит в состав фосфолипидов.*

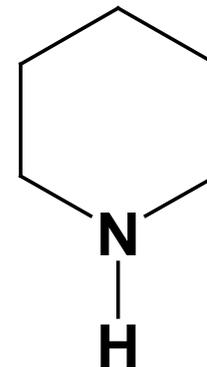
Ацетилхолин –



**Очень высокая физиологическая активность, важен в передаче нервных импульсов.**

**Пиперидин** – циклический вторичный амин

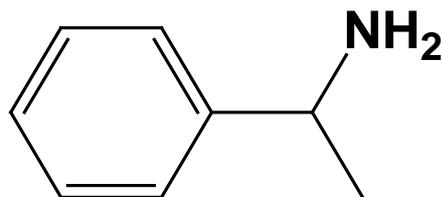
*Катализатор, исходное вещество для получения лекарственных средств*



**Пиперазин** – антигельминт  
в ветеринарии.

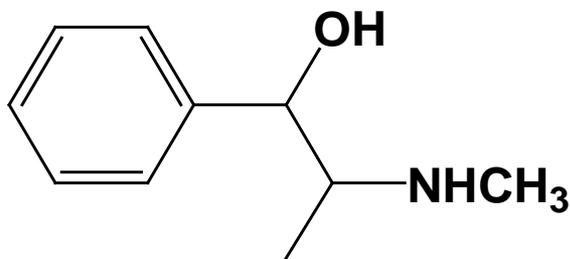


**Фенамин** –



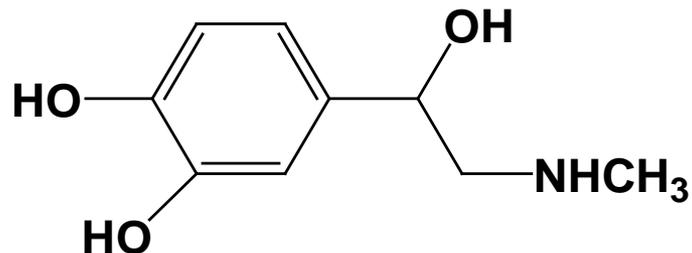
*Снимает чувство усталости*

**Эфедрин** –



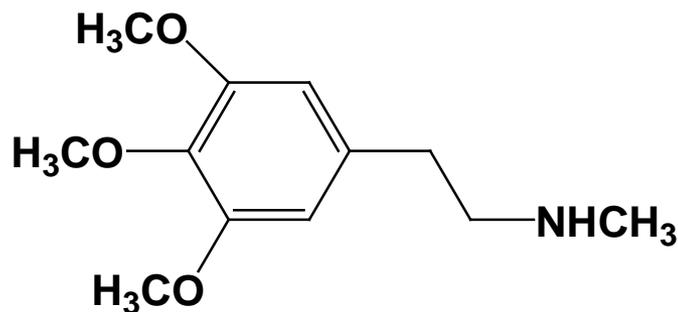
*Антиспазматическое средство.*

Адреналин –



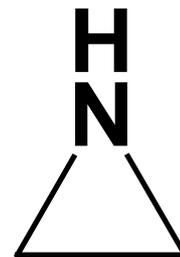
*Сужает кровеносные сосуды, ускоряет сердцебиение, оказывает мобилизирующее действие на организм*

Мескалин –



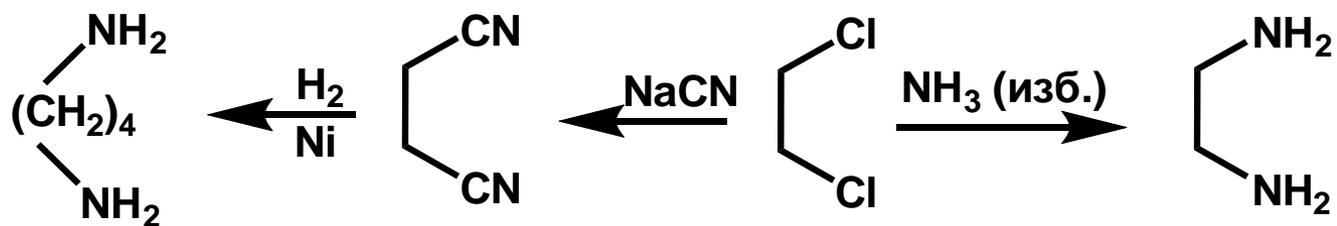
Вызывает эйфорию, красочные галлюцинации.

Этиленимин (азирин) –



*В текстильной промышленности для обработки тканей, присадка к ракетным топливам. Производные в медицине – противораковые свойства.*

## Диамины



кадаверин

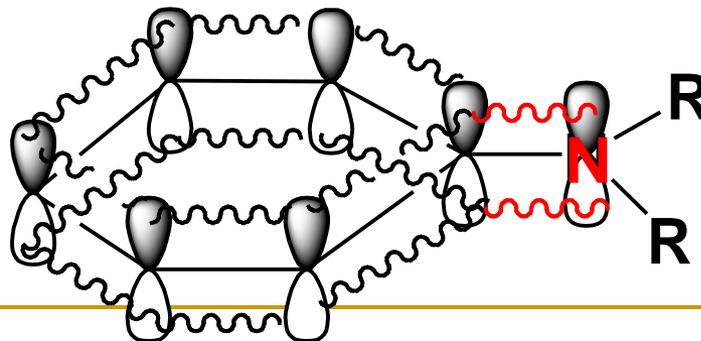
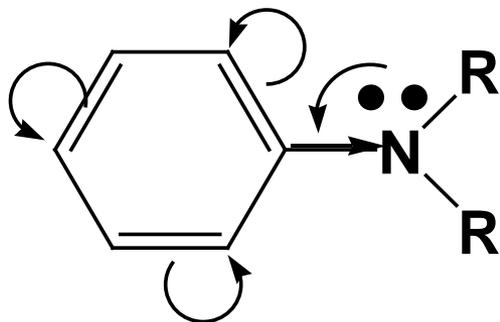
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$

путресцин ("трупный яд")

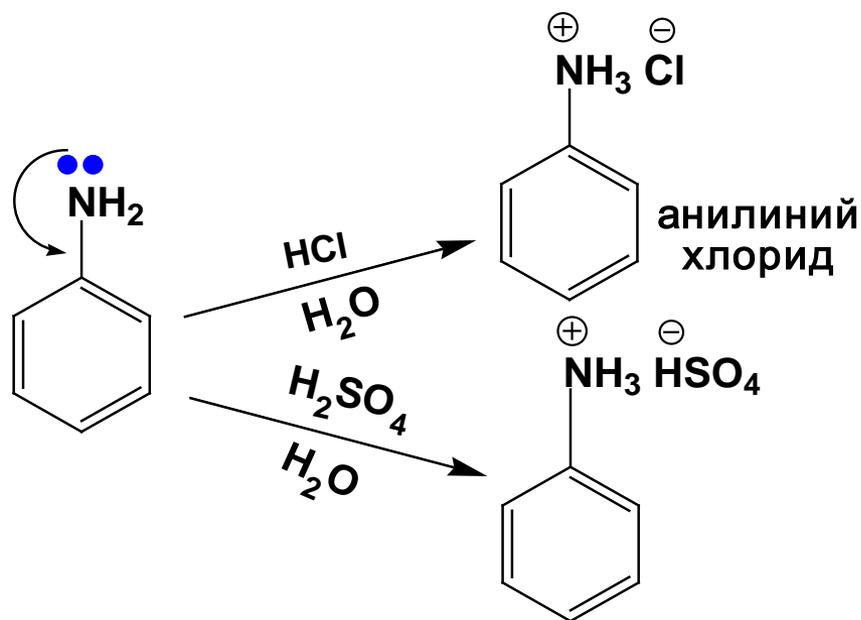
# АРИЛАМИНЫ

- Эти амины имеют значительно меньшую основность, чем алифатические амины и аммиак.  $pK_a$  метиламина 10,6,  $pK_a$  анилина 4,6 (в воде).
- Пониженная основность ароматических аминов объясняется тем, электронная пара атома N в ароматических аминах находится в сопряжении с ароматическим циклом.

