

ББК 24.2я73  
Г 16

**Галочкин А. И., Ананьина И. В.**

**Г 16** Органическая химия. Книга 3. Азотсодержащие и карбонильные соединения. Карбоновые кислоты и их производные: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 432 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-3581-4**

В книге изложены номенклатура, изомерия, способы получения, применение, спектральные методы идентификации, физические и химические свойства, механизмы реакций и реакционная способность гомофункциональных производных углеводородов, а также рассмотрена угольная кислота и ее функциональные производные.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки и специальности «Химия».

ББК 24.2я73

**Рецензент**

*А. К. ГОЛОВКО* — доктор химических наук, профессор,  
директор Томского филиала Института нефтегазовой геологии  
и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019  
© А. И. Галочкин, И. В. Ананьина, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

# ЧАСТЬ VI

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

---

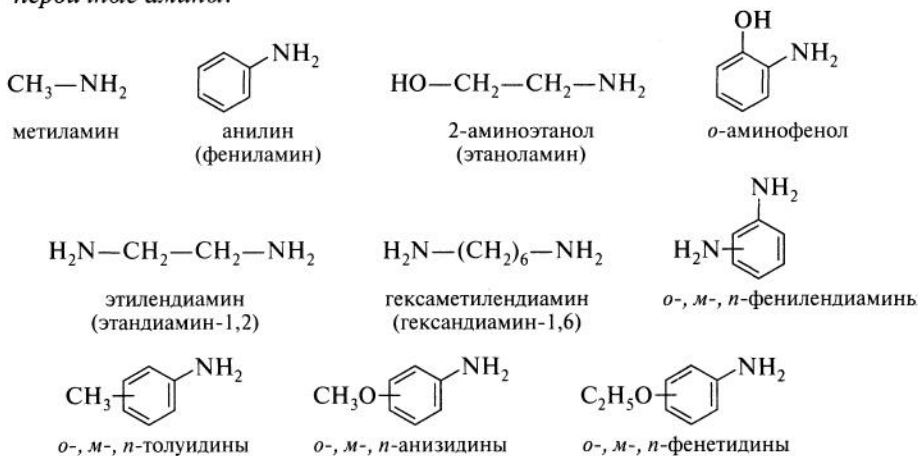
### ГЛАВА 24 АМИНЫ

#### 24.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

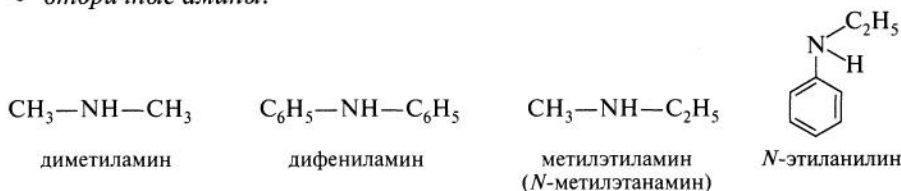
Амины как алифатического, так и ароматических рядов рассматриваются как производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. При этом возможно образование соответствующих солей.

В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают:

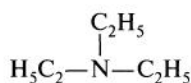
- *первичные амины:*



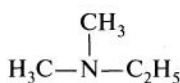
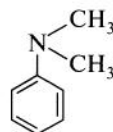
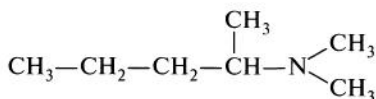
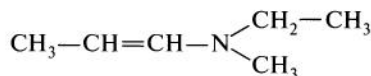
- *вторичные амины:*



• третичные амины:



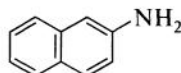
триэтиламин

диметилэтиламин  
(*N,N*-диметилэтанамин)*N,N*-диметиланилин*N,N*-диметил-1-метилбутиламин*N*-метил-*N*-этилпропен-1-иламин

В зависимости от природы радикала, связанного с атомом азота, различают три группы аминов.

**Соединения со связью  $\text{C}_{sp^3}-\text{N}$ .** К этой группе принадлежат алкиламины, циклоалкиламины, а также некоторые алкениламины, алкиниламины и арилалкиламины — соединения, в которых двойная или тройная связь удалена от атома азота. К ним могут быть отнесены и циклические амины, в которых атом азота находится в цикле. Циклические амины принадлежат к гетероциклическим соединениям, но, с другой стороны, они являются типичными вторичными или третичными алкиламинами. Гетероциклические вторичные и третичные амины рассмотрены в главах 41—43.

