

# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

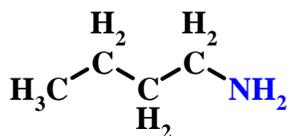
## Тема 8. Алифатические амины

1. Строение молекул, классификация и номенклатура алифатических аминов.
2. Методы получения алифатических аминов.
3. Реакционная способность алифатических аминов: образование солей; алкилирование и ацилирование; реакция с нитритной (азотистой) кислотой.

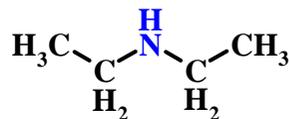
# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Функциональная группа алифатических аминов –  $\text{NH}_2$  (*амино-*)

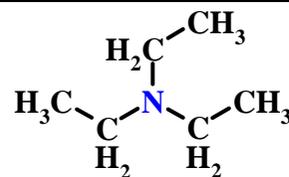
## Классификация алифатических аминов:



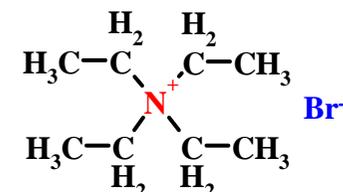
*первичные  
бутиламин*



*вторичные  
диэтиламин*



*третичные  
триэтиламин*



*четвертичные  
тетраэтиламмоний  
бромид*

## Номенклатура алифатических аминов

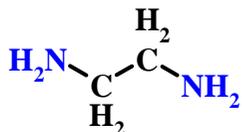
Название алифатических аминов образуют по алкильным заместителям при атоме азота (*амины = алкилпроизводные аммиака*):

*алкильные радикалы* + *-амин*

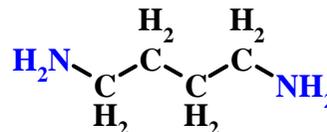
Четвертичные аммонийные соли:

*алкильные радикалы* + *-аммоний* + (*противоион+ид*)

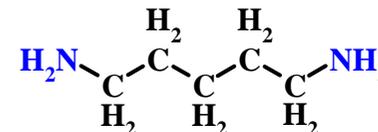
Тривиальные  
наименования:



*этилендиамин*



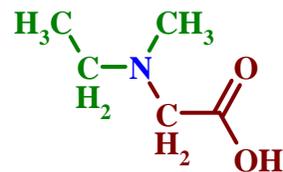
*путресцин*



*кадаверин*

Группа  $\text{NH}_2$  как заместитель: *амино-*

Заместители при атоме азота  
обозначаются префиксом **N-**

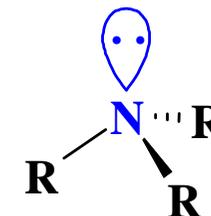
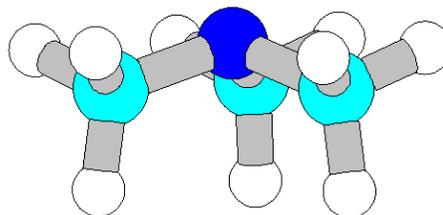
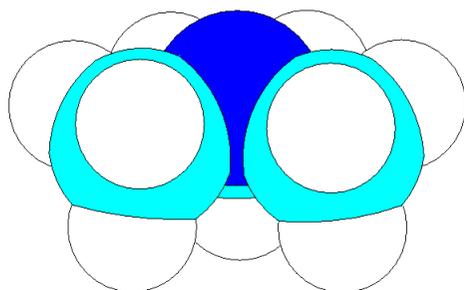


