

Лекция 8

Амины. Синтез и свойства

Трудности впереди.

Вергилий

Ненайденко В. Г. лекции

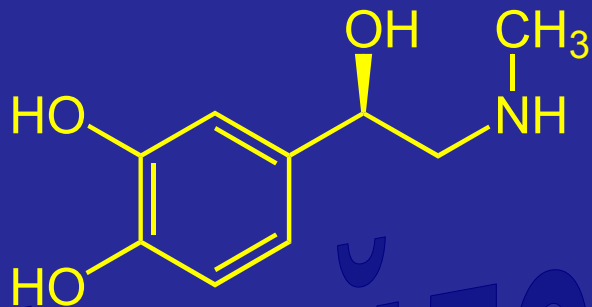
www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

Ненайденко В. Г. лекции

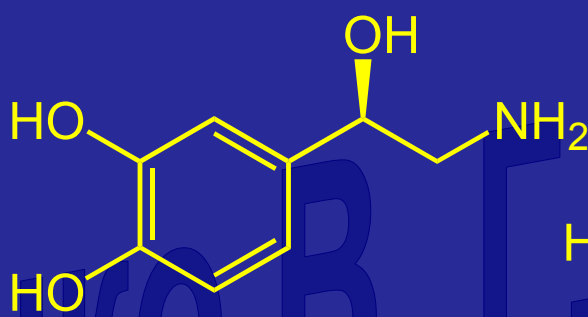
- ◆ Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга).

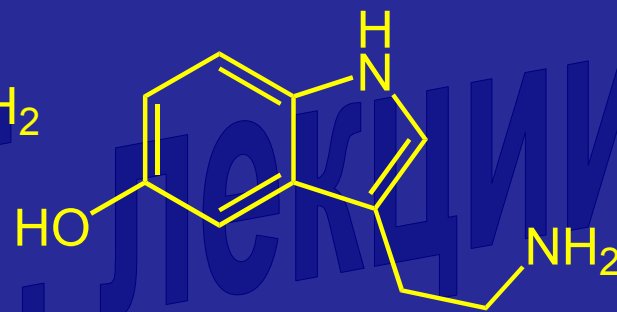
Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление третичных аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.



