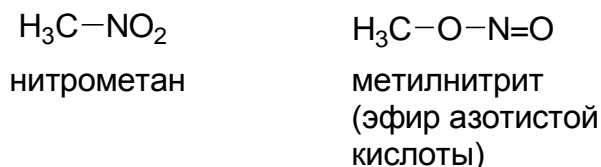
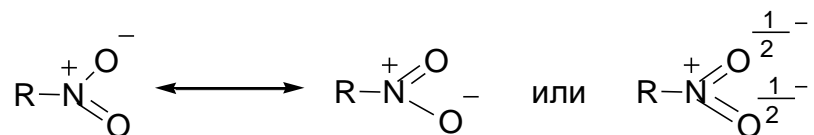


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

К нитросоединениям относятся углеводороды, содержащие NO_2 -группу ($\text{R}-\text{NO}_2$). Изомерами нитросоединений являются эфиры азотистой кислоты (HONO) – $\text{RO}-\text{NO}$:

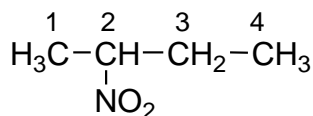


Нитросоединения – очень важный класс азотистых производных. Аналогично карбоксилат-аниону нитрогруппа может быть представлена в виде гибрида двух эквивалентных резонансных структур

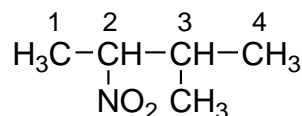


5.1. Классификация и номенклатура

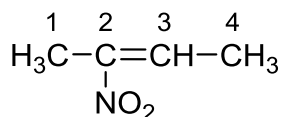
Нитросоединения в зависимости от природы органического радикала, с которым соединена нитрогруппа, делят на алифатические (предельные и непредельные), алициклические, ароматические и гетероциклические. По характеру углеродного атома, связанного с нитрогруппой, нитросоединения подразделяют на **первичные**, **вторичные** и **третичные** (подобно галогенпроизводным и спиртам [5]). Названия нитросоединений образуют из названия углеводорода с префиксом **нитро-**. Нумерацию углеродных атомов в алифатических производных начинают от того конца цепи, к которому ближе расположена нитрогруппа:



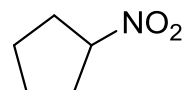
2-нитробутан



3-метил-2-нитробутан

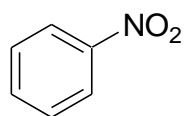


2-нитро-3-бутен

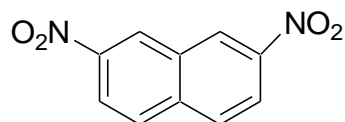


нитроциклопентан

Ароматические нитросоединения чаще называют как производные нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ по правилам номенклатуры ароматических соединений [4]:



нитробензол



2,7-динитронафталин

5.2. Физические свойства

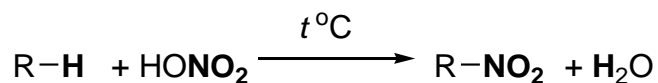
Нитросоединения жирного ряда – жидкости, обладающие приятным запахом, перегоняющиеся без разложения; имеющие довольно высокую температуру кипения. Они мало растворимы в воде, ядовиты, не вызывают коррозии металлов, их водные растворы имеют нейтральную реакцию. Ди- и полинитросоединения – твердые вещества. В совершенно чистом виде нитросоединения почти бесцветны, но обычно они содержат примеси, придающие им желтоватую окраску. Плотность соединений с числом атомов углерода менее четырех – выше единицы, с числом атомов более четырех – меньше единицы. С органическими растворителями нитросоединения смешиваются во всех соотношениях и сами являются хорошими растворителями. Это относится и к нитроаренам, которые, за немногими исключениями, являются кристаллическими желтыми веществами.

5.3. Способы получения

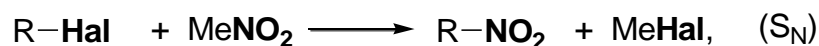
Нитросоединения широко используются в промышленности как растворители, полупродукты органического синтеза, взрывчатые и лекарственные вещества и т. д.

Органические вещества, содержащие нитрогруппу, довольно редко встречаются среди природных соединений. В большинстве своем их получают методами органического синтеза. Основными методами являются следующие:

1. Нитрование по Коновалову (разд. 5.3.1)

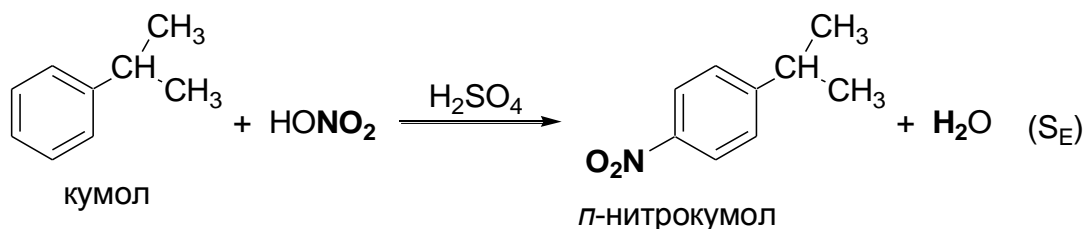


2. Реакции алкилгалогенидов с нитритами металлов (разд. 5.3.2)



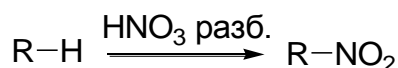
где Hal = Br, I; Me = Ag, Na

3. Нитрование ароматических углеводородов (разд. 5.3.3)

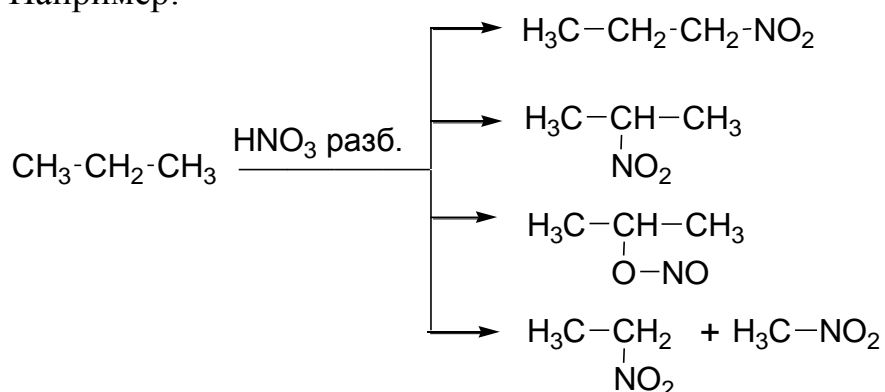


5.3.1. Нитрование по Коновалову [4]

Прямое нитрование алканов в жидкой или газовой фазе под действием 50–70%-ной азотной кислоты при 500–700 °С или тетраоксида азота при 300–500 °С имеет промышленное значение только для получения простейших нитроалканов, так как нитрование в этих условиях всегда сопровождается крекингом углеводородов и приводит к сложной смеси самых разнообразных нитросоединений

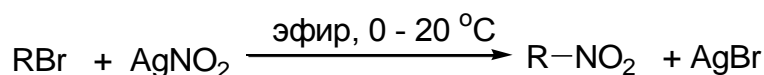


Например:



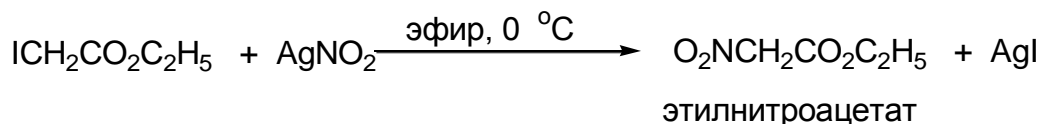
5.3.2. Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах

Эта реакция используется для получения алифатических нитросоединений из алкилгалогенидов (обладающих высокой S_N2 -активностью) при использовании нитритов металлов:



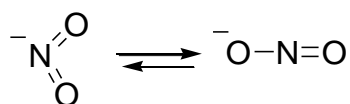
Эта реакция открыта В. Мейером еще в 1872 году. В классическом методе В. Мейера нитрит серебра взаимодействует с первичными или вторичными алкилбромидами и алкилиодидами в эфире, петролейном эфире или без растворителя при 0–20 °С.

Например:

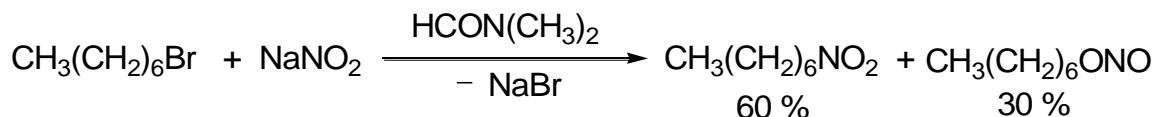


Помимо нитрита серебра $AgNO_2$ используют и нитриты щелочных металлов. Однако и в этом случае в качестве побочных продуктов часто образуются изомерные нитроалканам алкилнитриты $CH_3CH_2-O-N=O$. Хорошим растворителем для этой цели является диметилсульфоксид (ДМСО) или диметилформамид (ДМФА). В этом случае с N-алкилированием конкурирует реакция O-алкилирования, при этом образуются эфиры азотистой кислоты. Это

объясняется тем, что нитрит-ион NO_2^- находится в равновесии со своей изомерной формой $\text{O}=\text{N}-\text{O}^-$, которая и образует алкилнитриты:

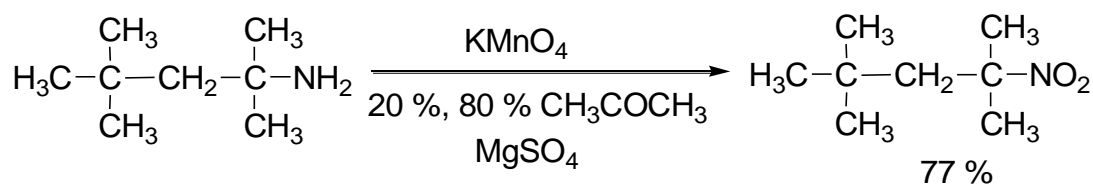


Например:



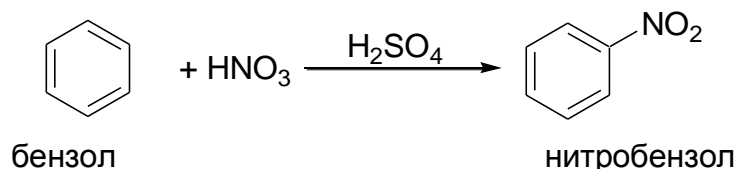
Третичные нитросоединения можно получить окислением соответствующего амина водным раствором перманганата калия.

Например:



5.3.3. Нитрование ароматических углеводородов [4]

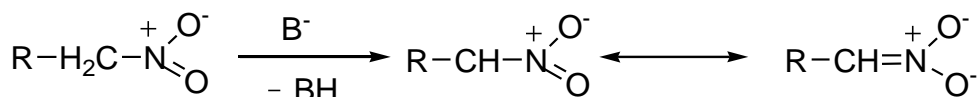
Эта реакция является наиболее распространенным методом синтеза ароматических нитросоединений. Она протекает при нагревании аренов с концентрированной азотной кислотой или со смесью серной и азотных кислот (нитрующая смесь) по механизму электрофильного замещения (S_E). Электрофилом является нитроний-катион NO_2^+ :



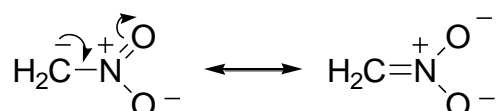
5.4. Химические свойства

Химические свойства данного класса углеводородов обусловлены наличием нитрогруппы в составе молекулы, которая проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-\text{I}$) и отрицательный мезомерный эффект ($-\text{M}$).