*N-метил-N-этил-  
аминоуксусная кислота*

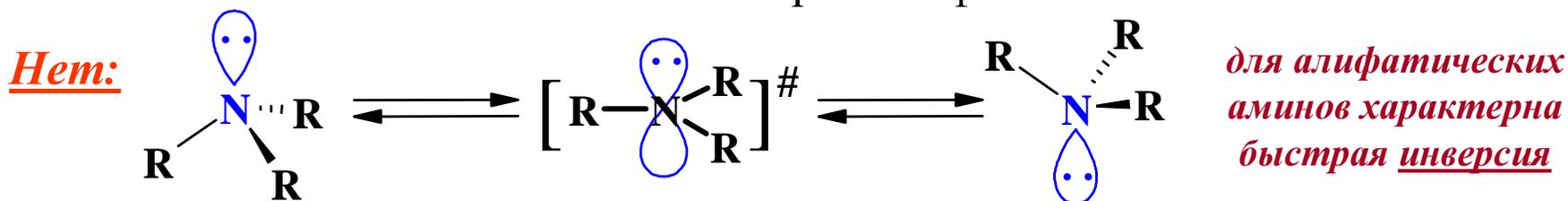
# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

## Строение молекул алифатических аминов

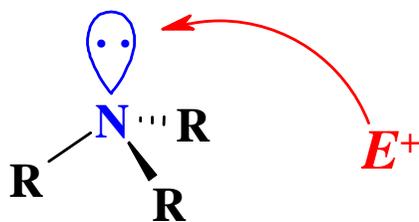
*Атом азота* в молекулах аминов находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, его три ковалентные связи и неподеленная пара электронов образуют тетраэдр



Возможна ли оптическая изомерия алифатических аминов?



Оптическая изомерия теоретически возможна для *четвертичных аммонийных солей*, однако они, как правило, образуются из исходных оптически неактивных аминов, а значит, представляют собой рацемические смеси



Неподеленная пара электронов атома азота является объектом **электрофильной атаки** и определяет **нуклеофильные свойства** алифатических **аминов**

# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

## Способы получения алифатических аминов

1. Алкилирование аммиака спиртами и галогеналканами:

Пропускание аммиака и паров спирта над оксидами *Al, Th, Ti, Si...* при 300-500°C



*разделяются разгонкой на высокоэффективных ректификационных колоннах*

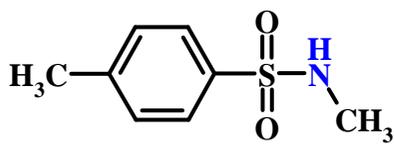
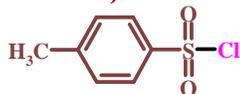
Алкилирование аммиака и аминов по *Гофману*, 1849:



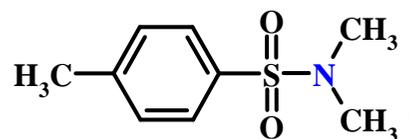
*отгонка с водяным паром*

### Разделение:

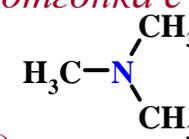
*реакция с тозилхлоридом в слабощелочной среде*



*осаждение кислоты*



*отгонка с водяным паром*



*На последней стадии – разложение тозиламинов в водных растворах сильных минеральных кислот*

Активность алкилгалогенидов: **R-I** > **R-Br** >> **R-Cl** >> **R-F**

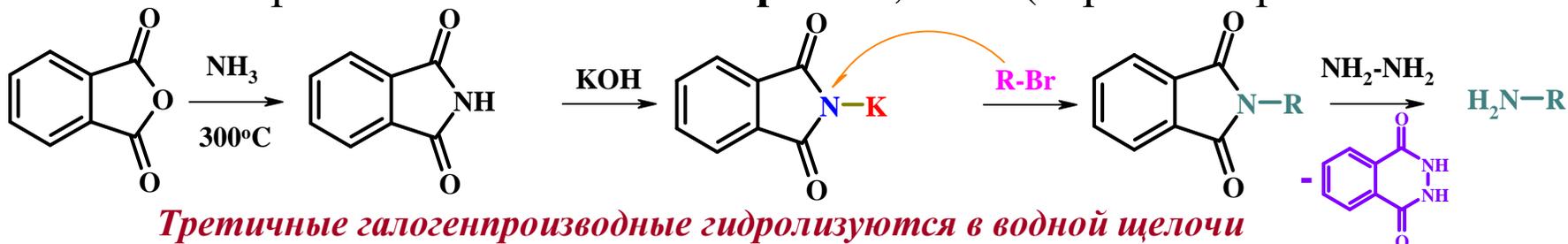
Реакция проходит по механизму  $S_N2$  и сильно тормозится под влиянием **стерических факторов**

Метилюидид	V ~	100
Этилюидид	V ~	9
Пропилюидид	V ~	2
Изопропилюидид	V ~	0.2

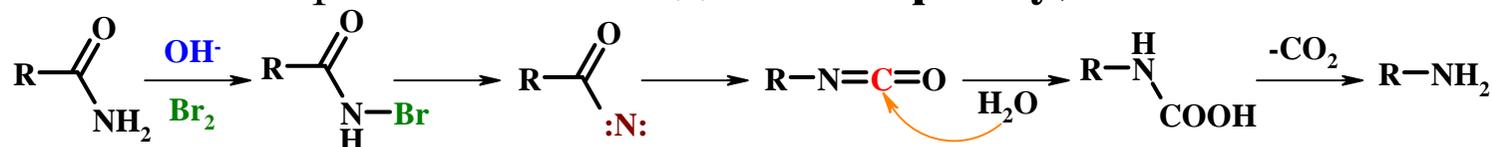
# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

## Способы получения алифатических аминов

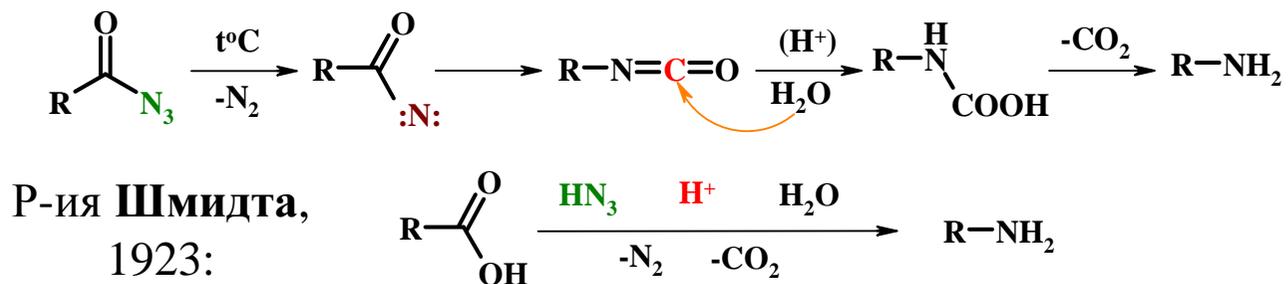
2. Синтез первичных аминов по Габриэлю, 1887 (перв. и втор. галогеналканы):



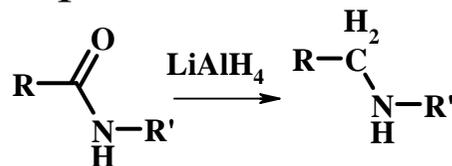
3. Окислительное разложение амидов по Гофману, 1882:



4. Разложение азидов карбоксильных кислот по Курциусу:



5. Восстановление амидов карбоксильных кислот:



ТЕМА 5

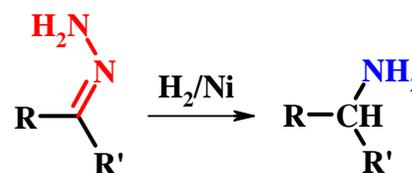
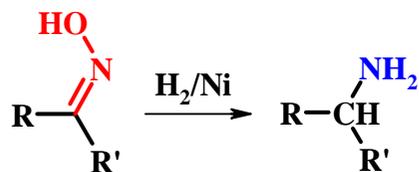
# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

## Способы получения алифатических аминов

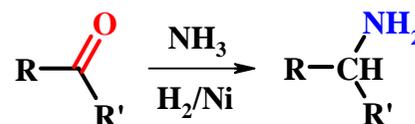
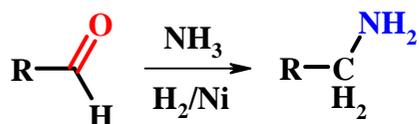
6. Восстановление нитропроизводных:



7. Восстановление оксимов и гидразонов альдегидов и кетонов:



8. Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов:

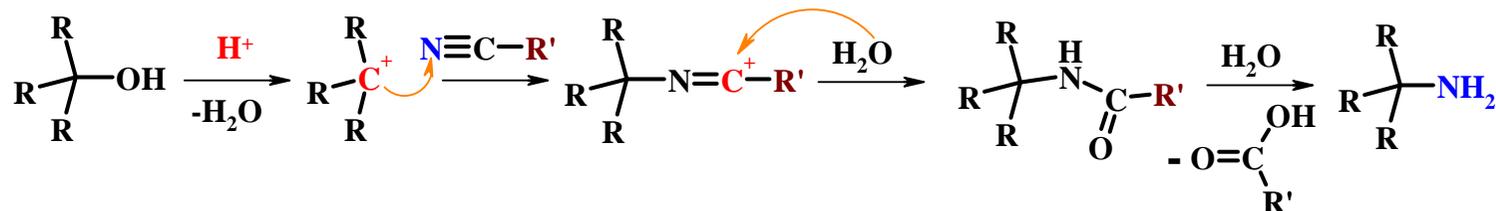


*Вместо аммиака могут использоваться  $\text{NH}_2\text{-OH}$  или  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$*

9. Восстановление нитрилов и изонитрилов:



10. Метод Риттера (*перв.* амины с *трет.* углеводородным радикалом):

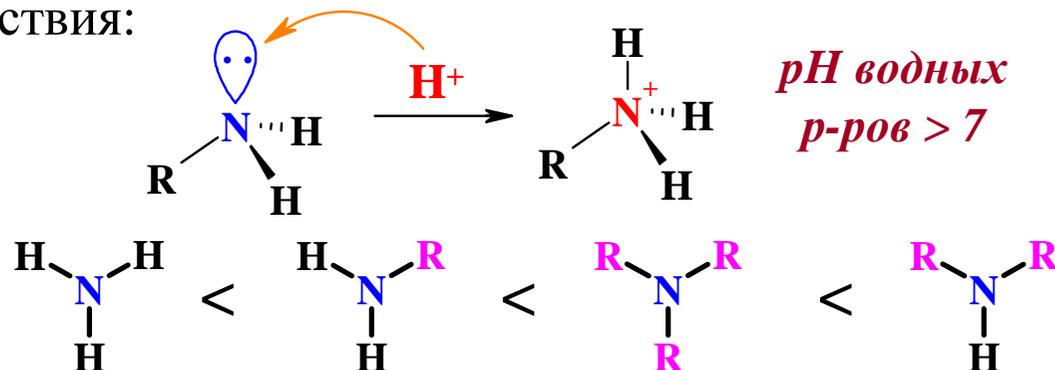


# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

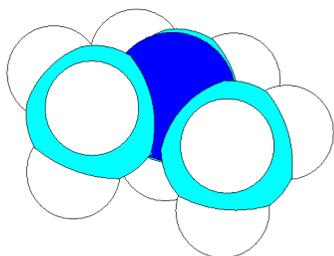
## Реакционная способность алифатических аминов

### 1. Кислотно-основные взаимодействия:

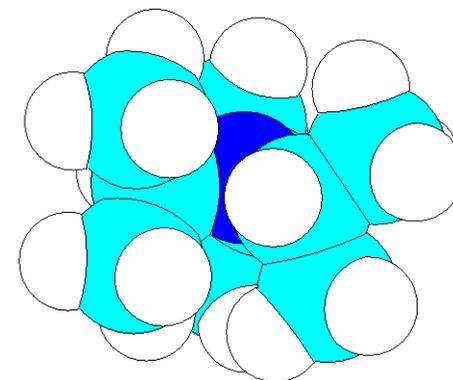
*Алифатические амины – органические основания*



*Основность аминов регулируется +I эффектом алкильных групп и стерическими факторами*

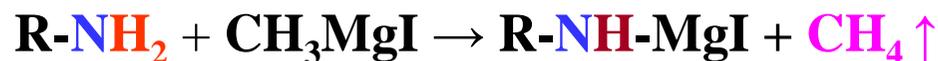
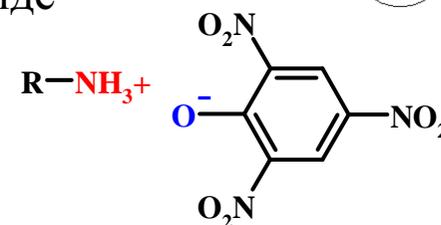


*Объемные алкильные радикалы снижают доступность неподеленной пары электронов атома азота для атаки электрофильными реагентами*



Многие амины выделялись и идентифицировались в виде **пикратов** – хорошо кристаллизующихся солей пикриновой кислоты

*N-H кислотность алифатических аминов*

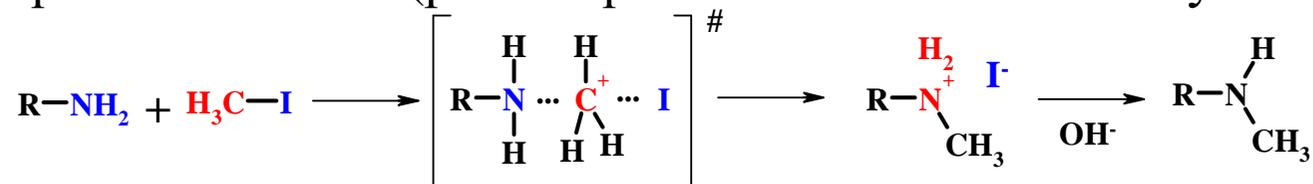


*Очень слабые кислоты, реагируют с щелочными металлами, диссоциируют в суперосновных средах, дают пробу Чугаева на подвижные атомы водорода*

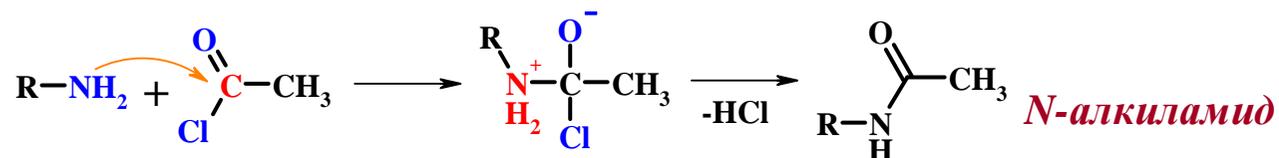
# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

## Реакционная способность алифатических аминов

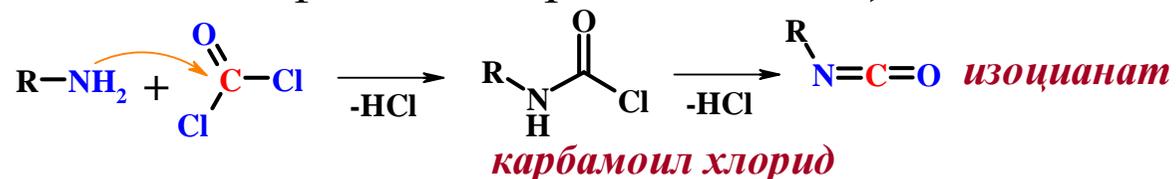
2. Алкилирование аминов (рассматривалось в «способах получения»),  $S_N2$



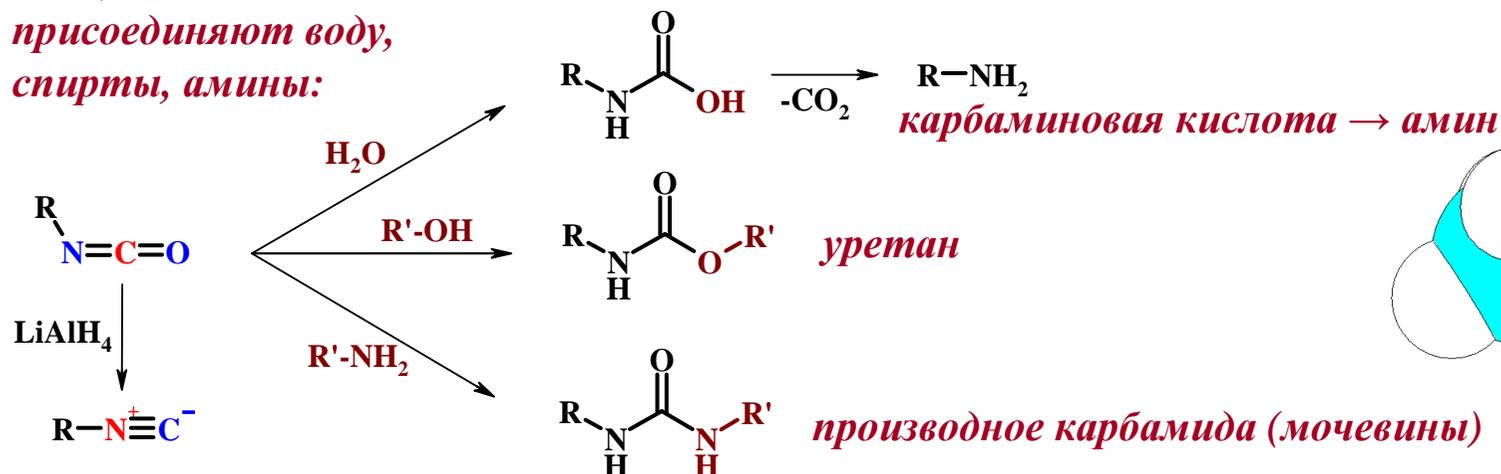
3. Ацилирование аминов (кислотами, ангидридами и хлорангидридами)



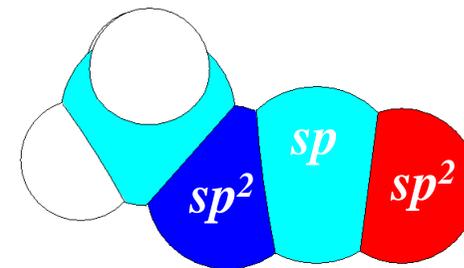
Ацилирование аминов фосгеном приводит к *изоцианатам*:



*Изоцианаты  
присоединяют воду,  
спирты, амины:*



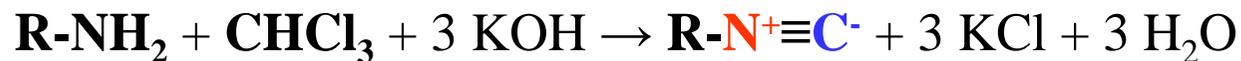
Строение м-л  
изоцианатов:



# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

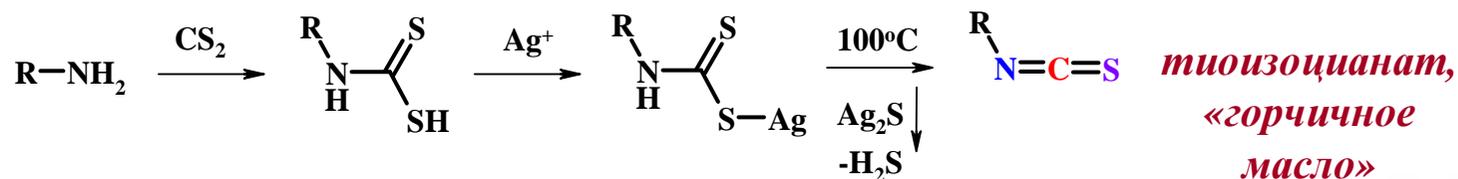
## Реакционная способность алифатических аминов

4. Изонитрильная проба – тест на первичные амины:



*изонитрил, тошнотворный запах*

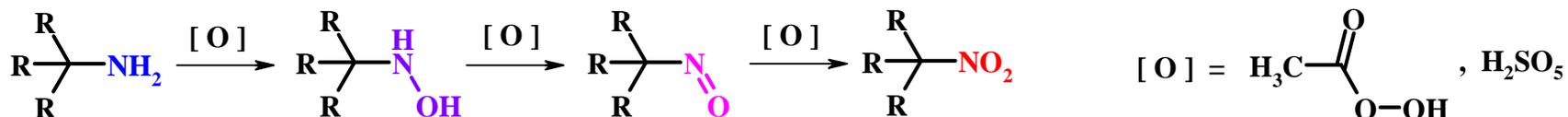
Другой качественный тест «с запахом» на первичные амины:



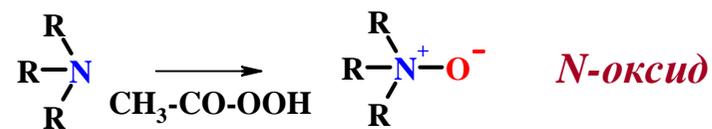
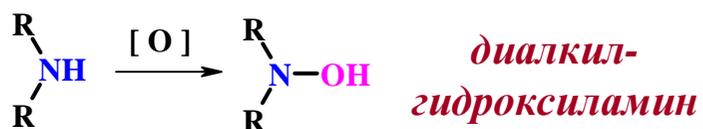
*тиоизоцианат,  
«горчичное  
масло»*



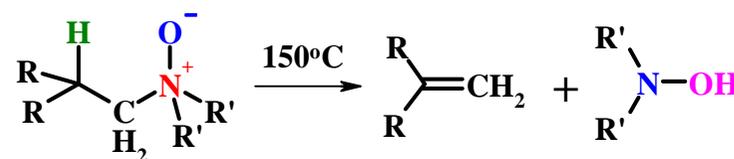
5. Окисление аминов:



*Имеет синтетическое значение только для синтеза третичных нитропроизводных*

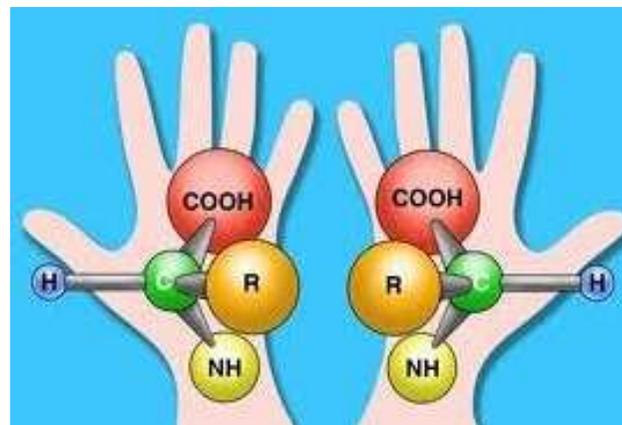
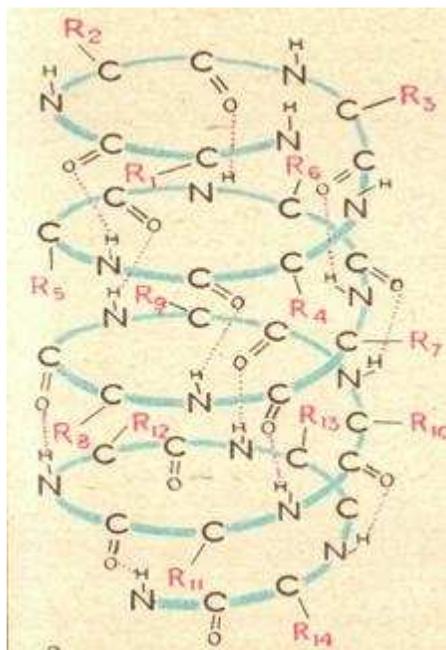
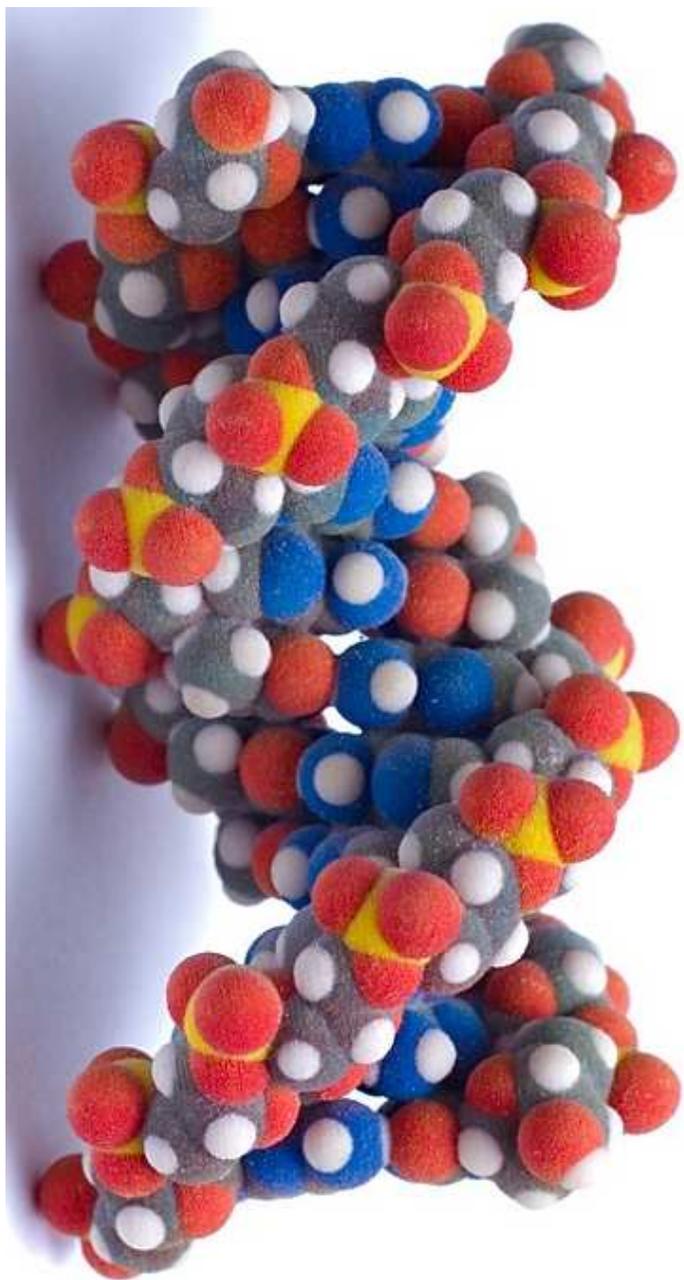


Термический распад N-оксидов, имеющих атомы водорода в β-положении:





# Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины



*Следующая  
тема – аминокислоты*