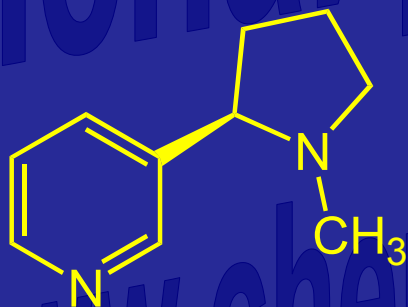
адреналин



норадреналин



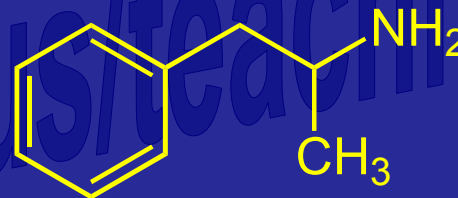
серотонин



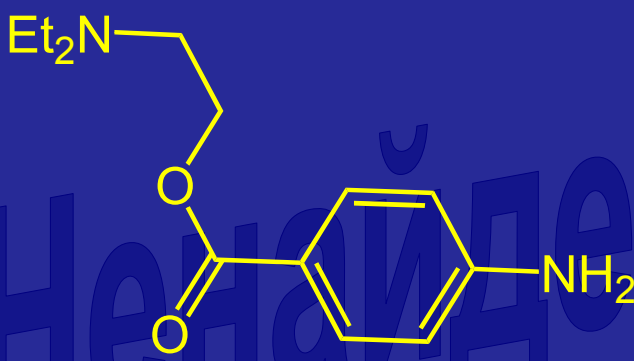
НИКОТИН



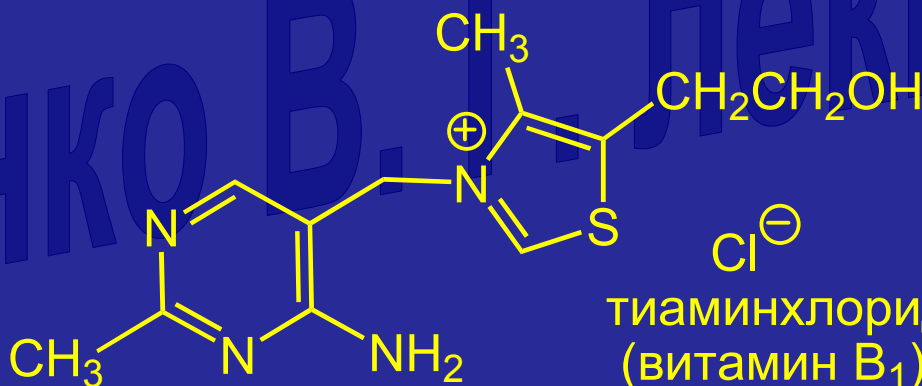
ГИСТАМИН



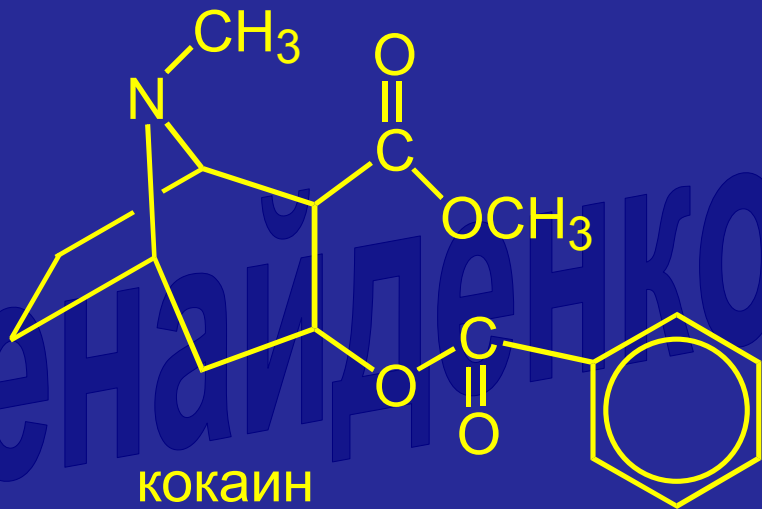
амфетамин



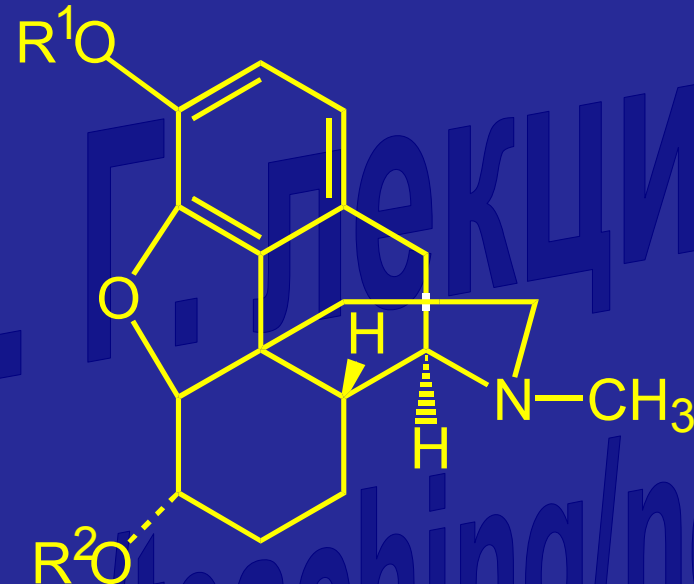
НОВОКАИН



тиаминхлорид
(витамин B₁)



кокаин



- $R^1 = R^2 = H$ морфин
- $R^1 = H; R^2 = CH_3$ кодеин
- $R^1 = R^2 = Ac$ героин

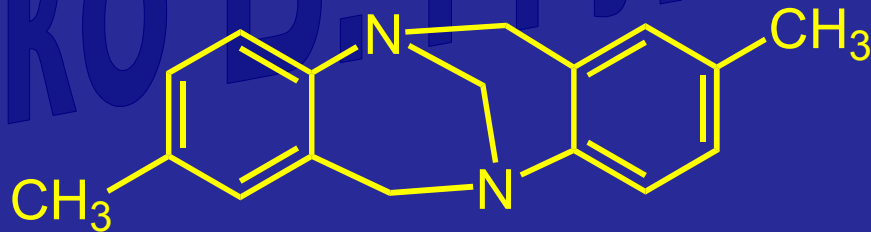
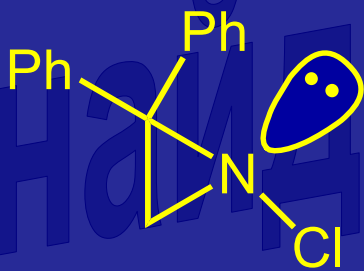
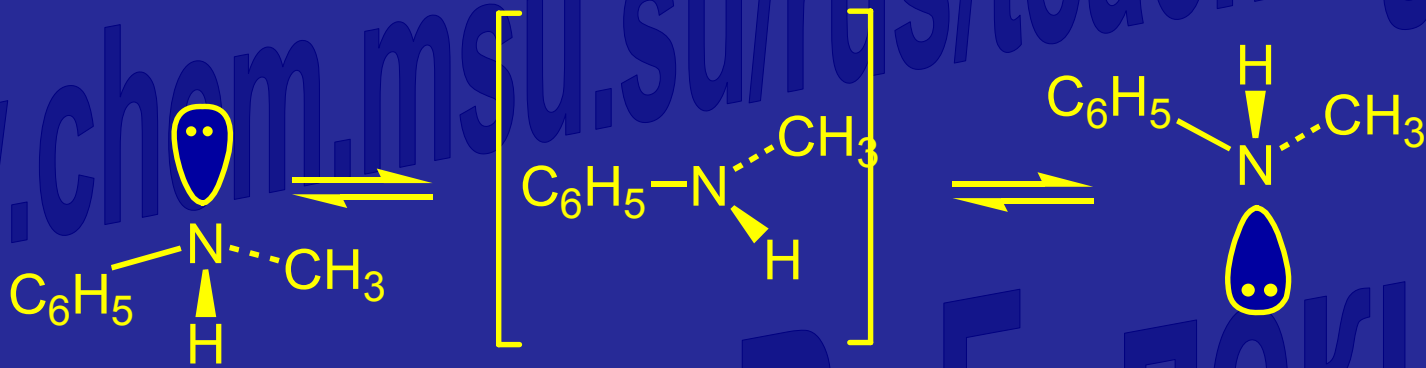
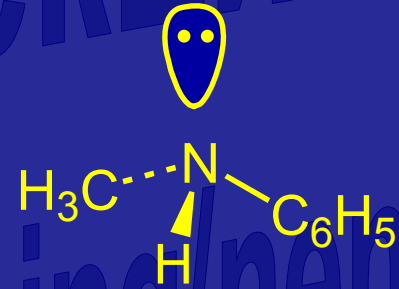
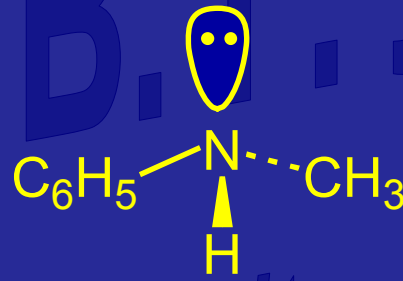
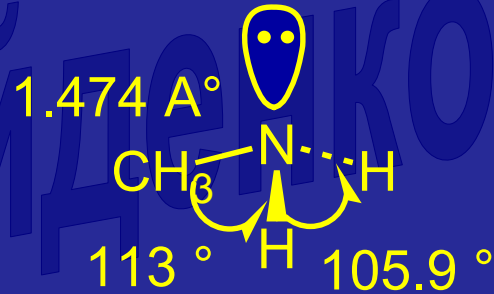
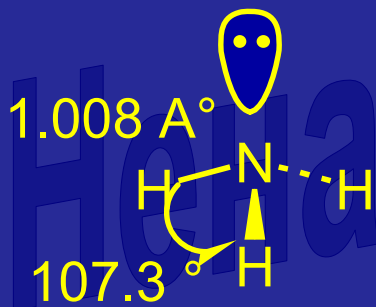


