25.05. 2020 Ароматические амины. Анилин. Аминокислоты.

**Амины**– азотсодержащие органические вещества, производные аммиака (NH3), в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный радикал (- R или – CnH2n+1)

**2. Функциональная группа:**    ***- NH2***   *аминогруппа*

**3. Классификация аминов:**



**4. Нахождение аминов в природе**

Амины широко распространены в природе, так как образуются при гниении живых организмов. Например, с триметиламином вы встречались неоднократно. Запах селедочного рассола обусловлен именно этим веществом. Обиходное словосочетание “трупный яд”, встречающиеся в художественной литературе, связано с аминами.

**5. Номенклатура аминов**

1. В большинстве случаев названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса ***амин***.

***CH3-NH2****Метиламин*

***CH3-CH2-NH2****Этиламин*

Различные радикалы перечисляются в алфавитном порядке.

***CH3-CH2-NH-CH3****Метилэтиламин*





При наличии одинаковых радикалов используют приставки ***ди*** и ***три***.

***(CH3)2NH****Диметиламин*



2. Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы -NH2. В этом случае аминогруппа указывается в названии суффиксами ***амин*** (одна группа -NH2), ***диамин*** (две группы -NH2) и т.д. с добавлением цифр, отражающих положение этих групп в главной углеродной цепи.

*Например:*

***CH3-CH2-CH2-NH2****пропанамин-1*

***H2N-CH2-CH2-CH(NH2)-CH3****бутандиамин-1,3*

**6. Изомерия аминов**

**Структурная изомерия**

**- *углеродного скелета***, начиная с С4H9NH2:







***- положения аминогруппы***, начиная с С3H7NH2:



***- изомерия аминогруппы***, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте, т.е. между типами аминов:



**Пространственная изомерия**

Возможна оптическая изомерия, начиная с С4H9NH2:



**7.  Получение аминов**

Из-за запаха низшие амины долгое время принимали за аммиак, пока в 1849 году французский химик *Шарль Вюрц* не выяснил, что в отличие от аммиака, они горят на воздухе с образованием углекислого газа. Он же синтезировал метиламин и этиламин.

***1842 г Н. Н. Зинин получил анилин восстановлением нитробензола - в промышленности***

***Восстановление нитросоединений****:*

R-NO2 + 6[H] *t,kat-Ni* → R-NH2 + 2H2O

или

R-NO2+3(NH4)2S *t, Fe в кислой среде* →R-NH2 +3S↓ +6NH3↑ + 2H2O      ***(р. Зинина)***

***Другие способы:***

*1). Промышленный*

CH3Br + 2NH3  *t, ↑p* → CH3-NH2 + NH4Br

*2). Лабораторный   - Действие щелочей на соли алкиламмония*

(получение первичных, вторичных, третичных аминов):

[R-NH3]Г + NaOH *t* → R-NH2 + NaГ + H2O

3). *Действием галогеналканов на первичные алифатические и ароматические амины* получают вторичные и третичные амины, в том числе, смешанные.



**8. Физические свойства аминов**

***Метиламин, диметиламин и триметиламин*** — газы, средние члены алифатического ряда - жидкости, высшие — твердые вещества. Низшие амины имеют характерный «рыбный» запах, высшие не имеют запаха.

Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем Н-связи с участием группы О–Н).



Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой. Например:



Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N–H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов (триэтиламин кипит при 89 °С, а *н*-гексиламин – при 133 °С).

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина -6 °С, т. кип. метанола +64,5 °С). Это свидетельствует о том, что амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты, поскольку прочность водородных связей с атомом азота меньше, чем с участием более электроотрицательного кислорода.

При обычной температуре только низшие алифатические амины CH3NH2, (CH3)2NH и (CH3)3N – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие – твердые вещества без запаха. Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины способны к образованию водородных связей с водой:



Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

***Анилин (фениламин) С6H5NH2*** – важнейший из ароматических аминов:

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184 °С, т. пл. – 6 °С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

*ВИДЕО:*

[*Изучениефизических свойств анилина*](https://youtu.be/aaQnmYzDBnA)

**9. Свойства аминов**

***I. Основные свойства***

Для аминов характерны основные свойства, которые обусловлены наличием не поделённой электронной пары на атоме азота



**

**

*Алифатические амины* – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +*I*-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

*Ароматические амины* являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π-электронами.

Ряд увеличения основных свойств аминов:

|  |
| --- |
| C6H5-NH2 < NH3 <  R3N < R-NH2 < R2NH-------------------------------------------------→возрастание основных свойств |

В растворах оснoвные свойства третичных аминов проявляются слабее, чем у вторичных и даже первичных аминов, так как три радикала создают пространственные препятствия для сольватации образующихся аммониевых ионов. По этой же причине основность первичных и вторичных аминов снижается с увеличением размеров и разветвленности радикалов.

***Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию****(амины реагируют с водой по донорно-акцепторному механизму):*





R-NH2 + H2O → **[R-NH3]+**+ OH-

*ион алкиламмония*

*ВИДЕО:*

[*Получениегидроксида диметиламмония и изучение его свойств*](https://youtu.be/HR3nuSFcceo)

***Анилин с водой не реагирует и не изменяет окраску индикатора!!!***

*ВИДЕО:*

[*Изучение среды раствора анилина*](https://youtu.be/5C-1D2EipzI)

***Взаимодействие с кислотами****(донорно-акцепторный механизм):*

CH3-NH2 + H2SO4 → [CH3-NH3]HSO4

*(соль - гидросульфат метиламмония)*

2CH3-NH2 + H2SO4 → [CH3-NH3]2SO4

*(соль - сульфат метиламмония)*

***Соли неустойчивы,  разлагаются щелочами:***

[CH3-NH3]2SO4  + 2NaOH   →    2CH3-NH2 ↑ + Na2SO4  + H2O

*Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде. Например, анилин, который практически не растворяется в воде, можно растворить в соляной кислоте и отделить нерастворимые примеси, а затем, добавив раствор щелочи (нейтрализация водного раствора), выделить анилин в свободном состоянии.*

******

***II. Реакции окисления***

***Реакция горения*** (полного окисления) аминов на примере метиламина:

4СH3NH2 + 9O2 → 4CO2 + 10H2O + 2N2

*Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны.*

*ВИДЕО:*

[*Получение диметиламина и его горение*](https://youtu.be/8UrqTdnND3M)

 ***III. Особые свойства анилина***

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

**1).** Для анилина характерны **свойства бензольного кольца** – действие аминогруппы на бензольное кольцо приводит к увеличению подвижности водорода в кольце в орто- и пара- положениях:



С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.
Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием *2,4,6-триброманилина* (белый осадок). ***Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина***:



[*Бромированиеанилина*](https://youtu.be/aBWADjeHaLM)

**2). Свойства аминогруппы:**

С6Н5NН2 + HCl → [С6Н5NН3]+Сl-

                               *хлорид фениламмония*

[*Взаимодействие анилина с соляной кислотой*](https://youtu.be/Ypj3jIjMLeI)

[*Окисление анилина раствором хлорной извести – качественная реакция*](https://youtu.be/nvxipFGxTRk)

[*Взаимодействие анилина с дихроматом калия – получение красителей*](https://youtu.be/WHAVBS-k5zs)

**10. Применение**

***Амины*** используют при получении лекарственных веществ, красителей и исходных продуктов для органического синтеза. Гексаметилендиамин при поликонденсации с адипиновой кислотой дает полиамидные волокна.

***Анилин*** находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

*Изучить лекционный материал и законспектировать. Фото своей тетради отправить мне по:* WhatsApp, Электронная почта Zinka\_nada@mail.ru, Viber, VK*. Назвать «Аминокислоты» сдать работу не позднее*

*28.05.2018*

 Г)