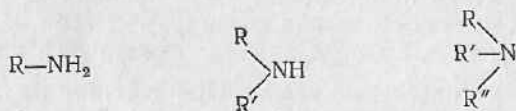


АМИНЫ И АМИНОСПИРТЫ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

Аминами называются производные аммиака, полученные замещением в нем атомов водорода на углеводородные радикалы

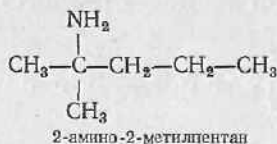


В зависимости от числа атомов водорода, замещенных радикалами, амины называются соответственно первичными, вторичными или третичными. При этом не имеет значения, какие радикалы (первичные, вторичные или третичные) являются заместителями.

Группа $-\text{NH}_2$, входящая в состав первичных аминов, называется *аминогруппой*. Группа >NH во вторичных аминах называется *иминогруппой*.

Названия аминов обычно производят от названий входящих в них радикалов с присоединением окончания *-амин*: метиламин CH_3-NH_2 , диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, пропиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, *втор*-бутиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3^*$, *трет*-бутиламин $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2^*$ и т. д.

В более сложных случаях пользуются номенклатурой ИЮПАК: аминогруппу рассматривают как функцию и ее название *амино-*ставят перед названием основной цепи:



Изомерия аминов обусловлена как изомерией радикалов (собственно изомерия), так и метамерией (см. стр. 208). Так, например, диметиламин $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$ изомерен (метамерен) этиламину $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

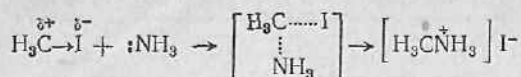
2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Амины могут быть получены различными способами.

1. Действием аммиака на алкилгалогениды (*реакция Гофмана*). Для проведения этой реакции нагревают спир-

* Оба эти амина являются первичными.

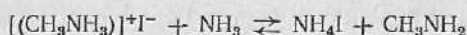
товой раствор аммиака с алкилгалогенидом. Рассмотрим эту реакцию на примере действия аммиака на иодистый метил:



Для солей аминов употребляют также и другую форму записи, например $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HI}$.

Не обладая явным отрицательным зарядом, молекула NH_3 все же является сильным нуклеофилом из-за наличия «свободной» электронной пары. После образования связи С—N атом иода отщепляется с электронной парой в виде аниона. Оставшаяся часть молекулы $\text{H}_3\text{C}^+\text{NH}_3$ несет положительный заряд. При действии на образовавшуюся соль оснований она теряет молекулу иодистого водорода и дает метиламин.

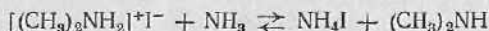
Однако реакция на этом не останавливается. Часть полученного иодистого метиламмония разлагается имеющимся избытком аммиака с образованием свободного метиламина:



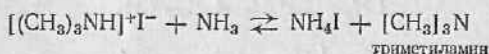
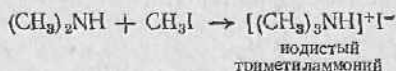
Метиламин реагирует с иодистым метилом, давая иодистый диметиламмоний:



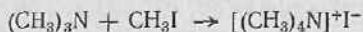
Последний разлагается аммиаком с образованием свободного диметиламина:



В дальнейшем образуется и триметиламин:



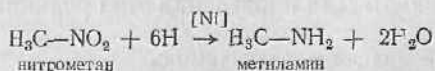
Наконец, молекула триметиламина присоединяет к себе еще одну молекулу иодистого метила, образуя иодистый тетраметиламмоний:

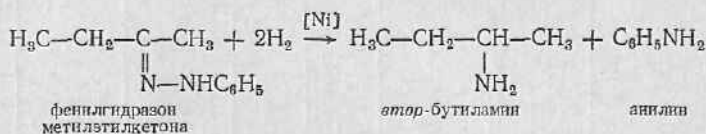
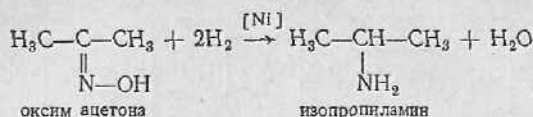
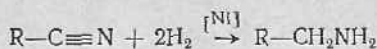


который является солью четырехзамещенного аммония.

Таким образом, в результате этих реакций получается смесь замещенных солей аммония.

② Восстановлением нитросоединений, нитрилов, оксимов или гидразонов, например при помощи олова и соляной кислоты или водородом в присутствии катализаторов:





3. Нагреванием амидов кислот с щелочными растворами бромноватистых или хлорноватистых солей (*перегруппировка Гофмана*). При этой реакции происходит перегруппировка, в результате которой аминогруппа непосредственно связывается с радикалом. Механизм реакции весьма сложен; конечный результат ее можно выразить уравнением

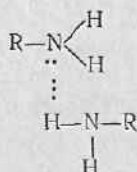


4. Амины в заметных количествах образуются при гниении органических остатков, содержащих белковые вещества (декарбоксилирование аминокислот, см. стр. 348).

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, средние члены ряда аминов — жидкости, высшие — твердые тела. С увеличением молекулярного веса аминов увеличивается их плотность, повышается температура кипения и уменьшается растворимость в воде. Высшие амины в воде нерастворимы. Низшие амины имеют неприятный запах, несколько напоминающий запах аммиака. Высшие амины или не имеют запаха, или обладают очень слабым запахом.

В табл. 21 приведены характеристики некоторых аминов. Молекулы аминов ассоциированы в результате образования водородных связей, но меньше, чем это наблюдается у спиртов:



У триэтиламина, не способного к ассоциации, температура кипения значительно ниже (90°C), чем у изомерного ему гексиламина (133°C).

Пространственная модель аминогруппы представляет собой уплощенную пирамиду, в которой легко происходит инверсия (вывора-

Физические свойства аминов

Амин	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	pK_a^*
Метиламин	CH_3NH_2	-92	-7	—	—	10,6
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	-96	7	—	—	10,8
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	-124	4	—	—	9,8
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	-81	17	0,6934	—	10,6
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	-51	56	0,7054	1,3867	10,9
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	-115	90	0,7242	1,4006	10,8
<i>n</i> -Гексиламин	$C_6H_{11}NH_2$	-19	133	—	—	10,7
Этилендиамина	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	8,5	116,5	0,8929	1,4560	10,0
Гексаметилендиамина	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	42	204,5	—	—	(pK_a^1) 10,9
Этаноламин	$H_2N-CH_2CH_2OH$	—	171	1,022	1,4539	9,5
Этиленмин	H_2C-CH_2 NH	—	55	0,8331	—	8,1
Анелин	$C_6H_5NH_2$	-6	184	1,0248	1,5863	4,6

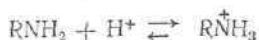
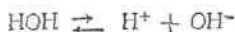
* pK_a сопряженной кислоты $R\overset{+}{N}H_3$.

чивание), именно поэтому у простейших аминов отсутствует оптическая изомерия ($R \neq R' \neq R''$):



При протонизации и образовании солей строение молекулы амина становится близким к тетраэдрическому.

Как и аммиак, амины обладают основными свойствами, что объясняется связыванием протонов в слабо диссоциирующий катион замещенного аммония:

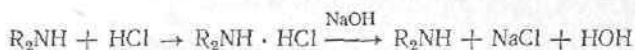


При растворении амина в воде часть протонов воды расходуется на образование катиона $R\overset{+}{N}H_3$, таким образом, в растворе появляется избыток гидроксил-ионов, поэтому он обладает щелочными свойствами, достаточными для окрашивания растворов лакмуса в синий цвет и фенолфталеина в малиновый. Основность аминов предельного ряда колеблется в очень небольших пределах и близка к основности аммиака (см. табл. 21). +I-эффект метильных групп несколько повышает основность метил- и диметиламина. В случае триметиламина метиль-

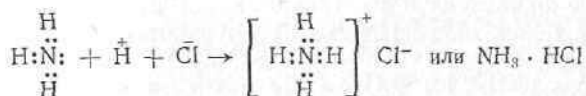
ные группы затрудняют сольватацию образующегося катона и уменьшают его стабилизацию, а следовательно, и основность.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

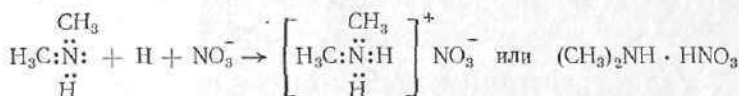
1. Солеобразование. Амины с кислотами дают соли, которые под действием более сильного основания вновь дают свободные амины:



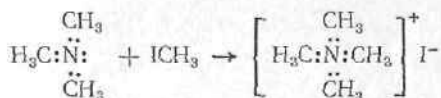
Образование хлористого аммония из аммиака и соляной кислоты можно представить следующим образом. В молекуле аммиака из пяти валентных электронов азота три идут на образование ковалентных связей с тремя атомами водорода. Таким образом, у атома азота остается свободная пара электронов. Ион водорода (протон) кислоты присоединяется к атому азота за счет пары электронов азота, в результате образуется положительно заряженный ион аммония:



При этом все связи N—H в ионе аммония равноценны. Аналогично можно представить и строение солей аминов:

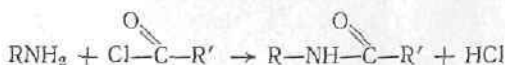


Присоединение алкилгалогенидов к третичным аминам идет по той же схеме:



Соли аминов следует рассматривать как комплексные соединения. Центральным атомом в них является атом азота, координационное число которого равно четырем. Атомы водорода и алкилы связаны с атомом азота и расположены во внутренней сфере; кислотный остаток расположен во внешней сфере.

2. Ацилирование аминов. При действии на первичные и вторичные амины некоторых производных органических кислот (галогенангидридов, ангидридов и др.) образуются амиды:



Третичные амины в эту реакцию не вступают.

Амиды будут рассмотрены в гл. XVII.

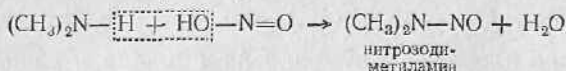
3. Действие азотистой кислоты на амины. Эта реакция имеет

важное аналитическое значение, так как позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины.

При действии азотистой кислоты на первичные амины (кроме метиламина) выделяется свободный азот и образуется спирт:



Вторичные амины с азотистой кислотой дают нитрозамины—желтоватые жидкости, мало растворимые в воде:



При обработке крепкой соляной кислотой нитрозамины снова дают исходные амины:



Третичные амины устойчивы к действию азотистой кислоты (образуют соли азотистой кислоты).

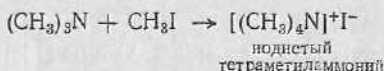
4. Действие окислителей на третичные амины. Третичные амины при окислении перекисью водорода превращаются в N-окиси третичных аминов:



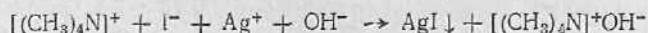
В этих соединениях атомы азота и кислорода связаны семиполярной связью. Атомы азота «пиридинового» типа в гетероциклах (см. гл. XXIII) также способны к образованию семиполярных связей этого типа.

5. ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ

При нагревании третичных аминов с алкилгалогенидами образуются соли четырехзамещенного аммония:



Эти соединения представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде и хорошо диссоциированные в водном растворе. При действии на них щелочей уже не может отщепиться молекула RI с регенерацией третичного амина, а образуются растворы гидроокисей четвертичных аммониевых оснований. Обычно их получают действием гидроокиси серебра на иодистые соли четырехзамещенного аммония:



Эти гидроокиси — столь же сильные щелочи, как NaOH и KOH. Гидроокись тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{OH}^-$ может быть получена в виде твердого белого вещества, чрезвычайно сходного с едкими щелочами.

6. ДИАМИНЫ

Некоторые простые органические молекулы, содержащие две аминогруппы, имеют важное значение в биологических процессах и в тех-

нике. Как правило, диамины легко растворимы в воде, обладают характерным запахом, имеют сильно щелочную реакцию, взаимодействуют с двуокисью углерода воздуха. Они образуют устойчивые соли с двумя эквивалентами кислоты.

Этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (1,2-диаминоэтан) является простейшим примером диаминов.

Этилендиамин может быть получен действием аммиака на бромистый этилен:



Тетраметилендиамин (1,4-диаминобутан), или *путресцин*, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и *пентаметилендиамин* (1,5-диаминопентан), или *кадаверин*, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ были открыты в продуктах разложения белковых веществ и названы *птомаинами* (от греч. «птома» — труп); их считали ранее «трупными ядами». В настоящее время выяснено, что ядовитость гниющих белков вызвана не птомаинами, а присутствием других веществ.

Путресцин и кадаверин образуются в результате жизнедеятельности многих микроорганизмов (например, возбудителей столбняка и холеры) и грибов; они встречаются в сыре, спорынье, мухоморе, пивных дрожжах.

В последнее время некоторые диамины применяются в качестве сырья для получения полиамидных волокон и пластмасс. Так, из *гексаметилендиамина* $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ можно получить весьма ценное синтетическое волокно — *наилон* (см. гл. XVII).

7. АМИНОСПИРТЫ

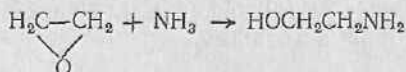
Аминоспирты — соединения со смешанными функциями, в молекуле которых содержатся амино- и оксигруппы.

Из аминоспиртов хорошо изучен и представляет большой интерес *этаноламин* (2-аминоэтанол-1), или *коламин*, $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

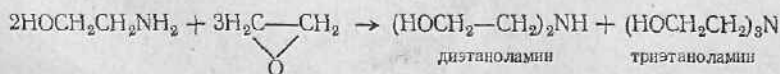
Получают этаноламин действием аммиака на этиленхлоргидрин:



или присоединением аммиака к окиси этилена:

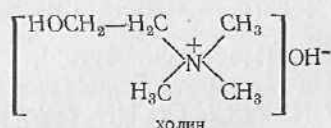


Этаноламин — густая маслянистая жидкость, смешивается с водой во всех отношениях, обладает сильными щелочными свойствами. В приведенных выше способах получения этанолamina наряду с моноэтаноламином получают также диэтаноламин и триэтаноламин:

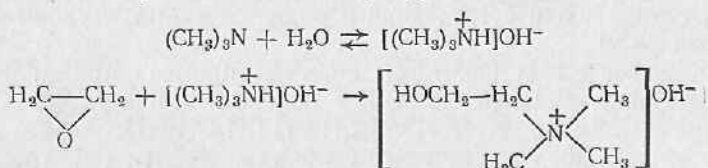


Этаноламины широко применяются в технике в качестве эмульгаторов и других поверхностно-активных веществ, а также в различных процессах газоочистки, в том числе для извлечения двуокси углерода из топочных газов при производстве жидкой углекислоты и сухого льда.

Холин — гидроокись оксиэтилтриметиламмония — представляет собой четырехзамещенное аммониевое основание. В нем с атомом азота связаны три метильных и одна оксиэтильная группа:

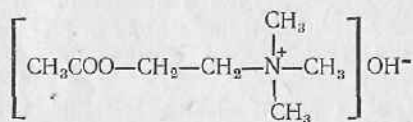


Холин входит в состав лецитинов — жироподобных веществ, весьма распространенных в животных и растительных организмах, и может быть выделен из них (см. гл. XVIII). Синтетический холин получают обработкой концентрированного раствора триметиламина оксидом этилена при обычной температуре:



Холин представляет собой кристаллическую, весьма гигроскопическую, легко расплывающуюся на воздухе массу. Он обладает сильными щелочными свойствами и с кислотами легко образует соли.

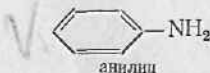
При ацилировании холина уксусным ангидридом образуется **холинацетат**, называемый также **ацетилхолином**:



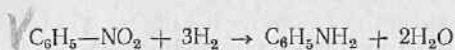
Ацетилхолин играет крайне важную биохимическую роль, так как является *медиатором* (посредником), передающим возбуждение от нервных рецепторов к мышцам.

В. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Способы получения и свойства. Простейшим ароматическим амином является **фениламин**, или **аминобензол**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$, называемый **анилином**:

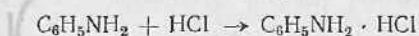


Основным методом получения большинства первичных ароматических аминов является реакция, открытая Н. Н. Зининым, впервые получившим синтетический анилин восстановлением нитросоединений:



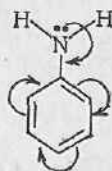
В качестве восстановителя Зинин применял раствор сернистого аммония. В настоящее время восстановление нитросоединений производят обычно металлами (Fe, Sn, Zn) в кислой среде или каталитически водородом.

Ароматические амины в отличие от аминов жирного ряда представляют собой слабые основания (см. табл. 21): водный раствор ароматических аминов не изменяет окраску лакмуса и фенолфталеина, хотя с сильными кислотами эти амины образуют соли. Так, при взаимодействии анилина с соляной кислотой получается солянокислый анилин:



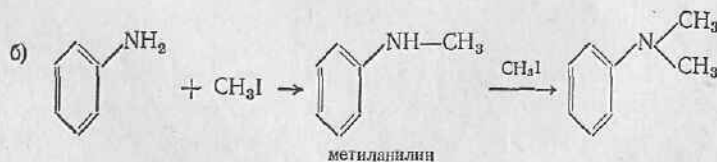
Более слабая угольная кислота не образует солей с анилином.

Снижение основных свойств анилина по сравнению с алифатическими аминами обусловлено сопряжением свободной электронной пары атома азота с π -электронной системой ядра:



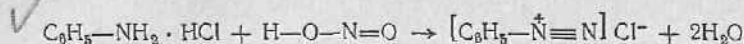
Это «стягивание» электронной пары, понижая электронную плотность на атоме азота, повышает ее в орто- и пара-положениях ядра, облегчая реакции электрофильного замещения.

Анилин, как и амины предельного ряда, можно ацилировать и алкилировать:



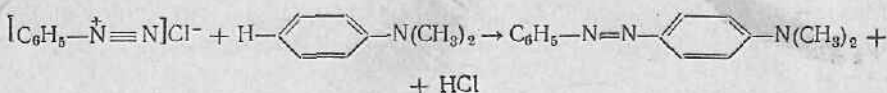
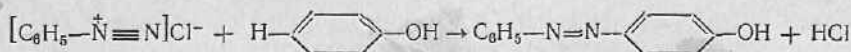
Алкилирование анилина в производственных условиях проводят спиртами при высоких температурах; как и в случае предельных аминов, при алкилировании в большинстве случаев образуются смеси вторичных и третичных аминов.

При действии азотистой кислоты в кислых растворах на анилин и другие ароматические первичные амины образуются не фенолы по аналогии с действием азотистой кислоты на первичные предельные амины, а так называемые соли диазония:

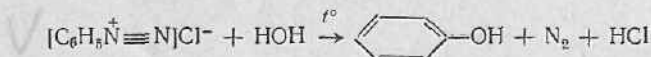


Эти солеобразные и довольно реакционноспособные соединения широко применяются в химии красителей.

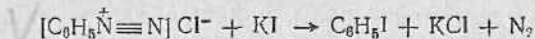
Реакции солей диазония. 1. При действии солей арилдазона на ароматические соединения, содержащие сильные электроно-донорные заместители (ОН, NH₂, NHR, NR₂), протекает реакция азосочетания, в результате образуются ярко окрашенные азокрасители:



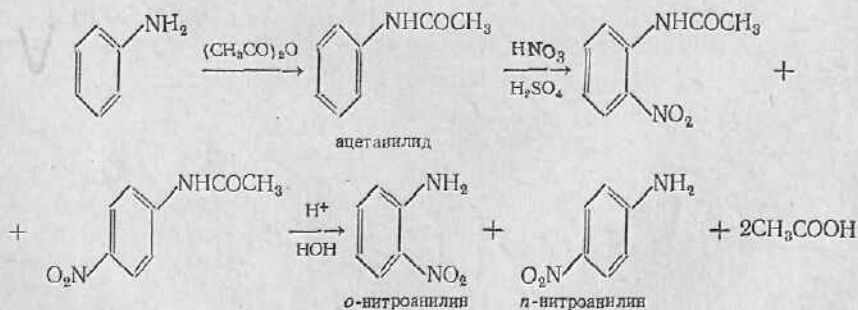
2. Замена диазогруппы на гидроксил. При нагревании водных растворов солей диазония происходит их распад с выделением азота и образованием фенолов:



3. При проведении последней реакции в присутствии иодистого калия образуется иодбензол:



Реакции замещения ароматических аминов в ядре. Аминогруппа настолько сильно активует ядро, что в обычных условиях сильные электрофильные агенты (HNO₃, H₂SO₄ и др.) действуют слишком энергично, разрушая молекулу. Поэтому очень часто аминогруппу предварительно защищают ацилированием:



Введение сильного электроно-акцепторного заместителя в ядро анилина еще сильнее понижает его основность; так, pK_a сопряженной *n*-нитроанилину кислоты $O_2NC_6H_5NH_3^+$ равно только 1,02.

9. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АМИНОВ

Алифатические амины, обладающие высокой основностью ($pK_a > 9$), дают малиновое окрашивание с фенолфталеином. Практически все соединения, содержащие аминогруппу, дают пикраты с пикриновой кислотой; в тех случаях, когда пикрат хорошо растворим и не выпадает в виде осадка, цвет раствора из слабо-желтого становится значительно более интенсивным. Большинство аминов дают кристаллические гидрохлориды при пропускании сухого хлористого водорода через их эфирные растворы.

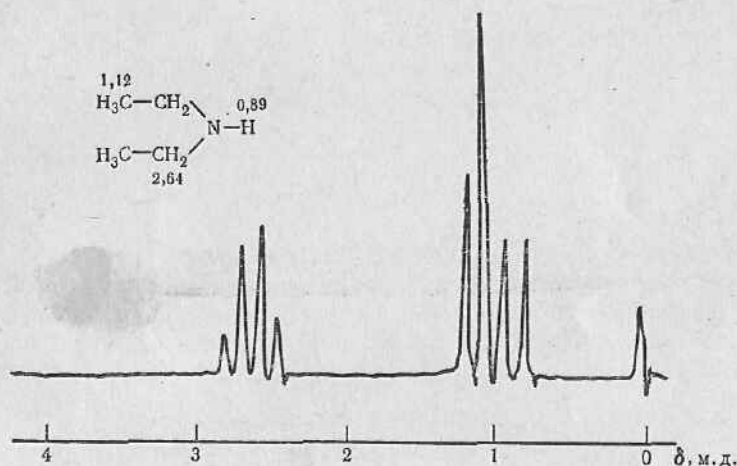
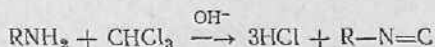


Рис. 49. ПМР-спектр диэтиламина ($J = 7$ ец)

Характерной качественной реакцией на первичные алифатические амины является их реакция с хлороформом в присутствии спиртовой щелочи. При этом образуются изонитрилы, обладающие неприятным запахом:



Для ИК-спектров первичных и вторичных аминов характерна слабая полоса поглощения в области $3500-3300\text{ см}^{-1}$, относящаяся к ν_{N-H} . Причем у первичных аминов в этой области имеются две полосы, тогда как у вторичных одна. Водородная связь сдвигает полосу поглощения амина в сторону низких частот. Поглощение, обусловленное ν_{C-N} , хорошо проявляется только для ароматических аминов и лежит в области 1300 см^{-1} .

Простые насыщенные амины в УФ-области поглощают в сравнительно коротковолновой области (~ 230 нм) и редко используются для идентификации. Поглощение обусловлено $n - \sigma^*$ -переходами, соответствующими возбуждению электрона неподеленной пары азота на разрыхляющих σ -орбиталях связи C — N.

В ПМР-спектре диэтиламина (рис. 49) видны сигналы, типичные для фрагментов $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$: триплет группы CH_3 в области 1,12 м. д. (интенсивность 6 протонов) и квадруплет CH_2 -группы в области 2,64 м. д. (интенсивность 4 протона). В обоих случаях $J = 7$ гц. Аминогруппа сдвигает протоны соседних групп CH_3 , CH_2 и CH в слабое поле меньше, чем атом кислорода или галогена. Протоны групп NH_2 или NH , как и протоны OH -групп, проявляются в разных областях спектра в зависимости от растворителя, температуры и концентрации.