промедол

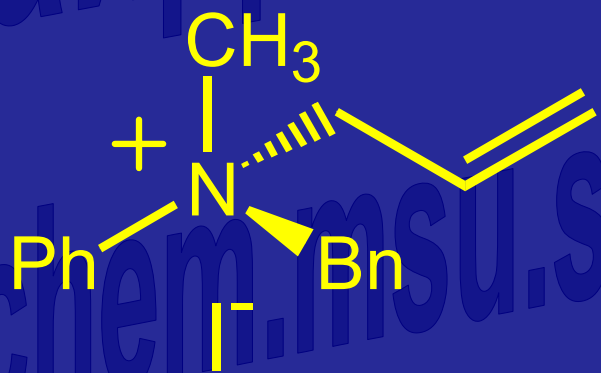


фентанил


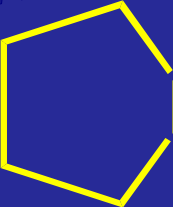
Структура аминов



Ненайденко В. Г. лекции

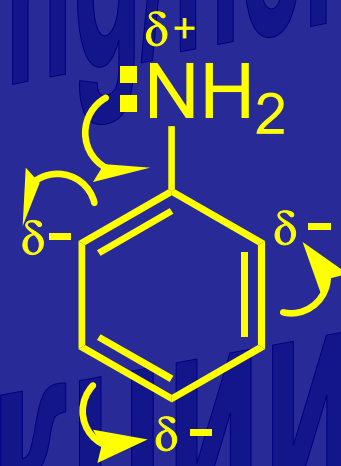


Амины - основания

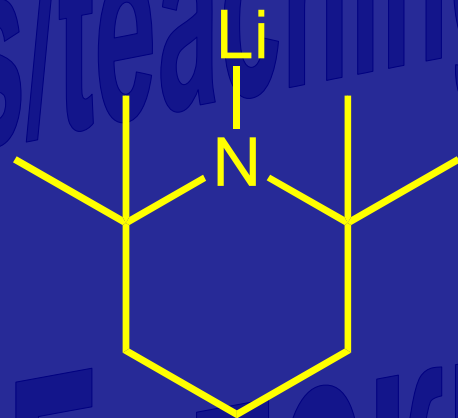
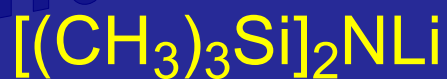
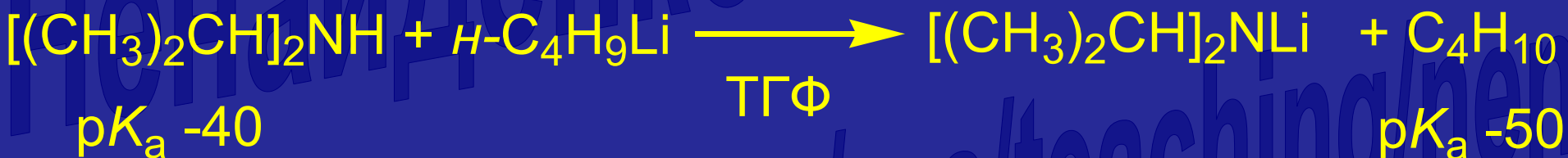
Амины	pK_a	АМИНЫ	pK_a
NH_3	9.24		
CH_3NH_2	10.62		11.12
$H_2NCH_2CH_2NH_2$	9.92		
$(CH_3)_2NH$	10.73	$(CH_3)_3N$	9.80
	11.31	C_5H_5N (пиридин)	5.23

Значение рKa замещенных анилинов

	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
CH ₃	4.44	4.72	5.10
OCH ₃	4.52	4.23	5.34
F	3.20	3.57	4.65
Cl	2.65	3.52	3.98
NO ₂ ⁻	0.26	2.47	1.02