*При этом атом N находится в  $sp^2$  гибридном состоянии (а не в  $sp^3$  как в алифатических аминах).*



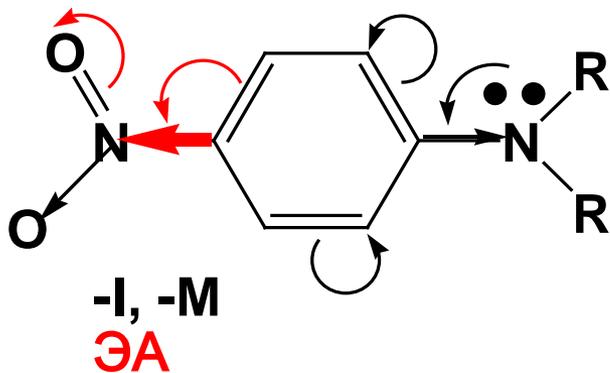
Сопряжение (+M эффект аминогруппы) вызывает понижение электронной плотности на атоме N. Кроме того, при протонировании азота ароматических аминов электронная пара азота связывается с протоном и выводится из сопряжения с ароматическим циклом, что энергетически невыгодно.



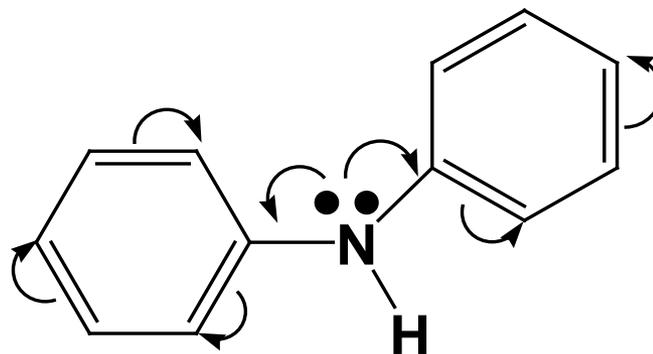
Наличие ЭА заместителей в ароматическом кольце амина еще более снижает его основность.

Если в ароматическом кольце присутствует ЭД заместители то, благодаря своим донорным свойствам, они способствуют сравнительному повышению основности ароматических аминов.

*Так, например, рКа 4-нитроанилина 1,0, дифениламина 0,78, т.е. эти амины склонные скорее к проявлению кислотных свойств*

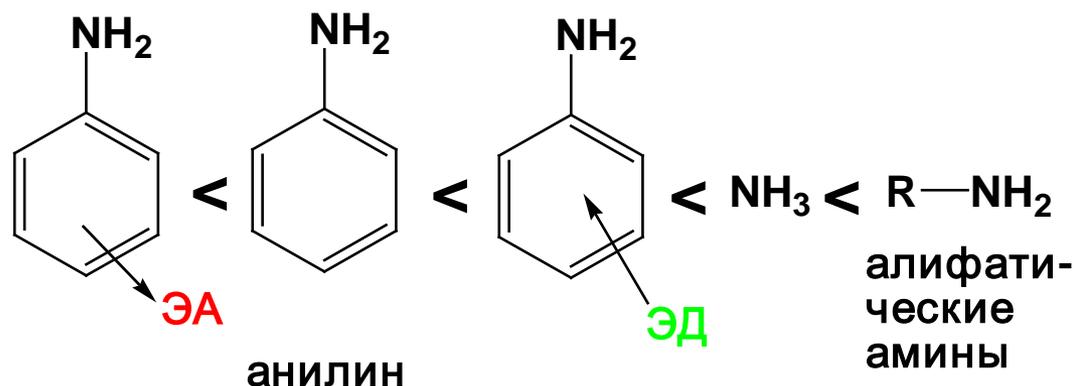
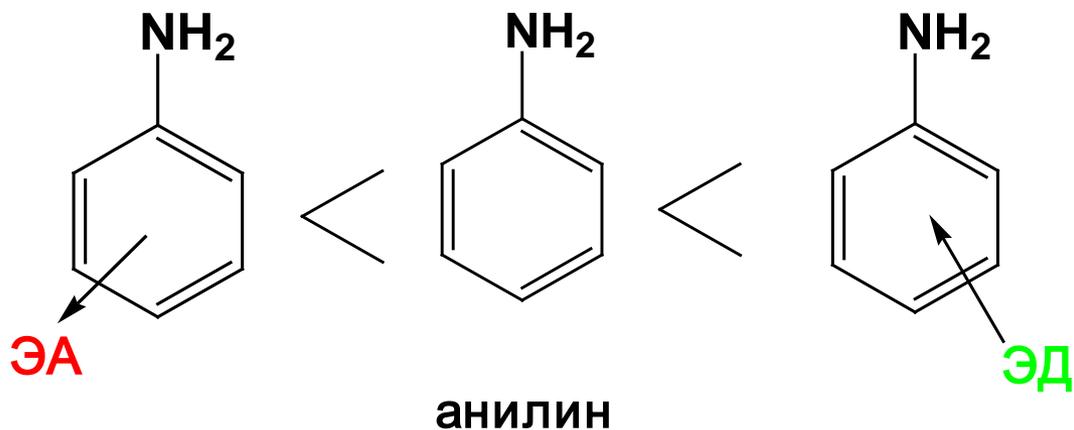


рКа 4-нитроанилина 1,0



рКа дифениламина 0,78

В общем виде можно представить ряд изменения основности ароматических аминов следующим образом:



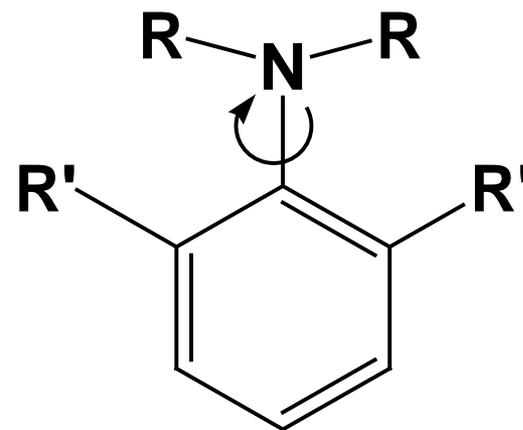
основность увеличивается

Однако, следует иметь в виду, что электронная пара азота находится в сопряжении с ароматическим циклом, только в том случае, если отсутствуют факторы, препятствующие такому взаимодействию.

В частности такое происходит, когда в орто-положениях по отношению к аминогруппе ароматических N,N-диалкиламинов находятся объемные заместители.

*При этом электронная пара азота занимает ортогональное положение относительно электронов сопряженной системы ароматического цикла.*

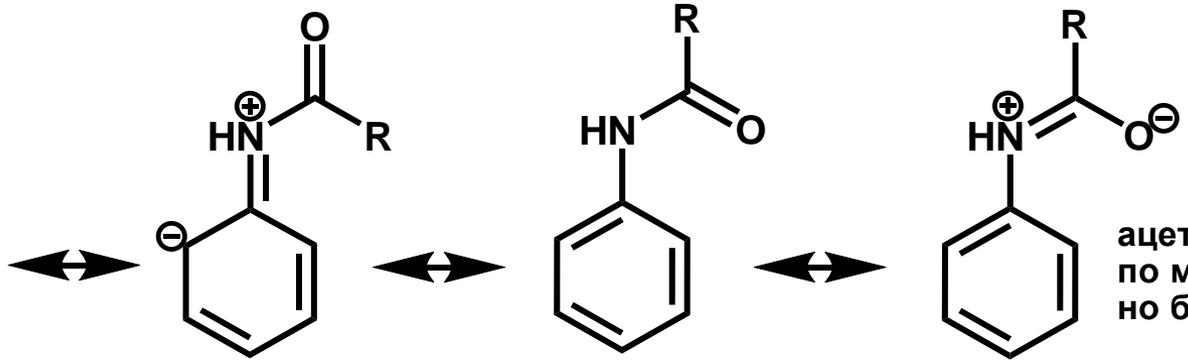
Основность ароматических N-алкиламинов и N,N-диалкиламинов выше, чем анилина, за счет +I эффекта алкильных групп.



