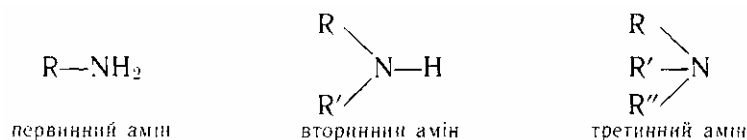


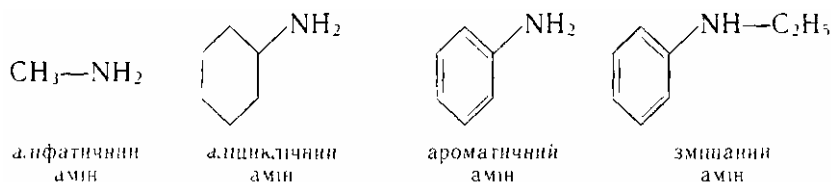
## Лекція за темою «Аміни»

Амінами називають похідні амоніаку, в молекулі якого один, два або три атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами.

В залежності від числа вуглеводневих залишків розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни:

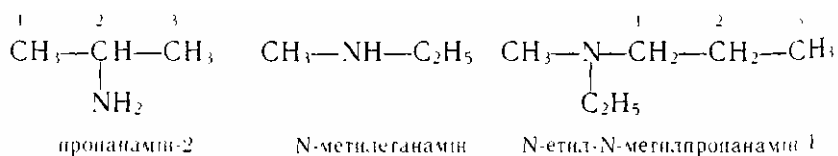


У залежності від природи вуглеводневих радикалів при атомі Нітрогену аміни підрозділяють на аліфатичні, аліциклічні й ароматичні (аренаміни). Аміни, у яких атом Нітрогену зв'язаний з аліфатичним і ароматичним вуглеводневими радикалами, називають змішаними:

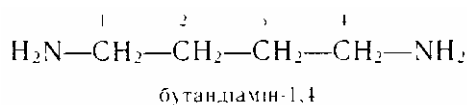


### Номенклатура та ізомерія

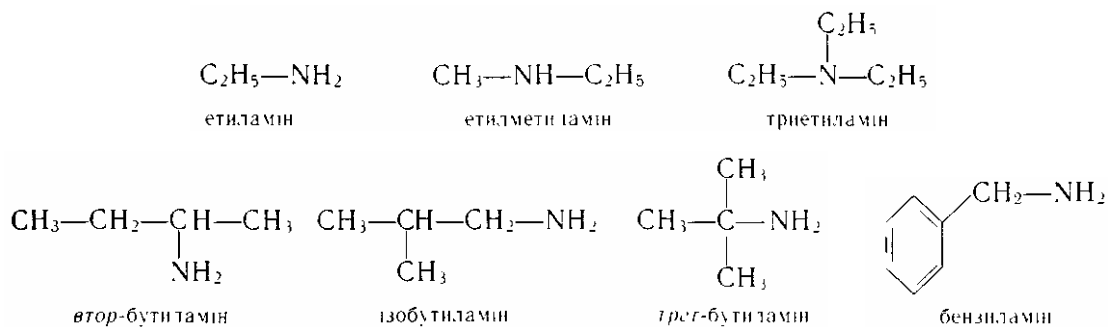
За **замісничовою** номенклатурою ІЮПАК назви первинних амінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса **-амін**, з подальшим указанням положення аміногрупи у карбоновому ланцюзі. При складанні назв вторинних і третинних амінів їх розглядають як похідні первинного аміну з замісниками при атомі Нітрогену. За вихідний первинний амін в цьому випадку береться зв'язаний з атомом Нітрогену найскладніший за структурою радикал. Решту вуглеводневих замісників при атомі Нітрогену перелічують в алфавітному порядку з указанням локанта N-:



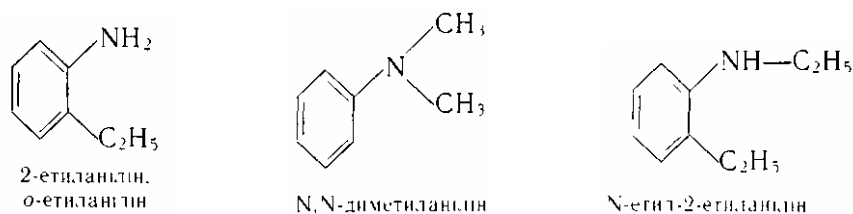
Якщо сполука містить дві або три аміногрупи, то у назві їх позначають множними префіксами **-ді-** або **-три-**, котрі ставляться перед суфіксом **-амін**:



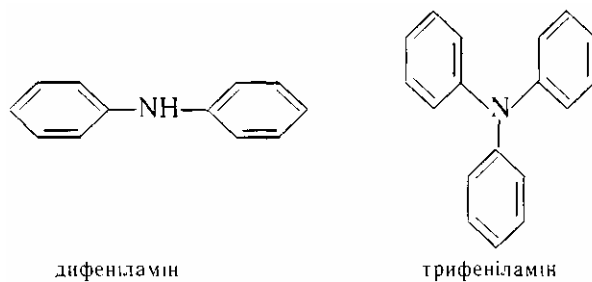
Згідно з **радикало-функціональною** номенклатурою назви амінів утворюють з назв вуглеводневих радикалів в алфавітному порядку, та суфікса **-амін**:



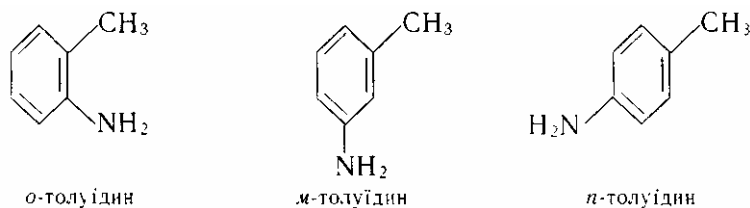
Назви первинних ароматичних амінів, а також змішаних амінів звичайно утворюють на основі назви родоначального представника - аніліну. У випадку змішаних амінів положення замісників при атомі Нітрогену позначають локантом N-:



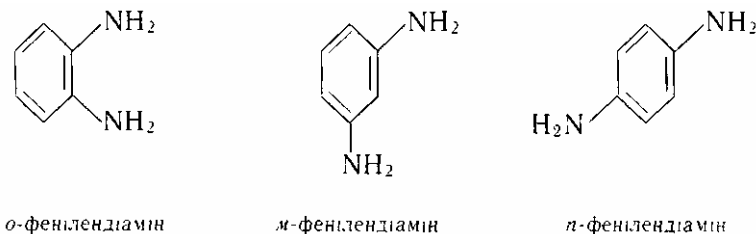
Вторинні та третинні ароматичні аміни, як правило, називають за радикало-функціональною номенклатурою:



Похідні толуєну, що містять аміногрупу в бензеновому ядрі, називають **толуїдинами**:

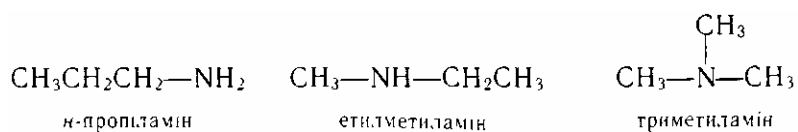


Ароматичні діаміни звичайно називають **фенілендіамінами**:



Ізомерія амінів зумовлена різною структурою вуглеводневих радикалів, різним положенням аміногрупи та метамерією.

Суть метамерії полягає в тому, що аміни з одною і тою самою бруто-формулою можуть бути первинними, вторинними та третинними. Так, метамери:



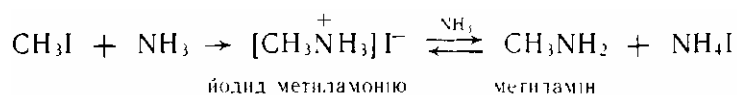
## АЛКІЛАМІНИ

**Алкиламінами називають продукти заміщення одного, двох або трьох атомів Гідрогену в амоніаку алкільними групами.**

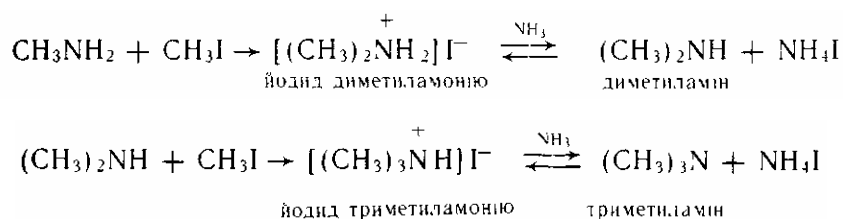
### Способи добування

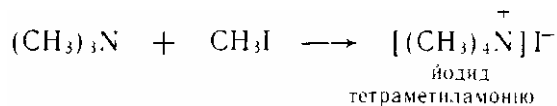
1) *Взаємодія галогеноалканів з амоніаком (реакція Гофмана)*. При нагріванні спиртового розчину амоніаку з галогеноалканами утворюється суміш первинного, вторинного та третинного амінів і сіль четвертинної амонієвої основи. Цю реакцію відкрито в 1850 р. німецьким хіміком Гофманом.

Спочатку амоніак з галогеноалканом утворює сіль алкіламонію, котра в надлишку амоніаку перетворюється на первинний алкіламін:



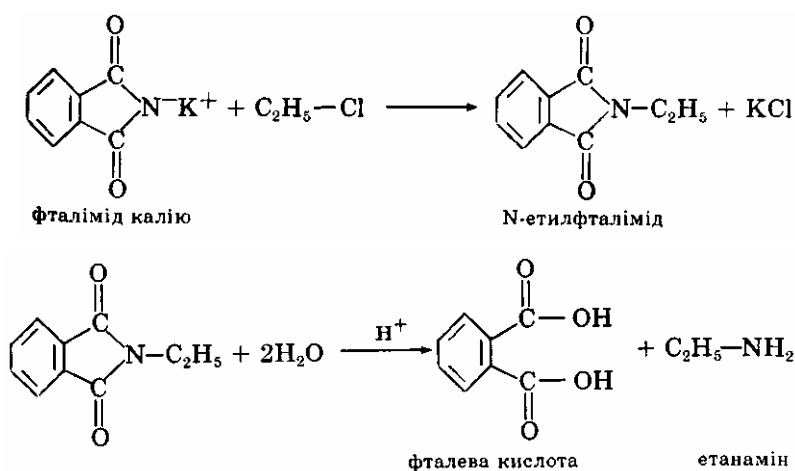
Первинний амін, який утворюється, реагує з ще одною молекулою галогеноалкану і т. д. У результаті утворюється вторинний амін, потім третинний та сіль четвертинної амонієвої основи:



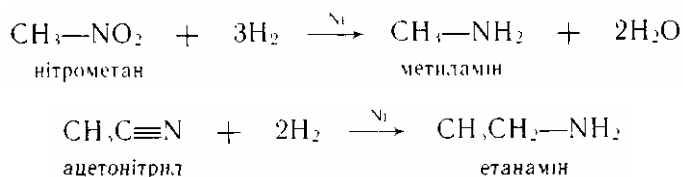


У разі великого надлишку амоніаку збільшується вихід первинного аміну, при великому надлишку галогеноалкану в суміші переважає сіль четвертинної амонієвої основи. Суміш первинних, вторинних і третинних амінів, яка утворюється, розділяють фракційною перегонкою.

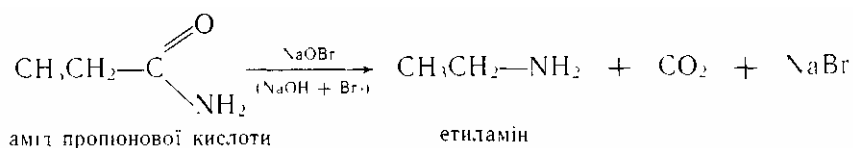
2) *Синтез Габріеля*. Цей метод дозволяє добути первинні алкіламіни. Він ґрунтується на взаємодії калій фталіміду з галогеноалканами та наступному гідролізі N-алкілфталіміду, що утворюється:



3) *Відновлення нітроалканів і нітрилів*. При відновленні нітроалканів і нітрилів утворюються первинні аміни. Відновлення проводять воднем у присутності каталізатора (Ni, Pd, Pt) або воднем у момент виділення:

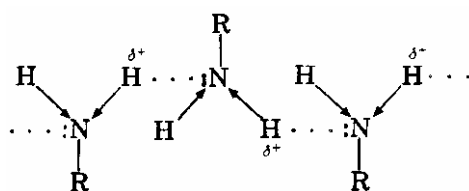


4) *Розщеплення незаміщених амідів карбонових кислот натрій гіпобромітом (перегрупування Гофмана)*. При обробці незаміщених амідів карбонових кислот натрій гіпобромітом (або сумішшю бромів та натрій гідроксиду) утворюються первинні аміни, в яких на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді:



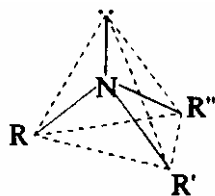
### Фізичні властивості. Просторова будова

За звичайних умов метиламін, диметиламін і триметиламін є безбарвними газами, алкіламіни з 4-15 атомами Карбону - рідини, вищі аміни - тверді речовини. Нижчі аміни добре розчинні у воді, зі збільшенням молекулярної маси розчинність знижується, а вищі аміни нерозчинні у воді. Газоподібні аміни мають запах амоніаку, рідкі аміни мають різкий неприємний запах, який дещо нагадує запах оселедцевого розсолу, тверді - не мають запаху. Температури кипіння третинних амінів значно нижчі, ніж у первинних і вторинних з тим самим числом атомів Карбону. Це пов'язане зі здатністю первинних і вторинних амінів утворювати, подібно до спиртів, водневі зв'язки:



Проте у зв'язку з тим, що електронегативність атома Нітрогену менша, ніж атома Оксигену, аміни утворюють менш міцні асоціати, ніж відповідні спирти. Третинні аміни не мають атома Гідрогену при атомі Нітрогену, тому вони не здатні до асоціації.

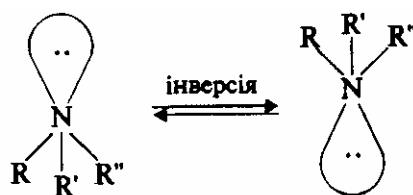
Просторова модель молекули алкіламіну має форму чотиригранної піраміди, у вершині котрої знаходиться атом Нітрогену. Валентні кути між зв'язками в середньому становлять  $107-108^\circ$ , тобто близькі до тетраедричного. Умовно прийнявши неподілену пару електронів атома Нітрогену за четвертий замісник, можна подати конфігурацію атома Нітрогену в амінах аналогічно тетраедричній конфігурації атома Карбону:



Виходячи з цього, атом Нітрогену в амінах знаходиться в  $sp^3$ -гібридації, а неподілена пара електронів займає  $sp^3$ -гібридну орбіталь.

Така будова припускає існування оптичної ізомерії у сполук, які мають три різні замісники при атомі Нітрогену (роль четвертого замісника виконує неподілена пара електронів). Проте внаслідок інверсії, тобто швидкого взаємного перетворення

одної тетраедричної конфігурації в іншу, розділити оптичні ізомери не є можливим:



Через це алкіламіни не виявляють оптичної активності.

### Хімічні властивості

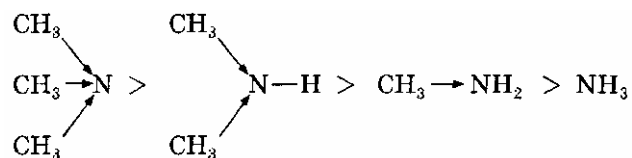
Реакційна здатність алкіламінів визначається головним чином наявністю при атомі Нітрогену неподіленої пари електронів. За рахунок пари електронів атома Нітрогену аміни, з одного боку, здатні приєднувати протон від кислоти, виявляючи при цьому основні властивості, а з іншого - можуть атакувати в молекулі реагенту електрофільний центр (частіше атом Карбону, що несе частковий або повний позитивний заряд) та утворювати хімічний зв'язок з ним, виявляючи нуклеофільні властивості.

Через порівняно низьку електронегативність атома Нітрогену та  $+I$ -ефекту з боку алкільних груп зв'язок N-H в алкіламінах поляризований незначно. Тому первинні та вторинні алкіламіни є дуже слабкими NH-кислотами.