Нитрогруппа относится к числу сильнейших электроноакцепторных заместителей. Это можно проиллюстрировать величинами pK_a некоторых нитроалканов. Так pK_a нитрометана составляет 10,2, т. е. замещение атома водорода в метане на нитрогруппу приводит к увеличению $\text{C}-\text{H}$ кислотности примерно на сорок единиц. Для 2-нитропропана pK_a составляет 7,7, т. е. по кислотности 2-нитропропан сравним с угольной кислотой. Кислотные свойства нитроалканов обусловлены, во-первых, положительным зарядом на атоме азота NO_2 -группы, обладающей очень сильным $-\text{M}$ и $-\text{I}$ эффектом, и, во-вторых, образованием стабильного амбидентного аниона, у которого заряд делокализован между атомами кислорода и углерода:

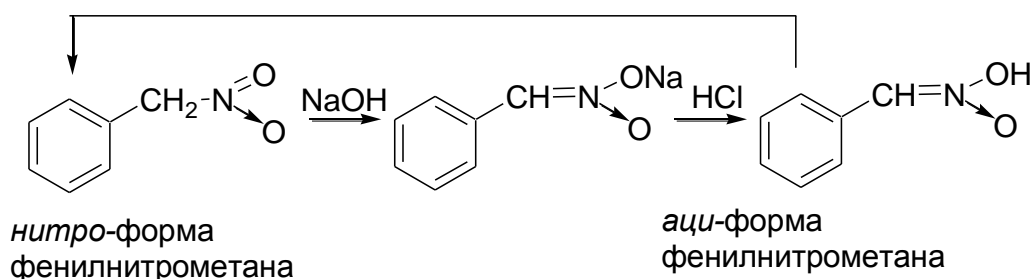


Благодаря электроноакцепторному характеру, нитрогруппа повышает кислотные свойства соседних $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ и CH- положений (α -положения) в первичных ($\text{CH}_3\text{-NO}_2$, $\text{RCH}_2\text{-NO}_2$) и вторичных ($\text{R}_2\text{CH-NO}_2$) нитроалканах, т. к. стабилизирует карбанион, образующийся в результате кислотной диссоциации:



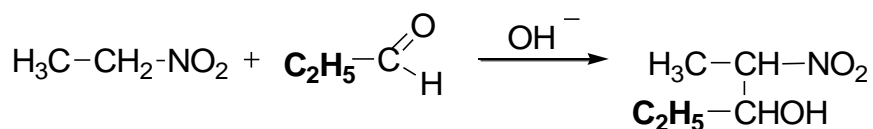
В результате нитрометан $\text{CH}_3\text{-NO}_2$, например, имеет выраженные кислотные свойства ($pK_a = 10,2$), т. е. является более сильной кислотой, чем вода и спирты.

1. Таутомерия нитроалканов (разд. 5.4.1):



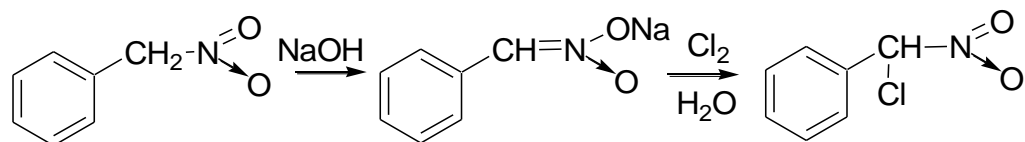
2. Конденсация с альдегидами и кетонами (разд. 5.4.2).

Например:



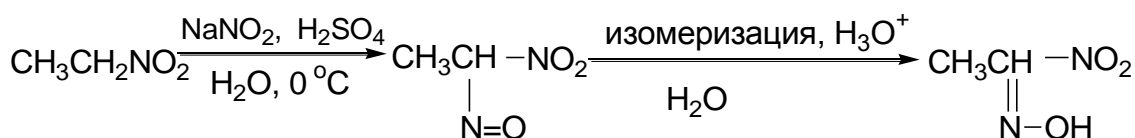
3. Галогенирование (разд. 5.4.3).

Например:

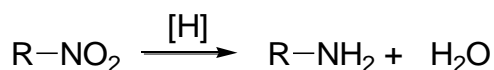


4. Нитрозирование (разд. 5.4.4):

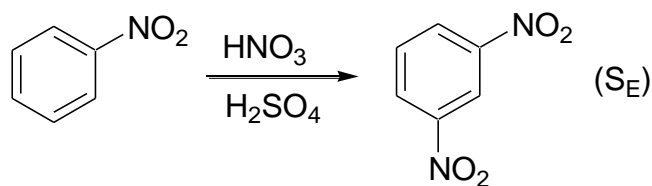
Например:



5. Восстановление (разд. 5.4.5):



6. Реакции в ароматическое кольцо нитроаренов (разд. 5.4.6):

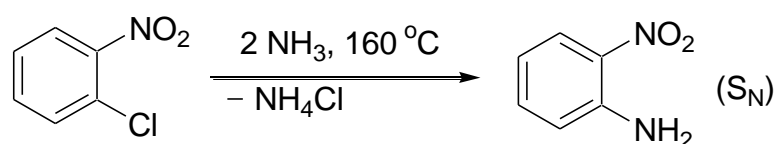


нитробензол

m-динитробензол

В реакциях S_E нитрогруппа дезактивирует бензольное кольцо и направляет дальнейшее замещение в *мета*-положение по отношению к нитрогруппе.

В реакциях S_N нитрогруппа облегчает замещение некоторых функциональных групп в *орто*- и *пара*-положения по отношению к нитрогруппе:

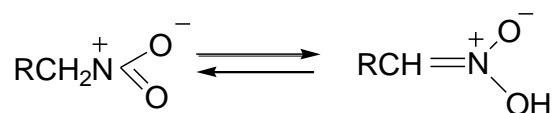


o-хлорнитробензол

o-нитроанилин

5.4.1. Таутомерия нитроалканов

Первичные и вторичные нитроалканы находятся в таутомерном равновесии с *аци*-формой нитросоединения, называемой иначе нитроновой кислотой:



Из двух таутомерных форм *нитро*-форма гораздо более стабильна и преобладает в равновесии. Для нитрометана при 20 °С концентрация *аци*-формы не превышает $1 \cdot 10^{-7}$ от доли нитроалкана, для 2-нитропропана она возрастает до $3 \cdot 10^{-3}$. Количество *аци*-формы возрастает для фенилнитрометана. Изомеризация *аци*-нитросоединения в нитросоединение происходит медленно. Это дает возможность определить концентрацию *аци*-формы титрованием бромом с очень высокой степенью точности.

Малая скорость взаимопревращения двух таутомерных форм позволила А. Ганчу еще в 1896 г. выделить в индивидуальном виде обе таутомерные формы фенилнитрометана. Фенилнитрометан нацело растворяется в холодном водном растворе гидроксида натрия. При обработке его водной уксусной кислотой при 0 °С образуется бесцветное твердое вещество, представляющее собой *аци*-форму фенилнитрометана. Она мгновенно окрашивается в красный цвет при обработке хлоридом железа (III) и количественно титруется бромом.

При стоянии твердая *аци*-форма медленно изомеризуется в более стабильную жидкую форму фенилнитрометана. Для простых нитроалканов (например, нитрометана, нитроэтана и 2-нитропропана) *аци*-форму не удается выделить в индивидуальном виде, так как она довольно легко при 0 °С изомеризуется в *нитро*-форму, поэтому о содержании *аци*-формы можно судить только по данным титрометрического бромирования.

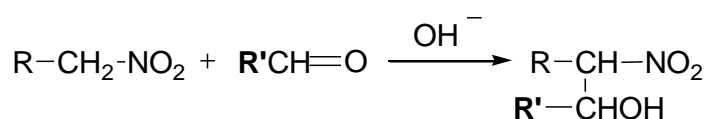
Концентрация двух таутомерных форм для любого соединения всегда обратно пропорциональна кислотности таутомерных форм, *аци*-форма нитроалканов во всех случаях является более сильной кислотой по сравнению с *нитро*-формой. Для нитрометана в воде $pK_a \sim 10,2$, тогда как для его *аци*-формы $\text{CH}_2=\text{N}(\text{OH})-\text{O}$ $pK_a \sim 3,2$. Для 2-нитропропана это различие значительно меньше: для $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ $pK_a \sim 7,68$, а для $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{OH})-\text{O}$ $pK_a \sim 5,11$.

Различие в величинах pK_a для двух форм не является неожиданным, поскольку *аци*-форма представляет собой О-Н кислоту, тогда как *нитро*-форма относится к С-Н кислотам.

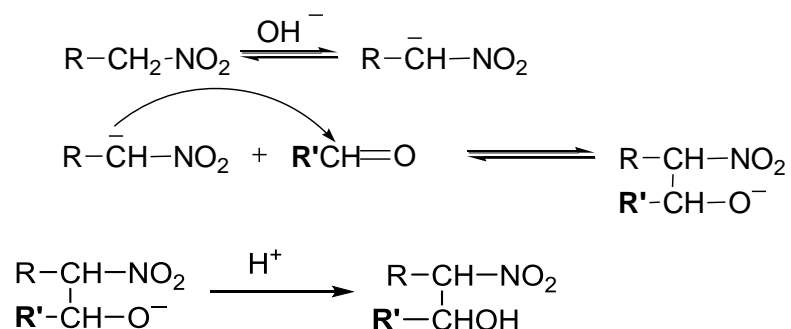
Аци-нитросоединения представляют собой довольно сильные кислоты, образующие соли даже при взаимодействии с карбонатом натрия, в отличие от *нитро*-формы нитроалканов, которая не реагирует с карбонат-ионом. Таутомерные превращения обеих форм нитроалканов катализируются как кислотами, так и основаниями, аналогично енолизации альдегидов и кетонов [5].

5.4.2. Конденсация с альдегидами и кетонами

Поскольку нитроалканы являются С-Н-кислотами, они в присутствии щелочей или иных оснований могут реагировать с карбонильными соединениями, образуя нитроспирты. Эту реакцию часто называют *нитроальдольной конденсацией* (по аналогии с альдольной конденсацией) ([5], разд. 3.4.7)

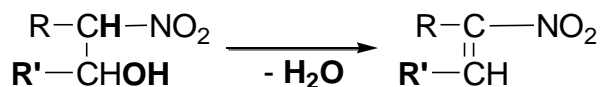


Превращение протекает по механизму нуклеофильного присоединения карбаниона к карбонильной группе альдегида или кетона:



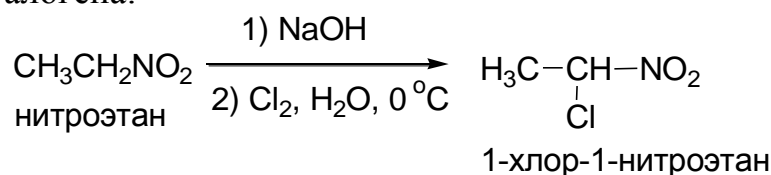
Естественно, что третичные нитроалканы R_3C-NO_2 , не имеющие α -водородных атомов, не могут вступать в эту реакцию.