# *Химические свойства ариламинов*

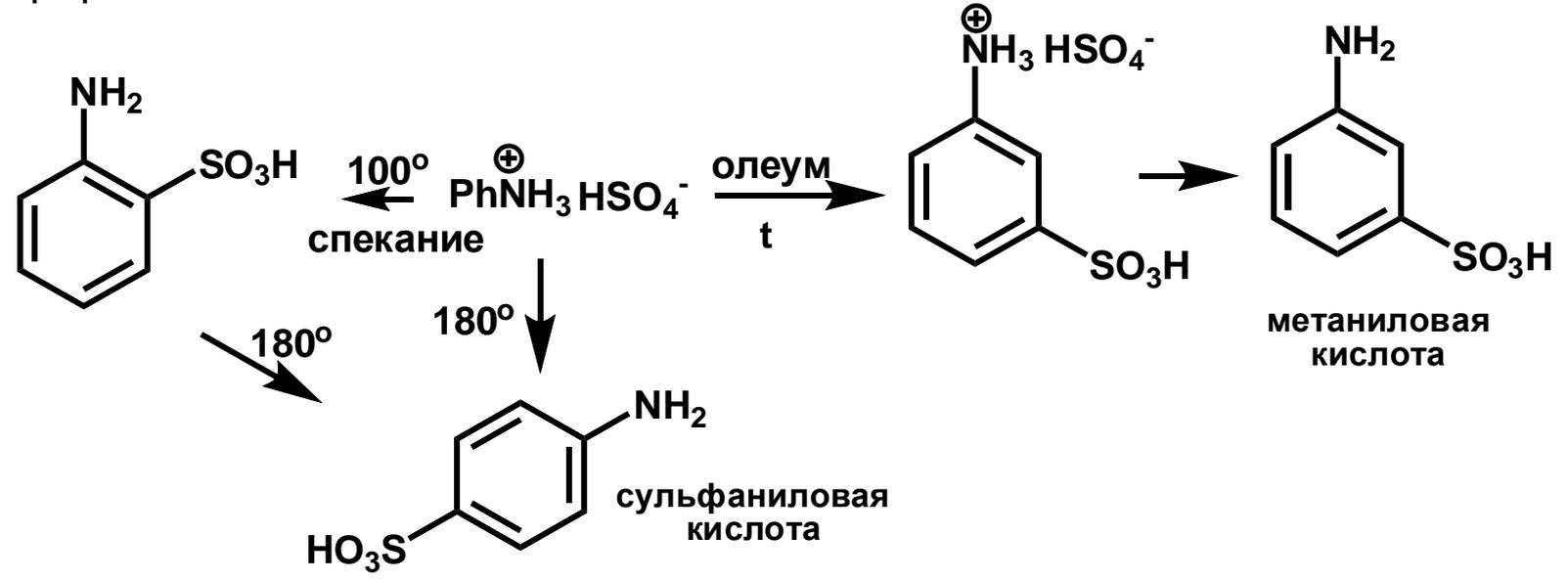
- Они определяются наличием электронной пары на атоме азота, полярностью связей C-N и N-H, а также влиянием аминогруппы на ароматическое кольцо.
- Реакции с электрофильными реагентами могут идти как по аминогруппе, так и по ароматическому кольцу, т.к. присутствие аминогруппы (+M >> -I, ЭД) значительно активирует ароматический цикл к реакциям S<sub>E</sub> (о- и п-положения).

### Ацилирование



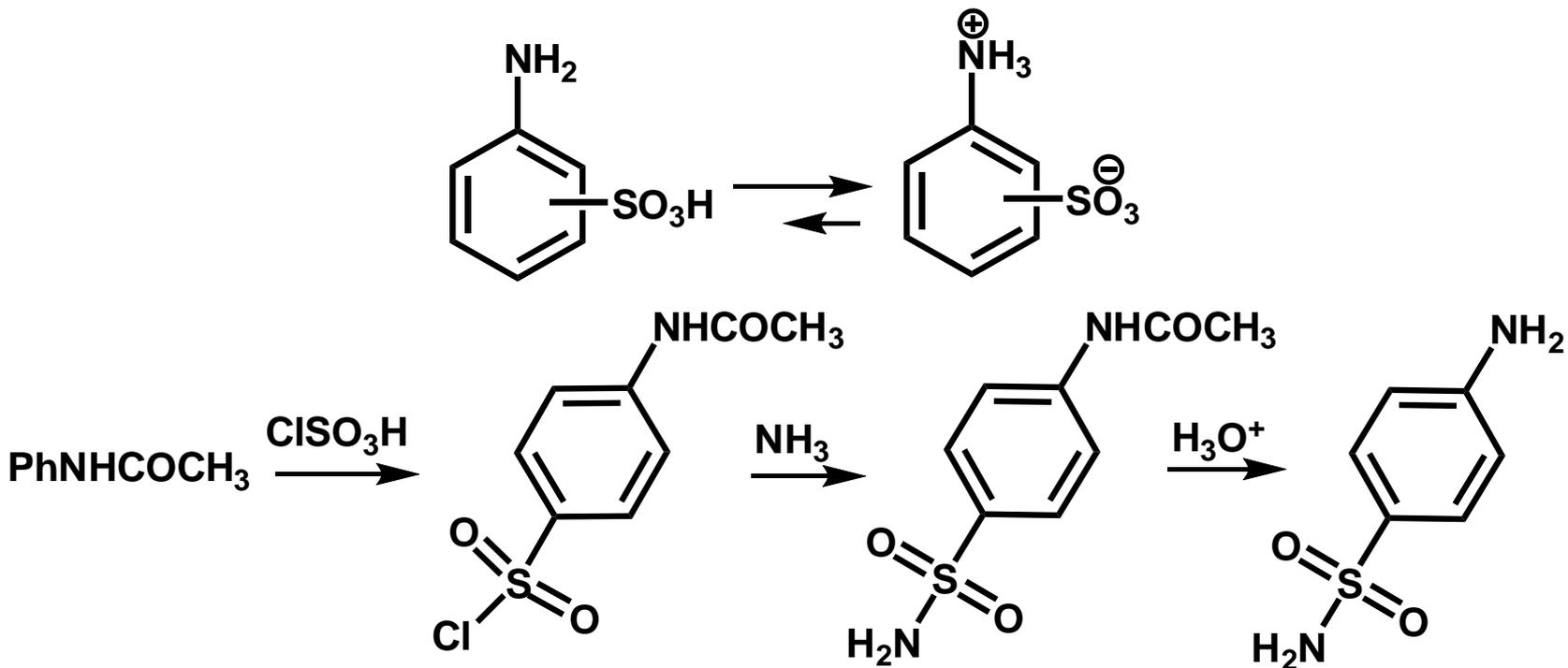
ацетамидная группа - донор электронов по мезомерному эффекту, но более слабый, чем аминогруппа

### Сульфирование



метаниловая кислота

сульфаниловая кислота



белый стрептоцид

первый сульфамидный препарат  
(антимикробное действие)

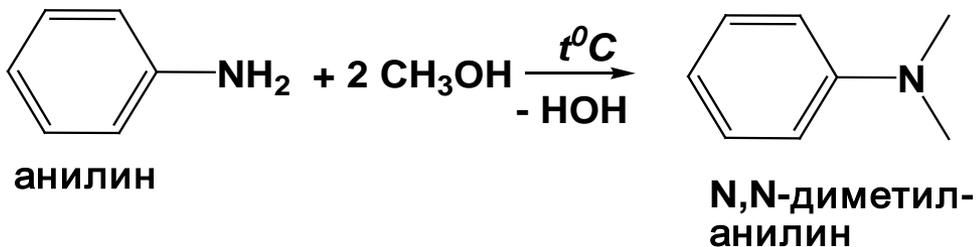
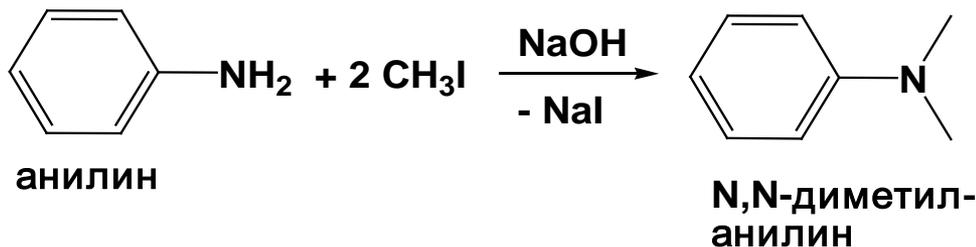


