

Лекция 31

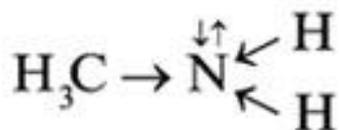
АМИНЫ

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Лекция 31

Амины

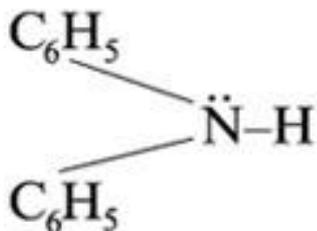
Структурные формулы



метиламин
(первичный
алифатический
амин)



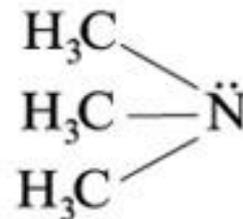
фениламин
(анилин, первичный
ароматический
амин)



дифениламин
(вторичный
ароматический
амин)



метилфениламин
(N-метиланилин,
вторичный
жирноаромати-
ческий амин)



триметиламин
(третичный
алифатический
амин)

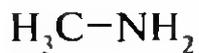
Лекция 31

Амины

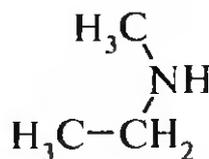
Классификация по природе углеводородного радикала



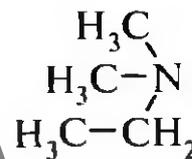
аммиак



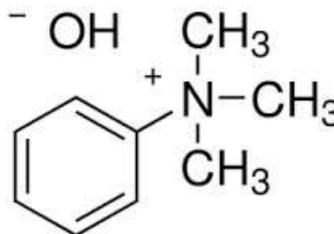
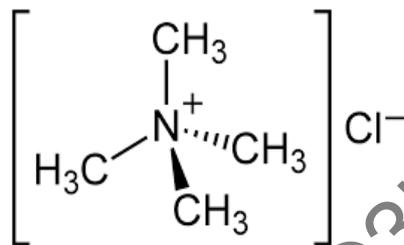
первичный амин,
метиламин



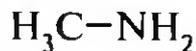
вторичный амин,
метилэтиламин



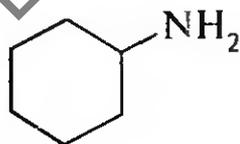
третичный амин,
диметилэтиламин



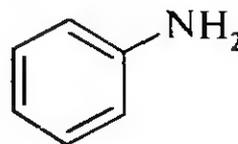
Четвертичные аммониевые соли и основания



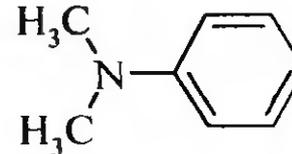
алифатический
амин, метиламин



алициклический амин,
циклогексиламин



ароматический амин,
анилин



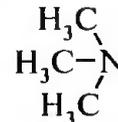
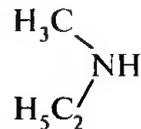
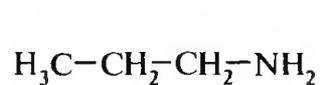
смешанный амин,
N,N-диметиламин

Классификация аминов в зависимости от природы углеводородного радикала

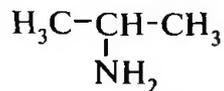
Лекция 31

Амины

Номенклатура



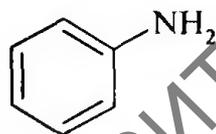
Метамерия алкиламинов ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$)



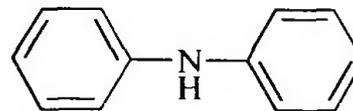
изопропиламин



метилпропиламин

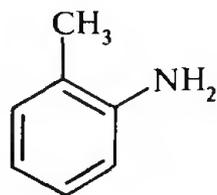


фениламин.
аминобензол, анилин

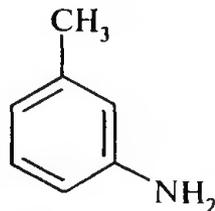


дифениламин

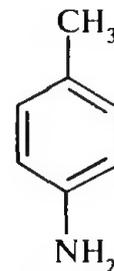
Производные *толуола*, содержащие *аминогруппу* в бензольном ядре, называются *толуидинами*:



o-толуидин



m-толуидин



p-толуидин

Лекция 31

Амины

Амины метиленового ряда

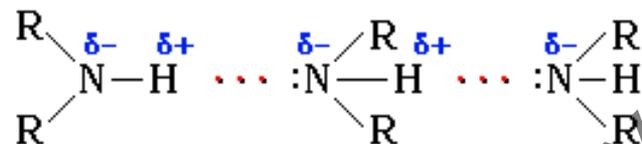
Название	Молекулярная формула	Структурная формула
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2^{(e)}$	CH_3NH_2
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^{(e)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
Пропиламин	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Бутиламин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Пентиламин ^a	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Гексиламин	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

^a Иногда *пентил-* заменяют тривиальным названием *амил-*. - Перев.

Лекция 31

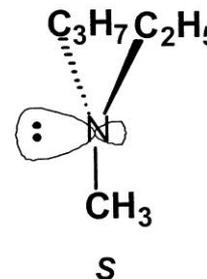
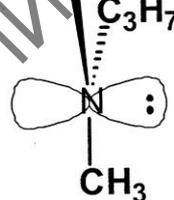
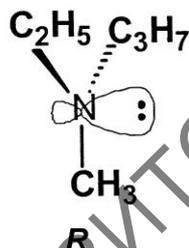
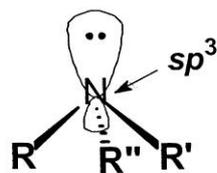
Амины

Пространственная изомерия: энантиомеры

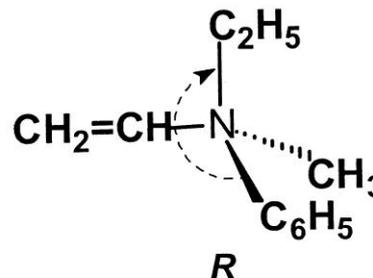
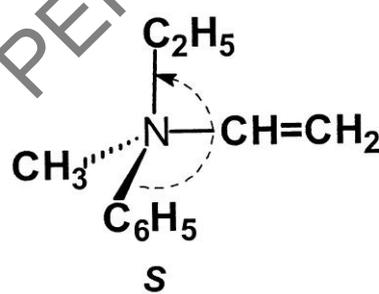


Ассоциация молекул аминов в результате образования межмолекулярных водородных связей

«фантом»-лиганд



Пирамидальная инверсия (рацемизация) изомеров третичных аминов



Энантиомеры четвертичных аммониевых солей

Лекция 31

Амины

Основные свойства аминов

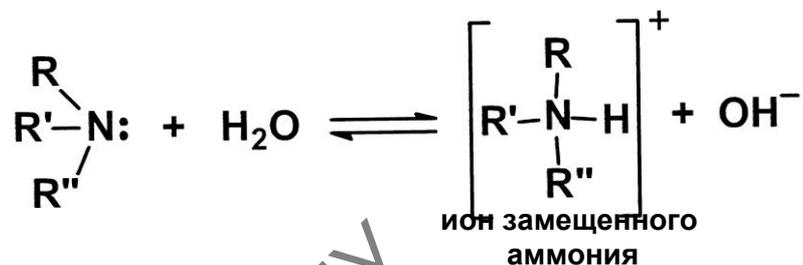
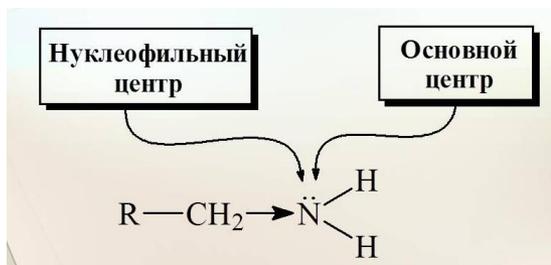
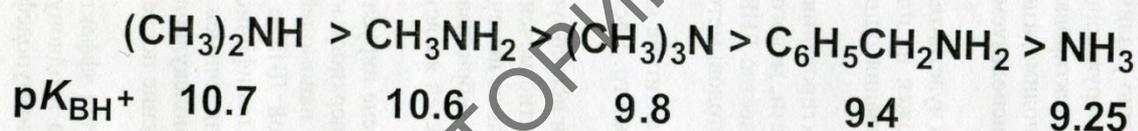
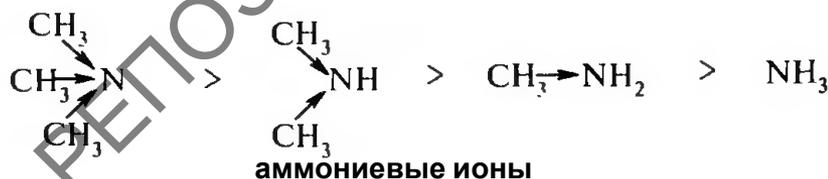


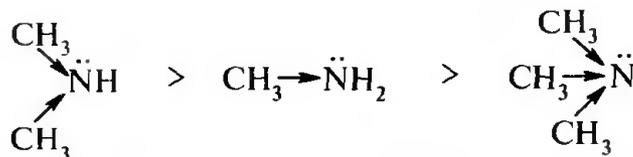
Схема реакции образования иона замещенного аммония



Увеличение основности в ряду алкиламинов



Перераспределение электронной плотности на атоме азота в присутствии электронодонорных (алкильных) радикалов в газовой фазе и неводных растворах



Изменение основности в ряду аминов в водном растворе: влияние стерического и сольватационного эффекта растворителя

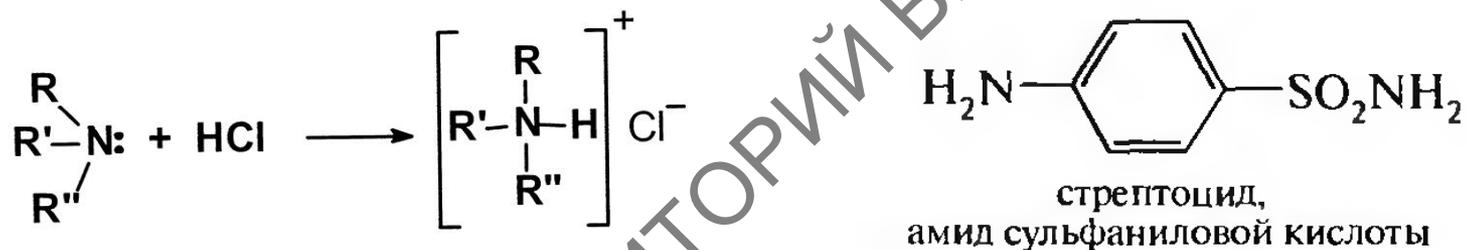
Лекция 31

Амины

Соли аммония, кислотные свойства аминов



Щелочная среда растворов ионов замещенного алкиламмония



Соли алкиламмония

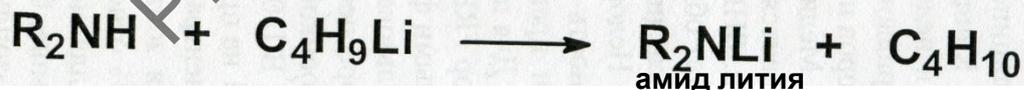


Схема реакции взаимодействия аминов с металлорганическими соединениями с образованием амидов металлов

Лекция 31

Алкиламины

Нуклеофильные свойства: реакции алкилирования

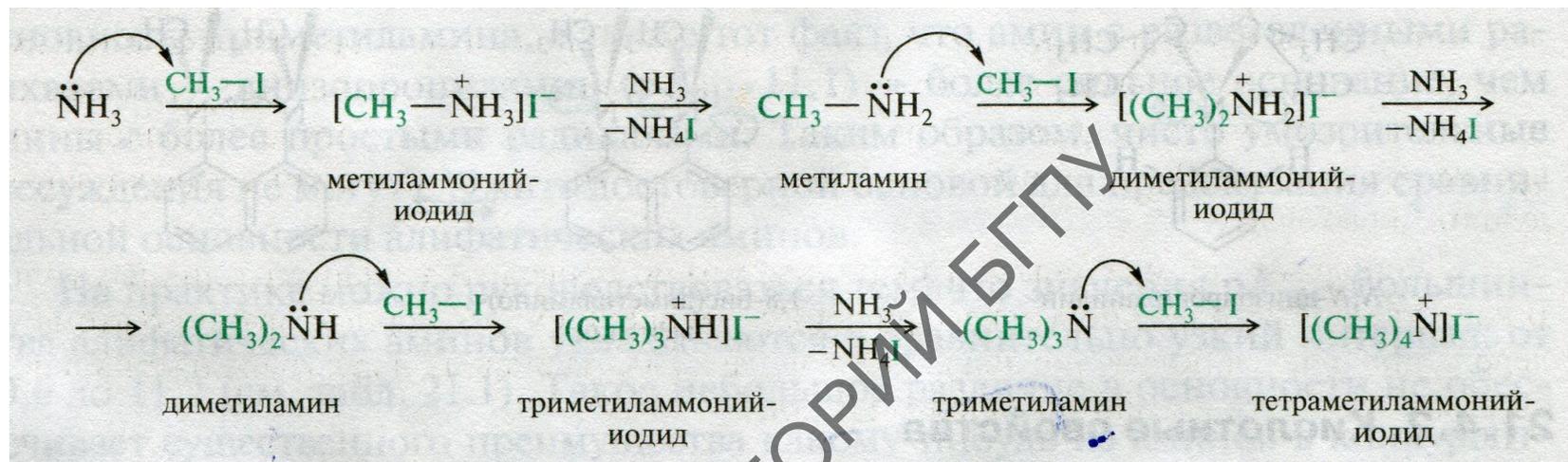


Схема реакции алкилирования аммиака и алкиламинов

- Образующаяся в ходе реакции замещения аммониевая соль обменивается протоном с аммиаком или амином!!!

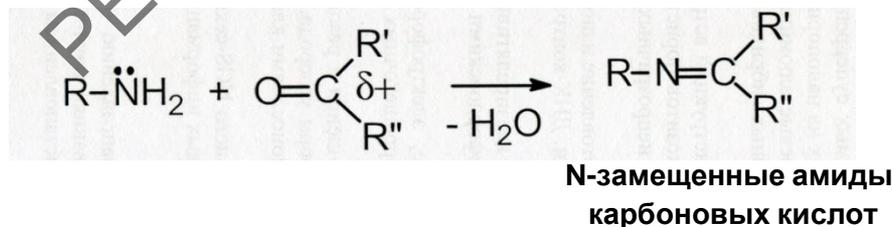


Схема реакции ацилирования первичных и вторичных аминов (нуклеофильное замещение)

Лекция 31

Алкиламины

Нуклеофильные свойства: реакции карбонилирования

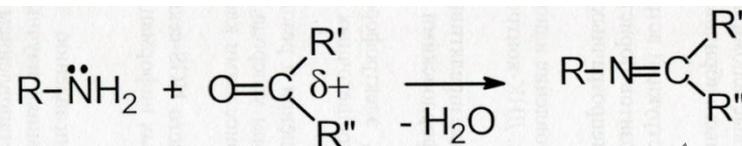
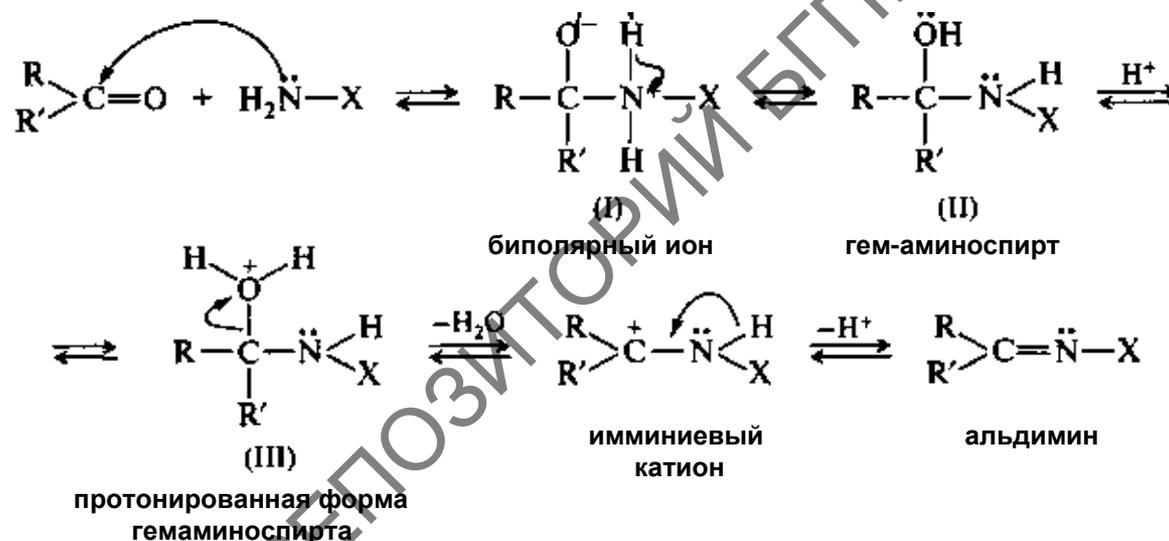


Схема реакции взаимодействия с карбонильными соединениями



Механизм реакции взаимодействия с карбонильными соединениями

- На первой стадии реакции присоединения первичного амина образуется **биполярный ион**.
- **Биполярный ион** стабилизируется в результате переноса протона от азота к кислороду с образованием нейтрального **гемаминоспирта**.
- **Гемаминоспирт** далее протонируется по атому кислорода.
- Отщепление воды от протонированной формы приводит к образованию **имминиевого катиона**.
- **Имминиевый катион** стабилизируется в результате отщепления протона в конечный продукт - **альдимин** или **кетимин**.

Лекция 31

Алкиламины

Нуклеофильные свойства: реакции ацилирования

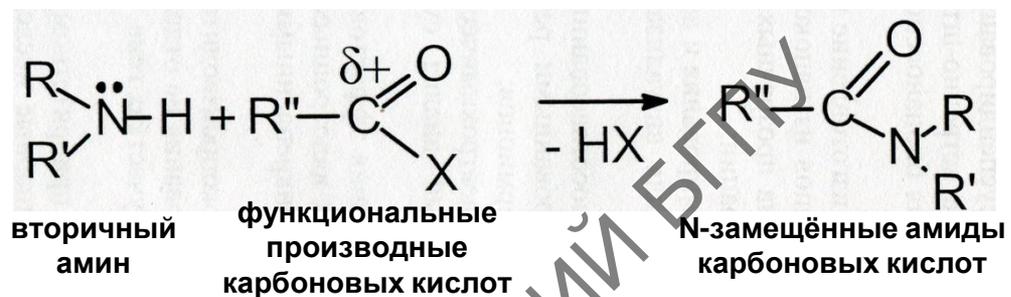


Схема реакции ацилирования первичных и вторичных аминов

Лекция 31

Амины

Расщепление гидроксида тетраалкиламмониев



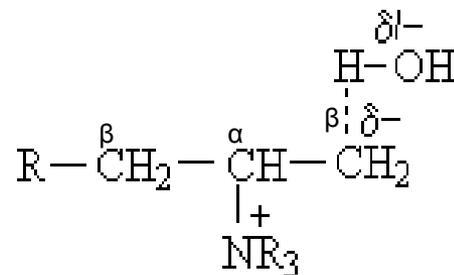
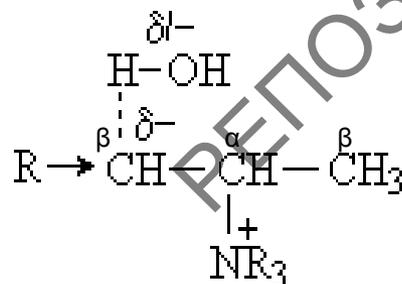
тетраалкиламмоний

алкен

триалкиламин



Схема реакции расщепления гидроксидов тетраалкиламмония



более дестабилизированное
переходное состояние (I)

менее дестабилизированное
переходное состояние (II)

Механизм реакции расщепления гидроксидов тетраалкиламмония

Лекция 31

Амины

Основность ариламинов

алифатические амины > ароматические амины

pK_{BH^+}

10–11

4–5

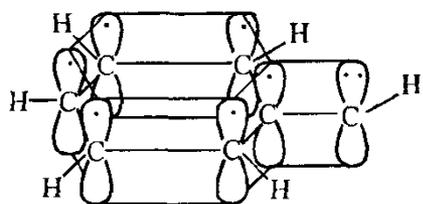


схема расположения и перекрытия p -электронных облаков

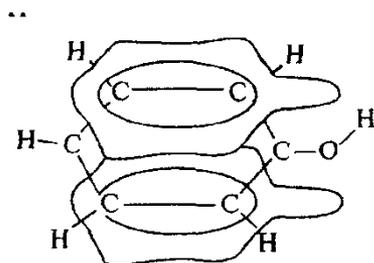
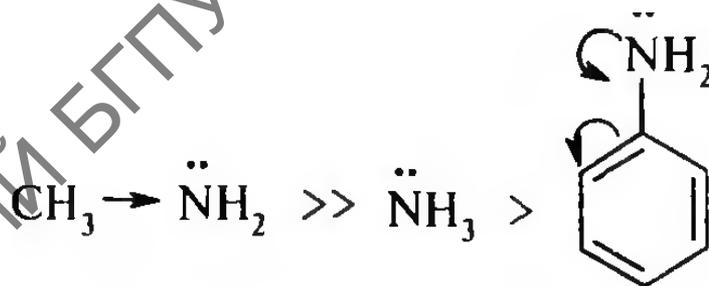
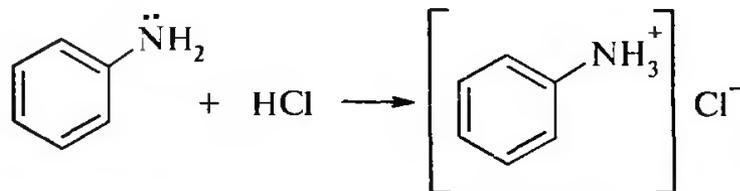


схема образования единого π -электронного облака



p, π -Сопряжение у аренаминов

Изменение основности в ряду аминов



анилиния хлорид,
хлористый фениламмоний,
солянокислый анилин

Образование солей анилина (ариламинов)

Лекция 31

Амины

Основность ариламинов

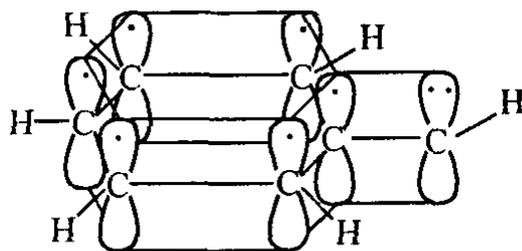


схема расположения и перекрытия p -электронных облаков

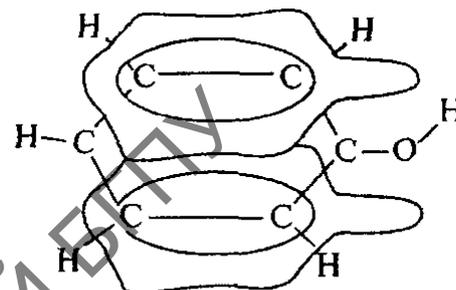
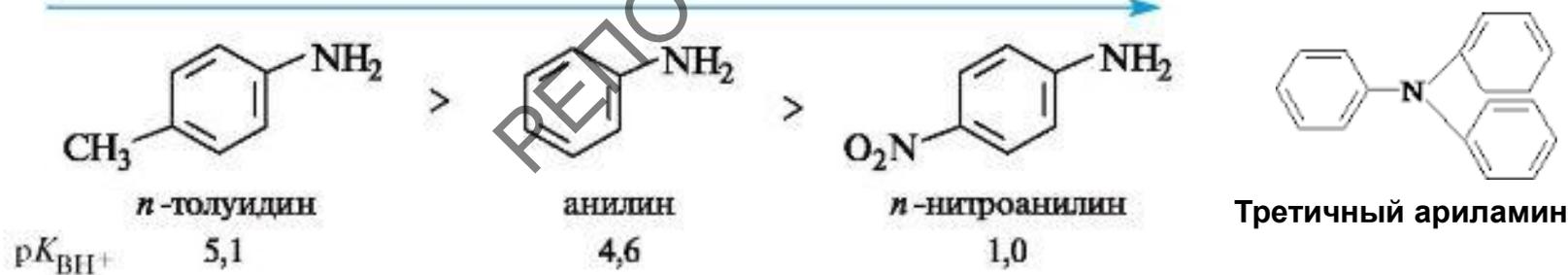


схема образования единого π -электронного облака

ρ, π -Сопряжение у аренаминов

Уменьшение основности



Влияние заместителей в бензольном кольце на основность ариламинов

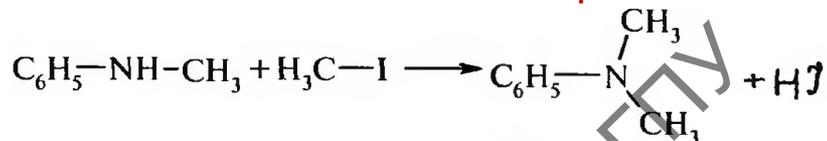
Лекция 31

Амины

Аренамины: нуклеофильные свойства

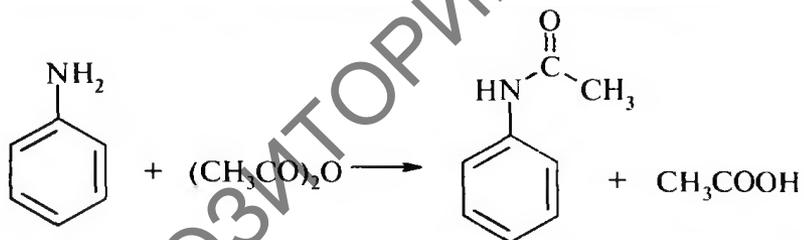


N-метиланилин
N-алкилариламины



N,N-диметиланилин
N,N-диалкилариламины

Схема реакции алкилирования аренаминов



N-фениламид уксусной кислоты,
ацетанилид,
анилид уксусной кислоты
N-замещенные амиды
карбоновых кислот

Схема реакции ацилирования аренаминов

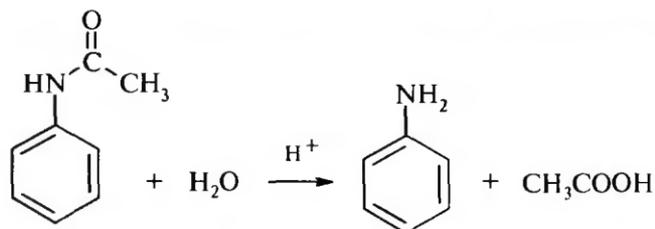


Схема реакции гидролиза ацильных производных аренаминов

Лекция 31

Амины

Аренамины: реакции электрофильного замещения в бензольном ядре

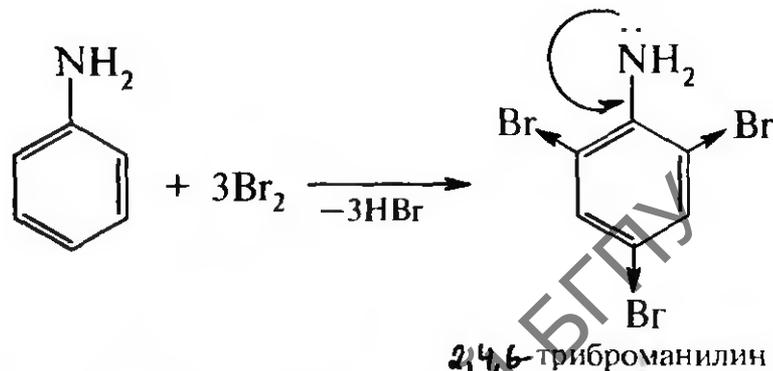


Схема реакции бромирования аренаминов

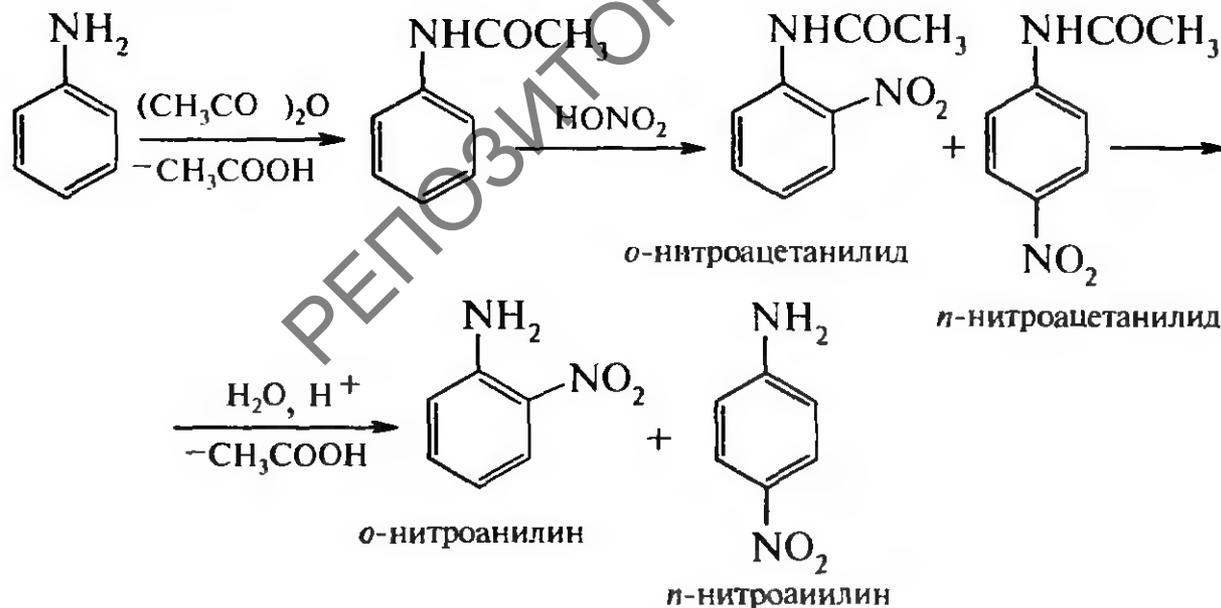


Схема реакции нитрования аренаминов

Лекция 31

Амины

Ариламины: сульфирование, сульфаниламиды

Реакция протекает через стадию образования ***N*-фенилсульфаминовой кислоты**, которая перегруппировывается в ***p*-аминобензолсульфокислоту**:

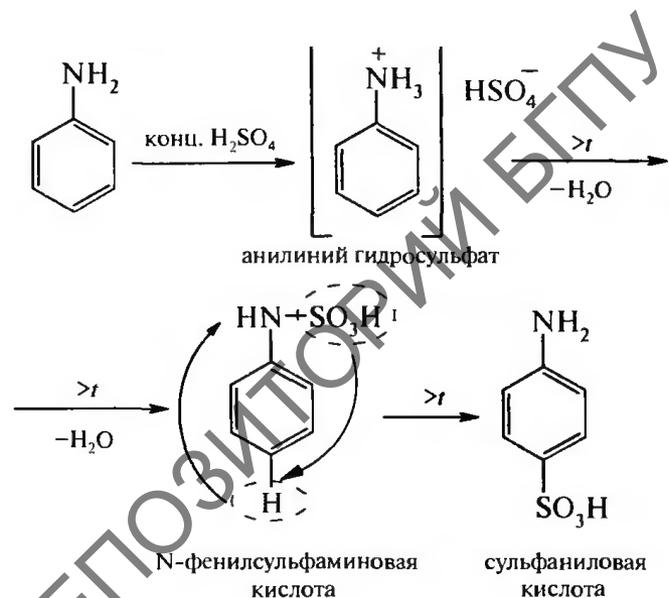


Схема реакции сульфирования аминаминов



Лекция 31

Амины

Сульфаниламиды: антибактериальное (цитостатическое действие)