Проведение реакции в определенных условиях может приводить к дегидратации нитроспиртов с образованием нитроалкенов, что является наиболее распространенным методом синтеза последнего класса соединений:



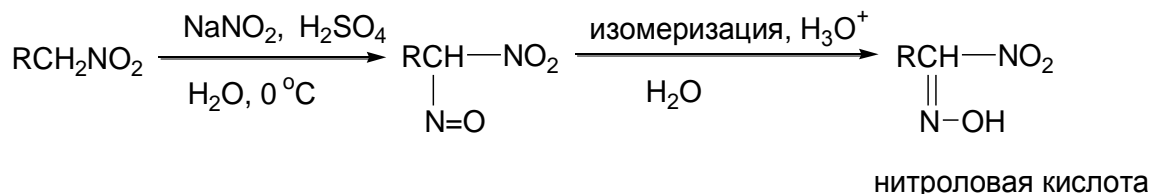
5.4.3. Галогенирование

Галогенирование щелочных солей нитросоединений осуществляется только по атому углерода, реакцию можно остановить на стадии введения одного атома галогена:

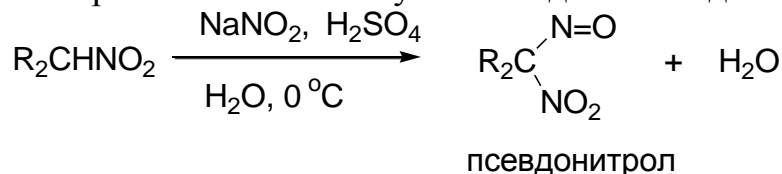


5.4.4. Нитрозирование

Нитрозирование первичных нитроалканов также осуществляется только по атому углерода и приводит к образованию так называемых нитроловых кислот:



Вторичные нитроалканы в тех же условиях дают псевдонитролы:



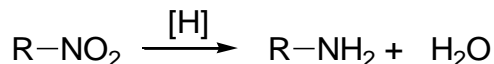
Нитроловые кислоты бесцветны и при встряхивании с раствором гидроксида натрия образуют соли, окрашенные в красный цвет.

В отличие от них, псевдонитролы обладают в нейтральной среде голубой окраской. Эти соединения могут быть использованы для идентификации первичных и вторичных нитроалканов. Третичные нитроалканы не взаимодействуют при $0^\circ C$ или при более низкой температуре с азотистой кислотой.

5.4.5. Восстановление нитросоединений

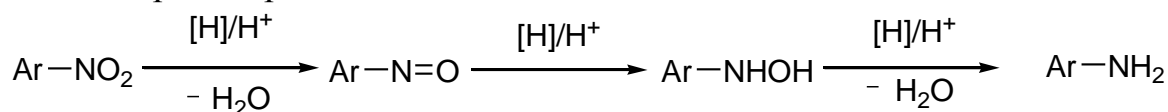
Все нитросоединения могут быть восстановлены до соответствующих аминов, однако практическое значение эта реакция имеет только для

восстановления нитроароматических соединений. Возможность восстановления нитробензола $C_6H_5NO_2$ до анилина $C_6H_5NH_2$ была впервые показана русским ученым Н.Н. Зининым (1848 г.) и дала начало развитию анилиноокрасочной промышленности:

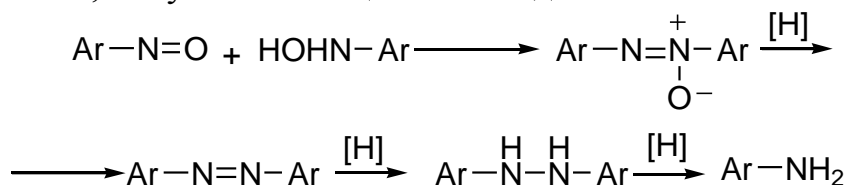


Известно множество реагентов, осуществляющих восстановление нитроаренов в условиях различных pH: Fe/HCl, Sn/HCl, NaHS, $(NH_4)_2S$, полисульфиды, гидразин, муравьиная кислота и др.

Механизмы реакций восстановления нитрогруппы довольно сложны и в деталях до конца не выяснены. Полагают, что в кислотных средах восстановление протекает через промежуточное образование нитрозоаренов $Ar-N=O$ и арилгидроксиламинов $Ar-NH-OH$:



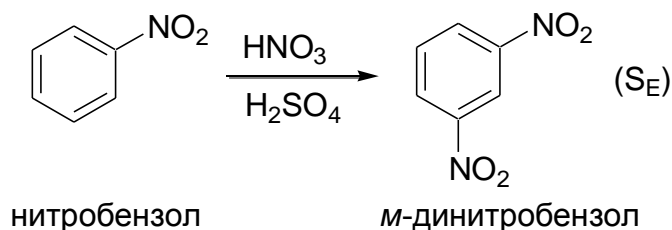
В основных средах ($pH > 8$) образующиеся нитрозоарены $Ar-N=O$ и арилгидроксиламины $Ar-NH-OH$ реагируют друг с другом, давая азоксиарены $ArN=N(O)Ar$, которые восстанавливаются далее до аминов через промежуточные азоарены $ArN=NAr$ и гидразоарены $ArNH-NHAr$. В определенных условиях последние продукты, представляющие интерес для химии красителей, могут быть специально выделены:

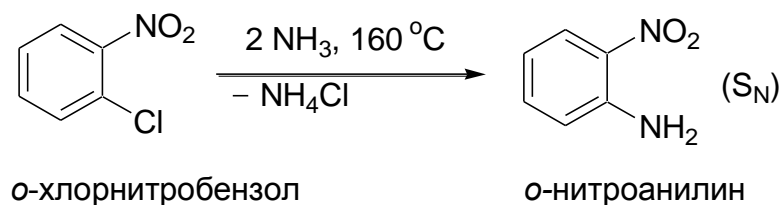


5.4.6. Реакции в кольце нитроаренов

Нитрогруппа, являясь одним из сильнейших электроноакцепторов, сильно понижает реакционную способность бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения (S_E) и ориентирует входящий электрофил в *мета*-положение. Напротив, нитрогруппа облегчает нуклеофильное замещение (S_N) многих функциональных групп, находящихся в *орто*- или *пара*-положении по отношению к группе NO_2 [4].

Например:





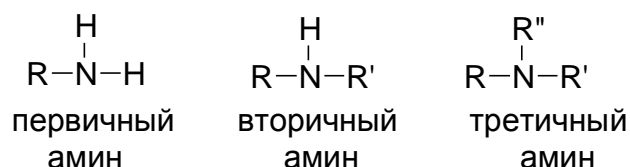
Глава 6

АМИНЫ

Амины – органические соединения, содержащие аминогруппу $-\text{NH}_2$.
 общая формула аминов RNH_2 , R_2NH или R_3N , где R – алкильная или арильная группа.

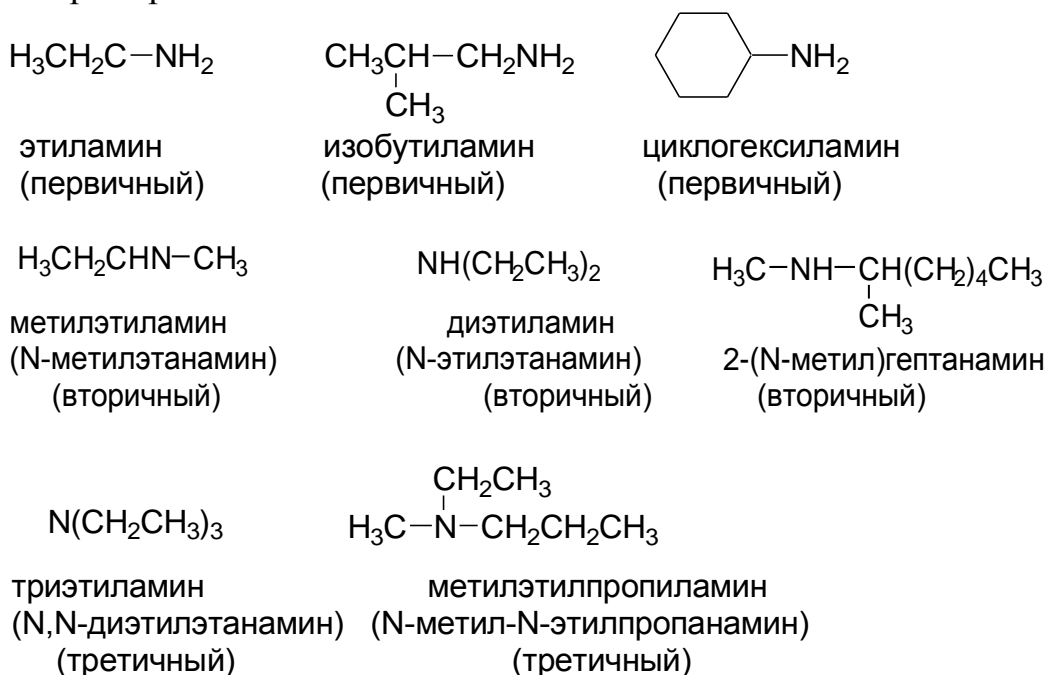
6.1. Классификация и номенклатура

Амины подразделяются на первичные, вторичные и третичные в зависимости от числа групп, связанных с атомом азота:



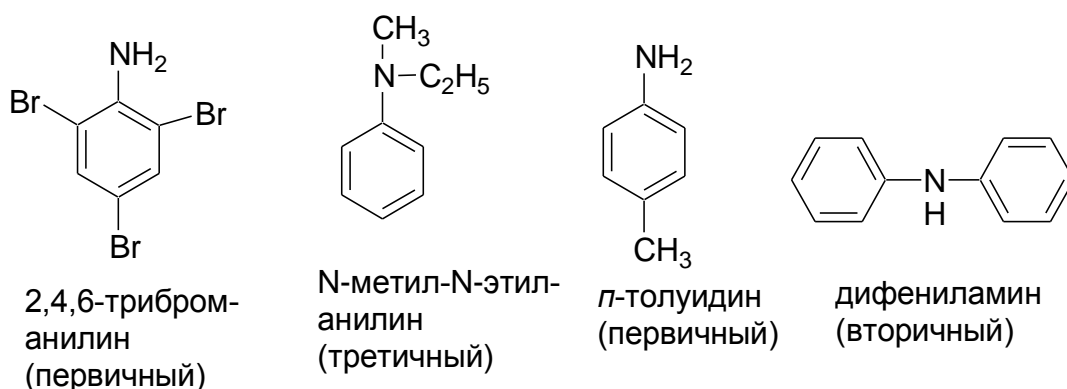
Названия алифатических аминов образуются прибавлением окончания **-амин** к названию алкильной группы или групп, связанных с азотом. Более сложные амины часто называют, прибавляя приставку **амино-** (или **N-метиламино-**, **N,N-диметиламино-** и т. д.) к названию самой сложной цепи.

Например:



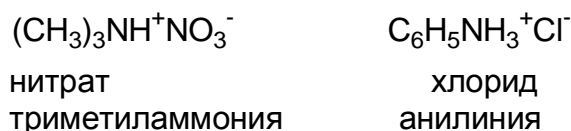
Ароматические амины, в которых атом азота непосредственно связан с ароматическим кольцом, называют как производные ароматического амина – **анилина**. Аминотолуол также имеет специальное название – **толуидин**.

Например:



Соли аминов называют, заменяя окончание **амин** на окончание **аммоний** (или **анилин** на **анилиний**) и указывая название аниона (хлорид, нитрат и т. д.).

Например:



6.2. Физические свойства

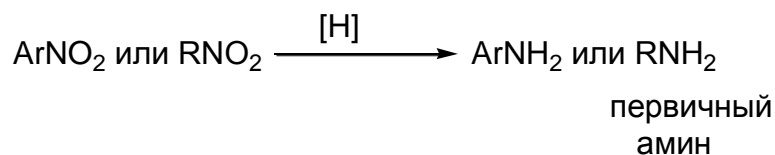
Подобно аммиаку, амины – полярные соединения и, за исключением третичных аминов, могут образовывать межмолекулярные водородные связи. Амины кипят при более высоких температурах, чем алканы с такой же молекулярной массой, но их температуры кипения ниже, чем температуры кипения спиртов или карбоновых кислот. Амины всех трех классов способны образовывать водородные связи с водой. Поэтому низшие амины (до C_6) довольно хорошо растворяются в воде. Поскольку третичные амины не могут образовывать межмолекулярные водородные связи, их температура кипения ниже, чем у первичных и вторичных аминов с той же молекулярной массой.