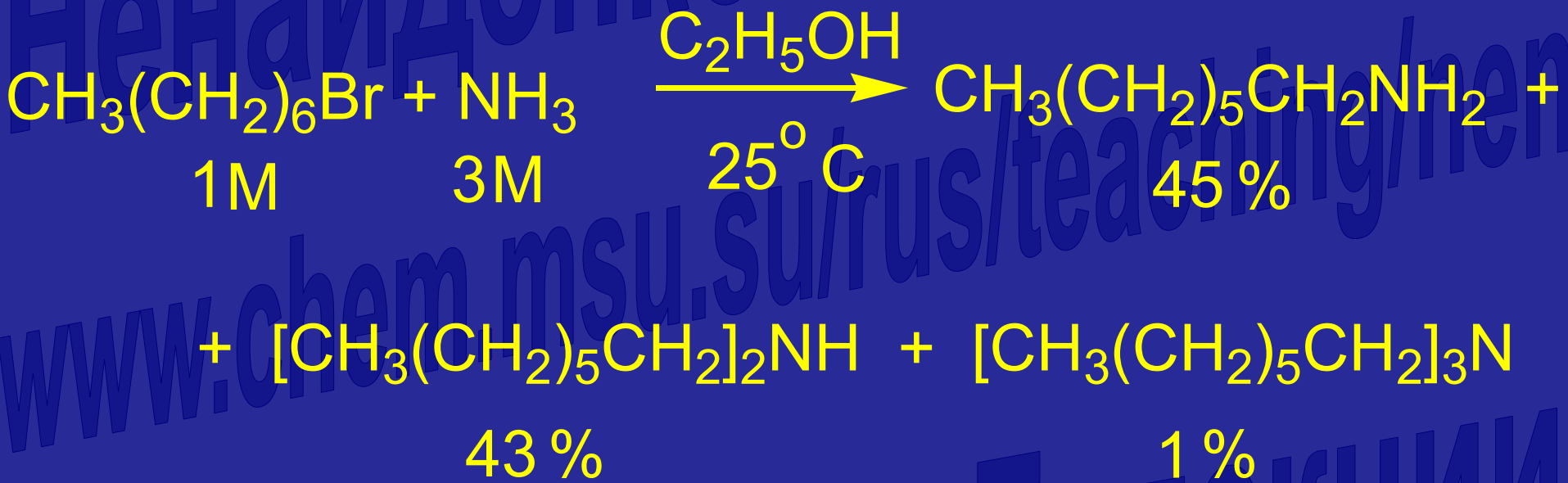


Амины проявляют и кислотные свойства

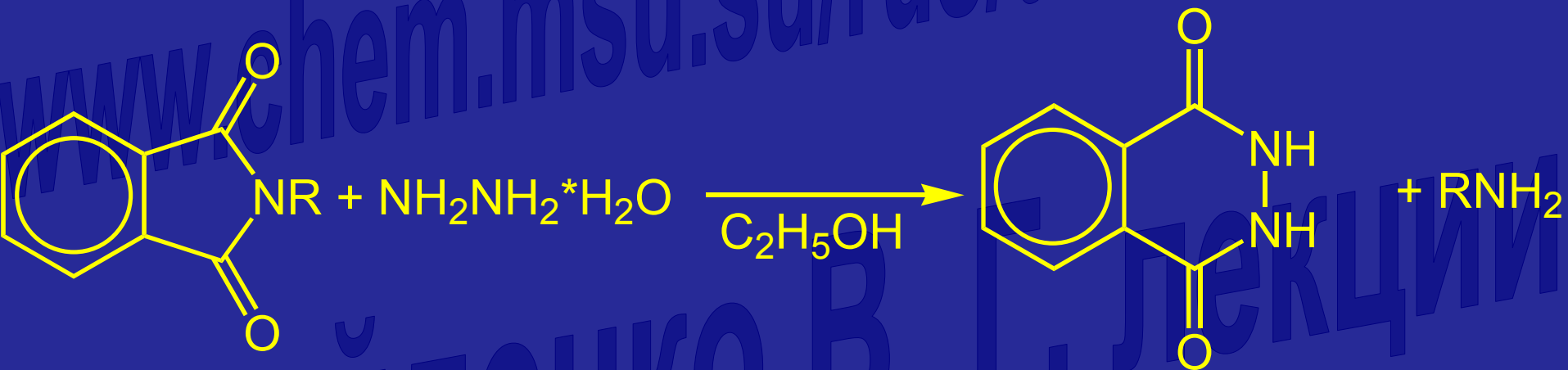
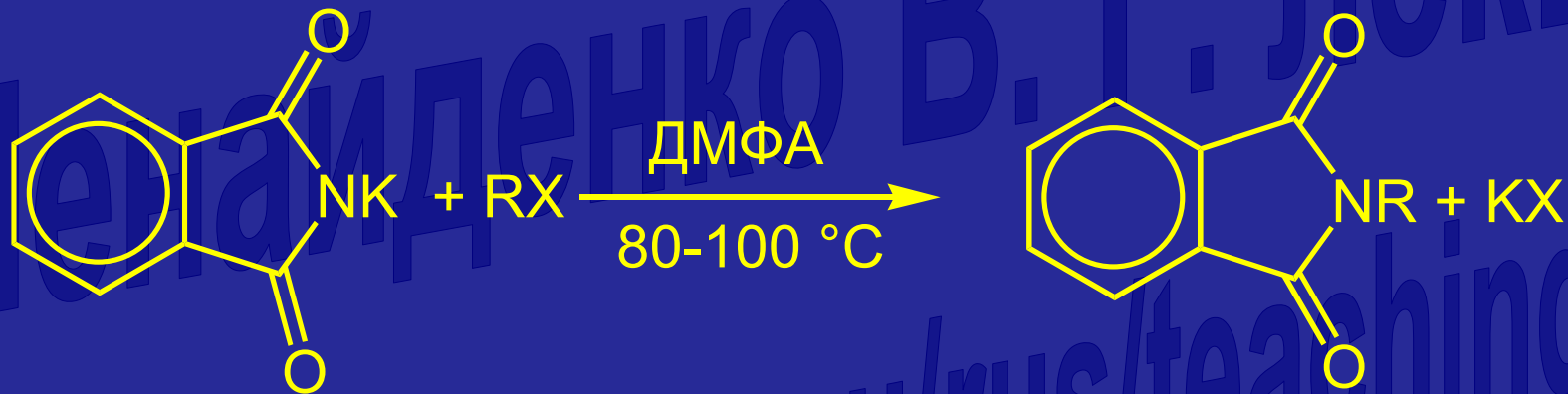


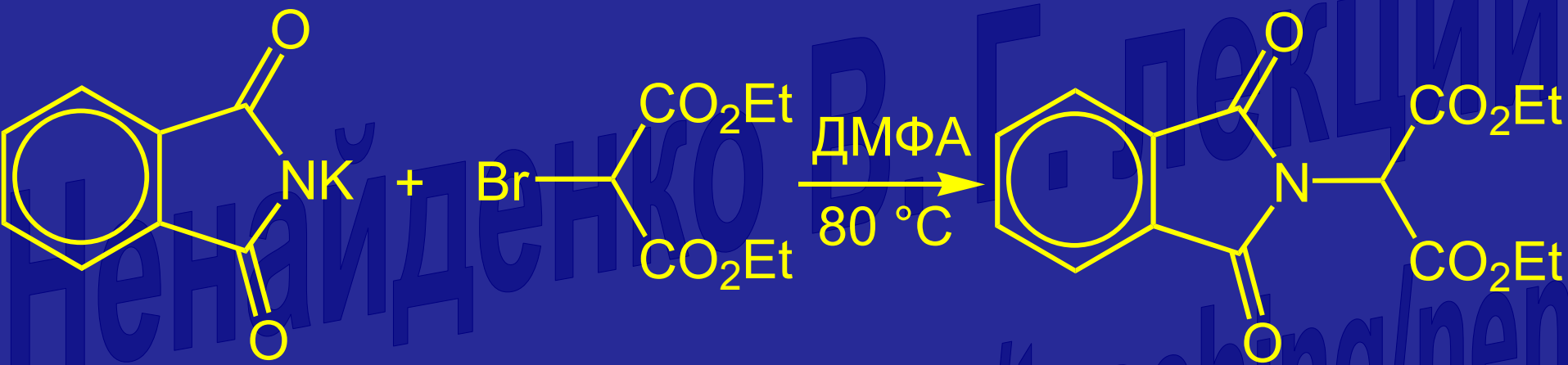
Алкилирование аминов проблематично



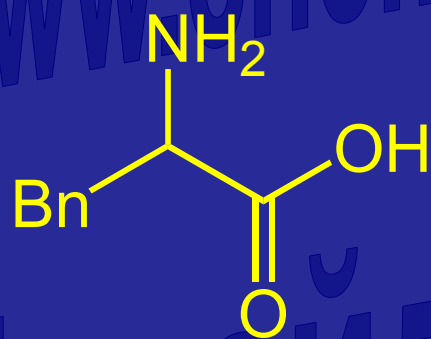


Реакция Габриэля

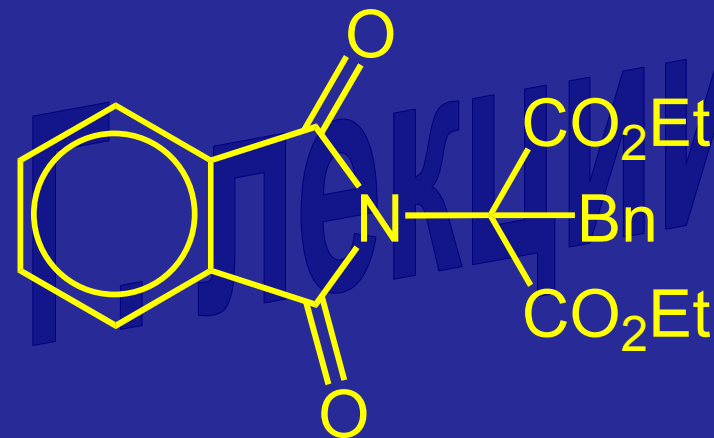
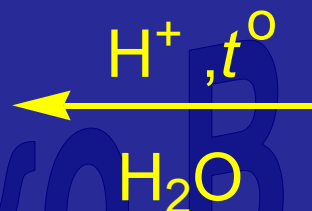




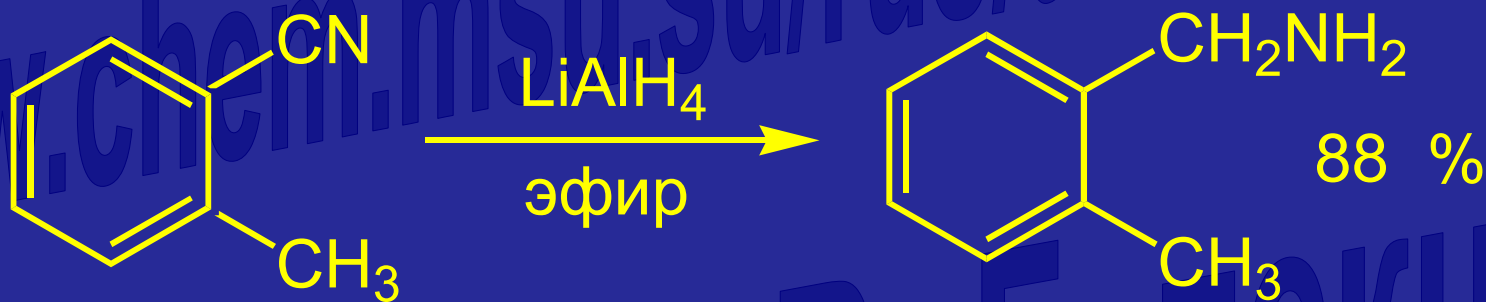
- 1) $\text{EtONa} / \text{EtOH}$
2) BnBr