# 1) Реакции с С-электрофилам

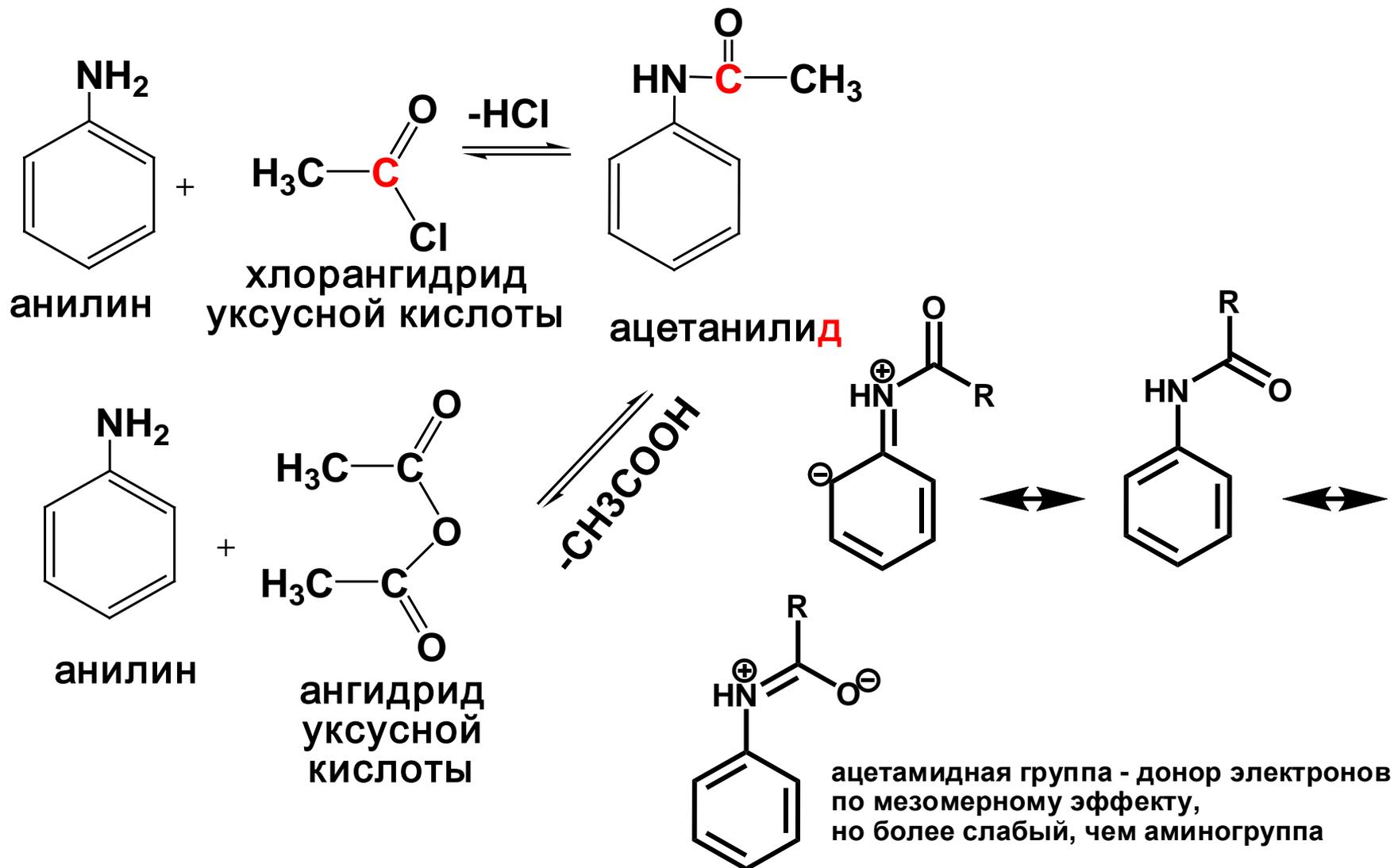
Алкилирование ароматических аминов галогеналкилами и спиртами протекает по аминогруппе



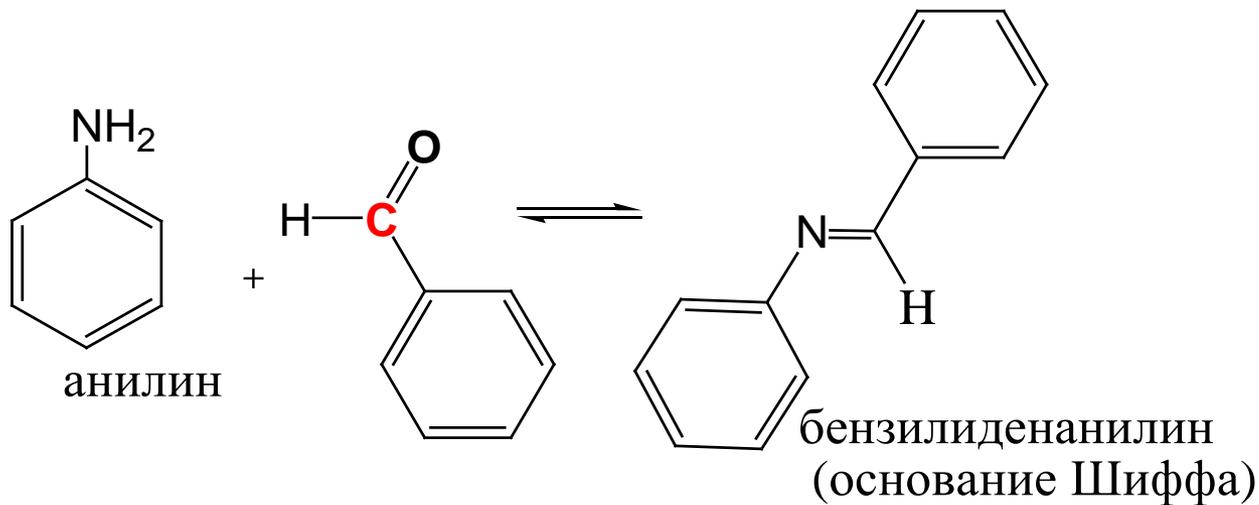
реакция происходит более селективно, чем в случае алифатических аминов вследствие пониженной реакционной способности (сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с бензольным кольцом)



# Взаимодействие с хлорангидридами и ангидридами кислот приводит к анилидам



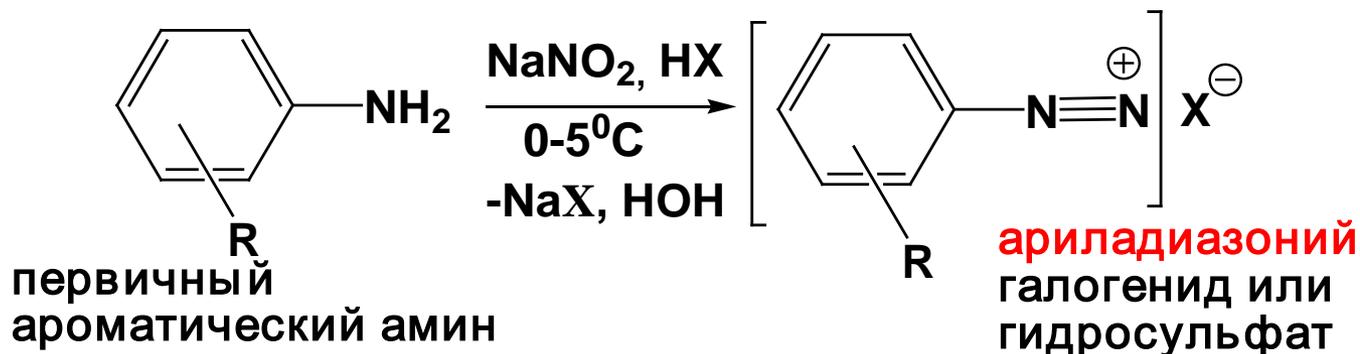
# Взаимодействие с альдегидами и кетонами дает основания Шиффа



## 2) Реакции с N-электрофилами

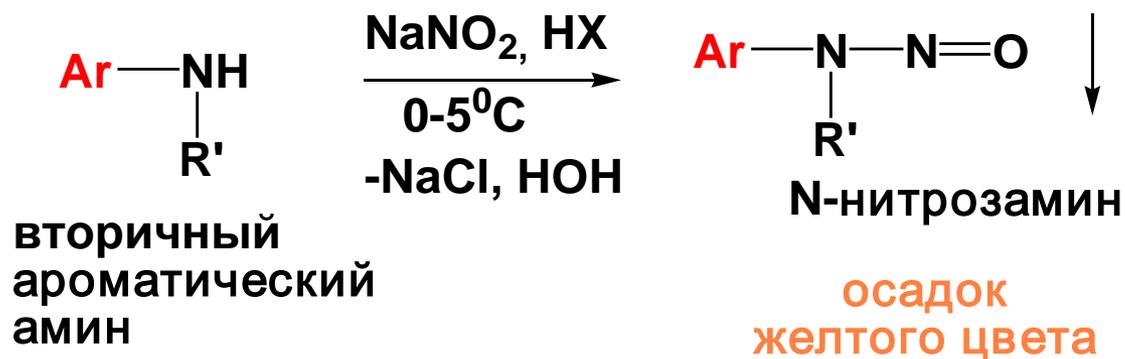
Реакции ароматических аминов с азотистой кислотой ( $\text{HNO}_2$ , электрофил  $^+\text{N}=\text{O}$ ) в зависимости от строения амина дают разные продукты.

а) Первичные ароматические амины с азотистой кислотой образуют соли диазония (реакция называется диазотированием)



Реакция будет подробно изучена ниже

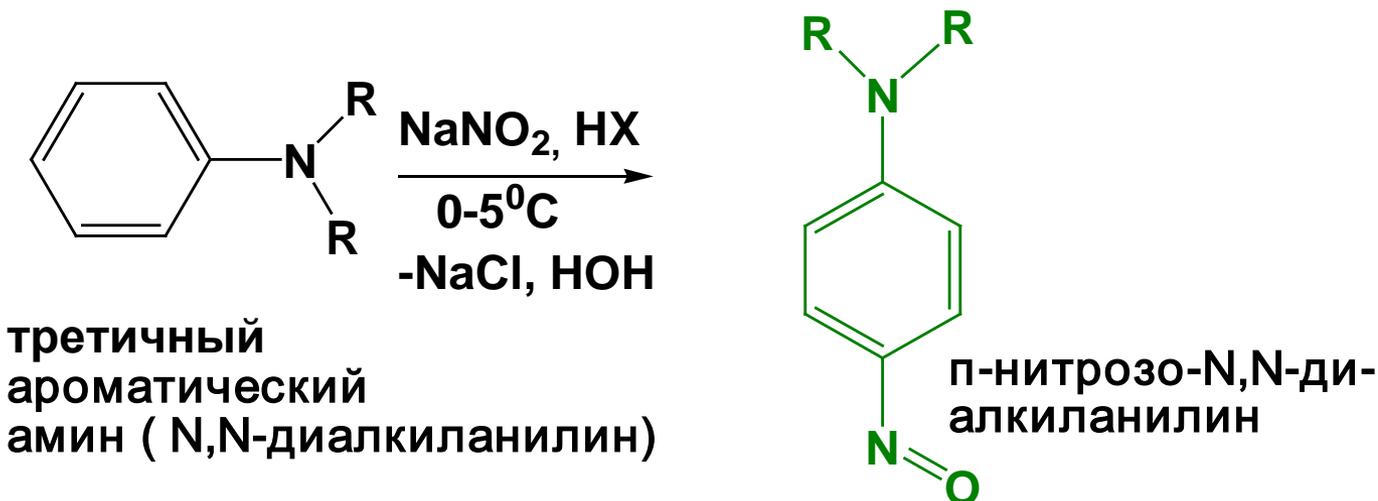
б) Вторичные ароматические амины также как и алифатические в данной реакции образуют N-нитрозамины

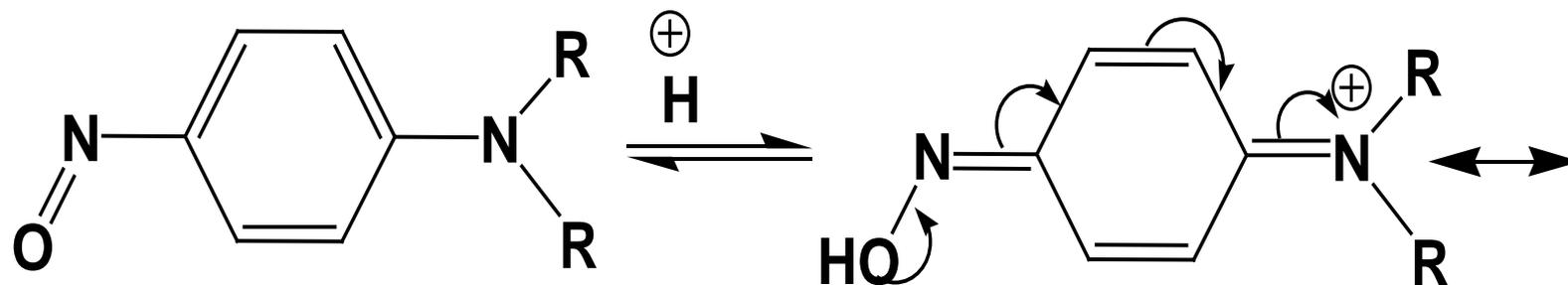


## • в) Реакция третичных жирноароматических аминов

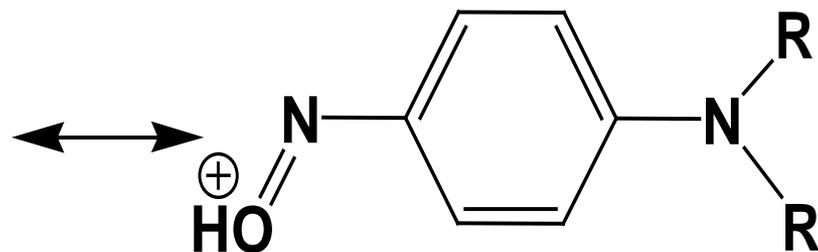
(N,N-диалкиланилинов) с азотистой кислотой отличается от аналогичной реакции алифатических третичных аминов.

Аминогруппа таких ароматических аминов сильно активирует кольцо по отношению к  $S_E$  реакциям. Поэтому нитрозоний катион ( $^+N=O$ ), являясь электрофилом, атакует предпочтительно п-положение ароматического цикла и образуются п-нитрозо-N,N-диалкиланилины:





п-нитрозо-N,N-ди-  
алкиланилин

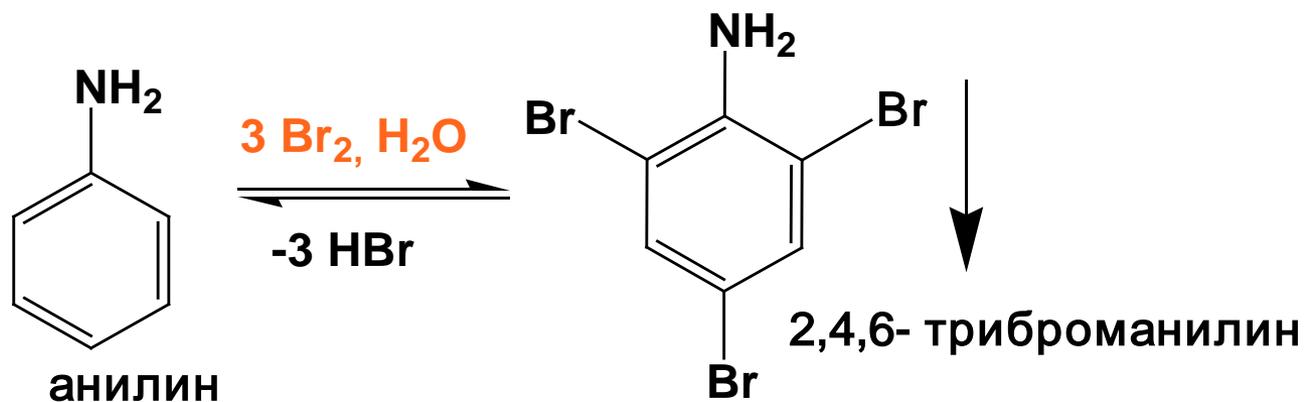


### 3) Реакции с галогенами

Ароматические амины с галогенами реагируют предпочтительно по ароматическому кольцу при проведении реакции в условиях предусматривающих отсутствие окисления.

Реакция бромирования идет очень легко, не требует катализатора (к-ты Льюиса), бромируются сразу все три о- и п-положения ароматического цикла. Реакция является качественной на первичные ароматические амины.

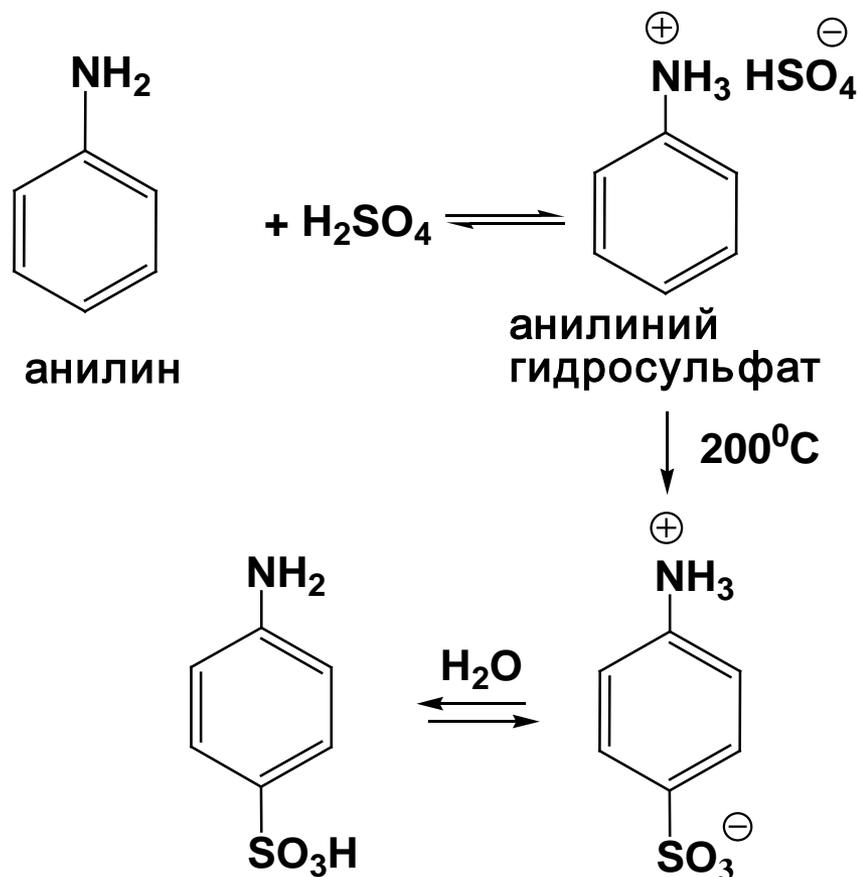
**Так в результате реакции анилина с бромной водой исчезает окраска брома и образуется белый осадок 2,4,6-триброманилина.**



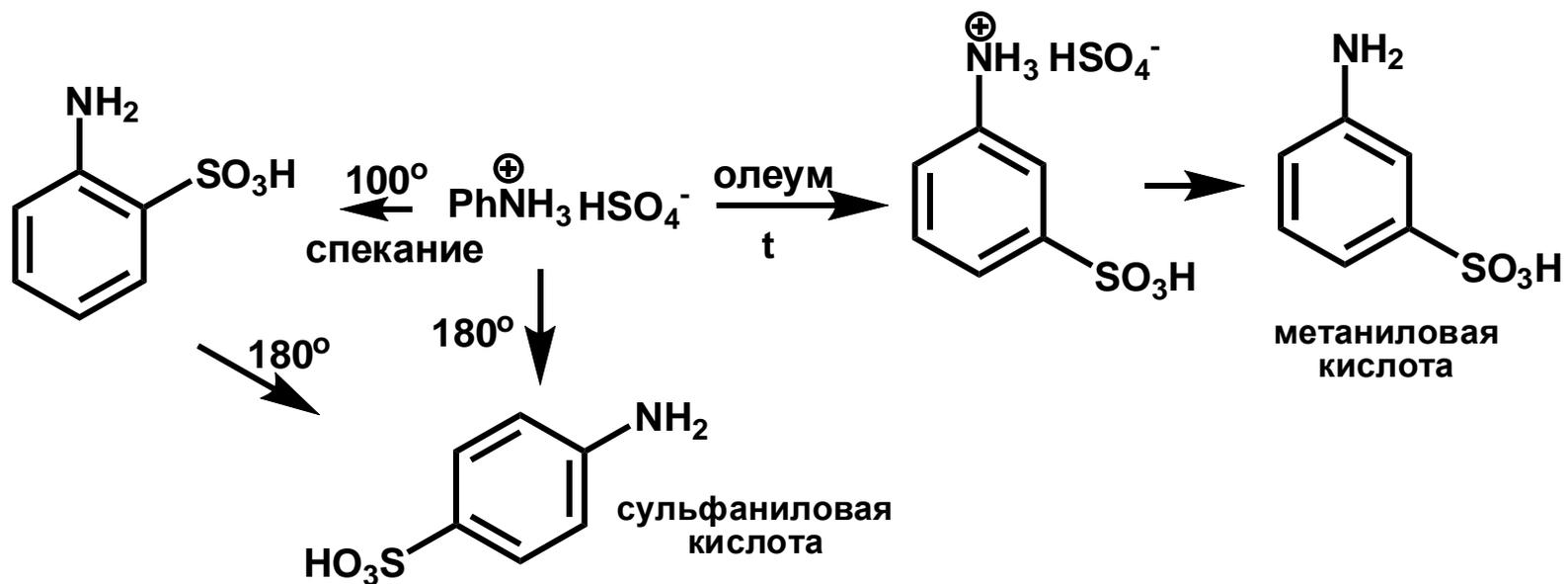
*Хлор окисляет анилин с образованием красителей синего цвета.*

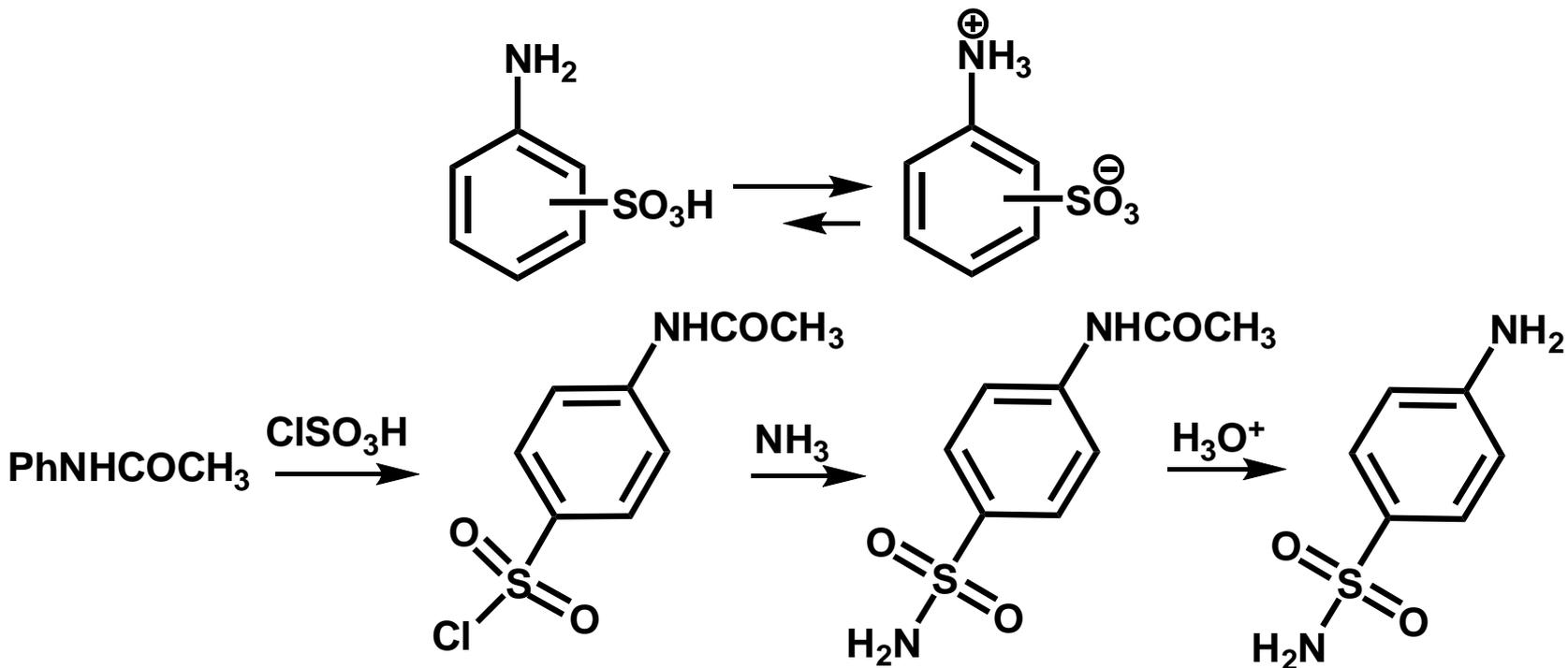
## 4) Реакция с S-электрофилами

Сульфирование анилина серной кислотой обязательно приводит к образованию гидросульфата анилина, который при нагревании до  $200^{\circ}\text{C}$  перегруппировывается в *p*-аминобензолсульфокислоту



# Сульфирование





белый стрептоцид

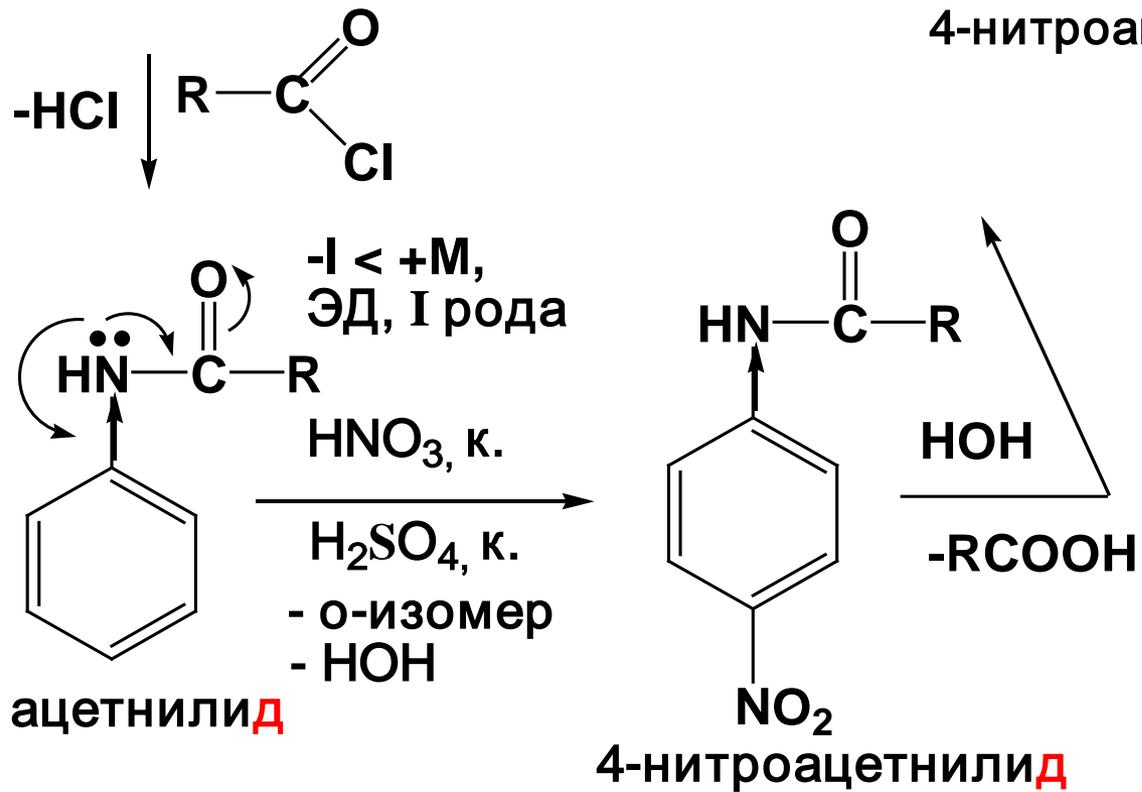
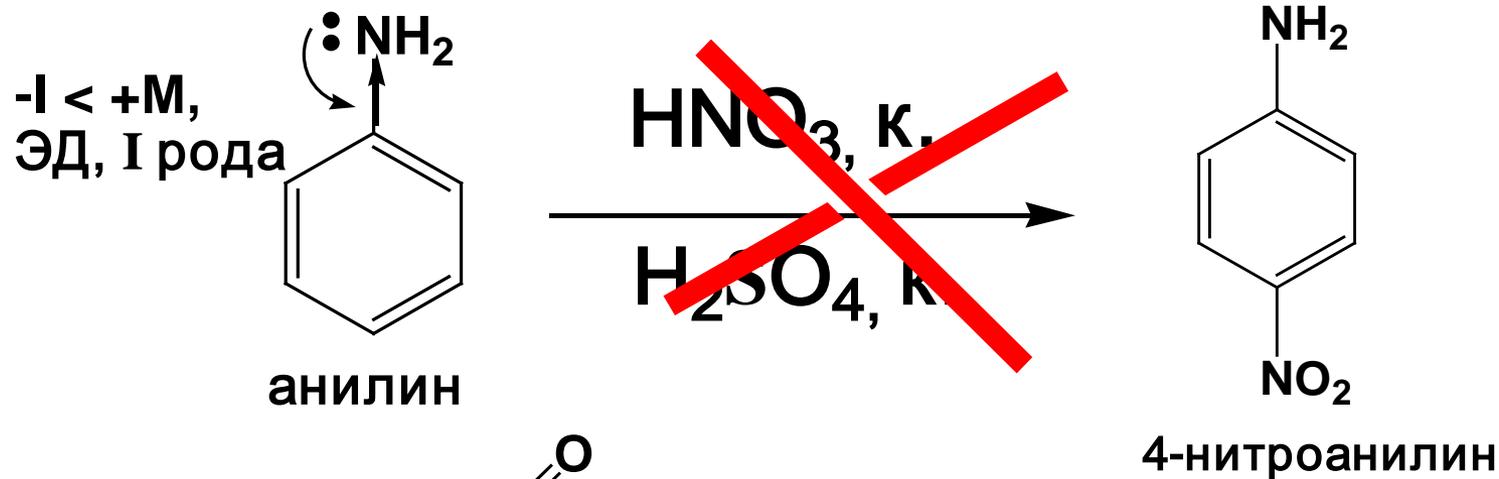
первый сульфамидный препарат  
(антимикробное действие)



# Защита аминогруппы ароматических аминов при проведении $S_E$ реакций

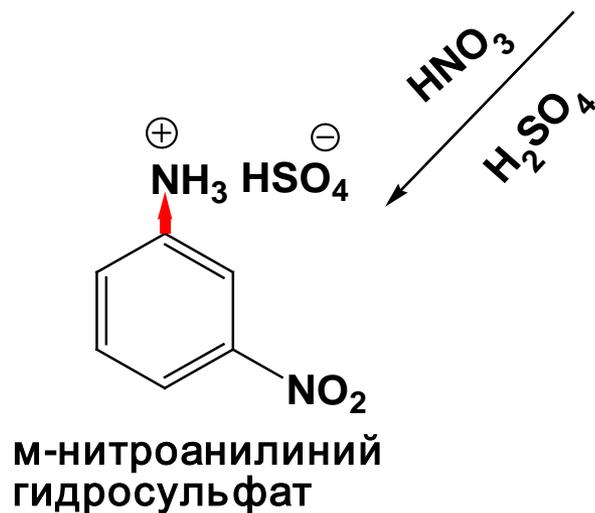
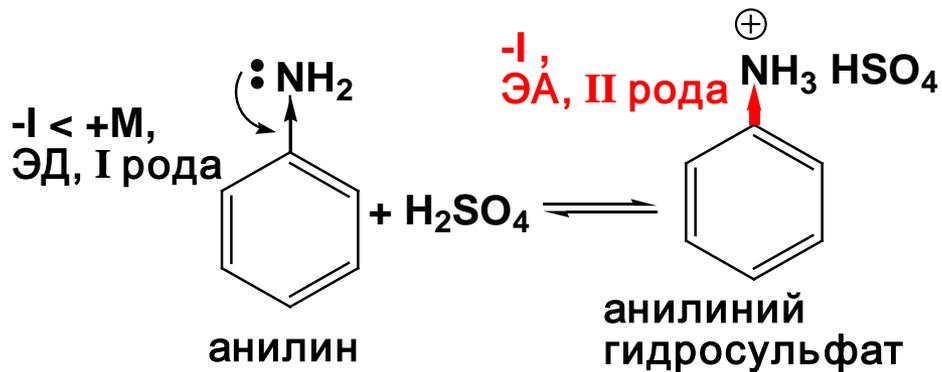
Необходимость защиты аминогруппы возникает при проведении реакций нитрования, ацилирования, сульфохлорирования

- **Защита достигается**
- **1 – превращением аминогруппы в N-ациламиногруппу;**
- **2 – протонирование аминогруппы ( $-\text{NH}_2$ ) с образованием аммонийной группы ( $-\text{NH}_3^+$ ), не склонной к окислению и взаимодействию с электрофильными реагентами.**
- **При 1-ом способе защиты** осуществляется реакция первичного ароматического амина с ацилирующим средством (ангидридом или галогенангидридом карбоновой кислоты) с получением N-ациламина. При этом не изменяется ориентирующее влияние заместителя на направление следующих  $S_E$  реакций, в то время как реакции электрофильных реагентов по аминогруппе и ее протонирование исключаются.



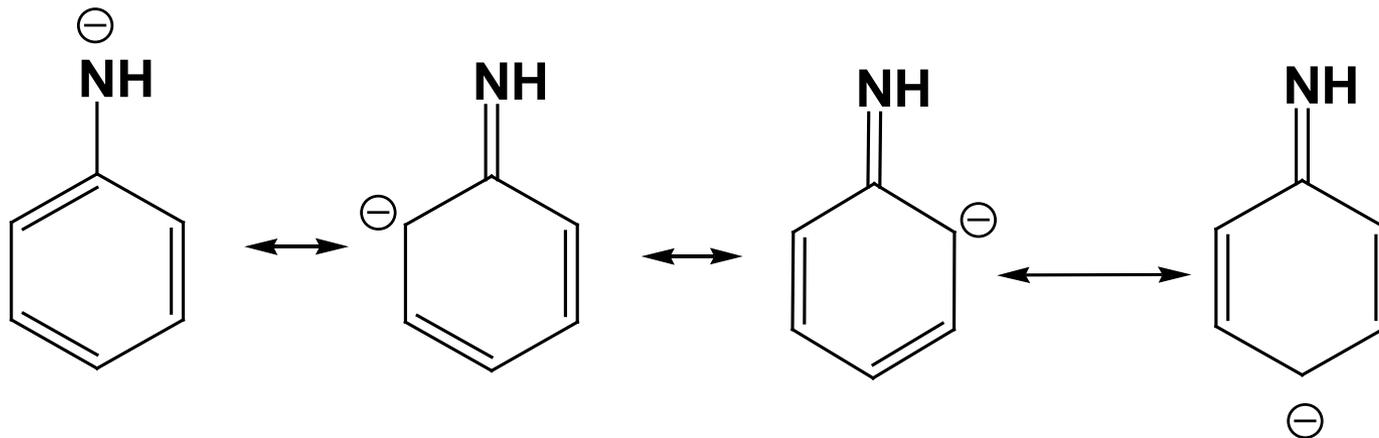
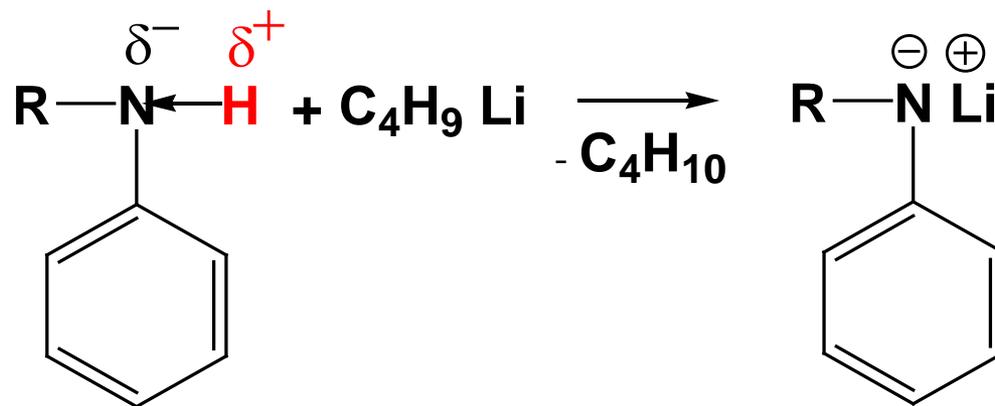
2-ой способ защиты аминогруппы – при протонировании аминогруппы ориентация реакций  $S_E$  изменяется, т.к. заместитель

$-NH_3^+$  (-I эффект) является электроноакцепторным, направляющим реакцию в м-положение.



# Кислотные свойства ариламинов

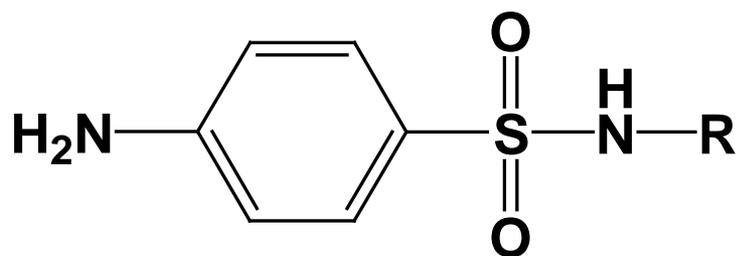
Являются более сильными кислотами чем алифатические амины и аммиак. Это объясняется большей полярностью связи N-H и делокализацией отрицательного заряда в сопряженном анионе.



## **Важнейшие представители:**

- **Анилин** – бесцв. ж-сть со своеобраз.запахом. был получен:
- **1826 г.** Ундербенгом из синего индиго;
- **1834г.** Рунге из каменноугольной смолы;
- **1841 г.** Фрицше из индиго нагреванием с КОН (анилин);
- **1842 г.** Зинин из нитробензола (бензидам).
- Ежегодно в мире > 1 млн. тонн
- Используется для синтеза антиоксидантов, красителей, ускорителей вулканизации каучуков, лекарственных препаратов, мономеров диизоцианатов) получения полиуретанов

- **N,N-диметиланилин** – бесцв. ж-сть со своеобр.запахом.
- Для синтеза красителей, стабилизаторов, взрывчатых в-в.
- **β-Нафтиламин** – бесц. крист. в-во, темнеющее на воздухе. Получ. По м-ду Бухерера (1903-1904 г.). Примен. для синтеза красителей. Обладает канцерогенными св-вами, применение ограничено.
- **Бензидин (4,4'-диаминобифенил)** – бесц. крист. в-во, темнеющее на воздухе. Получают из гидразобензола перегруппировкой. Применяют для получения красителей и как аналитический реагент.
- **Сульфаниловая кислота (п-аминобензолсульфокислота)** – бесц. высокоплавкое в-во.
- Амид сульфаниловой кислоты и его N-замещенные производные – эффективные антибактериальные средства (Догмак, 1931 г.).



**R = H - белый стрептоцид**