### Основність

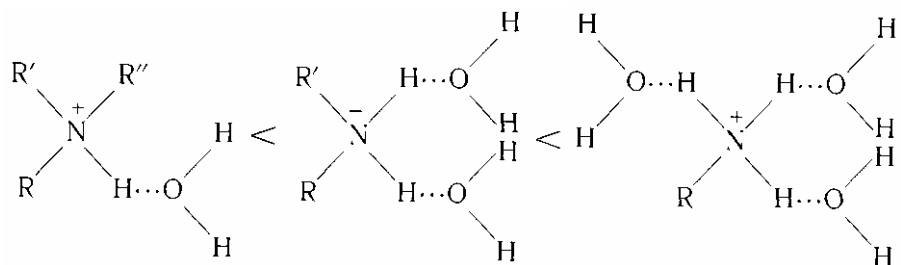
Будучи похідними амоніаку, алкіламіни, подібно до амоніаку, виявляють яскраво виявлені основні властивості, котрі зумовлені наявністю на атомі Нітрогену неподіленої пари електронів. Причому алкіламіни є сильнішими основами, ніж амоніак.

Як відомо, сила основи визначається стійкістю катіона, що утворюється в результаті приєднання протона. Чим стійкіше катіон, тим сильніше основа. На стійкість катіона справляє вплив електронна природа замісників при катіонному центрі та природа розчинника. Алкільні замісники, виявляючи  $+I$ -ефект, сприяють делокалізації позитивного заряду катіона та тим самим підвищують його стійкість. Через це можна припустити, що третинні алкіламіни, які мають три донорні замісники, є сильнішими основами, ніж вторинні, а вторинні, в свою чергу, сильнішими, ніж первинні та амоніак:

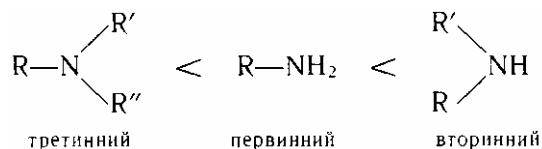


Така закономірність зміни основності алкіламінів спостерігається в газовій фазі та в неводних розчинах. Проте у водних розчинах, поряд з електронними ефектами замісників, на стійкість катіона справляє вплив сольватаційний ефект розчинника. Ступінь сольватації катіона тим вищий, чим менші його об'єм і ступінь делокалізації в ньому заряду.

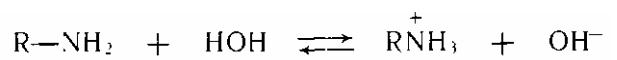
Здатність до сольватації катіонів алкіламонію зростає в ряді:



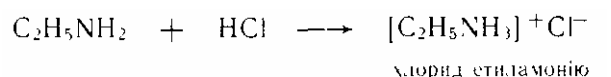
Як видно, електронні ефекти замісників та сольватаційний ефект розчинника справляють на основність протилежну дію. Через це в результаті сумісного виявлення цих двох факторів, у водних розчинах основність третинних амінів, як правило, нижча основності первинних і вторинних:



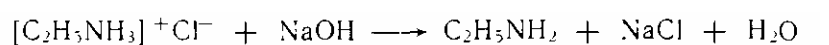
Водні розчини алкіламінів мають лужне середовище:



З кислотами алкіламіни утворюють солі алкіламонію:



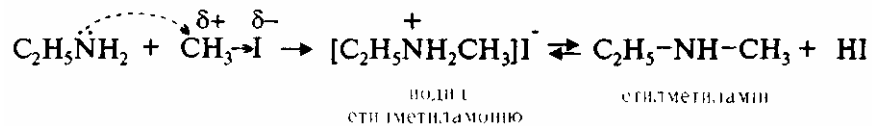
При дії на амонієву сіль сильної основи, наприклад натрій гідроксиду, вивільняється вихідний амін:



Реакцію солеутворення з наступним виділенням вільного аміну часто використовують для очистки амінів.