**Соединения со связью  $\text{C}_{sp^2}-\text{N}$ .** К этой группе принадлежат производные алкенов с атомом азота у углеродного атома, образующего двойную связь (енамины или виниламины), и производные аренов с атомом азота у углеродного атома цикла (ариламины):

виниламин  
(этиленамин)2-аминонафталин  
(β-нафтиламин)

**Соединения со связью  $\text{C}_{sp}-\text{N}$ .** К этой группе принадлежат производные алкинов с атомом азота у углеродного атома, образующего тройную связь (инамины).

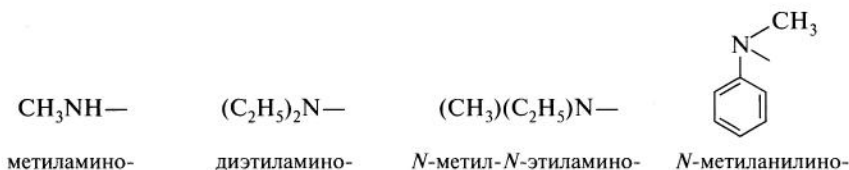
Как следует из приведенных выше примеров, названия первичных аминов образуют путем добавления суффикса **-амин** к названию родоначальной структуры углеводорода, аналогично суффиксам **-ол** при построении названия спиртов (метанамин, этандиамин).

Для вторичных и третичных аминов в качестве родоначального соединения выбирается углеводород с наибольшей длиной углеродной цепи, а остальные группы называются в префиксах с применением в качестве локантов курсивных букв *N*-, *N,N*- (*N,N*-диэтилбензоламин).

По радикально-функциональной номенклатуре названия простых аминов образуют путем прибавления к названию класса **амины** радикала (метиламин, метилэтиламин, трибутиламин).

Многие амины имеют тривиальные названия, особенно это относится к алкалоидам, гетероциклическим основаниям и аминокислотам.

Радикалы аминов называют как замещенные аминогруппы или к тривиальным названиям прибавляют букву **о**:



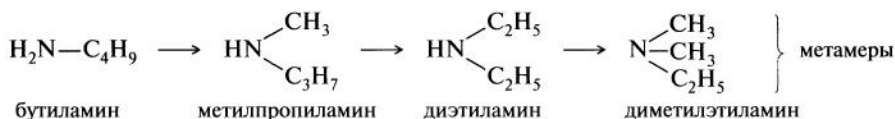
Правила IUPAC предписывают называть соли аминов как замещенные аммониевые соли:



Аналогично называют четвертичные соли:

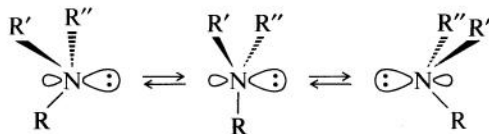


У вторичных и третичных аминов появляется новый вид изомерии, характерный также для простых эфиров, тиоэфиров и кетонов, который называется **метамерией**. Этот тип изомерии, в отличие от скелетной изомерии и изомерии положения функциональной группы, связан с изменением размеров алкильных групп при общем одинаковом числе атомов углерода и водорода:



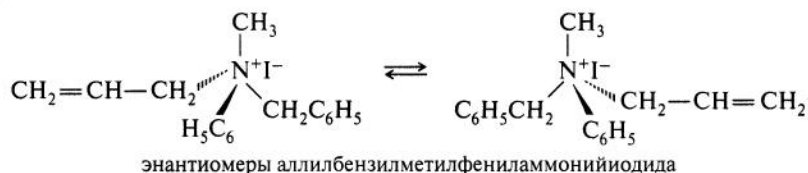
Амины, подобно аммиаку, образуют пирамидальную структуру с атомом азота в вершине пирамиды. Углы между связями  $\text{RNR}'$ ,  $\text{R}'\text{NR}''$  и  $\text{RNR}''$  в среднем равны  $106-108^\circ$ , т. е. близки к тетраэдрическим.

Отсюда, теоретически, вторичные и третичные амины с разными углеводородными радикалами могут существовать в виде оптических изомеров, однако оптические изомеры обычных алифатических и ароматических аминов разделить практически невозможно, так как подобно аммиаку, они быстро претерпевают инверсию:



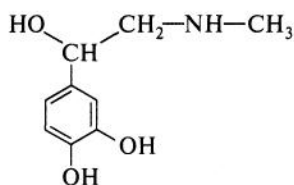
Скорость такой инверсии составляет порядка  $2,5 \cdot 10^{11}$  обращений в секунду, а энергия активации равна  $\sim 25$  кДж/моль.

Четвертичные аммониевые соли и основания, имеющие четыре разных радикала, могут быть разделены на индивидуальные энантиомеры. Например:

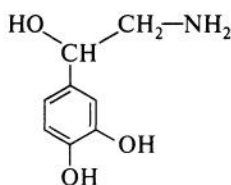


## 24.2. Способы получения

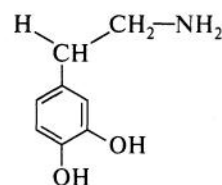
**Природные источники.** Амины алифатического и ароматического рядов широко представлены в растительном и животном мире. Многие соединения, содержащие в своем составе аминогруппы, выполняют в живых организмах многие очень важные функции. Такие соединения, как адреналин, норадреналин, серотонин, гистамин, тирамин, участвуют в регулировании центральной нервной, пищеварительной, эндокринной, сердечно-сосудистой и других систем:



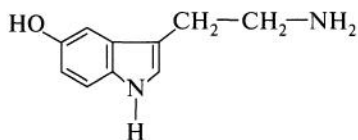
*l*-1-(3,4-дигидроксифенил)-  
2-метиlamинoэтанол  
(адреналин)



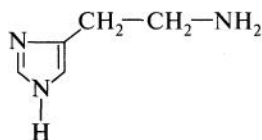
*l*-1-(3,4-дигидроксифенил)-  
2-аминоэтанол  
(норадреналин)



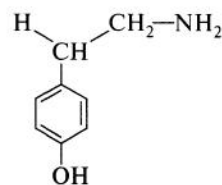
*l*-1-(3,4-дигидроксифенил)-  
2-аминоэтан  
(дофамин)



5-гидроксиทริปтамин  
(серотонин)



4-(2-аминоэтил)имидазол  
(гистамин)



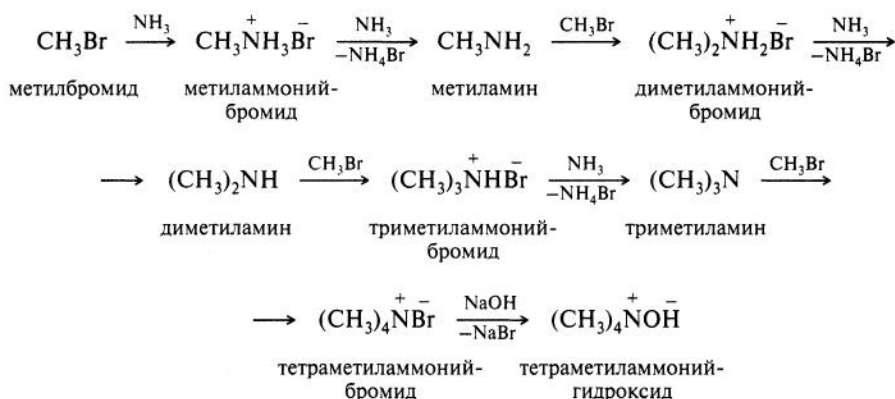
1-(4-гидроксифенил)-  
2-аминоэтан  
(тирамин)

**Синтетические методы получения.** Все методы получения алкиламинов можно разделить на три группы: 1) алкилирование аммиака и аминов; 2) восстановление некоторых азотсодержащих соединений; 3) специальные методы.

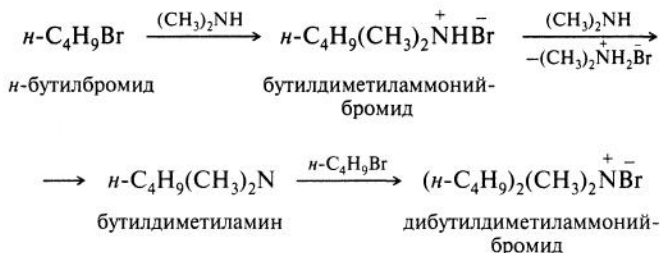
**Алкилирование аммиака и аминов.** При взаимодействии аммиака с галогеналканами или другими алкилирующими реагентами (например, алкилсер-

ными кислотами) получают соли аммония и амины. Этот процесс называется *реакцией Гофмана* (1850).

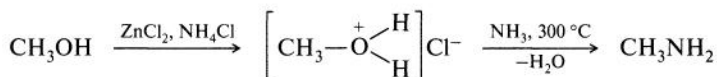
Аммиак является очень сильным нуклеофилом; его реакция с алкилгалогенидами протекает очень быстро и приводит к смеси соединений, содержащих алкилированный в различной степени атом азота:



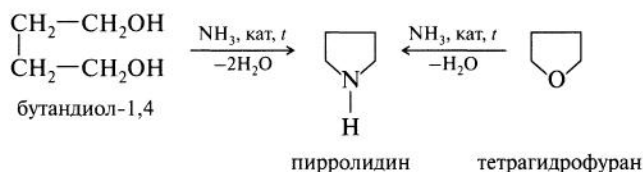
Подобным образом алкилгалогениды реагируют с аминами:



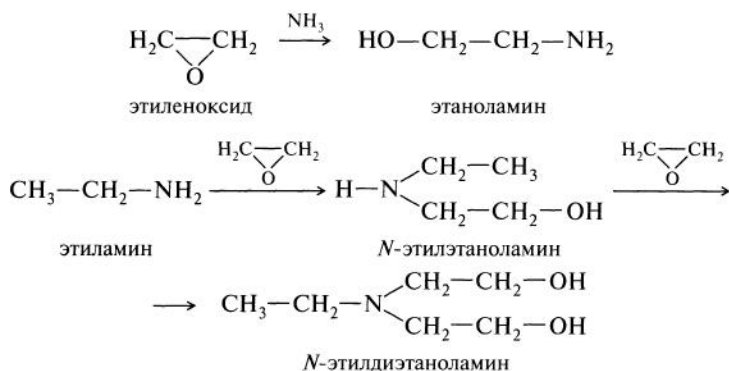
В качестве алкилирующих реагентов могут использоваться спирты. В этом случае реакцию проводят при повышенных температуре и давлении. В качестве катализатора используются протонные кислоты или кислоты Льюиса, что указывает на образование оксониевой соли спирта:



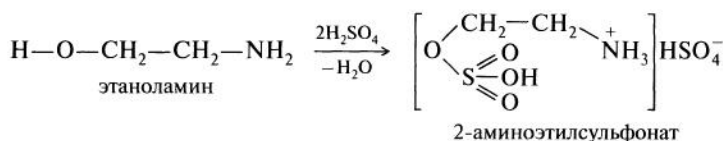
Эта реакция также приводит к образованию смеси продуктов. Этим способом получают такие циклические амины, как, например, пирролидин:



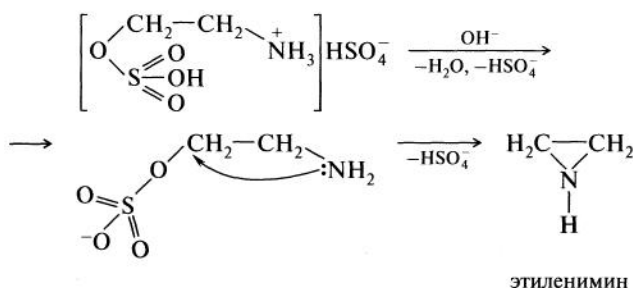
Очень активными алкилирующими реагентами являются эпоксиدهы:



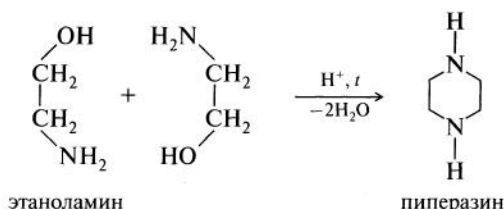
Известны также реакции внутримолекулярного алкилирования. Например, из этаноламина получают этиленимин. При действии концентрированной серной кислоты образуется 2-аминоэтилсульфонат:



При подщелачивании раствора 2-аминоэтилсульфонат циклизуется:



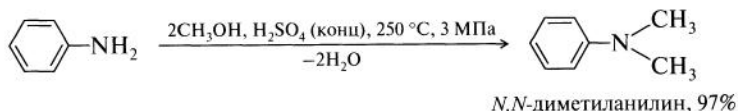
При нагревании этаноламина с разбавленными кислотами происходит взаимодействие двух молекул и образуется пиперазин:



Дегидратация диэтанолamina в присутствии серной кислоты приводит к образованию морфолина — тетрагидро-1,4-оксазина. Морфолин можно получить также из  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира (хлорекса):

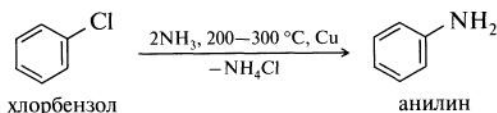


Обычные методы алкилирования ароматических аминов всегда приводят к образованию моно- и дизамещенных диметилпроизводных. В промышленности диметиланилин получают, используя в качестве алкилирующего средства метанол:

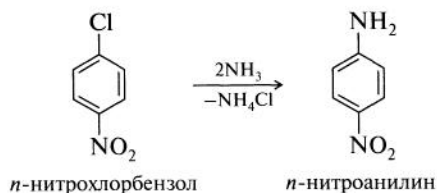


*N*-Метиланилин получают нагреванием анилина с метанолом и соляной кислотой при 180 °С под давлением.

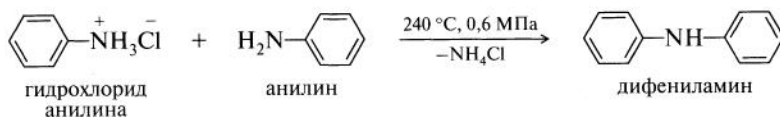
**Реакции арилирования.** Ароматические амины получают действием аммиака на ароматические галогенопроизводные при высоких температурах:



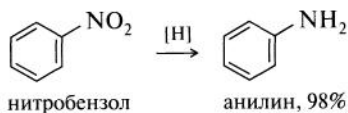
Наличие подвижного галогена в ароматическом кольце позволяет провести реакцию арилирования аммиака в мягких условиях:



Дифениламин получают нагреванием гидрохлорида анилина с небольшим избытком анилина под давлением:



**Восстановление нитросоединений.** Восстановление нитросоединений R—NO<sub>2</sub> впервые было осуществлено Н. Н. Зининым (1842) при действии сульфида аммония на нитросоединения ароматического ряда:

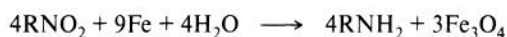




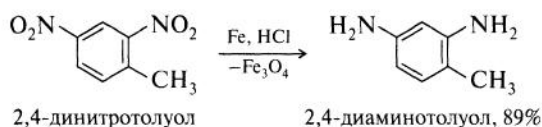
Таким способом были получены ароматические амины, 2-нафтиламин, *m*-аминобензойная кислота. Реакция открыла возможность промышленного синтеза ароматических аминов.

В 1880 г. А. Гофман, оценивая эту работу, сказал, что если бы Зинин не научил нас ничему более, кроме превращения нитробензола в анилин, и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии.

В промышленности для восстановления нитросоединений используют чугунные стружки в кислой среде (*реакция Бешана*, 1854). Реакция в общем виде протекает по схеме:



В этих условиях легко восстанавливаются с большим выходом как моно-, так и динитроарены:

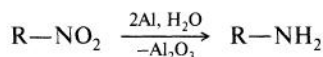


Использование строго эквимолярного количества гидросульфида аммония часто позволяет восстановить лишь одну нитрогруппу в соединении, содержащем несколько таких групп:



Для восстановления можно использовать и другие металлы — цинк, олово. При применении железа добавляется лишь каталитическое количество кислоты, а осаждающийся при этом оксид железа(III) можно легко отделить.

Для восстановления в нейтральных или щелочных средах можно использовать амальгамированный алюминий:



Так, например, 2-нитроаценафтен восстанавливается в соответствующее аминосоединение:

