

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

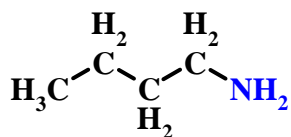
Тема 8. Алифатические амины

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.

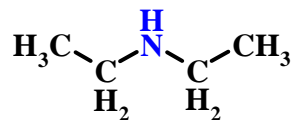
Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Функциональная группа алифатических аминов – NH_2 (*амино-*)

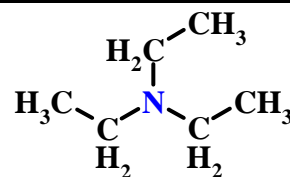
Классификация алифатических аминов:



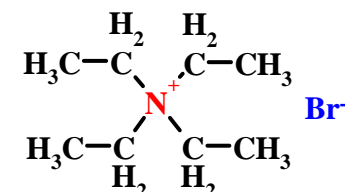
первичные
бутиламин



вторичные
диэтиламин



третичные
триэтиламин



четвертичные
тетраэтиламмоний
бромид

Номенклатура алифатических аминов

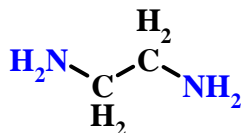
Название алифатических аминов образуют по алкильным заместителям при атоме азота (*амины = алкилпроизводные аммиака*):

алкильные радикалы + *-амин*

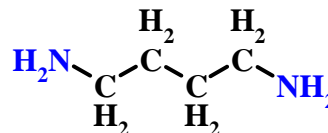
Четвертичные аммонийные соли:

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

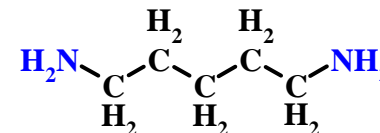
Тривиальные
наименования:



этилендиамин



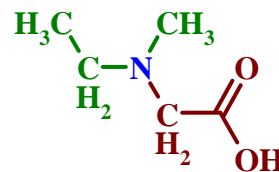
путресцин



кадаверин

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

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

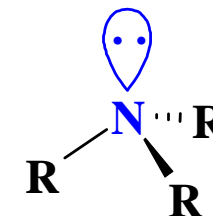
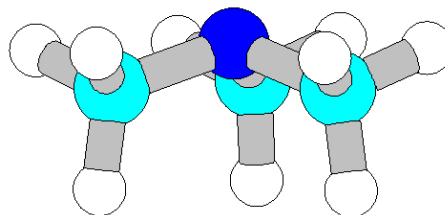
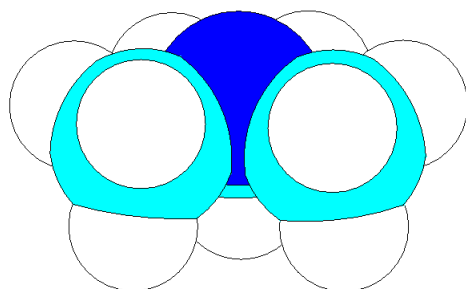


N-метил-N-этил-
аминоуксусная кислота

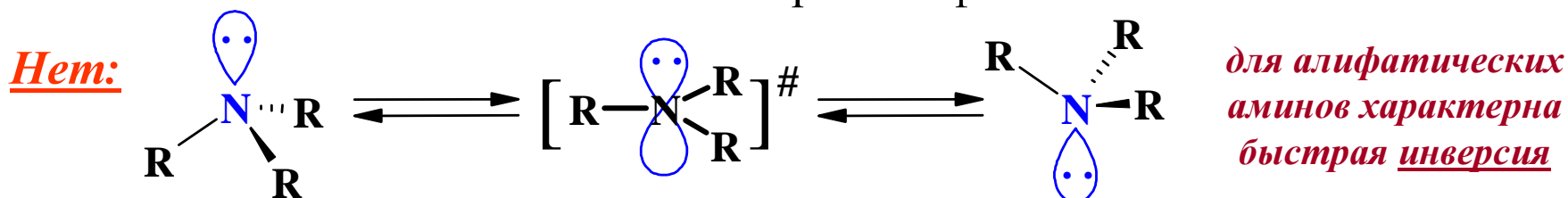
Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Строение молекул алифатических аминов

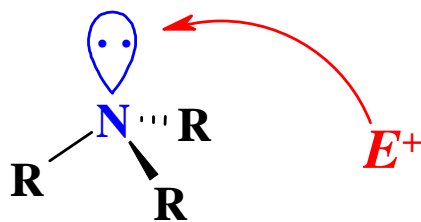
Атом азота в молекулах аминов находится в sp^3 -гибридном состоянии, его три ковалентные связи и неподеленная пара электронов образуют тетраэдр



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

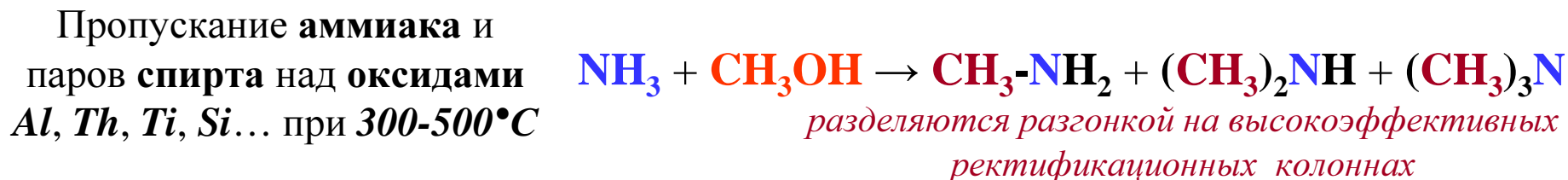


Неподеленная пара электронов атома азота является объектом **электрофильной атаки** и определяет **нуклеофильные свойства** алифатических **аминов**

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

Способы получения алифатических аминов

1. Алкилирование аммиака спиртами и галогеналканами:

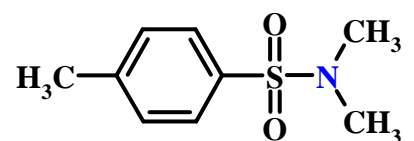
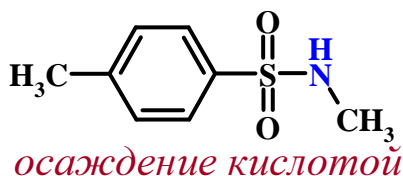
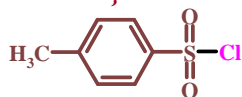


Алкилирование аммиака и аминов по *Гофману*, 1849:



Разделение:

реакция с тозилхлоридом в слабощелочной среде



отгонка с водяным паром

Chemical structure of N,N-dimethylethanamine: CN(C)CC

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

Активность алкилгалогенидов: $\text{R-I} > \text{R-Br} \gg \text{R-Cl} \gg \text{R-F}$

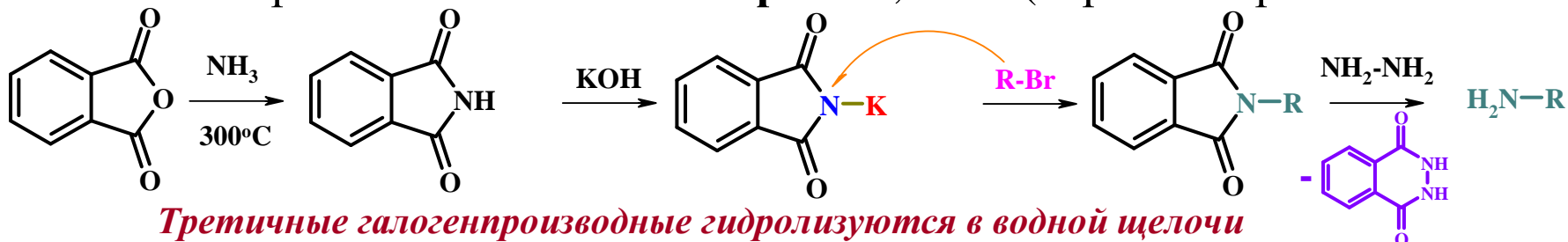
Реакция проходит по механизму S_N2 и сильно тормозится под влиянием *стерических факторов*

Метилиодид	$V \sim$	100
Этилиодид	$V \sim$	9
Пропилиодид	$V \sim$	2
Изопропилиодид	$V \sim$	0.2

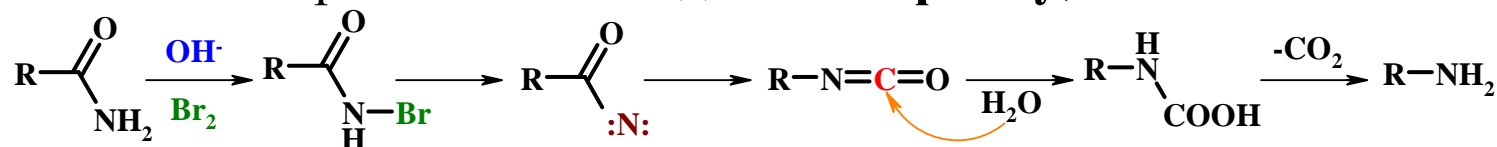
Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Способы получения алифатических аминов

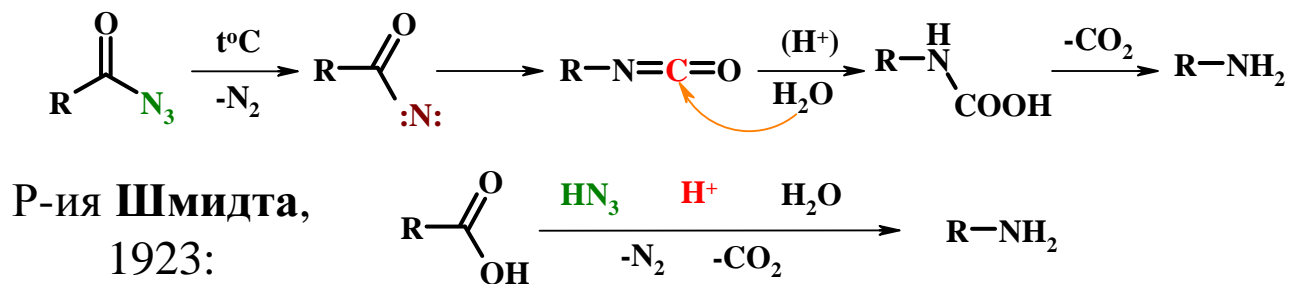
2. Синтез первичных аминов по Габриэлю, 1887 (перв. и втор. галогеналканы):



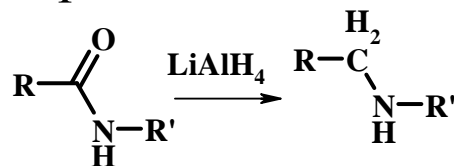
3. Окислительное разложение амидов по Гофману, 1882:



4. Разложение азидов карбоксильных кислот по Курциусу:



5. Восстановление амидов карбоксильных кислот:



ТЕМА 5

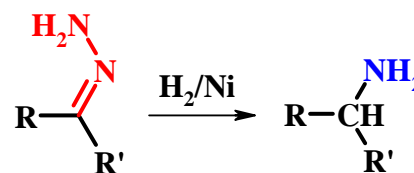
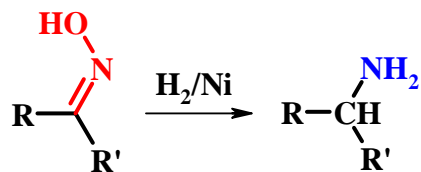
Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Способы получения алифатических аминов

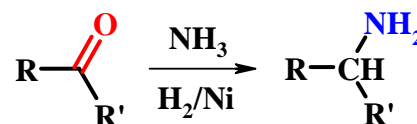
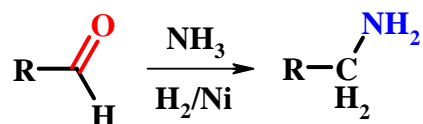
6. Восстановление нитропроизводных:



7. Восстановление оксимов и гидразонов альдегидов и кетонов:

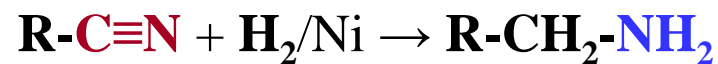


8. Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов:

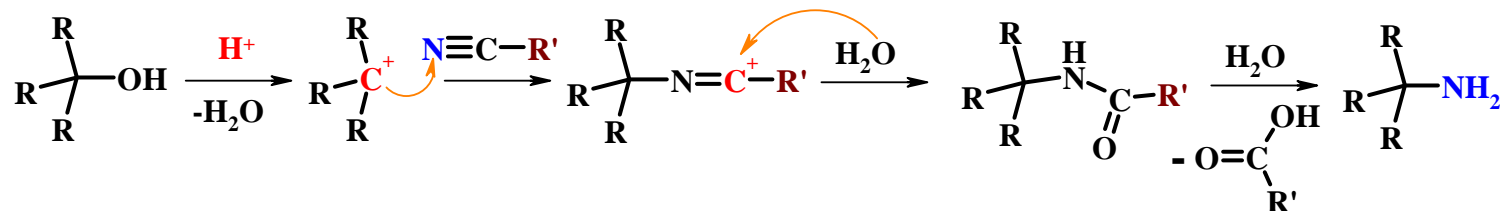


Вместо аммиака могут использоваться $\text{NH}_2\text{-OH}$ или $\text{NH}_2\text{-NH}_2$

9. Восстановление нитрилов и изонитрилов:



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

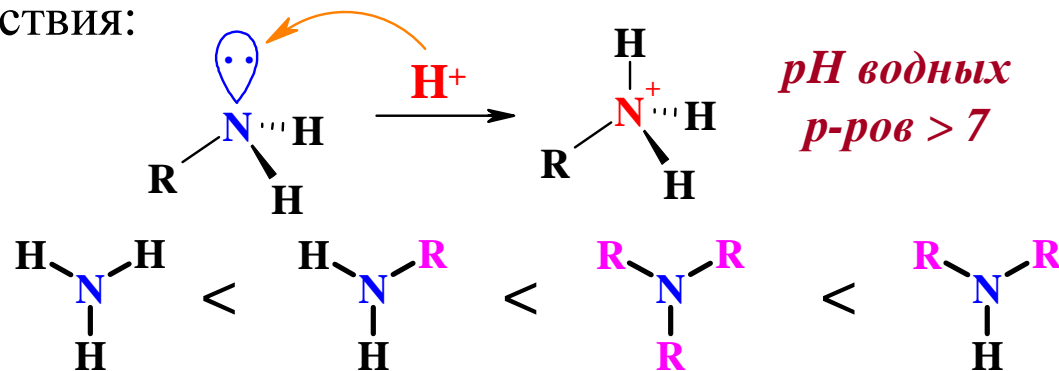


Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

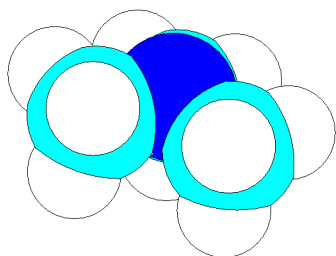
Реакционная способность алифатических аминов

1. Кислотно-основные взаимодействия:

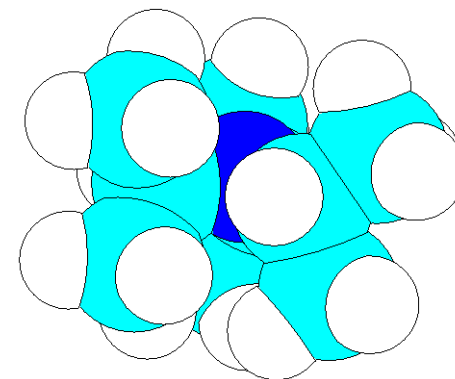
Алифатические амины – органические основания



Основность аминов регулируется +I эффектом алкильных групп и стерическими факторами

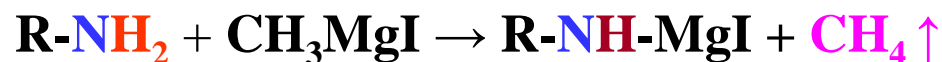
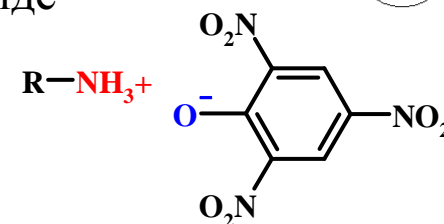


Объемные алкильные радикалы снижают доступность неподеленной пары электронов атома азота для атаки электрофильными реагентами



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

N-H кислотность алифатических аминов

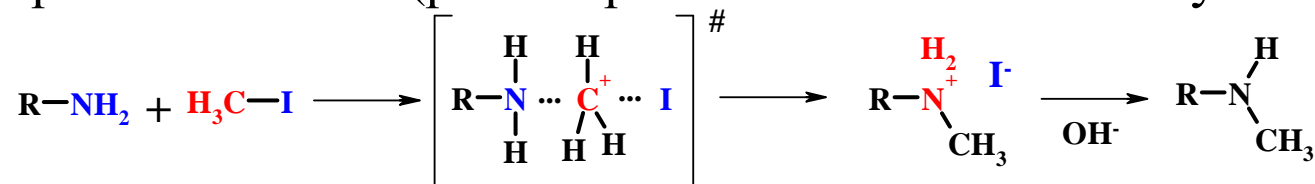


Очень слабые кислоты, реагируют с щелочными металлами, диссоциируют в суперосновных средах, дают пробу Чугаева на подвижные атомы водорода

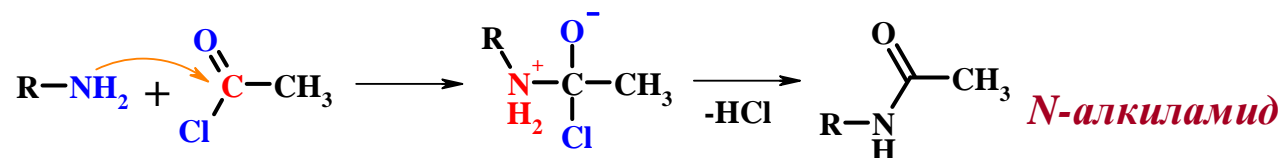
Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Реакционная способность алифатических аминов

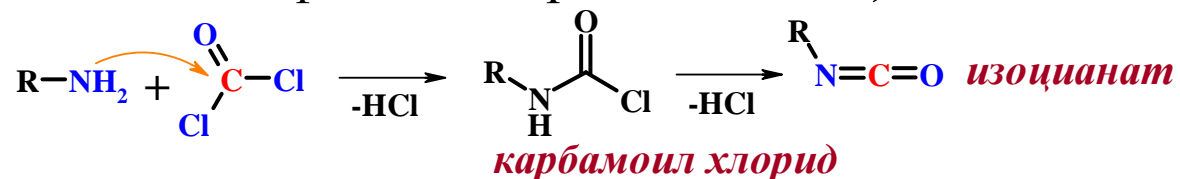
2. Алкилирование аминов (рассматривалось в «способах получения»), S_N2



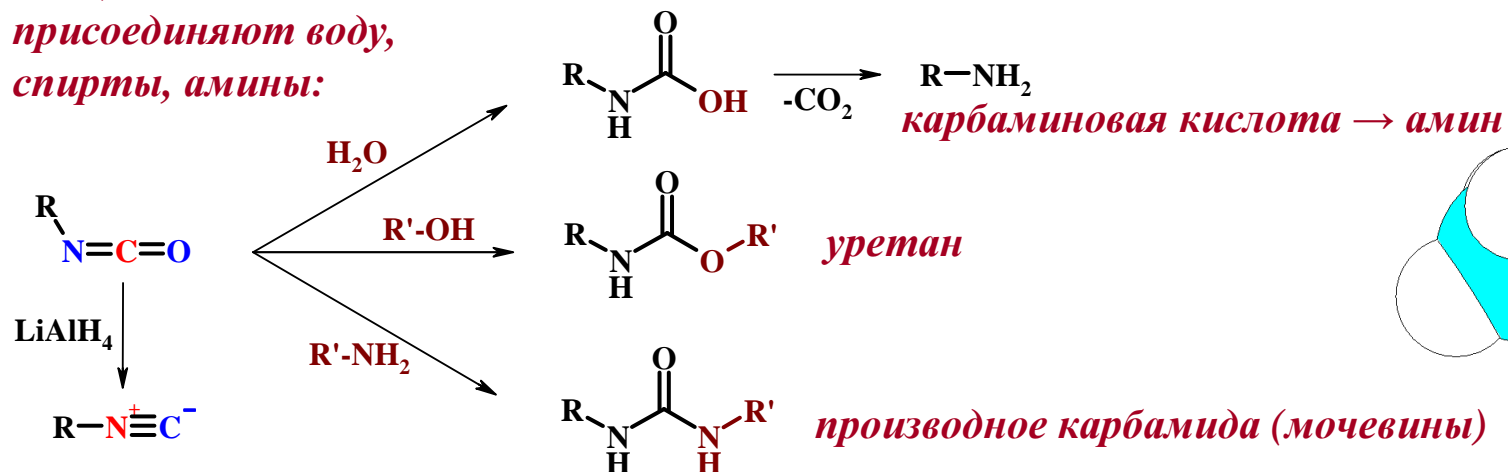
3. Ацилирование аминов (кислотами, ангидридами и хлорангидридами)



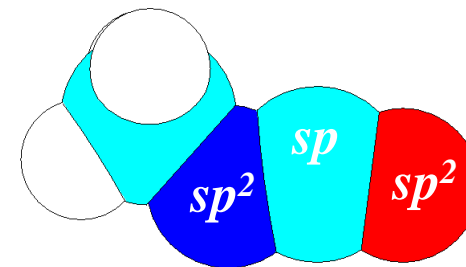
Ацилирование аминов фосгеном приводит к *изоцианатам*:



Изоцианаты присоединяют воду, спирты, амины:



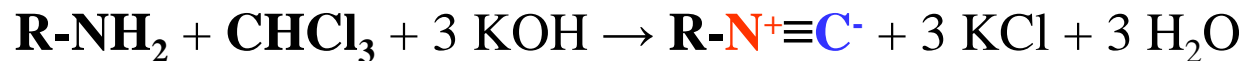
Строение м-л изоцианатов:



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

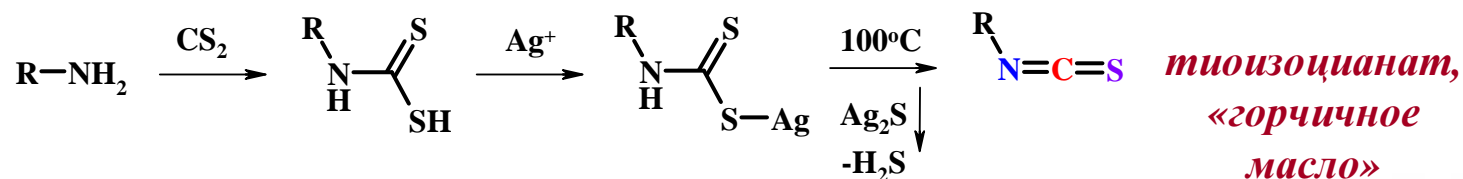
Реакционная способность алифатических аминов

4. Изонитрильная проба – тест на первичные амины:



изонитрил, тошнотворный запах

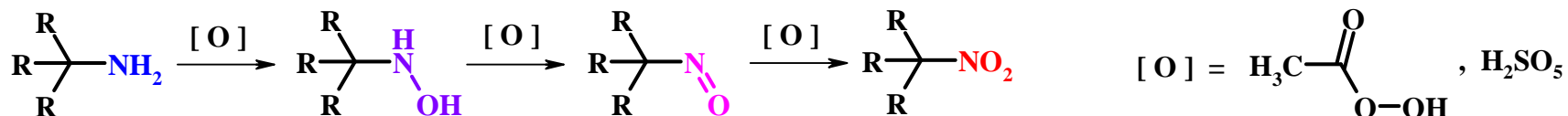
Другой качественный тест «с запахом» на первичные амины:



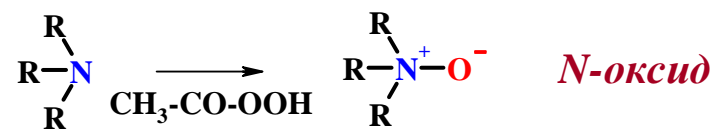
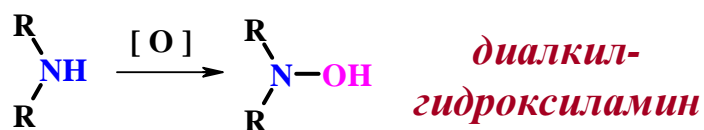
*тиоизоцианат,
«горчичное
масло»*



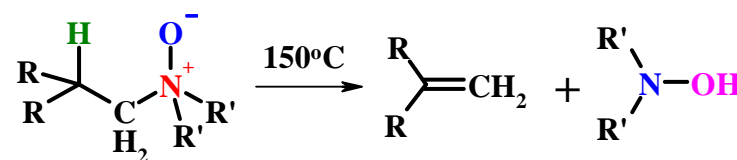
5. Окисление аминов:



Имеет синтетическое значение только для синтеза третичных нитропроизводных



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

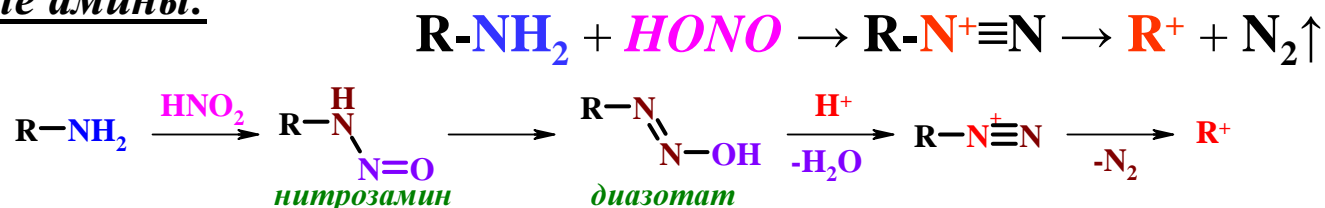


Органическая химия (Б/Т-8) – алифатические амины

Реакционная способность алифатических аминов

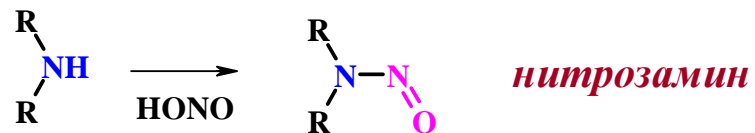
6. Реакция с азотистой (нитритной) кислотой:

Первичные амины:



R-ия имеет ограниченное значение из-за большого количества побочных продуктов

Вторичные амины:

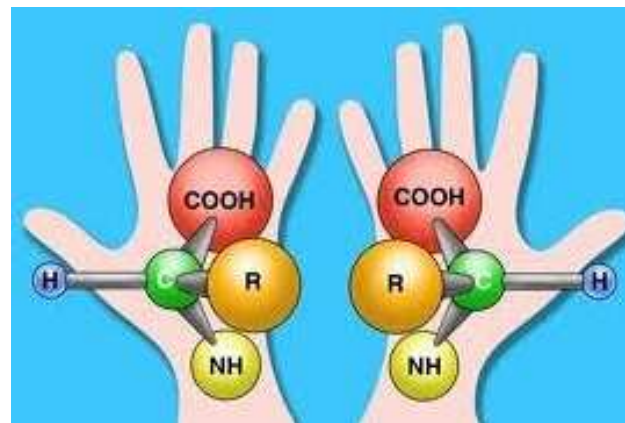
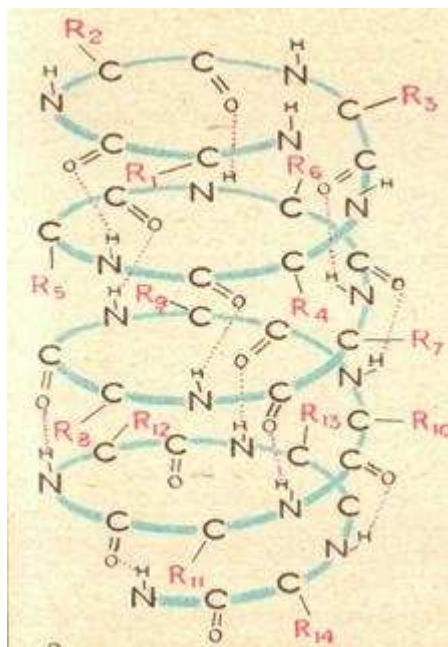
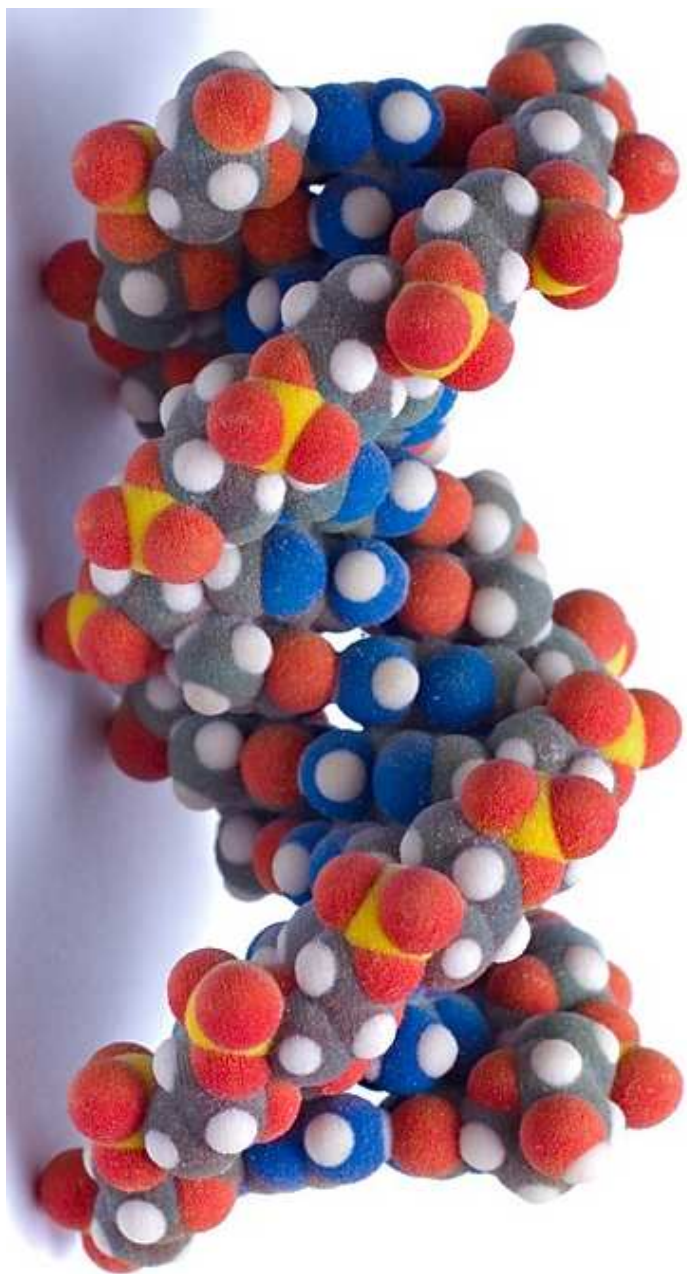


Считается, что нитрозамины обладают мутагенным (и канцерогенным) эффектом

**Нитраты и нитриты – лучшие консерванты
для мяса и мясopодуlков**



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



*Следующая
тема – аминокислоты*