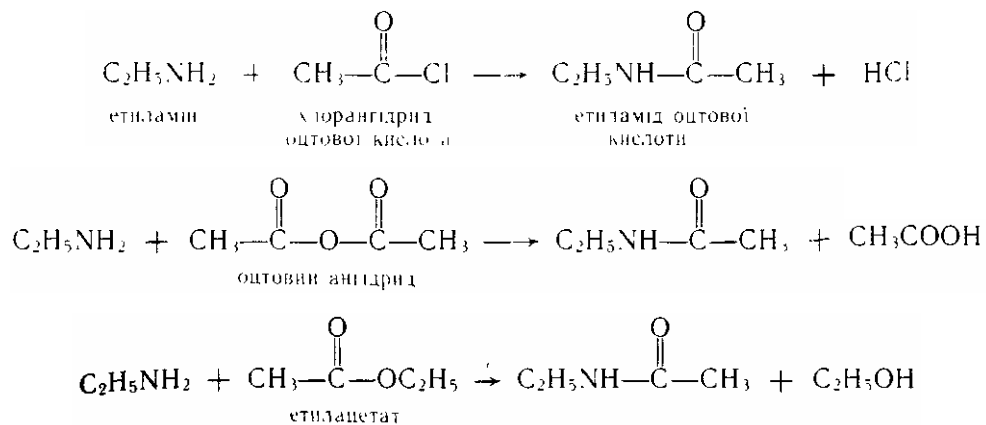
## Реакції з електрофільними реагентами

1) Взаємодія з галогеноалканами. За допомогою цієї реакції в структуру аміну вводять алкільний замісник і тому вона дістала назву **реакції алкілування**. При взаємодії з галогеналканами первинні аміни перетворюються на вторинні, вторинні - в третинні, а третинні - утворюють четвертинні амонієві солі, наприклад:



Аналогічно вторинний амін алкілується з утворенням третинного, а третинний - з утворенням четвертинної амонієвої солі.

2) Ацилування. Первинні та вторинні алкіламіни вступають в реакцію з функціональними похідними карбонових кислот – галогеноангідритами, ангідритами або естерами, утворюючи аміді:



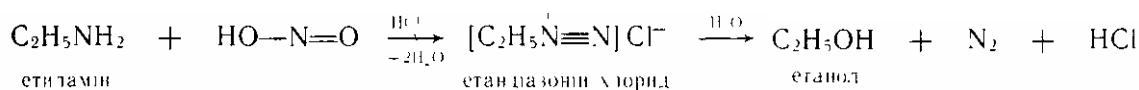
У процесі реакції атом Гідрогену при атомі Нітрогену у молекулі аміну заміщується на залишок карбонової кислоти  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ , званий **ацильною групою**. Реакції, за допомогою котрих у молекулу органічної речовини вводиться ацильна група, називають **реакціями ацилування**.

Третинні аміни не містять при атомі Нітрогену атома Гідрогену і через це в реакцію ацилування не вступають.

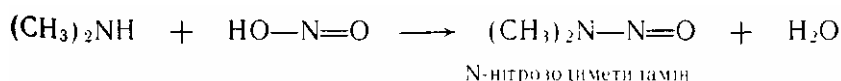
3) Взаємодія з нітритною кислотою. З нітритною кислотою реагують первинні та вторинні алканаміни. Оскільки нітритна кислота дуже нестійка, звичайно її добувають безпосередньо в процесі реакції взаємодією солей нітритної кислоти ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ) з будь-якою сильною мінеральною кислотою, частіше хлоридною або сульфатною.



При дії нітритної кислоти на первинні алканаміни виділяється вільний азот і утворюються спирти. Реакція проходить через стадію утворення нестійких солей алкілдіазонію, які у водному середовищі розкладаються з виділенням азоту та утворенням спиртів:

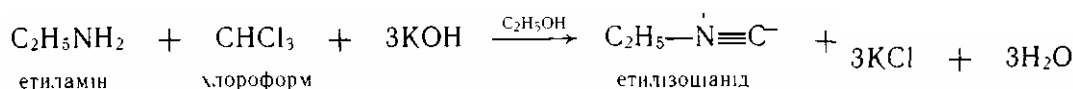


Вторинні алканаміни в реакції з нітритною кислотою утворюють N-нітритоаміни:



Третинні алканаміни за звичайних умов з нітритною кислотою не реагують. Реакція взаємодії алкіламінів з нітритною кислотою може бути використана для відрізнання первинних, вторинних і третинних амінів один від одного.

4) Ізонітрильна реакція. Ця реакція характерна тільки для первинних амінів. При нагріванні первинних алкіламінів з хлороформом в присутності лугів (NaOH, KOH) в спиртовому середовищі утворюються ізоціаніди (ізонітрили):

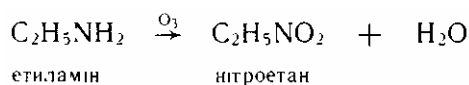


5) N-галогенування. При взаємодії первинних і вторинних алкіламінів з галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) або гіпогалогенітами ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{NaOBr}$ ) атоми Гідрогену при атомі Нітрогену заміщуються на атоми галогену та утворюються N-галогено- або N,N-дигалогеноаміни:



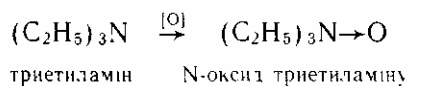
### Окиснення алкіламінів

Первинні алкіламіни при окисненні озоном утворюють з високим виходом нітроалкани:



Третинні алкіламіни при окисненні гідроген пероксидом або

пероксикислотами  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OOH} \end{array}$  утворюють N-оксиди амінів:



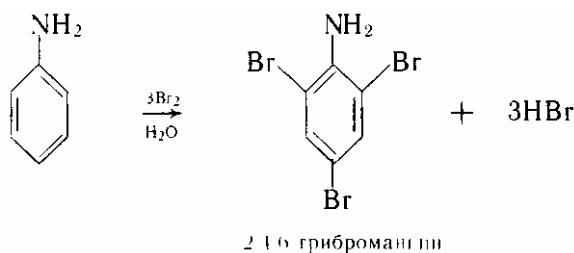
При окисленні за більш жорстких умов первинні, вторинні та третинні алкіламіни утворюють альдегіди, кетони або карбонові кислоти.

## АРИЛАМІНИ

**Арилами́нами називають похідні амоніаку, в молекулі якого один або три атоми Гідрогену заміщені залишками ароматичних вуглеводнів.**

Для ариламінів характерні реакції за участю атому Нітрогену та реакції електрофільного заміщення по ароматичному ядру, властиві ароматичним вуглеводням. Аміногрупа в молекулі ариламіну за рахунок виявлення +M-ефекту виступає як сильний електронодонор у відношенні до бензенового кільця та тим самим активізує його реакційну здатність в реакціях електрофільного заміщення. Через це ариламіни вступають у реакції електрофільного заміщення значно легше, ніж бензол. Будучи орієнтантом I роду, аміногрупа спрямовує електрофільне заміщення в *орто*- і *пара*-положення.

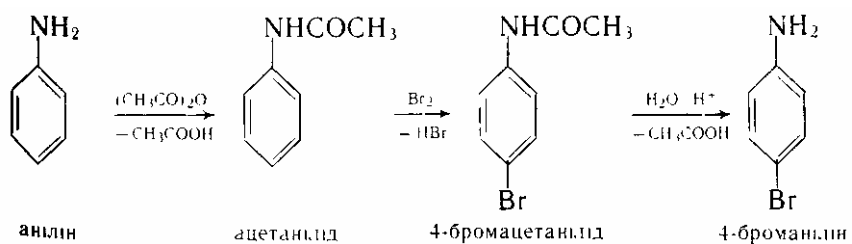
**Галогенування.** Анілін легко реагує з галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) у відсутності каталізатора, утворюючи 2,4,6-тригалогенопохідні. Так, при обробці аніліну бромною водою практично з кількісним виходом утворюється осад 2,4,6-триброманіліну:



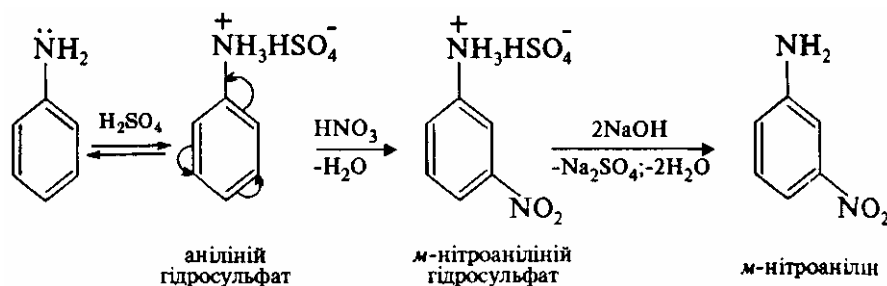
Хлор у водних розчинах окислює анілін, тому хлорування з утворенням 2,4,6-трихлораніліну здійснюють дією хлору в неводних розчинниках, наприклад в чотирьохлористому вуглеці.

Для добування моногалогенозаміщених ариламіні спочатку переводять в N-ацильні похідні, частіше в N-ацетильні, котрі потім галогенують і гідролізують. N-Ацетиламіногрупа є орієнтантом I роду, але її активуючий вплив на бензенове

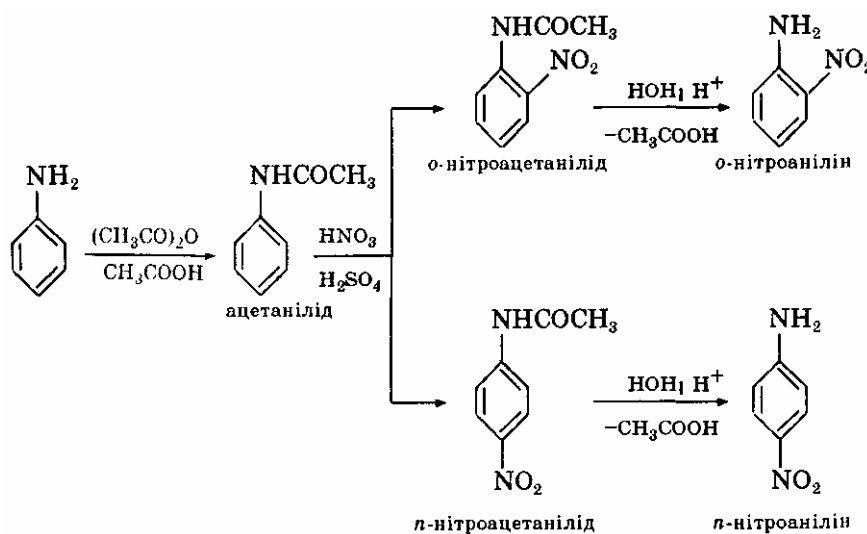
кільце значно менший, ніж аміногрупи:



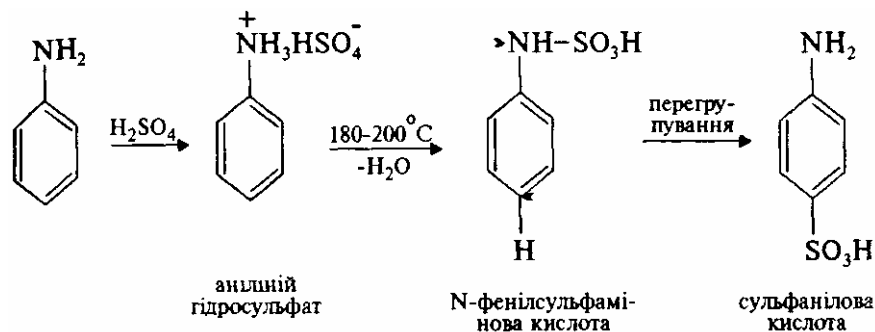
**Нітрування.** У порівнянні з нітруванням ароматичних вуглеводнів нітрування ариламінів має ряд особливостей. Враховуючи, що ароматичні аміни легко окиснюються концентрованою нітратною кислотою, пряме нітрування їх нітратною кислотою здійснити неможливо. При використанні як нітруючого реагенту нітруючої суміші ариламін, поряд з окисними процесами, які частково відбуваються, перетворюються на ариламонійні солі. Амонійна група, будучи електроноакцепторним замісником, утруднює нітрування та сприяє утворенню переважно *мета*-ізомеру:



З метою захисту аміногрупи від процесів окиснення та протонування по атому Нітрогену ароматичні аміни спочатку ацетилують. Після нітрування N-ацильні похідні гідролізують в кислому або лужному середовищі:



**Сульфування:**



Сульфанілова кислота широко застосовується у виробництві барвників і лікарських засобів. Вона є структурним фрагментом великої групи лікарських препаратів антибактеріальної дії, відомих під назвою сульфаніламідів. Родоначальником сульфаніламідних препаратів є амід сульфанілової кислоти, застосовуваний у медичній практиці під назвою стрептоцид:

