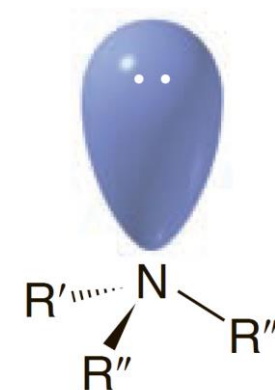
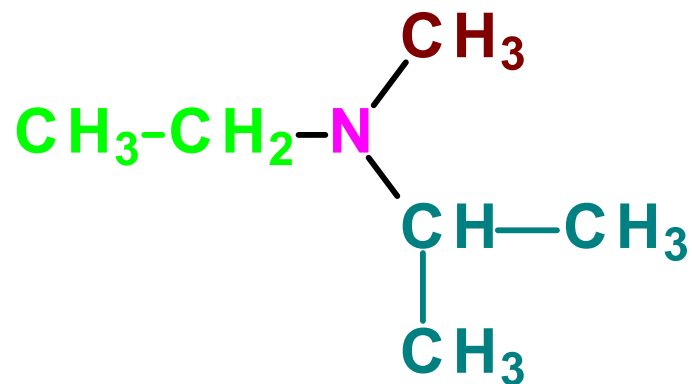
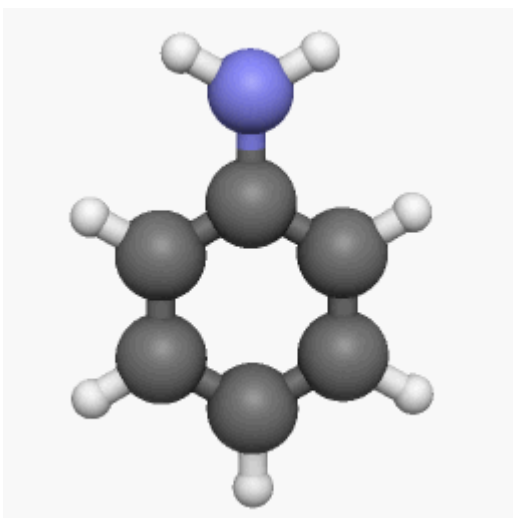




Вступ до Органічної Хімії

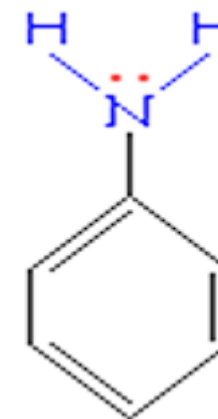
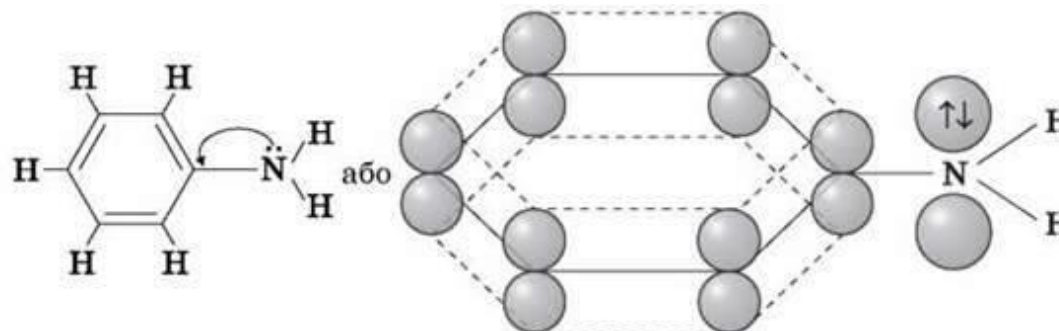
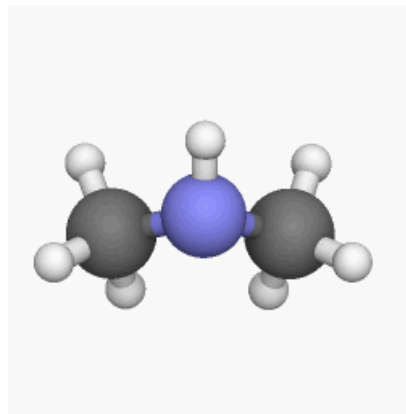


Лекція № 11. Аміни. Аліфатичні та ароматичні аміни. Основність амінів.



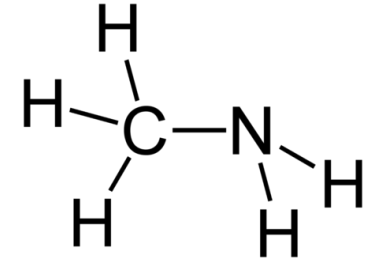
План лекції № 11

- Аліфатичні та ароматичні аміни
- Алкіламіни
- Ароматичні аміни. Анілін
- Будова аміногрупи
- Основність амінів
- Застосування амінів
- Методи одержання амінів
- Хімічні властивості амінів

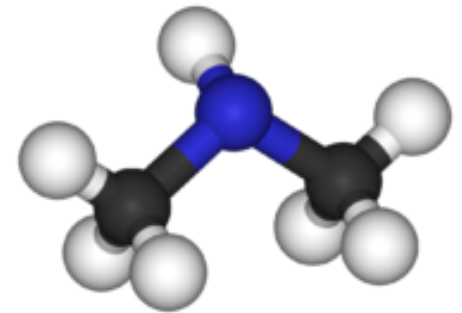
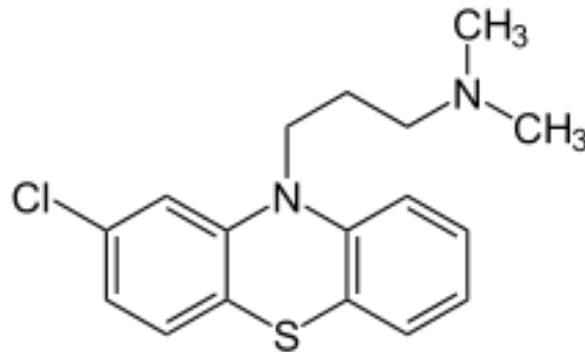
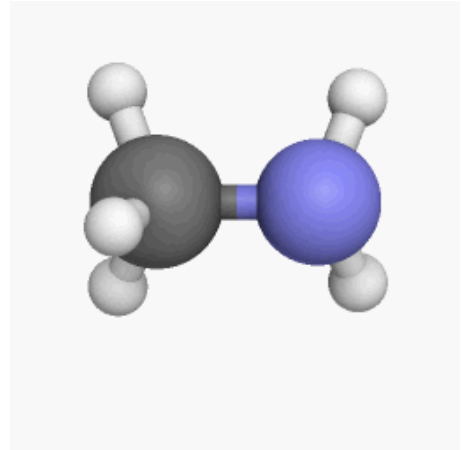


Найпростіші аміни

Метиламін — хімічна сполука з формулою $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, найпростіша органічна похідна аміаку, первинний аліфатичний амін. За нормальних умов метиламін є безбарвним газом із запахом аміаку. Використовується при синтезі лікарських препаратів і барвників антрахінонового ряду.

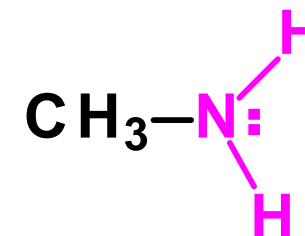


Диметиламін (N-метиламінометан) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ - безбарвний газ з різким із запахом риби. Знаходить застосування як прискорювач вулканізації каучуку та як вихідний продукт при отриманні вискооефективних лікарських препаратів (аміназин або хлорпромазин).

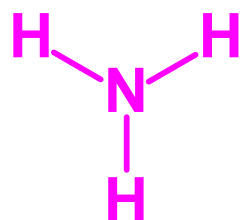


Аміни

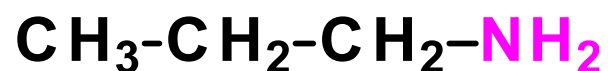
Аміни – похідні вуглеводнів, які містять одну або кілька аміногруп -NH_2 . Їх можна розглядати як похідні амоніаку, в молекулі якого атоми водню заміщені на вуглеводневі групи.



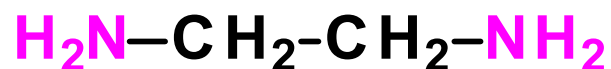
Систематичні назви амінів утворюють додаванням префікса **аміно-** до назви відповідного вуглеводню із зазначенням положення **аміногрупи** у вуглецевому ланцюгу. Щоб назвати первинний амін ланцюг нумерують починаючи з атома, до якого ближче розташована аміногрупа.



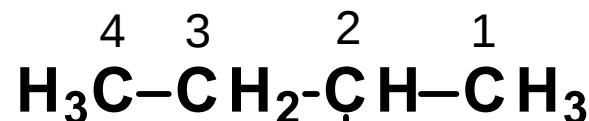
амоніак



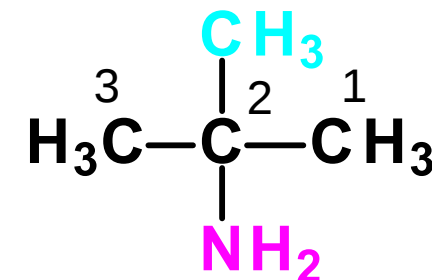
1-амінопропан



1,2-діаміноетан
(етилендіамін)



2-амінобутан

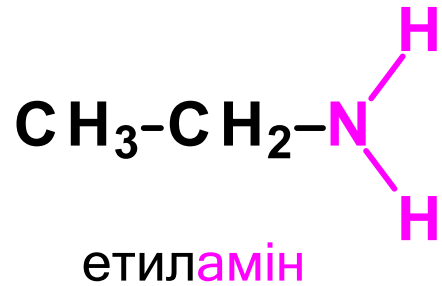


2-аміно-2-метил-пропан

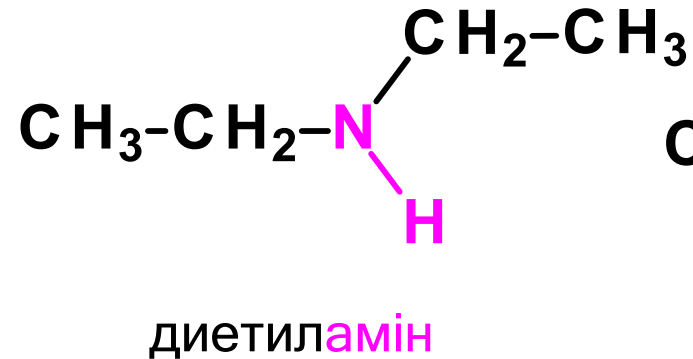
Класифікація амінів

Аміни — похідні вуглеводнів, які містять одну або кілька аміногруп -NH_2 . За розміщенням аміногрупи у вуглецевому ланцюгу аміни підрозділяють на **первинні**, **вторинні** й **третинні**. Відомі також сполуки з **четвертинним** атомом азоту, четвертинний гідроксид амонію і його солі.

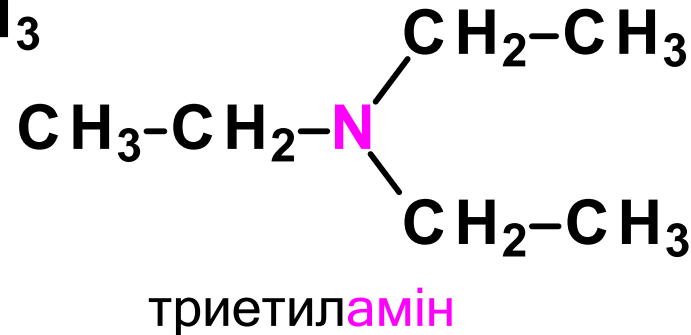
первинний
амін



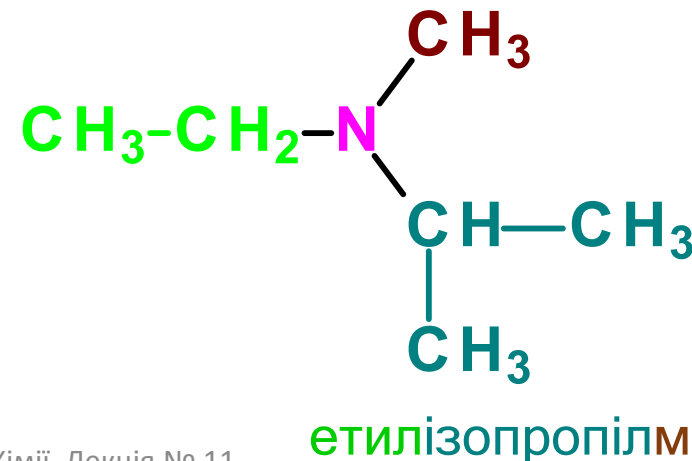
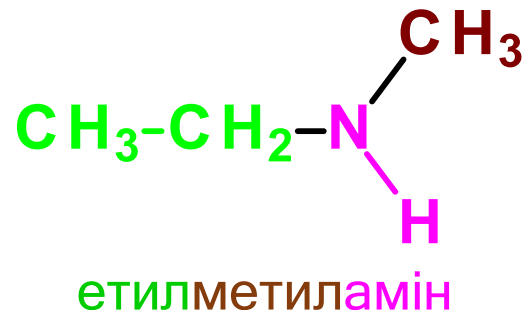
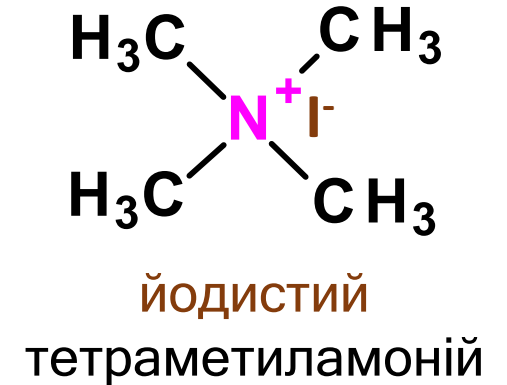
вторинний
амін



третинний
амін



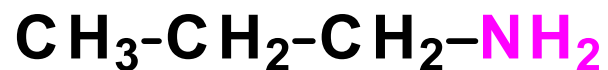
четвертинний
амін



Класифікація амінів

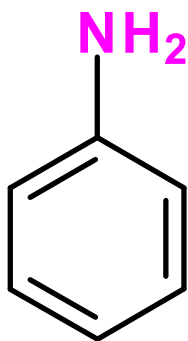
Аміни — похідні вуглеводнів, які містять одну або кілька аміногруп -NH_2 . Залежно від природи вуглеводневого радикалу, з яким зв'язана аміногрупа, розрізняють **аліфатичні** та **ароматичні** аміни.

первинний
аліфатичний амін



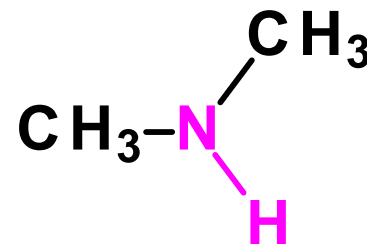
пропіла**мін**

первинний
ароматичний амін



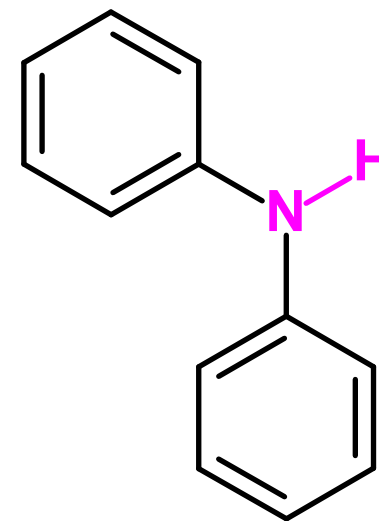
амінобензен
(феніла**мін**)
(анілін)

вторинний
аліфатичний амін



диметила**мін**

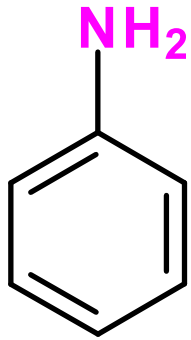
вторинний
ароматичний амін



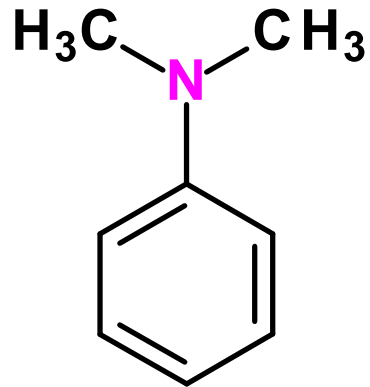
N,N-дифеніла**мін**

Ароматичні аміни

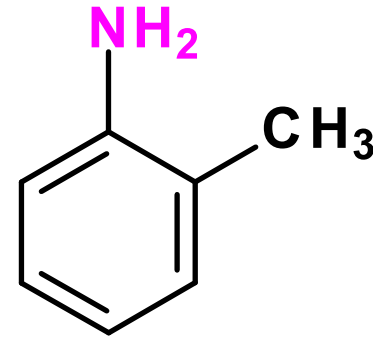
Ароматичні аміни – аміни, що містять одне або декілька ароматичних замісників.



амінобензен
(феніламін)
(анілін)

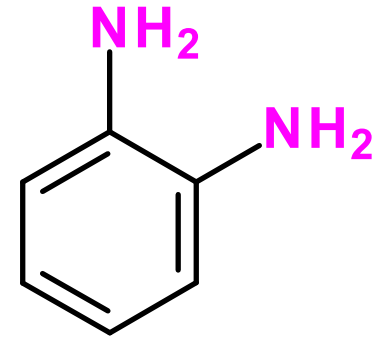


N,N-диметиланілін

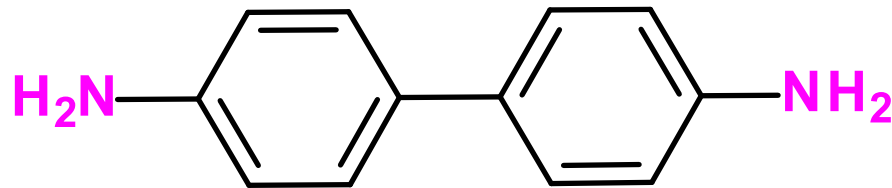


орто-толуїдін

(існують також *мета*- і *пара*-ізомери)



орто-фенілендіамін

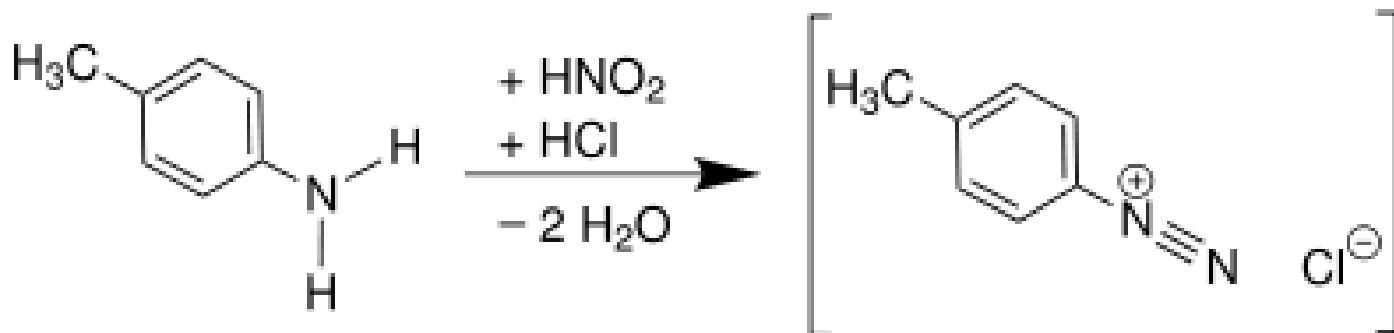


бензидин
(4,4'-діамінобіфеніл)

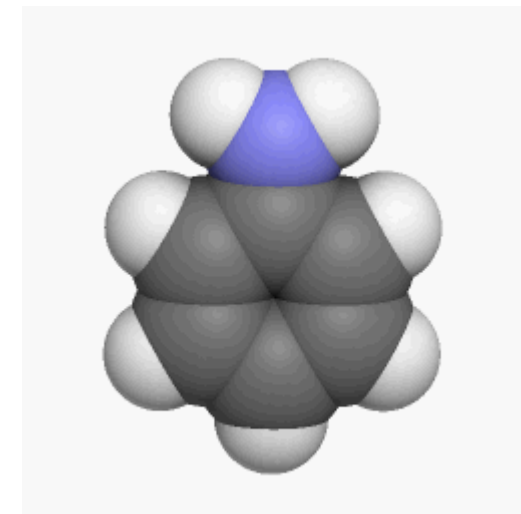
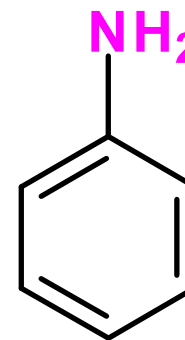
Анілін

Анілін (феніламін) - найпростіший ароматичний амін. Назва "анілін" походить від назви однієї з рослин, що містять індиго - *Indigofera anil* (сучасне міжнародне назва рослини - *Indigofera suffruticosa*). Являє собою безбарвну маслянисту рідину з характерним запахом, трохи важчу за воду й погано в ній розчинну. На повітрі анілін швидко окислюється й набуває червоно-бурого забарвлення. Отруйний.

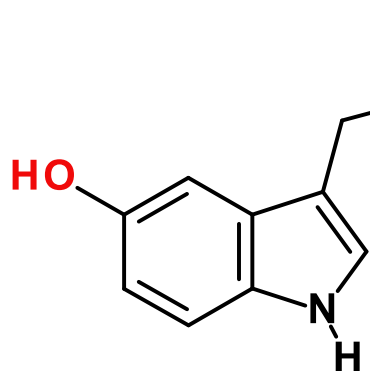
Головна галузь застосування аніліну - синтез барвників і лікарських засобів.



Під дією нітритної кислоти на солі аніліну утворюються діазосполуки, які широко застосовують у виробництві барвників

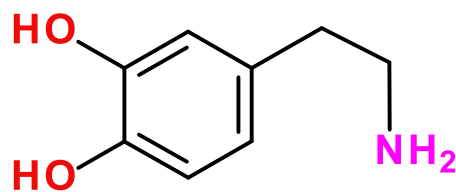


Важливі природні та синтетичні аміни

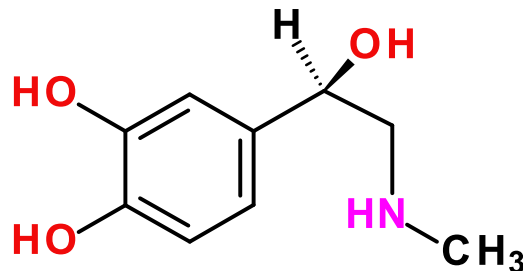


серотонін

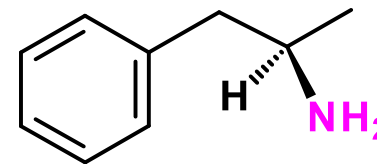
(“гормони щастя”)



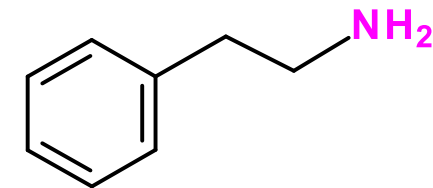
дофамін



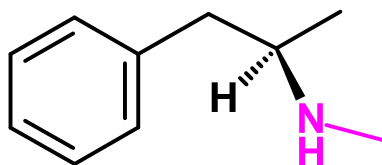
адреналін



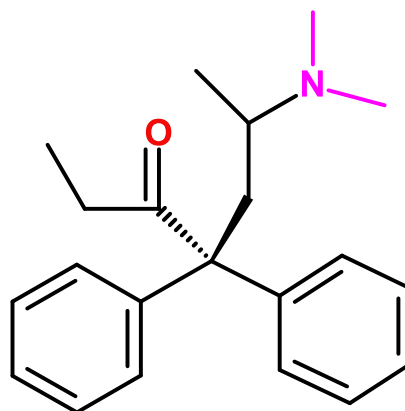
амфетамін



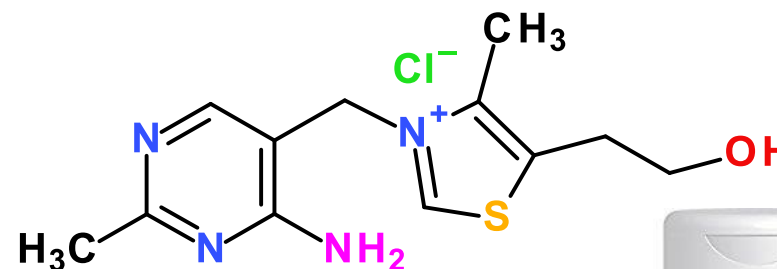
2-фенілетиламін



метамфетамін



метадон



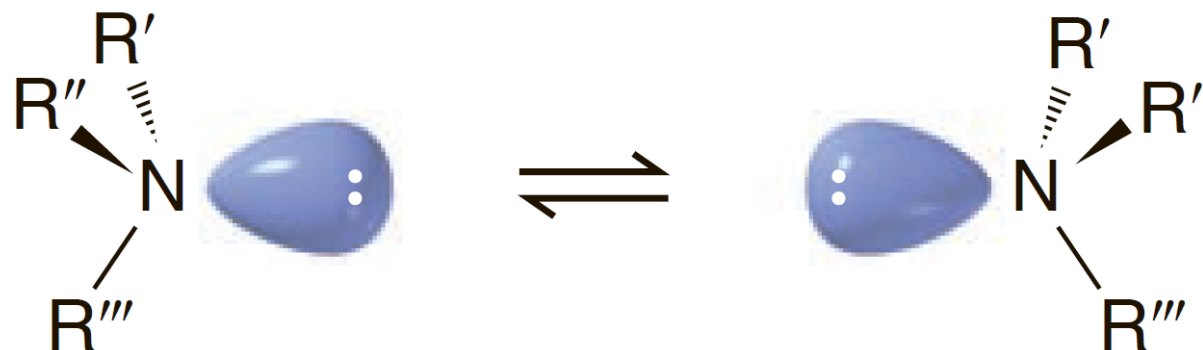
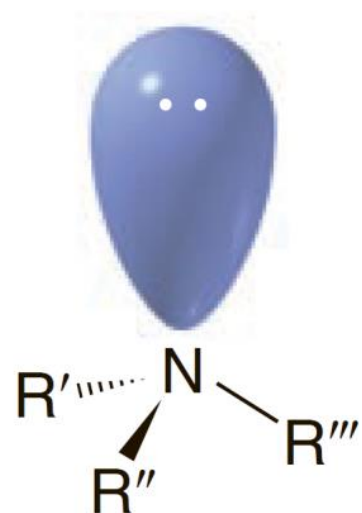
тіамін хлорид
(вітамін B₁)



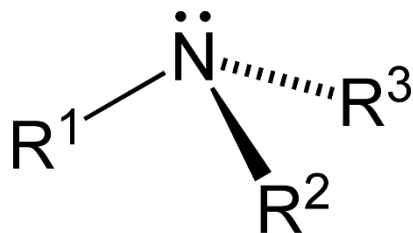
³⁵
Breaking
⁵⁶
Bad

Будова аміногрупи

Аміногрупа -NH_2 має пірамідальну будову; атоми азоту та водню знаходяться в стані sp^3 -гібридизації. У всіх амінів, як і в аміаку, орбіталі атома азоту перебувають у стані sp^3 -гібридизації і мають вільну неподілену електронну пару, за рахунок якої атом азоту може приєднувати до себе протон H^+ води або кислот. Аміногрупа, як і молекула аміаку, - пірамідальної форми з кутами C-N-C або C-N-H, що дорівнюють куту H-N-H у аміаку (107°).

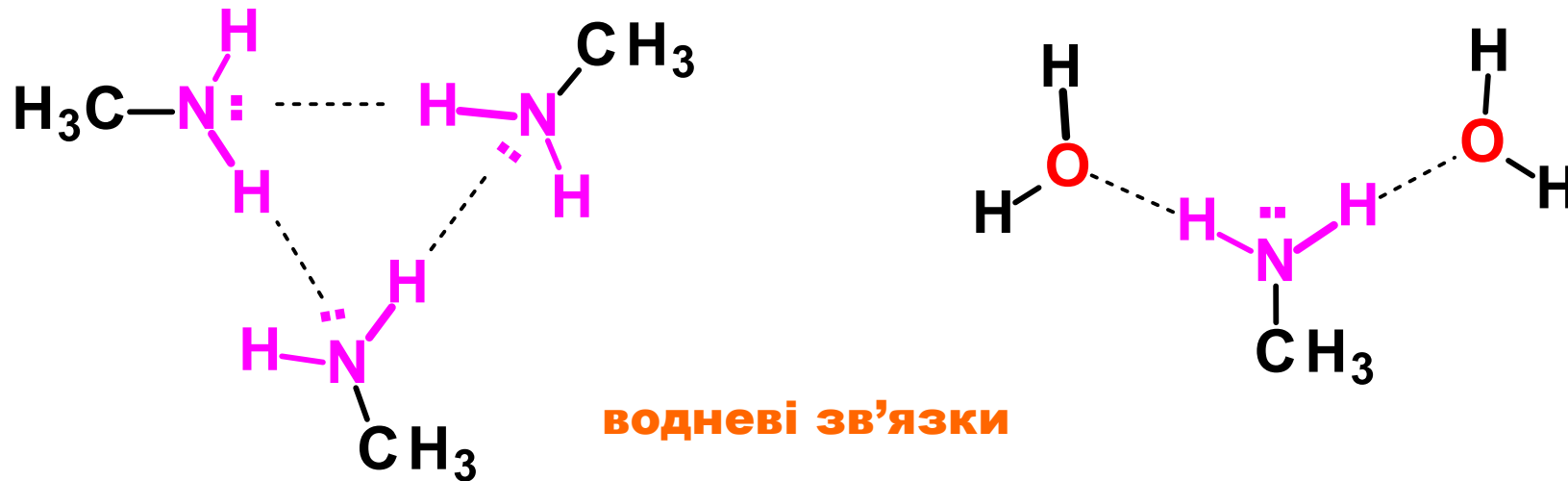


швидка інверсія



Будова аміногрупи та водневий зв'язок

Аміногрупа має сильно виражений електронодонорний характер і надає значний вплив на атоми і групи, що знаходяться по відношенню до неї. **Аміни** – полярні сполуки, які, за винятком третинних, утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки. Усі аміни з водою утворюють водневі зв'язки.



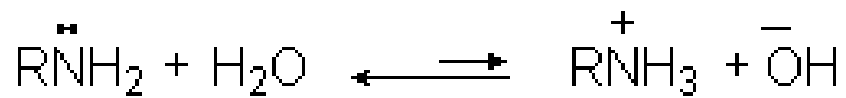
Фізичні властивості амінів

Всі три найпростіших аміни (метиламін, диметиламін, триметиламін) - газоподібні речовини, інші нижчі аміни жирного ряду - рідини з аміачним запахом. Подібно аміаку нижчі аміни добре розчиняються у воді, утворюючи лужні розчини. З підвищенням молекулярної маси розчинність амінів у воді погіршується. Вищі аміни - тверді, нерозчинні у воді речовини, без запаху. Температури кипіння первинних амінів значно нижчі, ніж у відповідних спиртів

№	Формула	Назва	Температура, °C		Агрегатний стан
			плавлення	кипіння	
1	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	метиламін	-93	-6	газ
2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	диметиламін	-96	7	газ
3	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	триметиламін	-124	4	газ
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$	етиламін	-80	17	рідина
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$	пропіламін	-83	48	рідина
...	...	...			
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	анілін	6	184	рідина

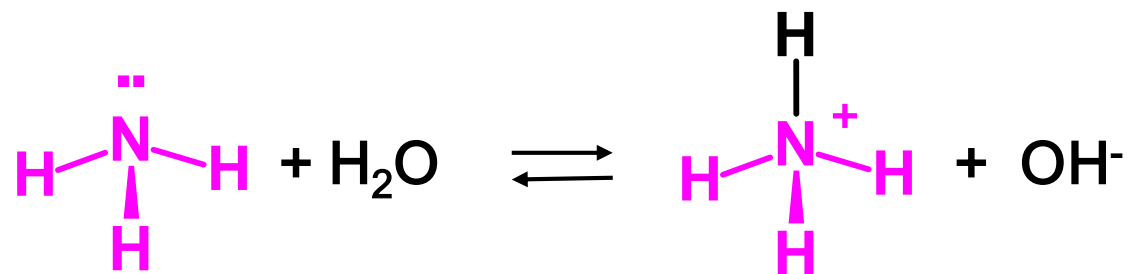
Основність амінів

Аміни проявляють **основні властивості** через наявність у атома Нітрогену неподіленої електронної пари. Аліфатичні аміни, взаємодіючи з водою, генерують гідроксид-аніон і, отже, забарвлюють лакмус у синій колір. Аліфатичні аміни сильніші основи, ніж амоніак, оскільки під впливом вуглецевих груп на атомі Нітрогену зростає електронна густина і він міцніше утримує протон.

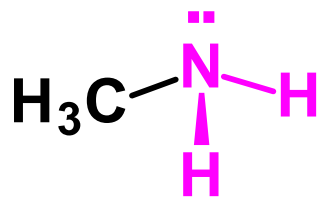


$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

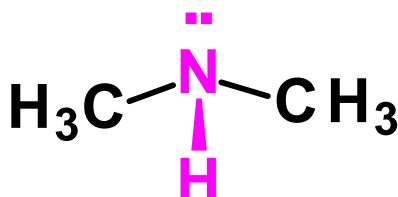
$$\text{p}K_b = -\log K_b$$



$$\text{p}K_b = 4.74$$



$$\text{p}K_b = 3.36$$

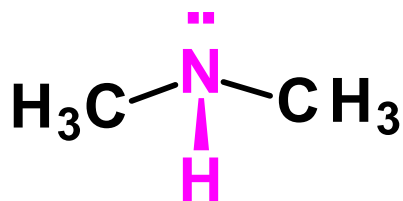
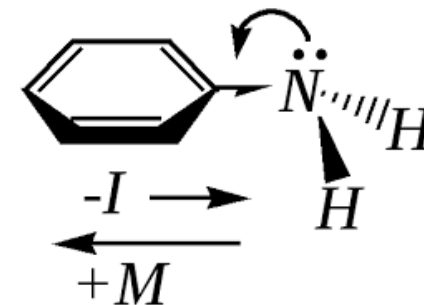


$$\text{p}K_b = 3.28$$

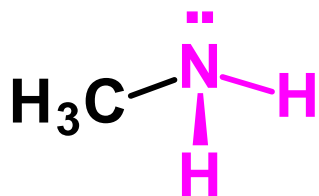
Основність амінів тим вище,
чим менше значення $\text{p}K_b$!

Основність амінів

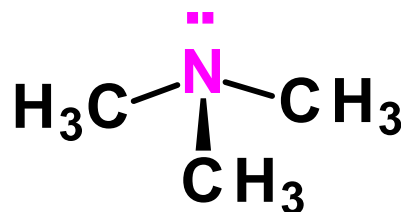
Аміни - це органічні основи. Нуклеофільність і основність амінів змінюються, як правило, симбатно: вони зменшуються із зменшенням електронної щільності на атомі азоту або при його просторовому екрануванні і збільшуються зі збільшенням електронної щільності на атомі азоту або із збільшенням його доступності. Ароматичні аміни - слабкіші основи внаслідок зміщення електронної густини з аміногрупи на ароматичний радикал.



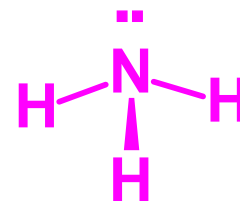
$pK_b=3.28$



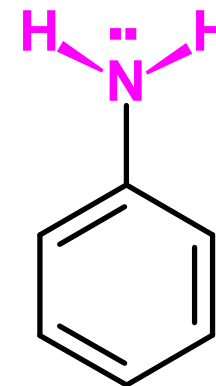
$pK_b=3.36$



$pK_b=4.30$



$pK_b=4.74$

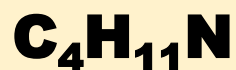
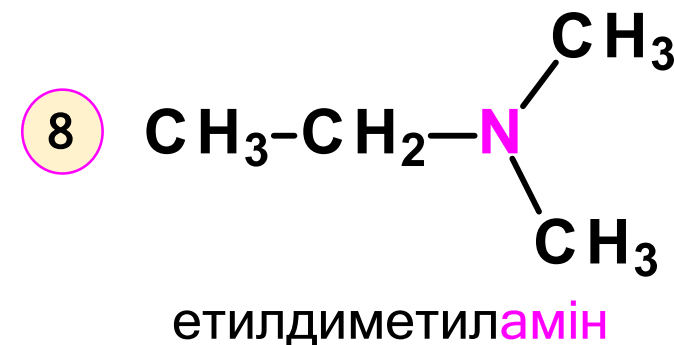
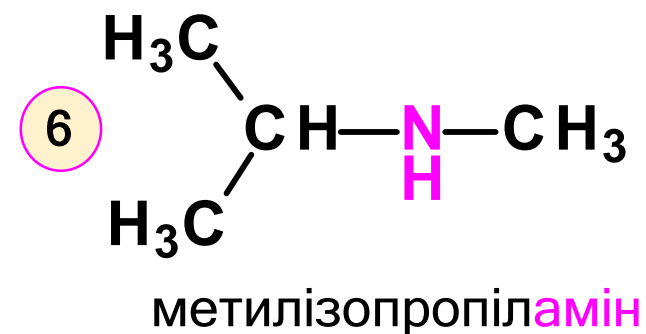
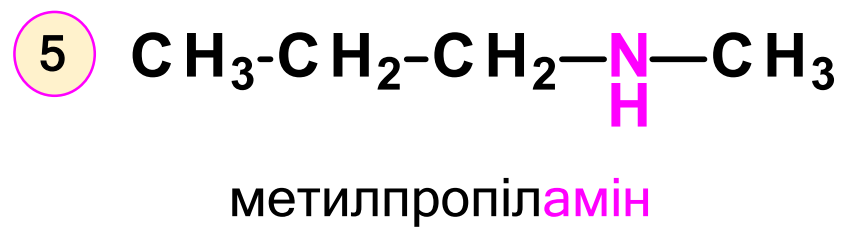
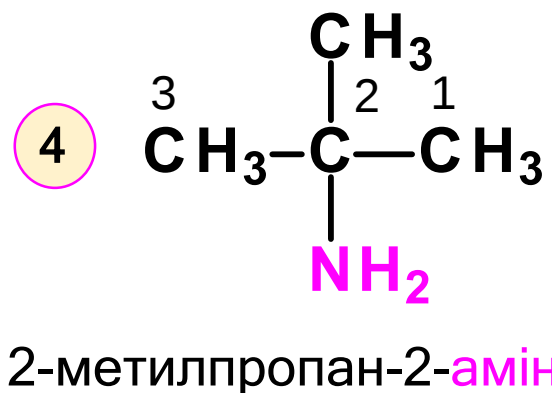
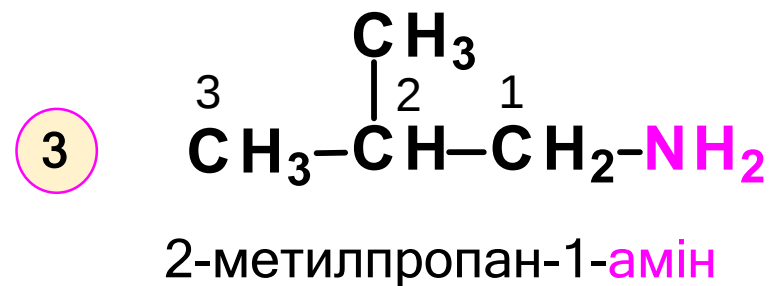
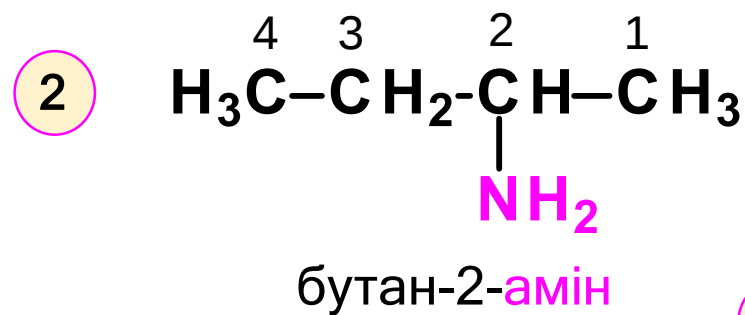
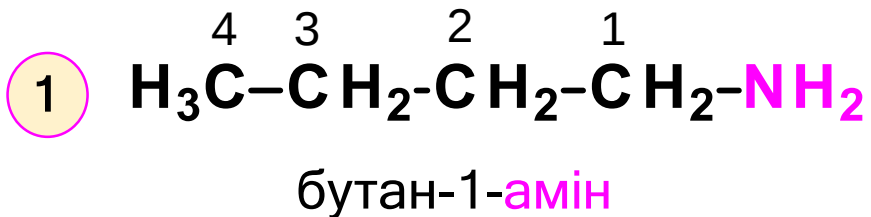


$pK_b=9.42$

Основність амінів збільшується

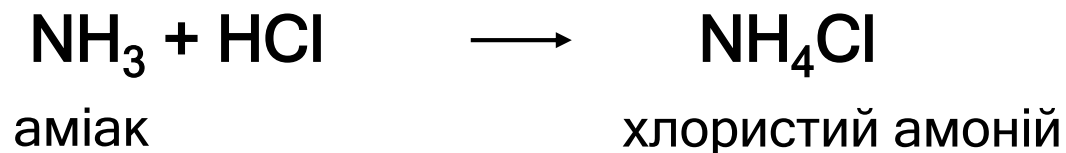
Ізомерія амінів

Для амінів характерна *структурна ізомерія вуглецевого скелета* і *положення аміногрупи*, а також *ізомерія між первинними, вторинними та третинними амінами*.

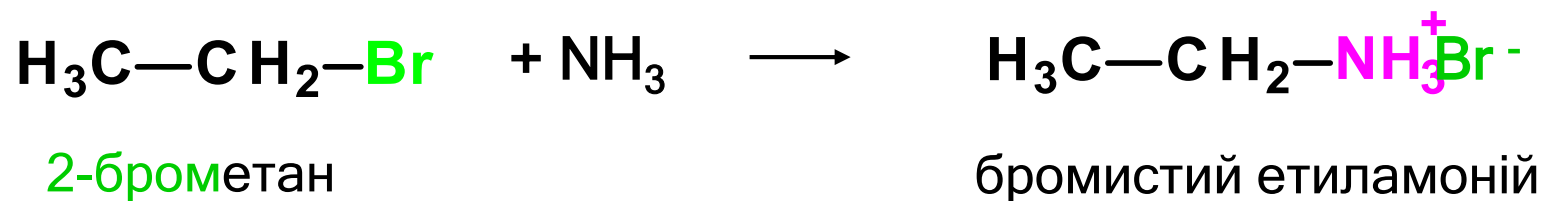


Добування амінів

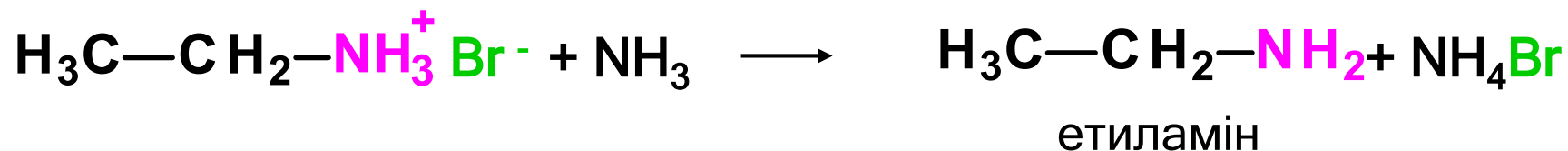
1) Дія галоїдних алкілів на аміак. Аналогічно приєднанню до аміаку галогеноводневої кислоти з утворенням, наприклад, хлористого амонію.



Аналогічна реакція приєднання до аміаку галоїдного алкілу з утворенням солі однозаміщеного амонію. Ця реакція отримала назву “реакції Гофмана” на честь великого німецького хіміка Августа Вільгельма Гофмана (1818-1892):

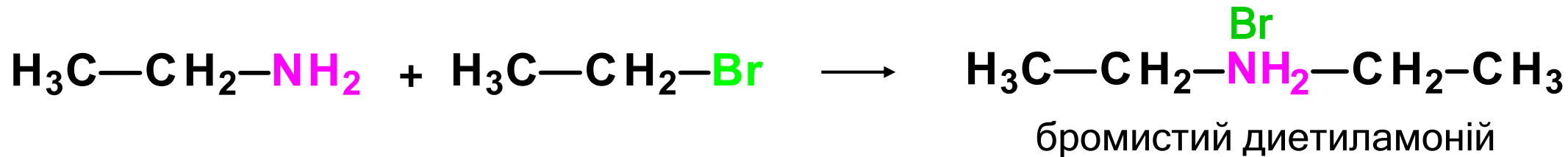


Бромистий етиламоній в процесі реакції частково розкладається аміаком, який не прореагував, з виділенням первинного аміну

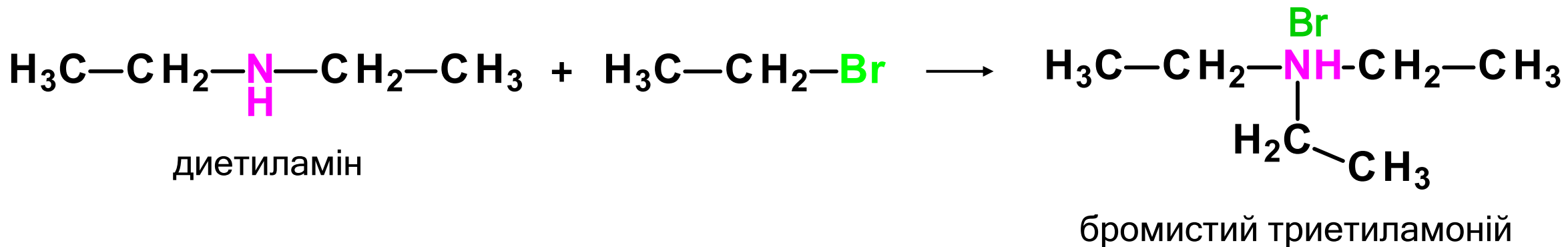
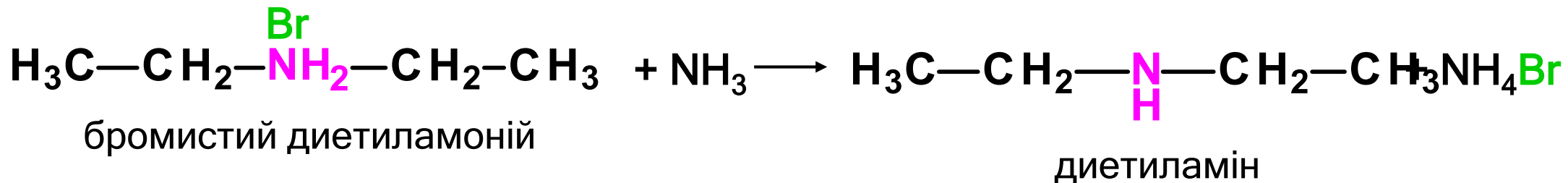


Добування амінів

1) Дія галоїдних алкілів на аміак. Первинний амін може, в свою чергу, приєднувати галоїдний алкіл, утворюючи сіль двохзаміщеного амонію.

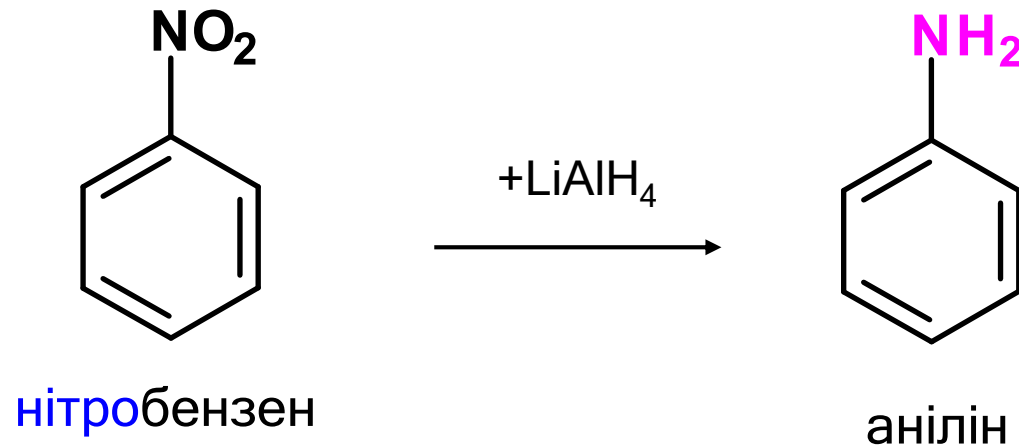
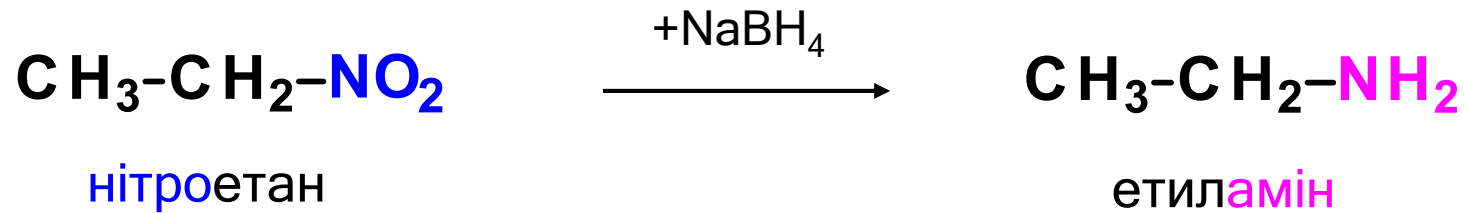


Із цієї солі при подальшій дії аміаку може утворитись вторинний амін



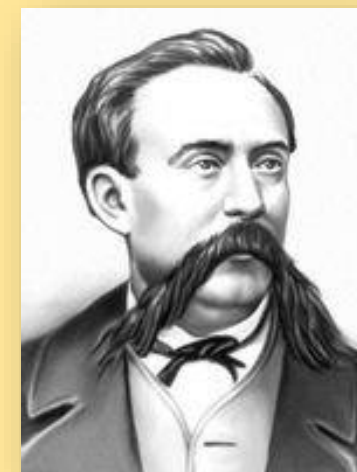
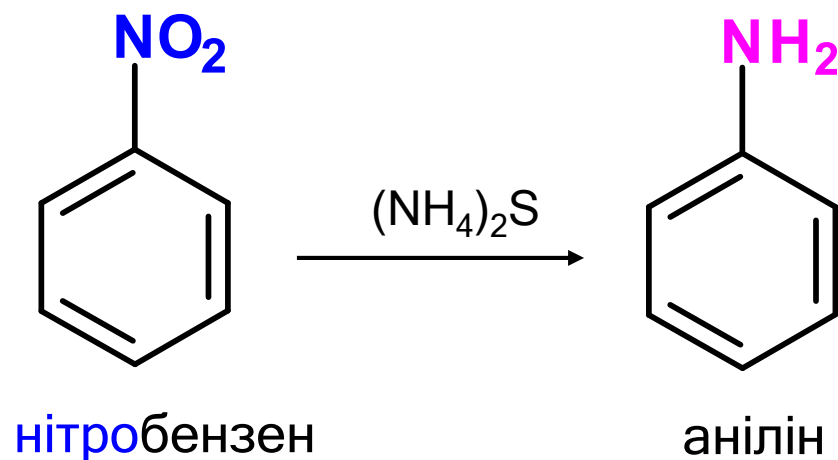
Добування амінів

2) Відновлення нітросполук до амінів. Аліфатичні та ароматичні нітросполуки легко відновлюються воднем у момент виділення або при дії LiAlH_4 і NaBH_4 у кислому середовищі з утворенням амінів.



Добування амінів

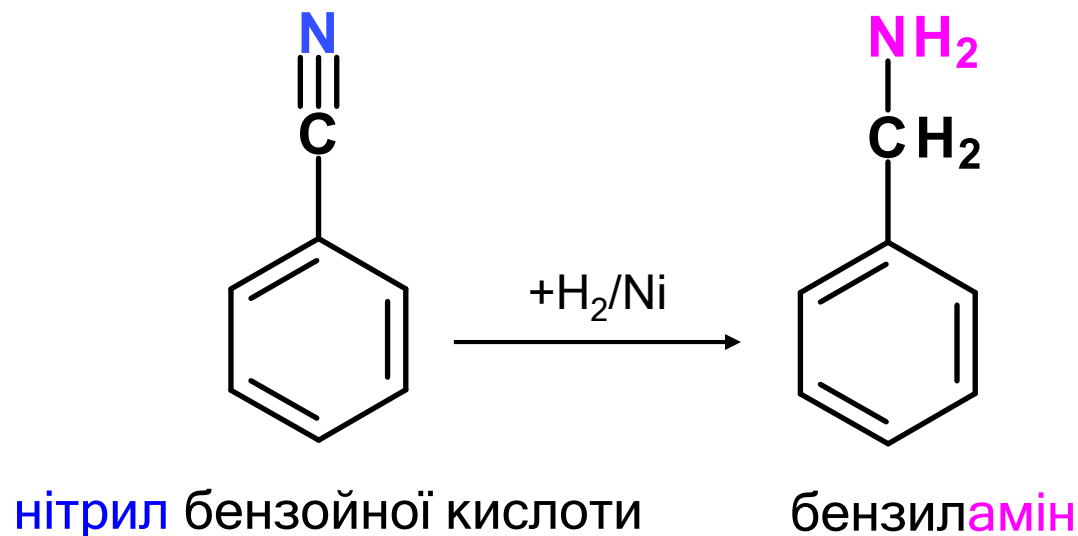
3) **Відновлення нітросполук до амінів.** Основним методом отримання більшості первинних ароматичних амінів є реакція, відкрита **М.М. Зініним**, який у 1842 р. вперше отримав синтетичний анілін відновленням нітробензолу. В ролі відновника Зінін застосовував розчин сульфиду амонію



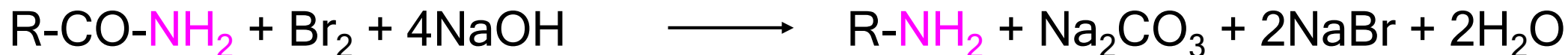
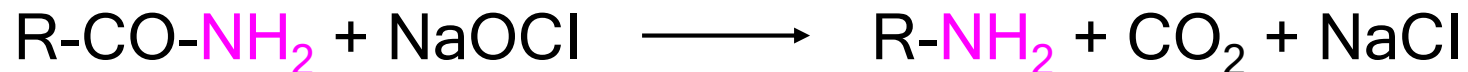
Микола
Миколайович
Зінін
1812-1880

Добування амінів

4) Відновлення нітрилів воднем в присутності паладію або натрію в спирті дає первинні аміни

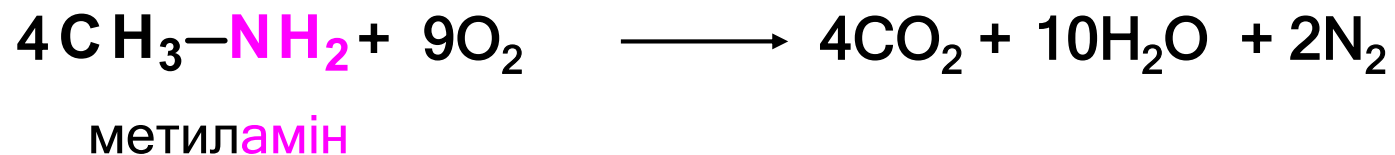


5) Утворення із амідів кислот (перегрупування Гофмана). Дією гіпохлоритів (гіпобромітів) лужних металів або галоїдів в лужному середовищі на аміді кислот утворюються первинні аміни, що містять на *один атом вуглецю менше*, ніж вихідний амід:

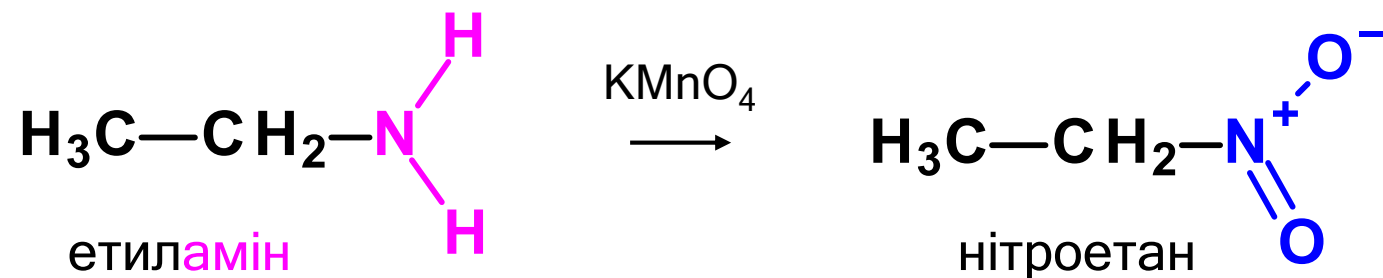


Хімічні властивості амінів

1) Повне окиснення амінів.

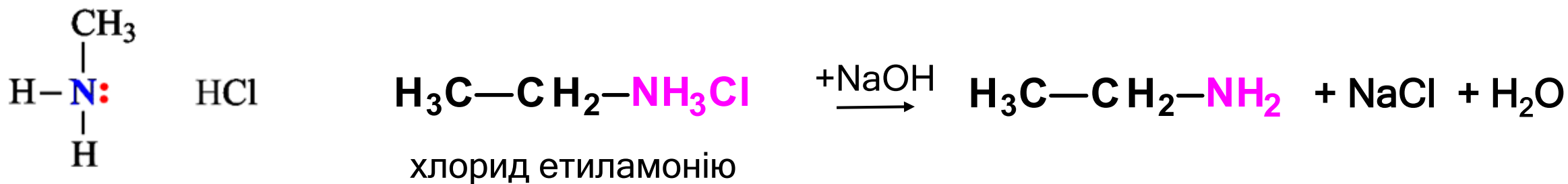
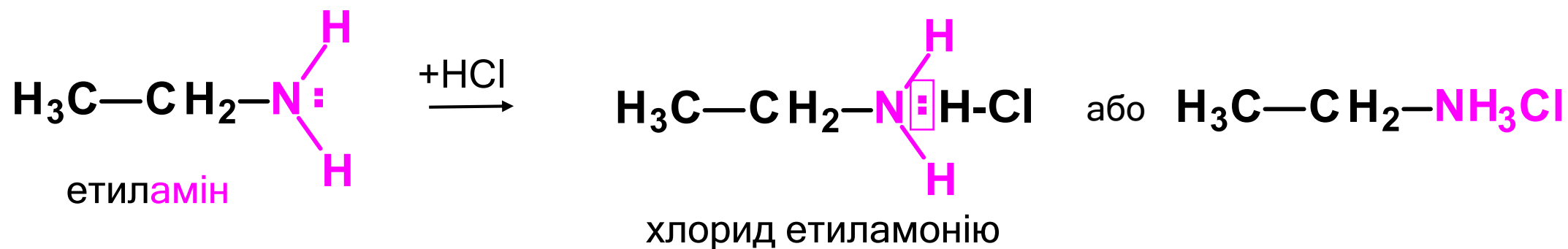


2) Окиснення аміногрупи. При окисненні амінів можуть бути отримані нітросполуки.



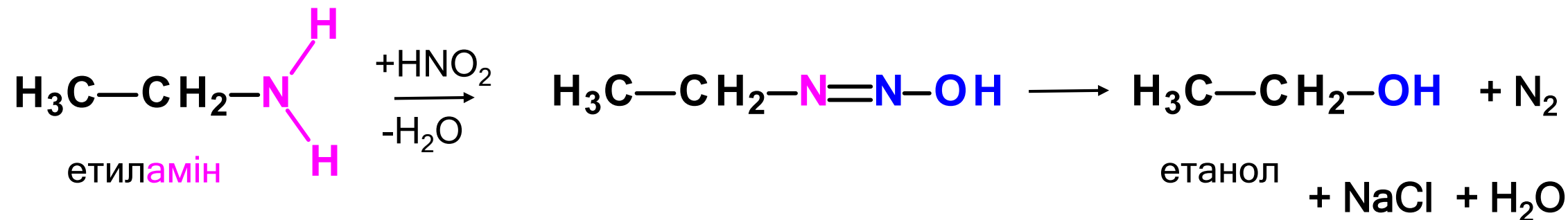
Хімічні властивості амінів

3) Солеутворення. Аміни з кислотами дають солі за рахунок приєднання протона кислоти до вільної пари електронів атома Нітрогену. Солі амінів слід розглядати як комплексні сполуки. Центральним атомом в них є атом азоту, координаційне число якого дорівнює 4. Атоми водню або алкіли пов'язані з атомом азоту і розташовані у внутрішній сфері; кислотний залишок розташований у зовнішній сфері.

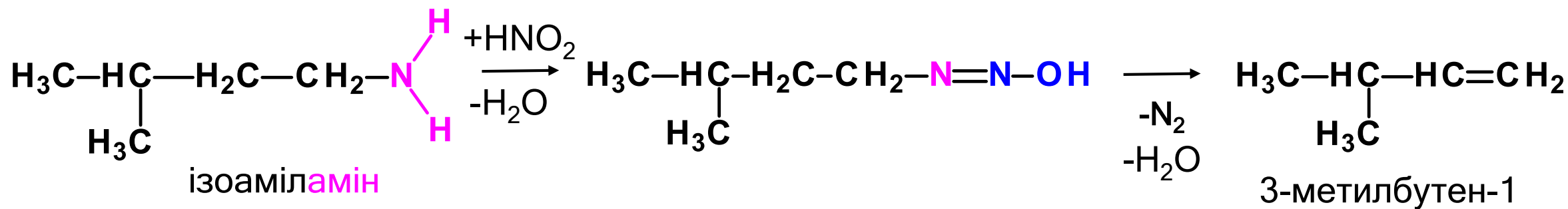


Хімічні властивості амінів

4) Дія на аміни азотистої кислоти. При дії азотистої кислоти на первинні аміни (крім метиламіну і ароматичних амінів) виділяється вільний азот і утворюється спирт.

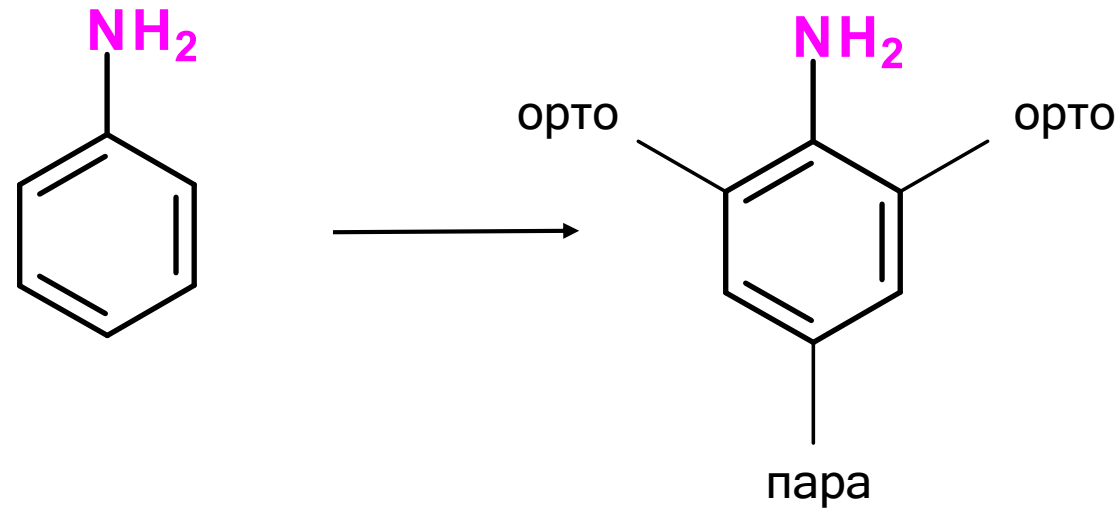
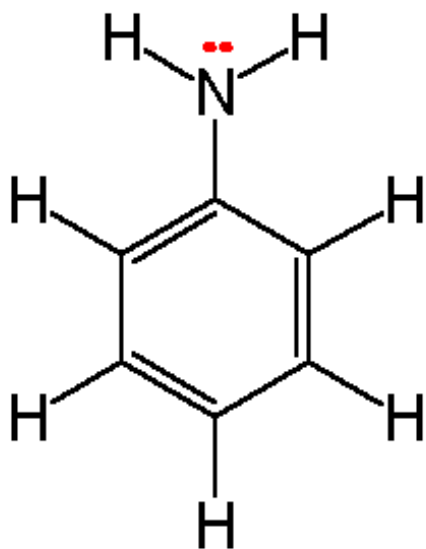


Взаємодія вищих первинних амінів з азотистою кислотою супроводжується утворенням ненасичених вуглеводнів



Хімічні властивості аніліну

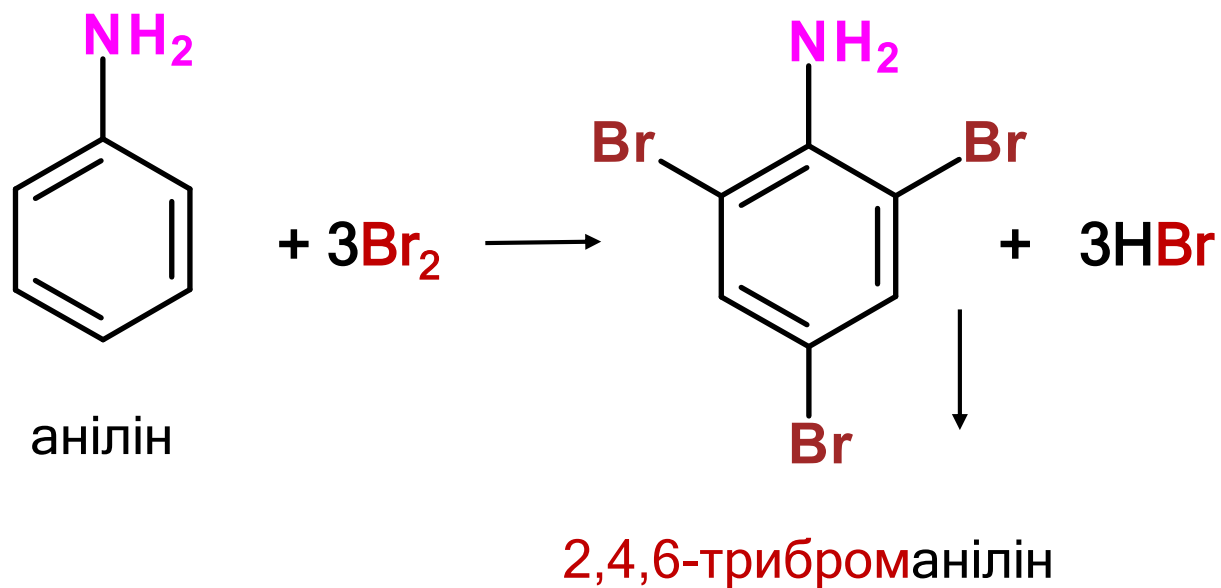
5) Реакції аніліну. Значний вплив на бензольне ядро має аміногрупа. Це виявляється на збільшенні рухливості водневих атомів порівняно з бензолом. Реакції заміщення відбуваються в *орто*- та *пара*-положення відносно **аміногрупи**.



аміногрупа як *орто*- та *пара*-орієтант

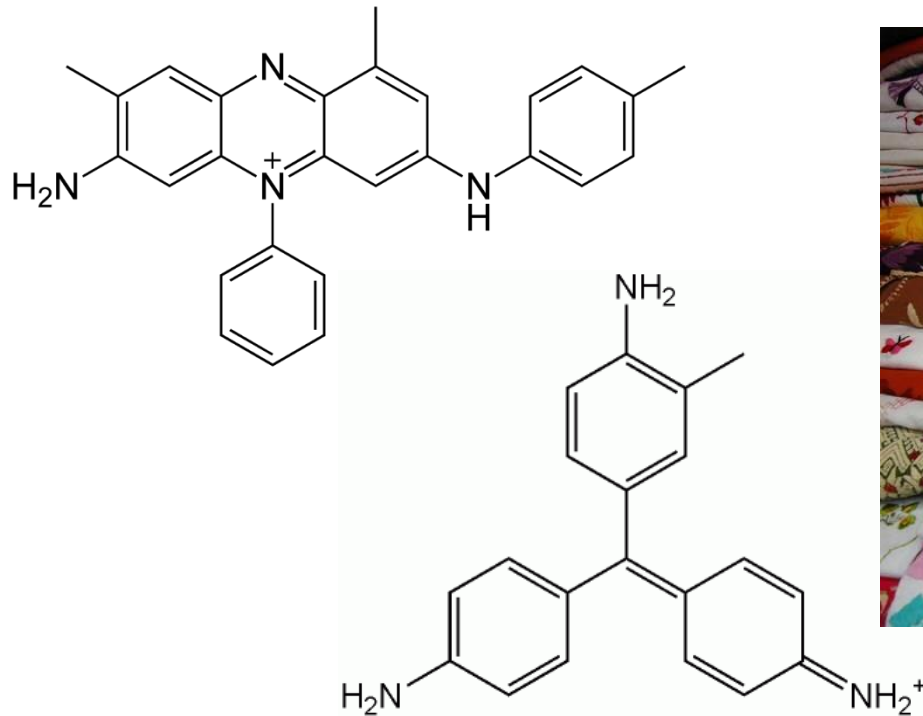
Якісна реакція на анілін

6) Дія на анілін бромної води. Анілін легко взаємодіє з бромною водою за звичайних умов – без каталізатора і нагрівання. При дії бромної води на розчин аніліну утворюється осад білого кольору.



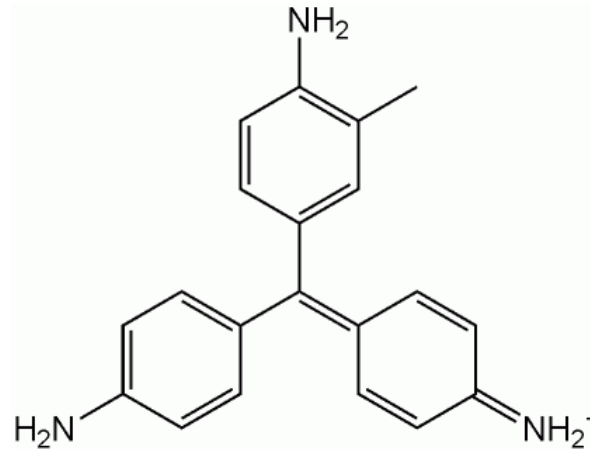
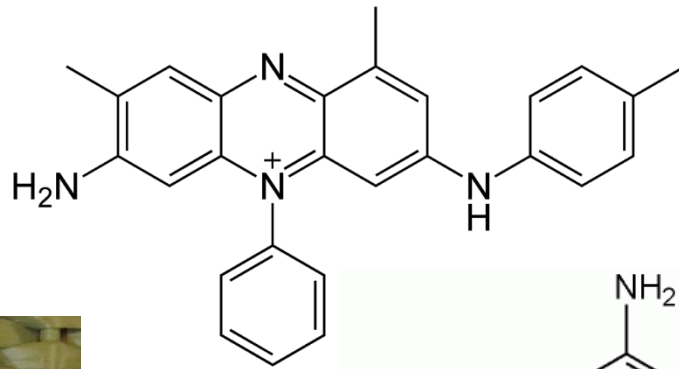
Анілінові барвники

7) Анілінові барвники – органічні сполуки, що утворюються при окисленні аніліну чи його солей. Перший аніліновий барвник синтезували з кам'яновугільної смоли в 50 рр. XIX століття. Після деяких досліджень вдалося отримати інші популярні барвники: яскраво-фіолетовий **мовеїн**, **фуксин** і вже в кінці XIX століття органічна хімія вміла створювати чорний, жовтий, блакитний, помаранчевий, червоний та інші барвники.



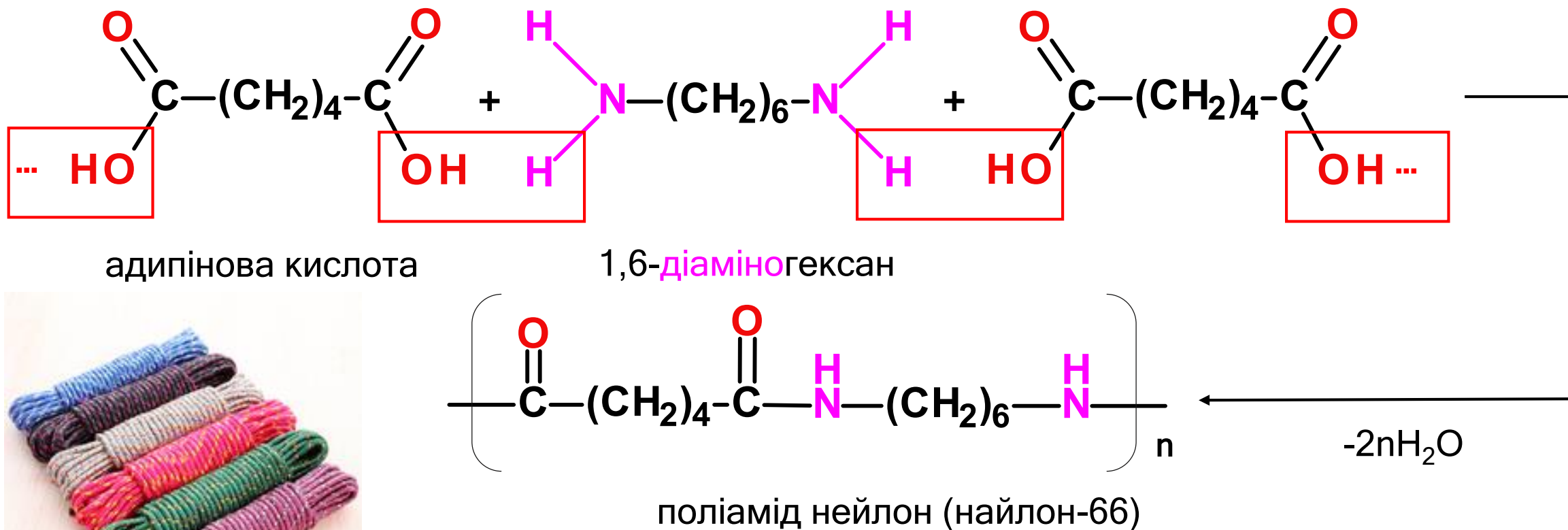
Анілінові барвники

7) **Анілінові барвники** — органічні сполуки, що утворюються при окисленні аніліну чи його солей. Перший аніліновий барвник синтезували з кам'яновугільної смоли в 50 рр. XIX століття. Після деяких досліджень вдалося отримати інші популярні барвники: яскраво-фіолетовий **мовеин**, **фуксин** і вже в кінці XIX століття органічна хімія вміла створювати чорний, жовтий, блакитний, помаранчевий, червоний та інші барвники.



Хімічні властивості амінів

8) **Реакції полімеризації.** 1,6-Діаміногексан, вступаючи в реакцію поліконденсації з адипіноювою кислотою, утворює синтетичне поліамідне волокно - **нейлон** або **капрон**.



**Наступна Лекція № 12. Амінокислоти. Пептиди. Уявлення
про структуру білків. ...**