Запах низших аминов очень похож на запах аммиака, высшие алкиламины имеют запах, напоминающий запах рыбы.

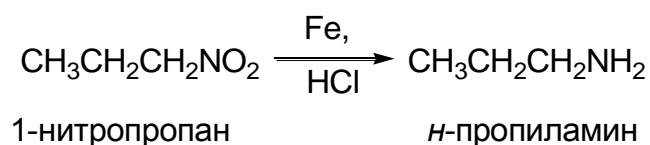
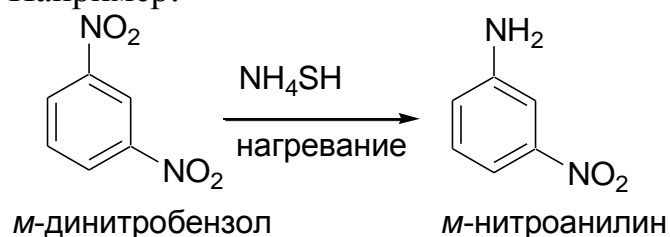
Ароматические амины обычно очень токсичны. Они легко окисляются кислородом воздуха и обычно окрашены из-за наличия в них продуктов окисления.

6.3. Способы получения

1. Восстановление нитросоединений (разд. 6.3.1):



Например:

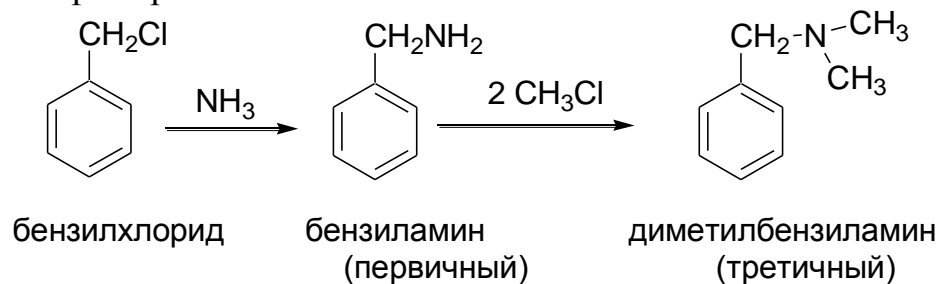


2. Реакции галогенпроизводных с аммиаком или аминами (разд. 6.3.2):

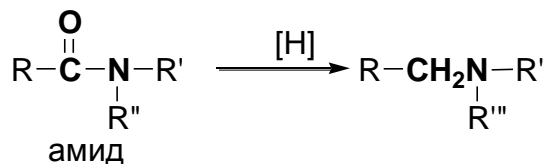
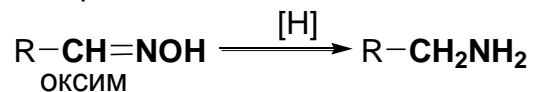
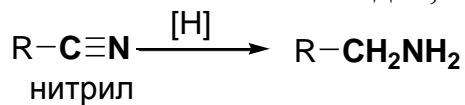


RX - алкил- или арилгалогенид

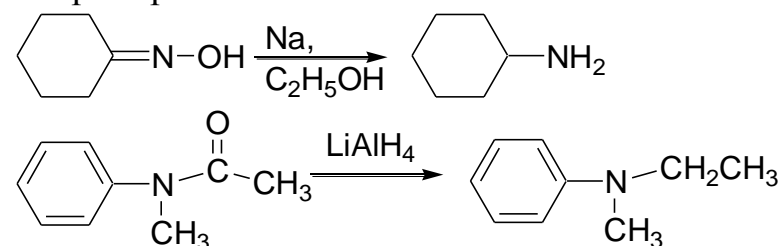
Например:



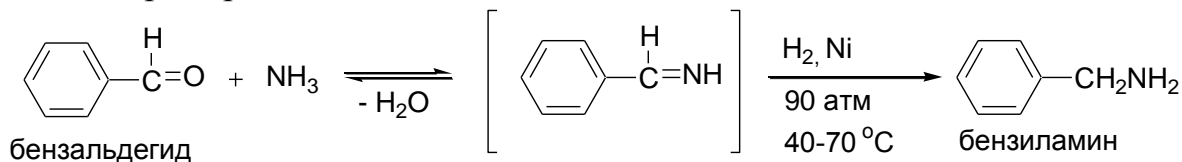
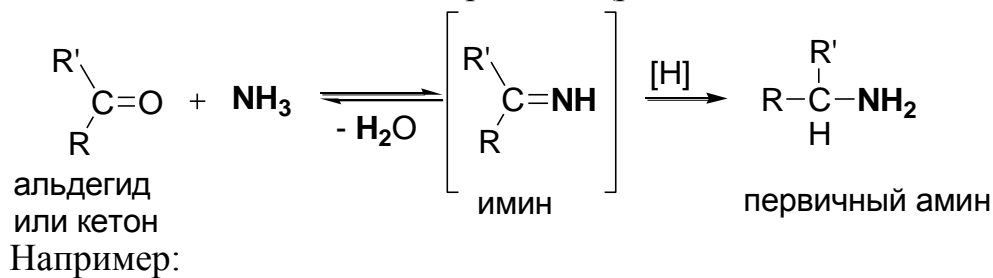
3. Восстановление амидов, оксимов и нитрилов (разд. 6.3.3):



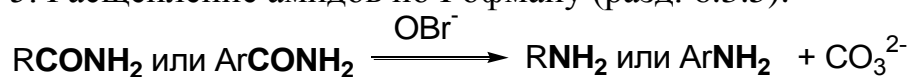
Например:



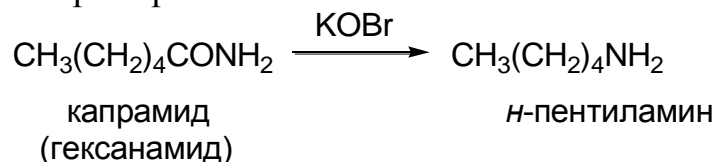
4. Восстановительное аминирование (разд. 6.3.4):



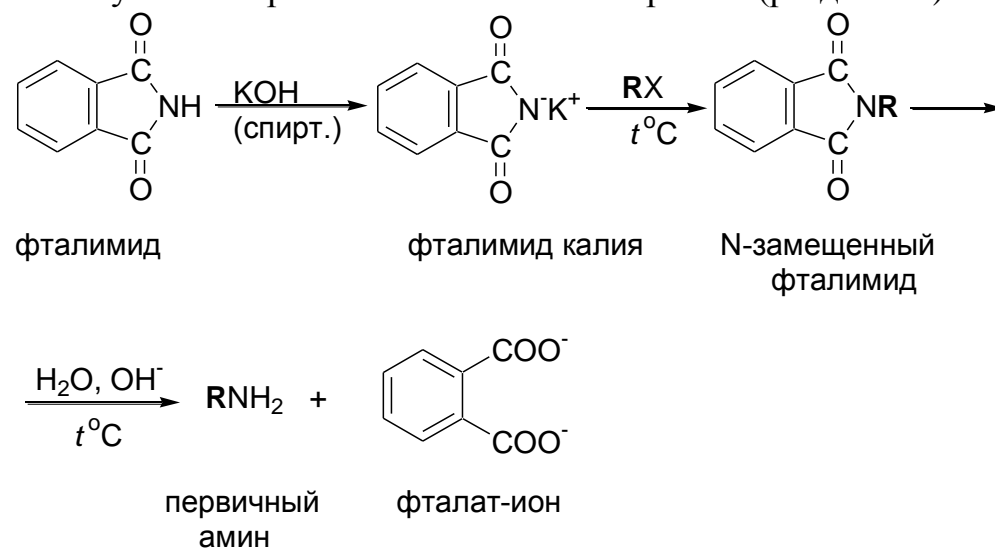
5. Расщепление амидов по Гофману (разд. 6.3.5):



Например:

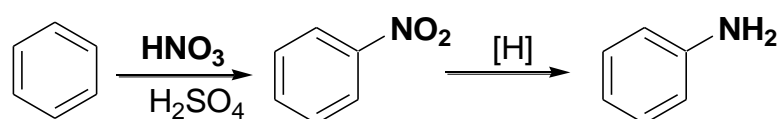


6. Получение первичных аминов по Габриэлю (разд. 6.3.6):

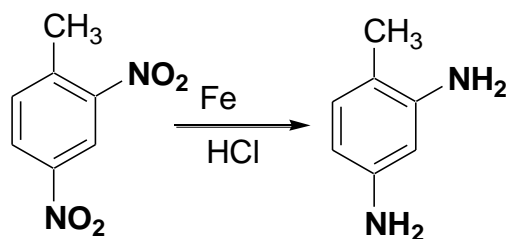


6.3.1. Восстановление нитросоединений

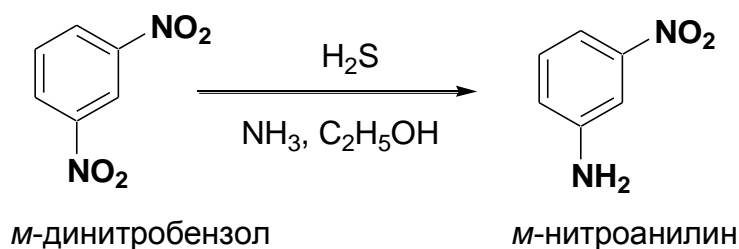
Этот метод широко используется для получения ароматических аминов из ароматических углеводородов. На первой стадии из ароматического углеводорода получают нитроароматическое соединение, используя реакцию S_E , а на второй стадии проводят восстановление нитрогруппы в аминогруппу:



В качестве восстановителей чаще всего используются водород, металлы (железо, цинк, олово) с различными кислотами, а также SnCl_2 :



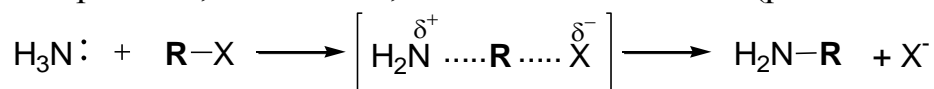
Для того чтобы селективно восстановить одну нитрогруппу в динитропроизводном, используют сероводород в водном или спиртовом растворе аммиака:



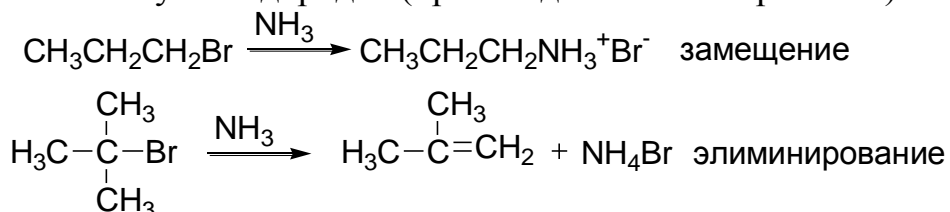
6.3.2. Реакции галогенпроизводных с аммиаком или аминами

Многие органические галогенпроизводные превращаются в амины при обработке водным или спиртовым раствором аммиака. Обычно смесь реагентов выдерживают при комнатной температуре либо нагревают под давлением.

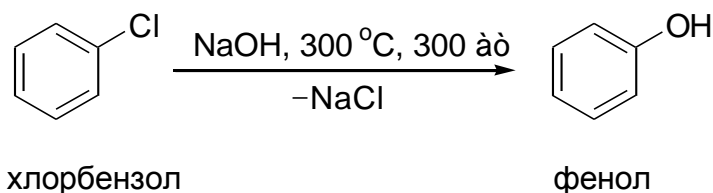
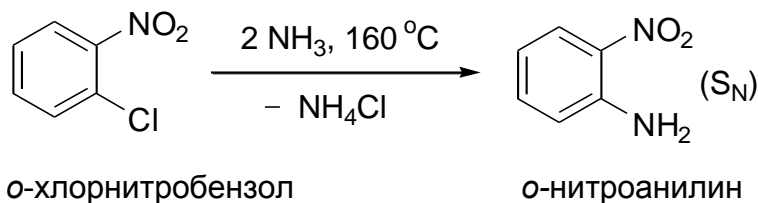
Аммонолиз галогенпроизводных относится к реакциям нуклеофильного замещения. Нуклеофильная молекула атакует галогенпроизводное точно также, как гидроксил-, алколят-, цианид-ион или вода (раздел 1.1.4.4):



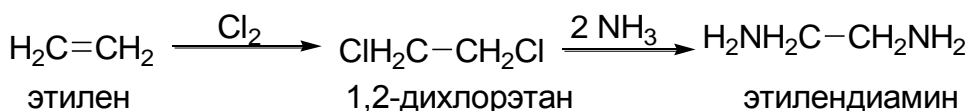
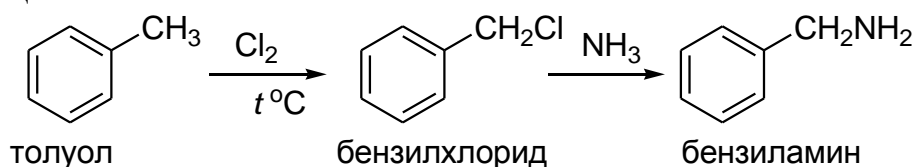
Как и в других реакциях такого типа, элиминирование и замещение конкурируют между собой: аммиак может атаковать как атом водорода, давая алкен, так и атом углерода, давая амин. Поэтому при аммонолизе выходы наиболее высокие в случае первичных галогенуглеводородов (преобладает замещение), и аммонолиз практически бесполезен в случае третичных галогенуглеводородов (преобладает элиминирование):



Вследствие низкой реакционной способности арилгалогениды можно превратить в амины лишь в том случае, если в кольце содержатся нитрогруппы или другие сильные электроноакцепторные группы в *орто*- или *пара*-положениях к галогену или если реакцию проводят при высокой температуре или с применением сильноосновного реагента:



Углеводороды можно превратить в амины введением галогена и его замещением:

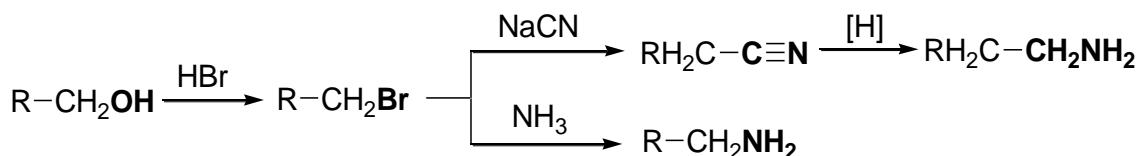


6.3.3. Восстановление амидов, оксимов и нитрилов

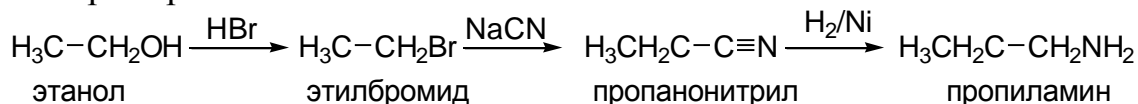
Амиды, оксимы и нитрилы можно восстановить в амины. Восстановление нитрила или оксима приводит к образованию первичного амина, а восстановление амидов – к образованию первичного, вторичного или третичного амина в зависимости от строения амида.

В качестве восстанавливающих агентов используют H_2/Pt или LiAlH_4 . Оксимы хорошо восстанавливаются металлическим натрием в этиловом спирте.

Специфической особенностью синтеза аминов восстановлением нитрилов является *увеличение длины углеродной цепи*, поскольку образующийся первичный амин имеет на один атом углерода больше, чем алкилгалогенид, из которого получался нитрил:

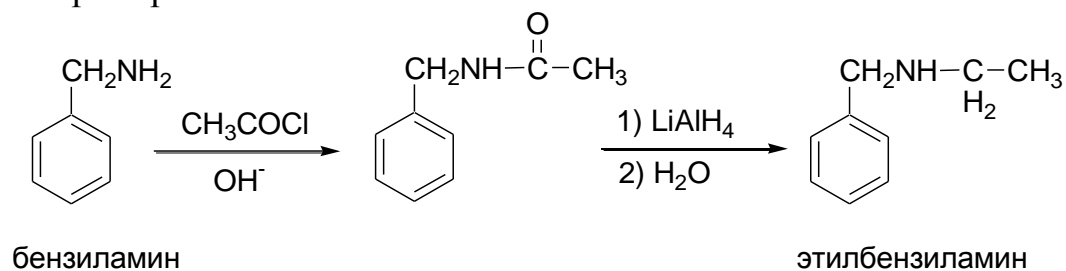


Например:



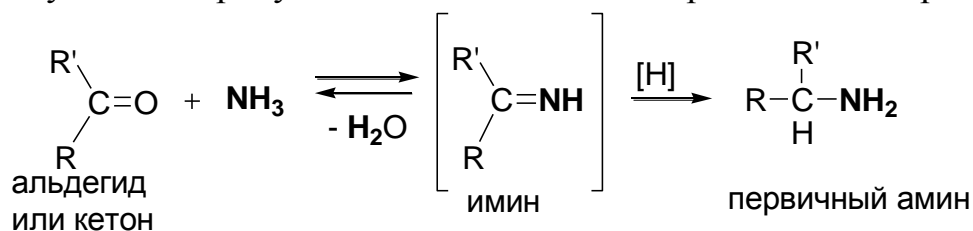
Восстановление амидов можно применять для *моноалкилирования* аминов. Процесс состоит из следующих стадий: а) ацилирование исходного амина, используя такие ацилирующие агенты, как ацетилхлорид или уксусный ангидрид; б) восстановление полученного амида LiAlH_4 .

Например:

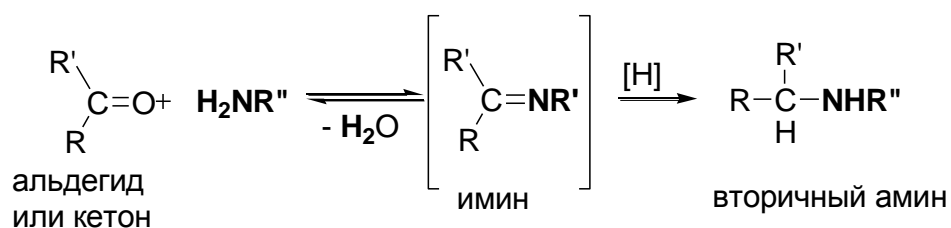


6.3.4. Восстановительное аминирование

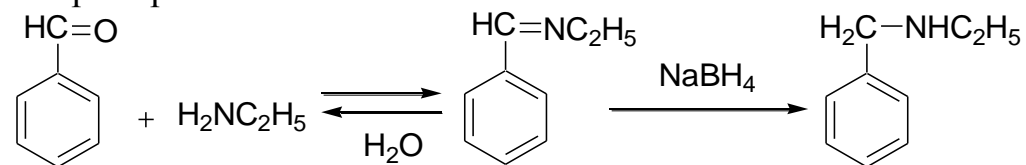
Альдегиды и кетоны превращаются в первичные амины под действием аммиака – этот процесс называется *восстановительным аминированием*. Процесс происходит через стадию образования имина, который является промежуточным продуктом и не выделяется из реакционной среды:



Вторичные амины можно получить восстановительным аминированием альдегидов или кетонов в присутствии *первичного* амина:

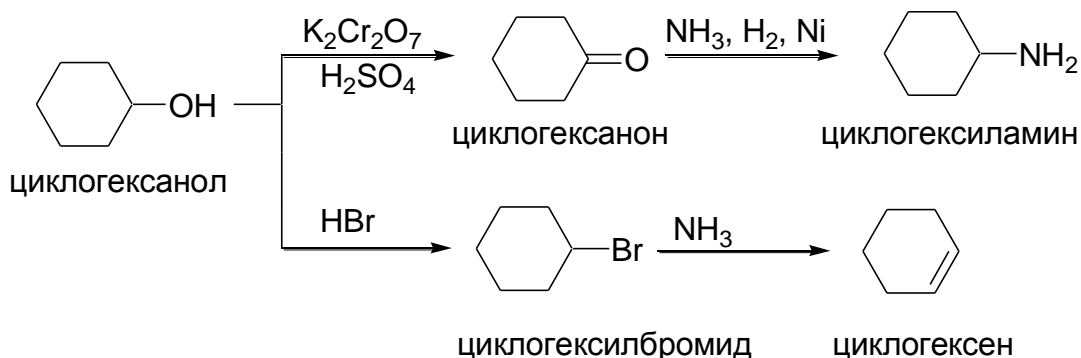


Например:



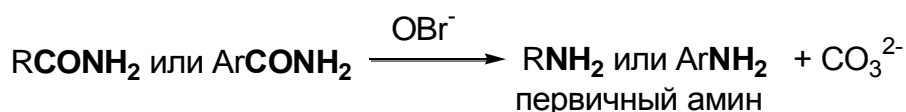
Восстановительное аминирование кетонов дает амины, содержащие *втор*-алкильные радикалы. Эти амины трудно получить при реакции аммиака с алкилгалогенидами из-за склонности *втор*-алкилгалогенидов подвергаться реакции элиминирования, а не замещения. Например,

циклогексанон превращается в циклогексиламин с хорошим выходом, а аммонолиз циклогексилбромида дает лишь циклогексен:

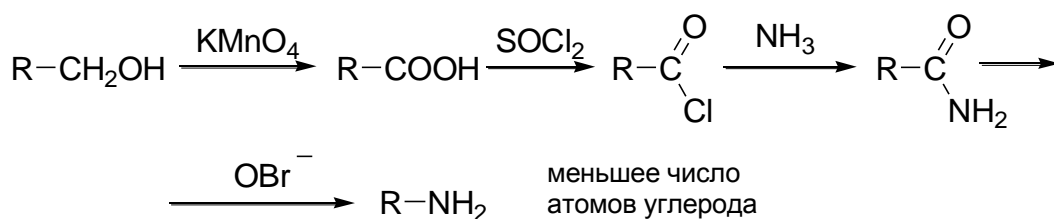


6.3.5. Расщепление амидов по Гофману

Реакция расщепления амидов по Гофману протекает с перегруппировкой, поскольку группа, связанная с атомом углерода карбонильной группы в амиде, оказывается связанной с атомом азота в конечном соединении. Эта реакция – одна из большого числа аналогичных перегруппировок, в которых группа мигрирует от атома углерода к соседнему атому азота:



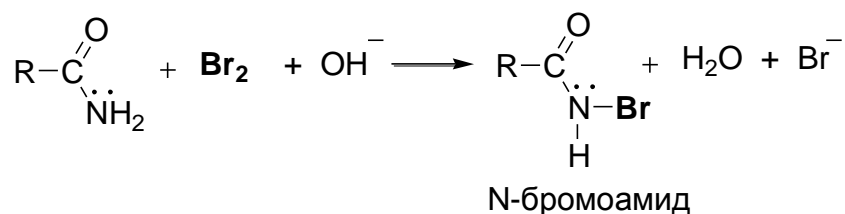
Расщепление амидов по Гофману характеризуется тем, что в результате этой реакции *длина углеродной цепи уменьшается* на один атом:



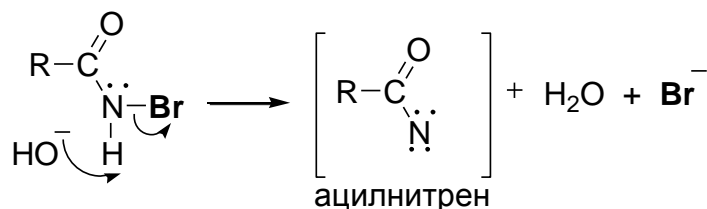
Подобно перегруппировкам карбониевых ионов [5], перегруппировка амидов по Гофману протекает как 1,2-сдвиг. При перегруппировке карбониевых ионов происходит миграция группы вместе с парой электронов к электронодефицитному атому углерода, а в рассматриваемой реакции группа вместе с электронами мигрирует к электронодефицитному атому азота.

Механизм реакции:

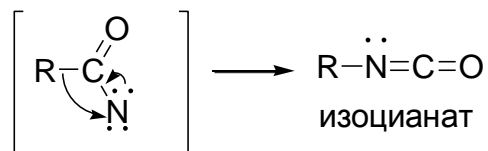
1. Первая стадия представляет собой реакцию галогенирования амидов, при этом получается N-галогенамид:



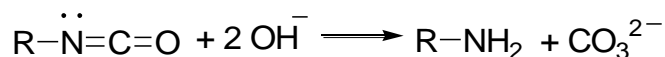
2. Вторая стадия представляет собой отрыв протона гидроксил-ионом и удаление галогенид-иона, что приводит к возникновению электронодефицитного атома азота, при этом образуется ацилнитрен:



3. Третья стадия представляет собой перегруппировку ацилнитрена в изоцианат:

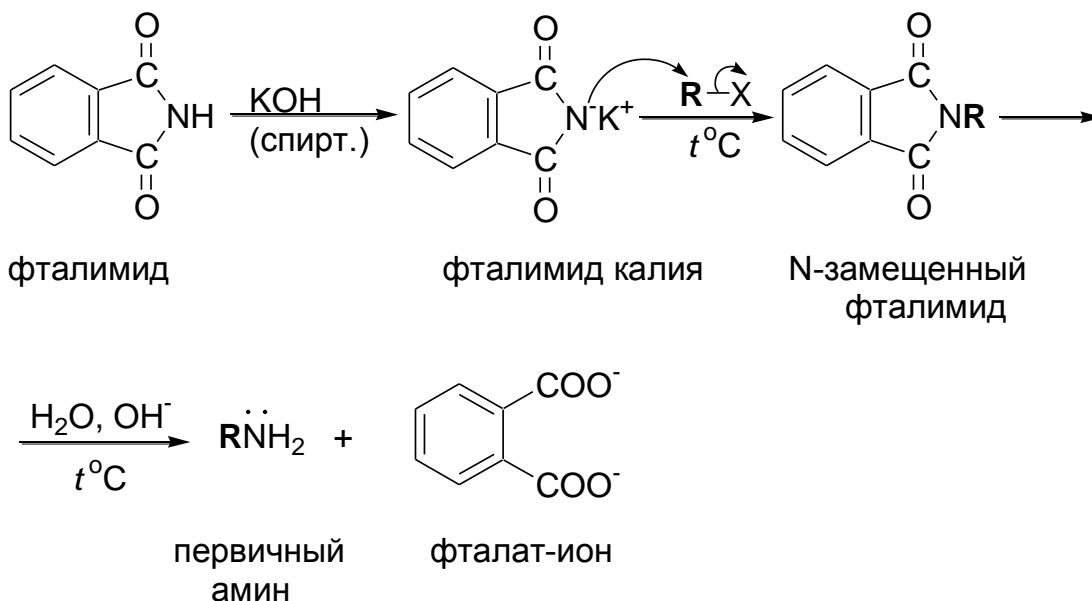


4. На четвертой стадии изоцианат подвергается гидролизу, при этом образуется амин и CO_3^{2-} ион:



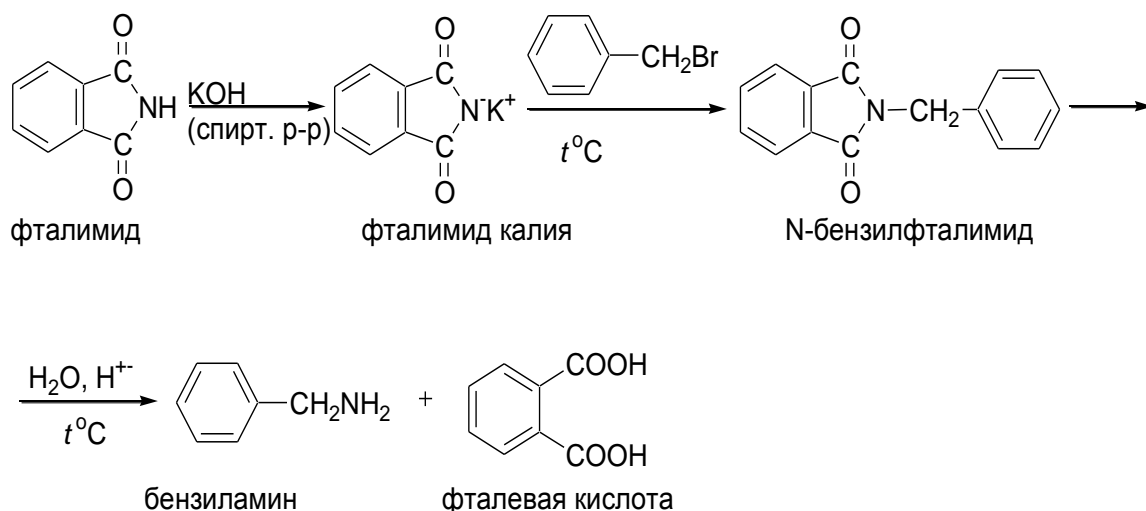
6.3.6. Получение первичных аминов по Габриэлю

Синтез Габриэля позволяет получать первичный амин, не загрязненный вторичными или третичными аминами, поскольку только одна алкильная группа может присоединиться к азоту имида:



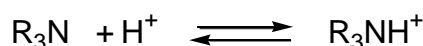
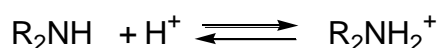
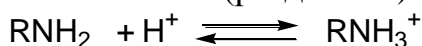
Имид фталевой кислоты (фталимид) обладает достаточной кислотностью ($K_a \approx 10^{-9}$) из-за наличия двух карбонильных групп и легко превращается во фталимид калия под действием гидроксида калия. Образующийся фталимид-анион является сильным нуклеофилом и реагирует с алкилгалогенидом с образованием N-алкилфталимида. Далее N-алкилфталимид гидролизуется при действии водной щелочи или кислоты, образуя первичный амин и фталевую кислоту.

Например:

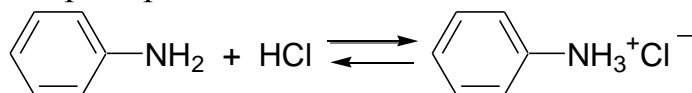


6.4. Химические свойства

1. Основность, образование солей (разд. 6.4.1):

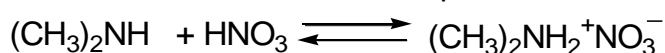


Например:



анилин

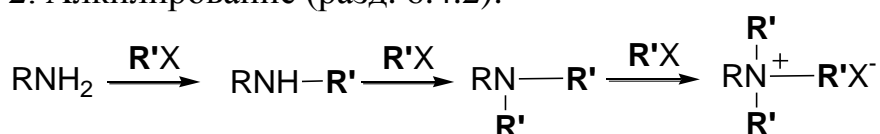
хлористый анилий

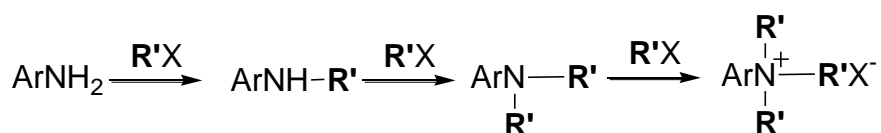


диметиламин

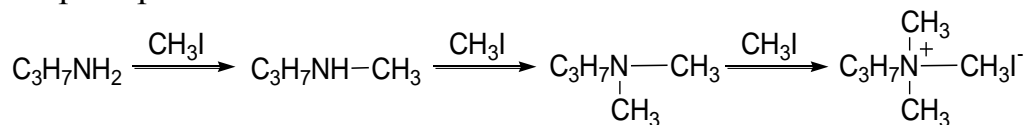
нитрат диметиламмония

2. Алкилирование (разд. 6.4.2):





Например:



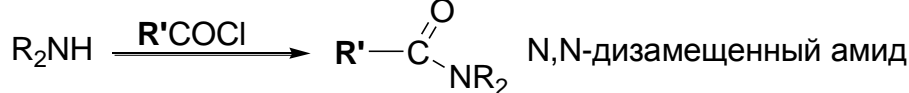
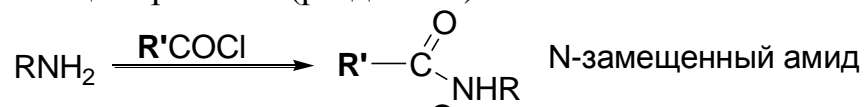
n-пропиламин
(первичный амин)

метил-*n*-пропил-амин
(вторичный амин)

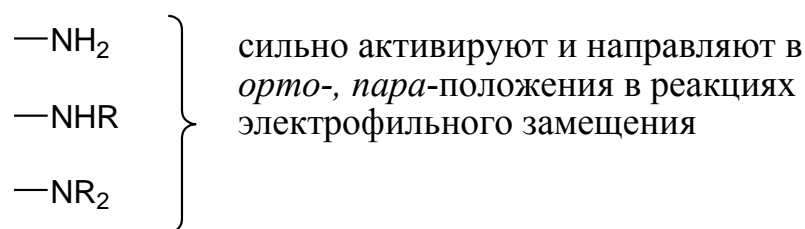
диметил-*n*-пропил-амин
(третичный амин)

йодид триметил-пропиламмония
(соль четвертичного аммония)

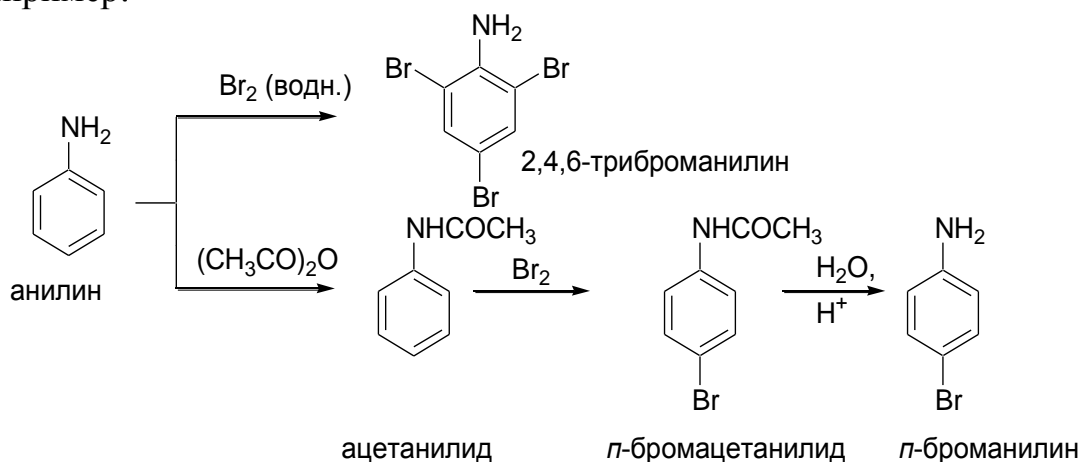
3. Ацилирование (разд. 6.4.3):



4. Замещение в кольцо ароматических аминов (разд. 6.4.4):

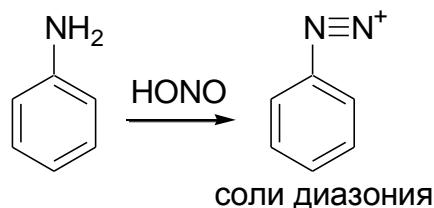


Например:

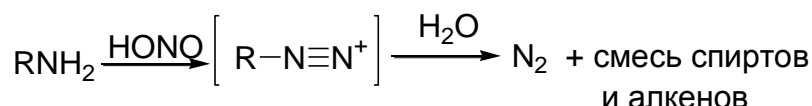


5. Реакция с азотистой кислотой (разд. 6.4.5):

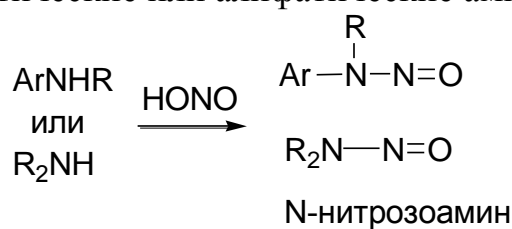
Первичные ароматические амины:



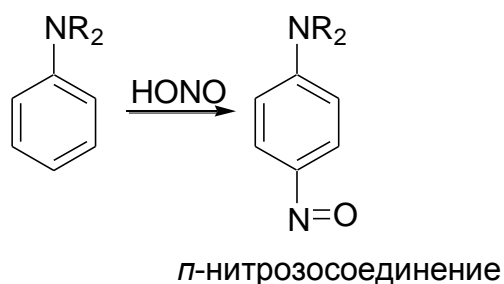
Первичные алифатические амины:



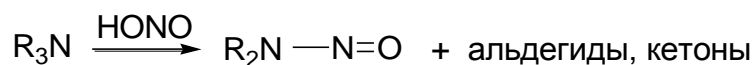
Вторичные ароматические или алифатические амины:



Третичные ароматические амины:

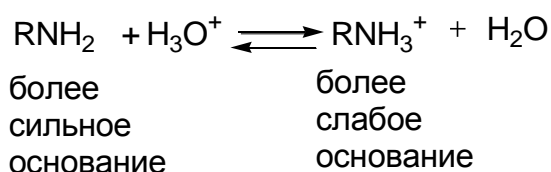


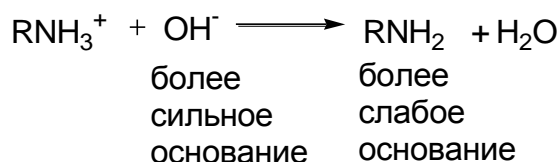
Третичные алифатические амины:



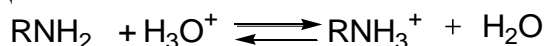
6.4.1. Основность, образование солей

Амины, подобно аммиаку, превращаются в соли под действием минеральных кислот и вытесняются из солей при действии гидроксил-аниона; иными словами, амины являются более сильными основаниями, чем вода, и более слабыми основаниями, чем гидроксил-ион:





Выше уже говорилось о том, что кислотности карбоновых кислот удобно сравнивать путем определения степени переноса протона с кислоты на воду; константа равновесия этой реакции называется константой кислотности K_a . По аналогии основности аминов удобно сравнивать, определяя степень переноса протона с воды на основание. Константа равновесия этой реакции называется **константой основности** K_b :



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

Каждый амин имеет характеристическое значение величины K_b : чем K_b больше, тем сильнее основание. Как видно из табл. 5.1, значения K_b для всех трех классов алифатических аминов лежат в пределах 10^{-3} – 10^{-4} ; таким образом, эти амины несколько более сильные основания, чем аммиак ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$). С другой стороны, ароматические амины – значительно более слабые основания, чем аммиак, и имеют K_b порядка 10^{-9} или менее. Наличие заместителей в кольце оказывает заметное влияние на основность ароматических аминов.

Таблица 5.1

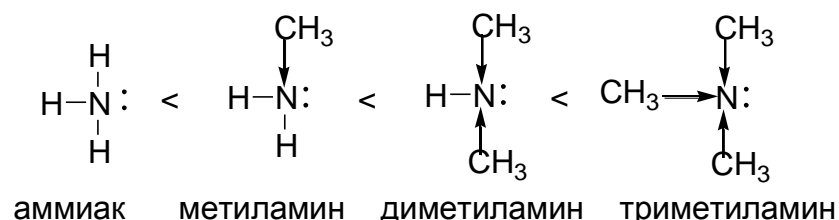
Константы основности аминов

Амин	K_b	Амин	K_b
Метиламин	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Анилин	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Диэтиламин	$9,5 \cdot 10^{-4}$	Дифениламин	$0,7 \cdot 10^{-13}$
<i>n</i> -Пропиламин	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Трифениламин	$0,2 \cdot 10^{-15}$
<i>n</i> -Бутиламин	$4,1 \cdot 10^{-4}$	<i>o</i> -Толуидин	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Три- <i>n</i> -пропиламин	$4,5 \cdot 10^{-4}$	<i>n</i> -Броманилин	$1 \cdot 10^{-10}$
Бензиламин	$0,23 \cdot 10^{-4}$	<i>n</i> -Нитроанилин	$0,1 \cdot 10^{-12}$

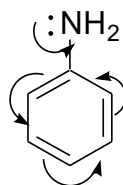
Покажем теперь, каким образом основность аминов зависит от их структуры.

Прежде всего, амины – более сильные основания, чем спирты, простые и сложные эфиры и т. д., поскольку атом азота менее электроотрицателен, чем атом кислорода, и потому более приспособлен для размещения положительного заряда иона.

Алифатический амин – более сильное основание, чем аммиак, благодаря тому, что индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота и делает электроны азота более активными: следовательно, они прочнее связывают протон:



Ароматические амины являются более слабыми основаниями по сравнению с алифатическими аминами, что можно объяснить взаимодействием неподеленной пары электронов азота с электронами ароматического ядра – их сопряжением. Такое сопряжение понижает способность неподеленной пары электронов присоединять протон:



анилин

Тенденция группы NH_2 к подаче электронов в ароматическое кольцо делает кольцо более реакционноспособным для электрофильной атаки, в то же время неизбежно понижая основность амина.

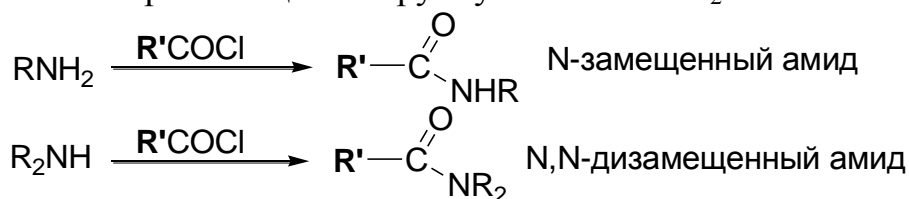
Влияние заместителей на основность ароматических аминов

Из табл. 5.1 видно, что электронодонорные заместители типа CH_3 увеличивают основность анилина, а электроноакцепторные заместители типа NO_2 ее уменьшают. Это можно также объяснить увеличением электронной плотности на атоме азота за счет электронодонорных заместителей и соответственно ее уменьшением за счет электроноакцепторных заместителей.

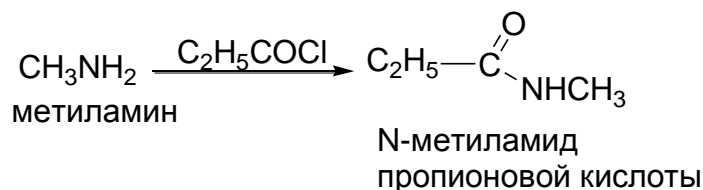
	<p>G подает электроны, увеличивает электронную плотность на атоме азота, повышает основность</p>	<p>G= $-\text{CH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{OR}$</p>
	<p>G оттягивает электроны, уменьшает электронную плотность на атоме азота, уменьшает основность</p>	<p>G= $-\text{NO}_2$ $-\text{Hal}$ $-\text{CHO}$ $-\text{COR}$ $-\text{COOR}$ $-\text{CN}$</p>

6.4.2. Ацилирование аминов

Первичные и вторичные амины реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот с образованием замещенных амидов – соединений, в которых атом хлора замещен на группу HNR или NR₂:

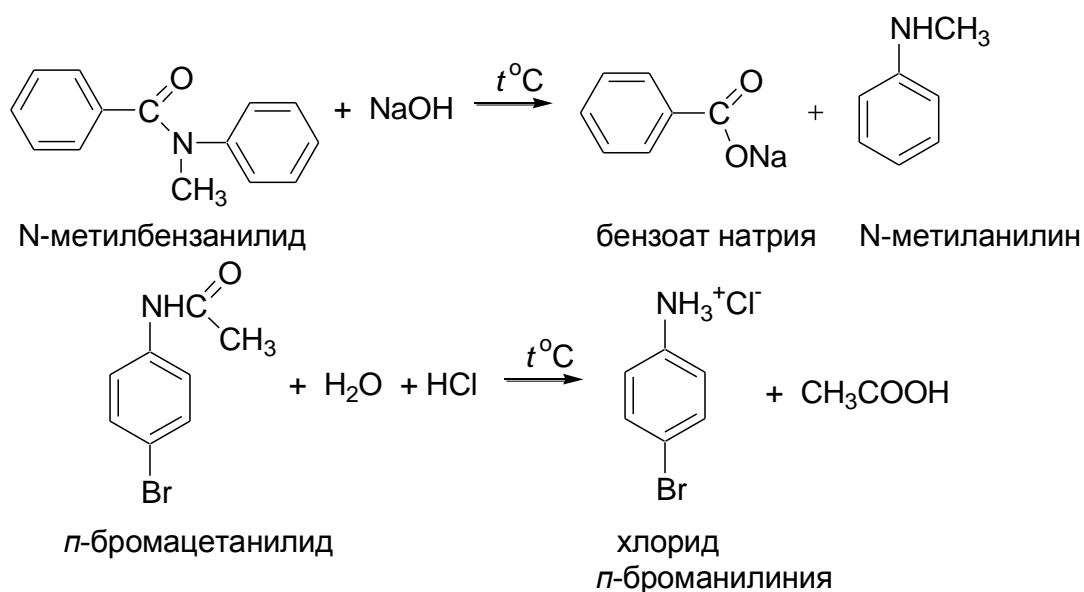


Например:



Хотя третичные амины являются основаниями, они не вступают в эту реакцию, вероятно, потому, что не могут отщеплять протон (с образованием стабильного продукта) после образования связи с углеродом. В данном случае мы имеем дело с реакцией, для осуществления которой необходимо не только то, чтобы амины были основаниями, но также и наличие в аминах атома водорода при азоте.

Замещенные амиды, подобно простым амидам, претерпевают реакцию гидролиза, давая кислоту и амин; в зависимости от условий (щелочная или кислая среда) либо кислота, либо амин образуется в виде соли:



6.4.3. Замещение в кольцо ароматических аминов

Группы NH_2 , NHR и NR_2 выступают как мощные активаторы и *орто*-, *пара*-ориентанты при реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре.

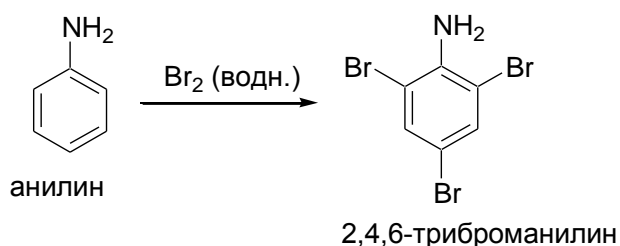
Ацетамидная группа NHCOCH_3 также обладает активирующим действием и ориентирует в *орто*- и *пара*-положения, но в меньшей степени, чем свободная аминогруппа, т. к. оттягивание электронов кислородом карбонильной группы дестабилизирует положительный заряд на азоте независимо от того, возникает ли этот заряд за счет протонирования или электрофильной атаки по кольцу.

NH_3^+ -группа обладает мощным дезактивирующим эффектом и ориентирует в *мета*-положение. В NH_3^+ -группе атом азота не содержит электронов, которые он может обобществить с кольцом. Напротив, полный положительный заряд на атоме азота делает эту группу сильным акцептором электронов.

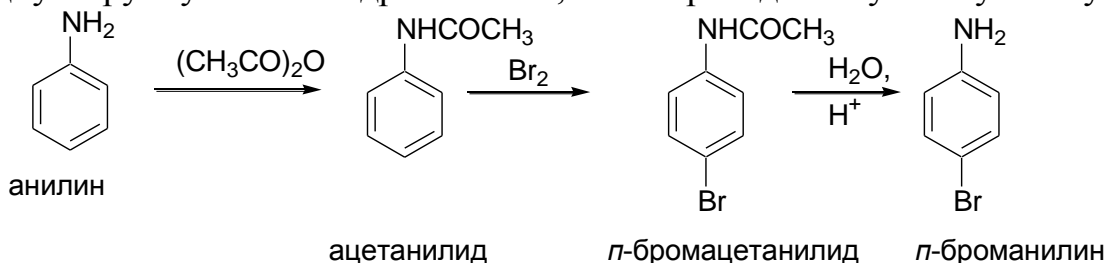
Основные реакции электрофильного замещения это:

1. Галогенирование.

Основная трудность, связанная с реакцией галогенирования, состоит в том, что реакция протекает слишком быстро. Активация за счет наличия аминогруппы столь велика, что входящие атомы галогенов стремятся занять все свободные *орто*- или *пара*-положения:

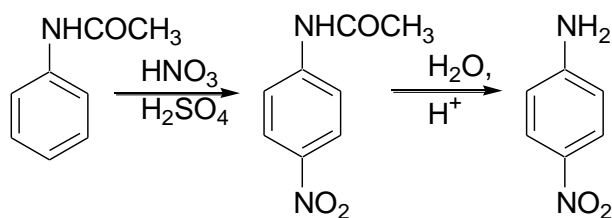


Однако один атом галогена можно ввести, если предварительно ацетилировать аминогруппу. После окончания реакции галогенирования амидную группу можно гидролизовать, что и приведет к нужному амину:



2. Нитрование.

Нитрование, как и реакцию галогенирования, лучше всего проводить с использованием ацетилированного, а не свободного амина



ацетанилид

p-нитроацетанилид

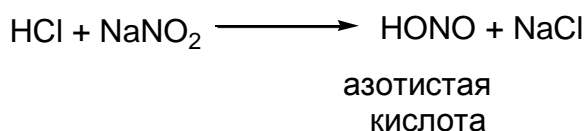
p-нитроанилин

по нескольким причинам. Во-первых, ацетилирование снижает реакционную способность кольца. Азотная кислота является не только нитрующим агентом, но также окислителем; реакционноспособное кольцо ароматических аминов крайне чувствительно к окислению и поэтому в обычных условиях нитрования значительное количество вещества расходуется на образование смолообразных продуктов окисления.

Во-вторых, нитрование ацетилированного амина протекает строго в соответствии с *орто*- и *пара*-ориентацией, а из свободного амина образуется смесь, содержащая примерно две трети *мета*- и одну треть *пара*-продукта. В сильноокислой нитрующей смеси амин превращается в ион анилина, поэтому замещение направляется не аминогруппой, а NH_3^+ -группой, которая несет положительный заряд, и вследствие этого направляет замещение в основном в *мета*-положение.

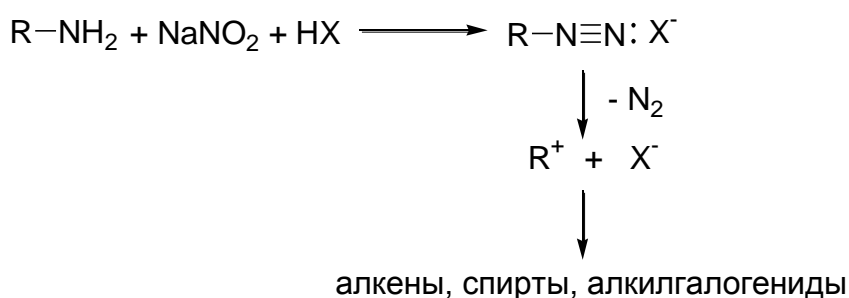
6.4.4. Реакция с азотистой кислотой

Азотистая кислота (HNO_2) – неустойчивое соединение, и ее обычно получают *in situ* из нитрита натрия и сильной неорганической кислоты:



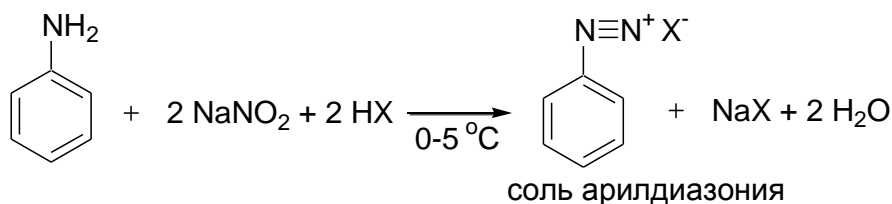
Азотистая кислота реагирует со всеми классами аминов. Полученные продукты зависят от того, является ли амин первичным, вторичным или третичным, алифатическим или ароматическим.

Первичные алифатические амины реагируют с азотистой кислотой по реакции *диазотирования*, образуя нестабильные алифатические соли диазония. Даже при низких температурах алифатические диазониевые соли разлагаются с выделением азота и образованием карбокатионов. Далее карбокатионы образуют смесь алкенов, спиртов и алкилгалогенидов путем элиминирования протона, реакции с водой и реакции с галогенид-ионом:



Эта реакция не имеет синтетического значения, однако тот факт, что азот выделяется количественно, имеет некоторое значение в анализе, особенно аминокислот и белков.

Первичные ароматические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием арилдиазониевых солей. Они являются более устойчивыми по сравнению с алифатическими диазониевыми солями, особенно при низких температурах:

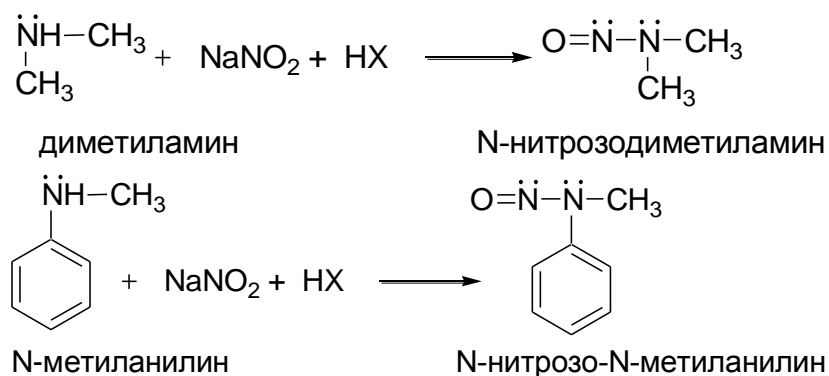


Соли арилдиазония широко используются в органическом синтезе для производства красителей (реакции *азосочетания*) и получения различных классов органических соединений (реакции *замещения* диазониевой группы).

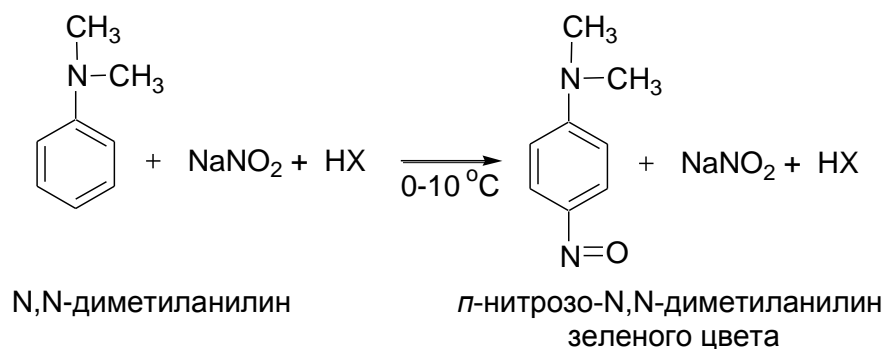
Ароматические и алифатические вторичные амины реагируют с азотистой кислотой с образованием N-нитрозоаминов.

N-нитрозоамины обычно выделяют из реакционной массы в виде желтых маслянистых продуктов, которые в отличие от исходных аминов представляют собой нейтральные соединения.

Например:



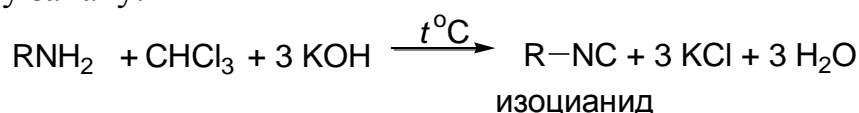
Третичные ароматические амины претерпевают реакцию замещения в кольцо с образованием соединений, в которых нитрозогруппа (N=O) связана с атомом углерода; так N,N-диметиланилин дает главным образом *п*-нитрозо-N,N-диметиланилин:



6.5. Анализ аминов. Качественные реакции на амины

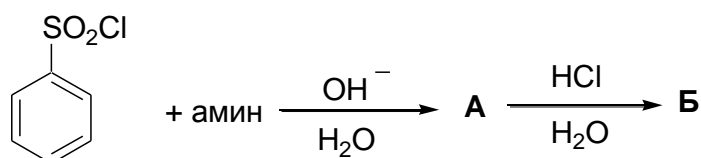
Амины характеризуются главным образом по их основности. Нерастворимое в воде соединение, которое растворяется в холодной разбавленной соляной кислоте, или растворимое в воде соединение, водный раствор которого окрашивает лакмус в синий цвет, почти наверняка будет амином.

Для первичных аминов характерна так называемая изонитрильная реакция: при нагревании первичных аминов с хлороформом в присутствии гидроксида калия образуются изоцианиды, которые обнаруживаются по неприятному запаху:



Вторичные и третичные амины не дают этой реакции.

Является ли амин первичным, вторичным или третичным лучше всего решается при помощи *пробы Хинсберга*, для этого амин встряхивают с бензолсульфохлоридом в присутствии водного раствора гидроксида калия:



Реакция осуществляется в две стадии. На первой стадии небольшое количество амина и бензолсульфохлорида смешивают с избытком гидроксида калия и оставляют на несколько минут. На второй стадии реакционную смесь подкисляют. В табл. 6.1 представлены результаты, которые можно наблюдать после проведения этих двух стадий.

Таблица 6.1

Амин	Наблюдения	
	А	Б
Первичный	Реакция идет, и продукт растворяется в щелочи	Продукт выпадает в осадок
Вторичный	Реакция идет, но продукт не растворяется в щелочи	Реакция не идет

Третичный	Реакция может идти или не идти в зависимости от конкретного случая. Если реакция идет, то продукт разлагается, регенерируя амин	Амин растворяется
-----------	---	-------------------

Реакции аминов с азотистой кислотой также находят некоторое применение для определения класса амина, хотя этот метод менее надежен, чем метод Хинсберга. Наиболее характерно поведение первичных ароматических аминов: при обработке азотистой кислотой они превращаются в соли диазония, которые образуют ярко окрашенные азосоединения с β -нафтолом.