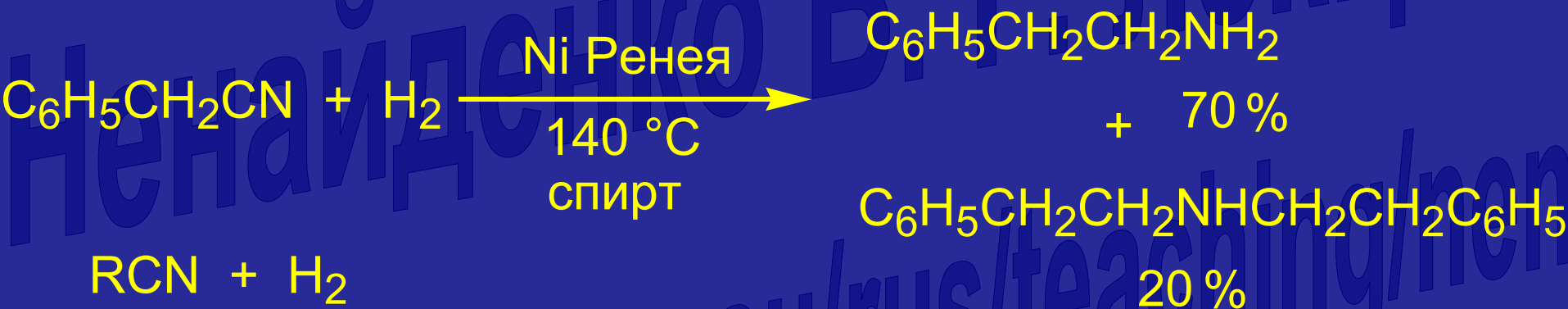
фенилаланин 64 %



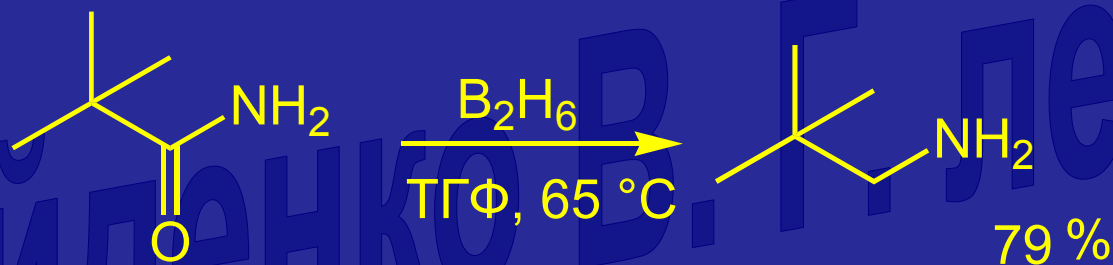
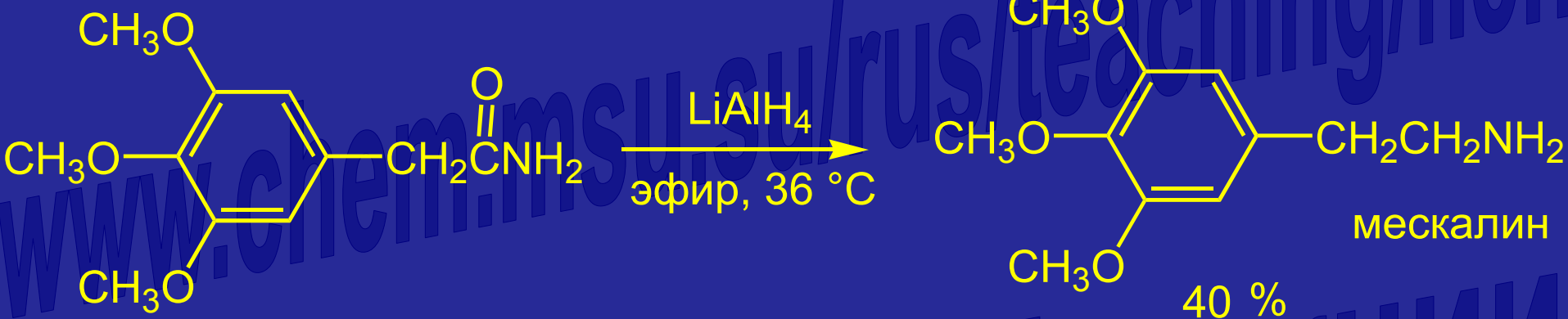
Восстановление нитрилов



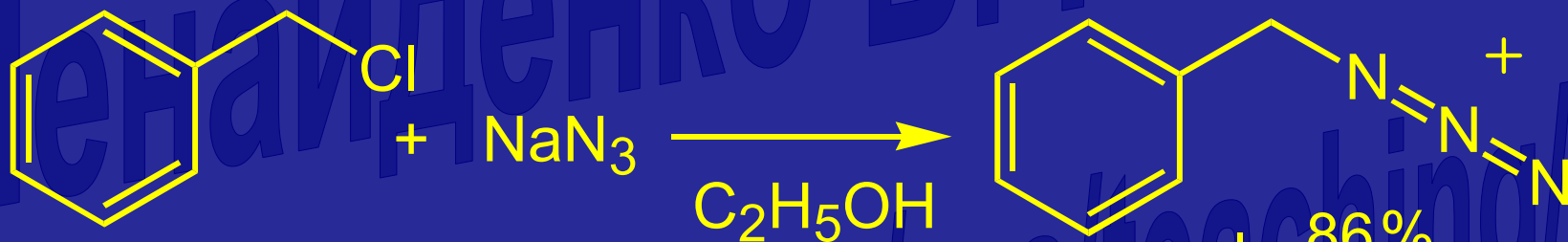
Каталитическое гидрирование нитрилов



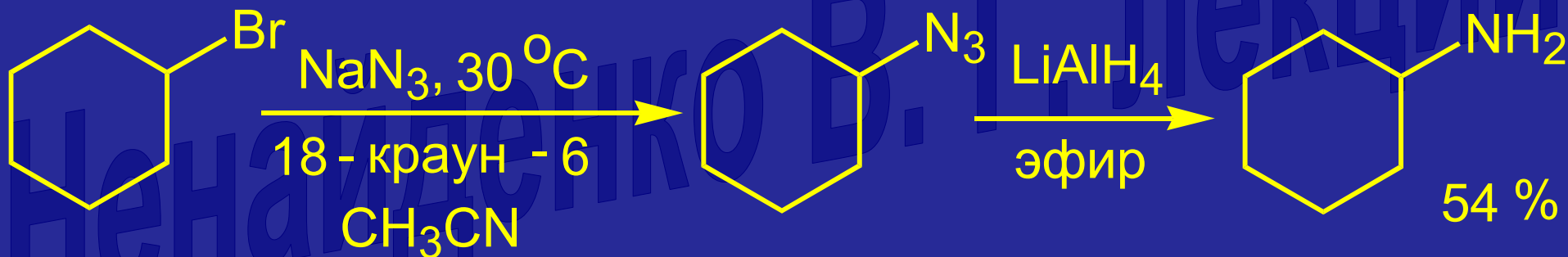
Восстановление амидов



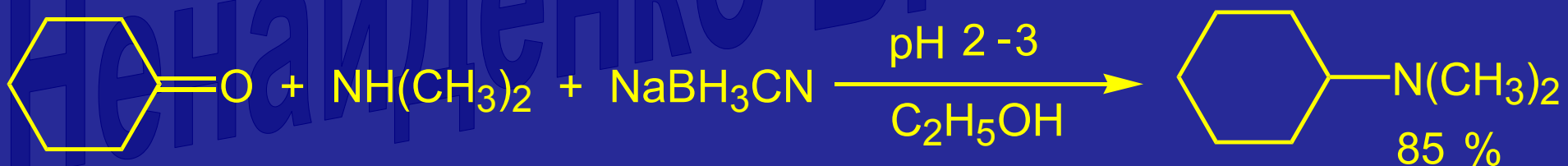
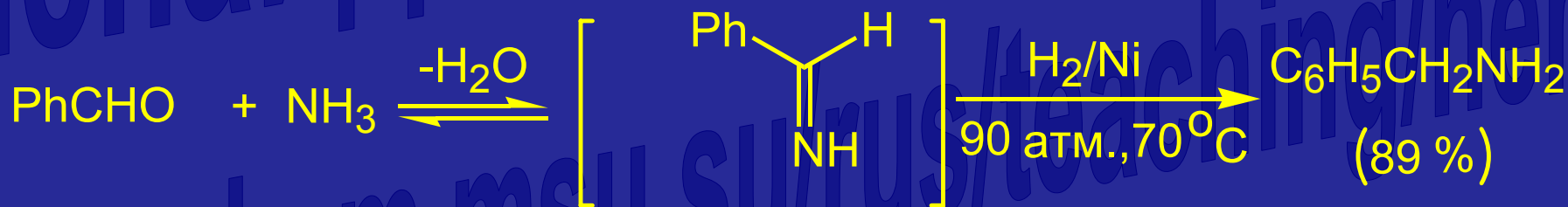
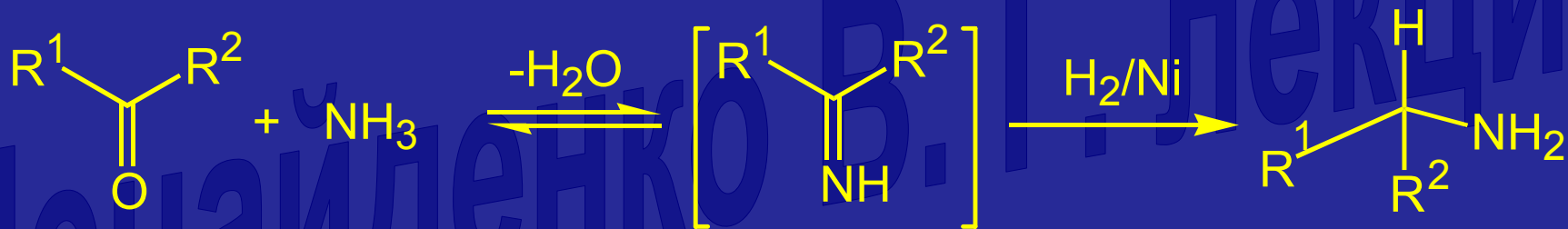
Восстановление азидов



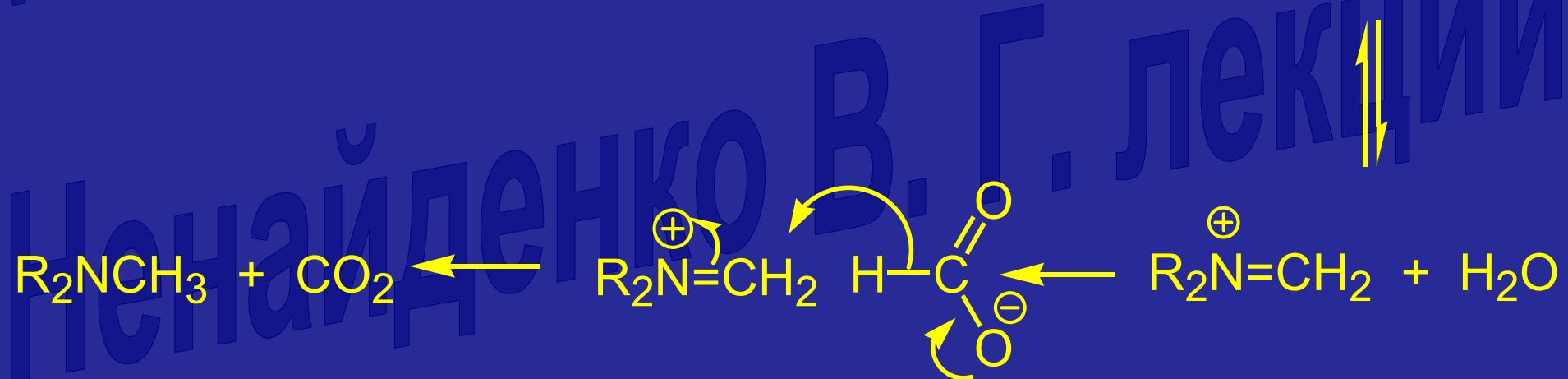
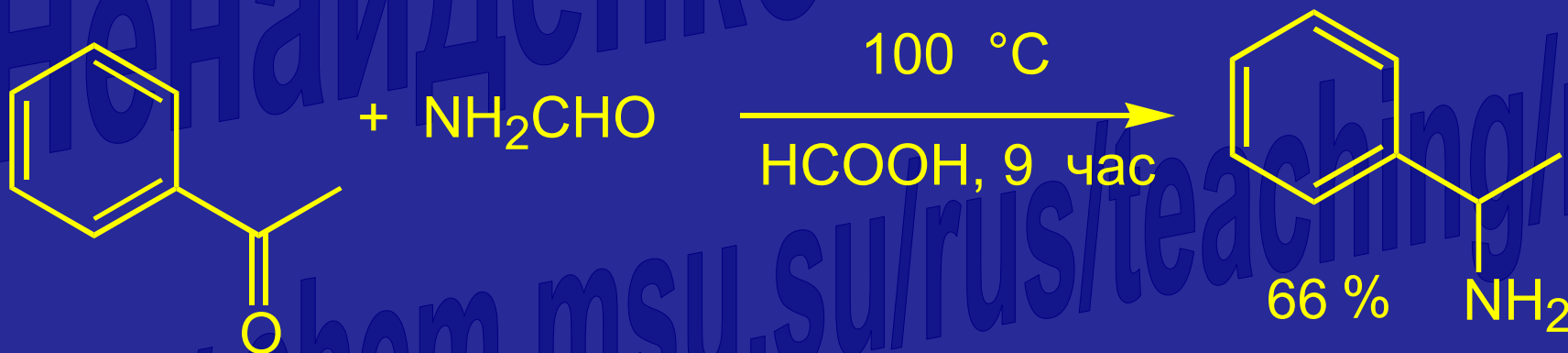
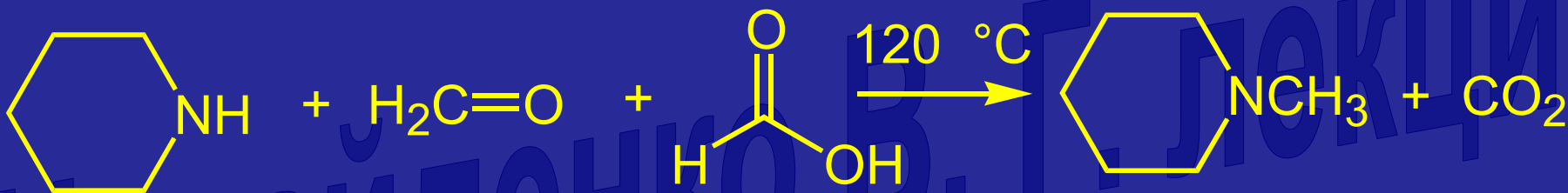
89 %



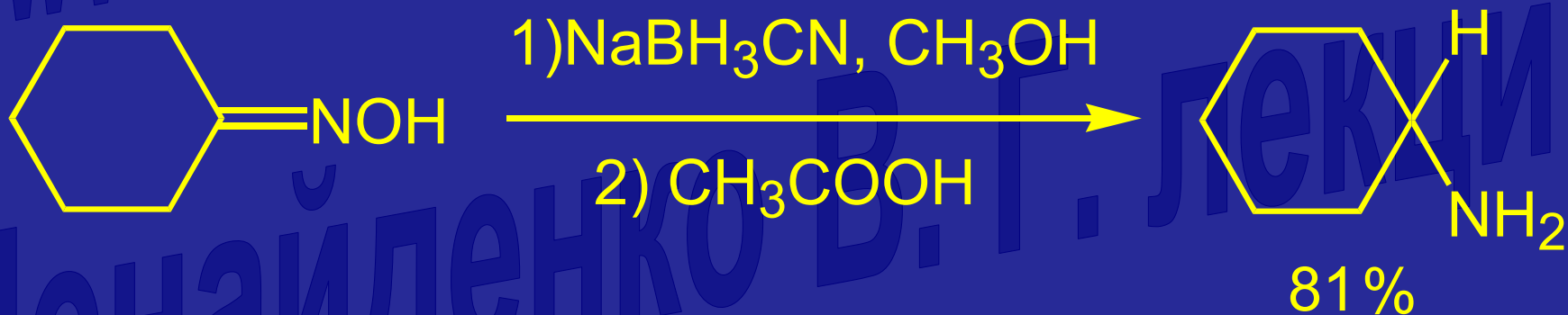
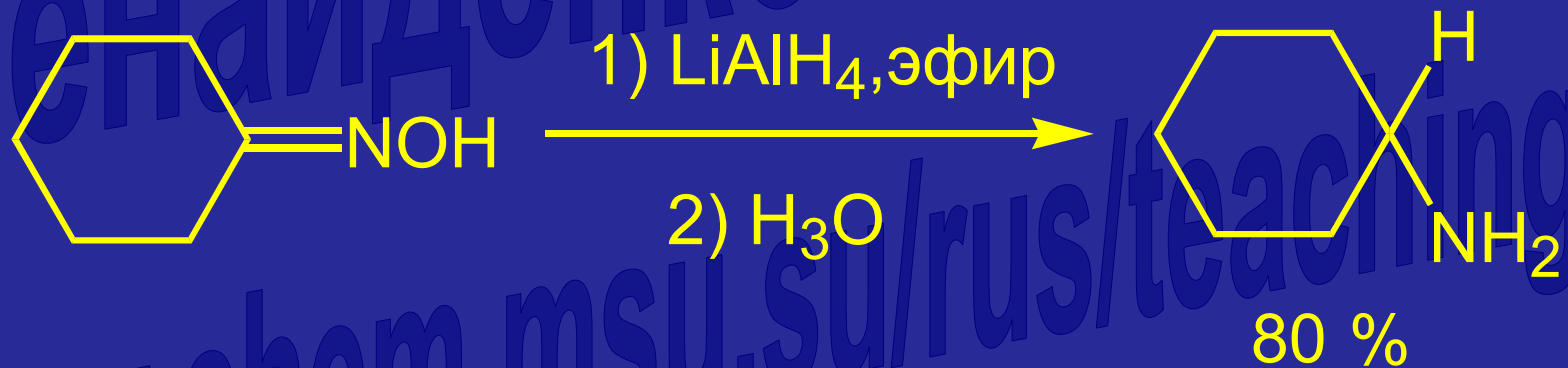
Восстановление иминов



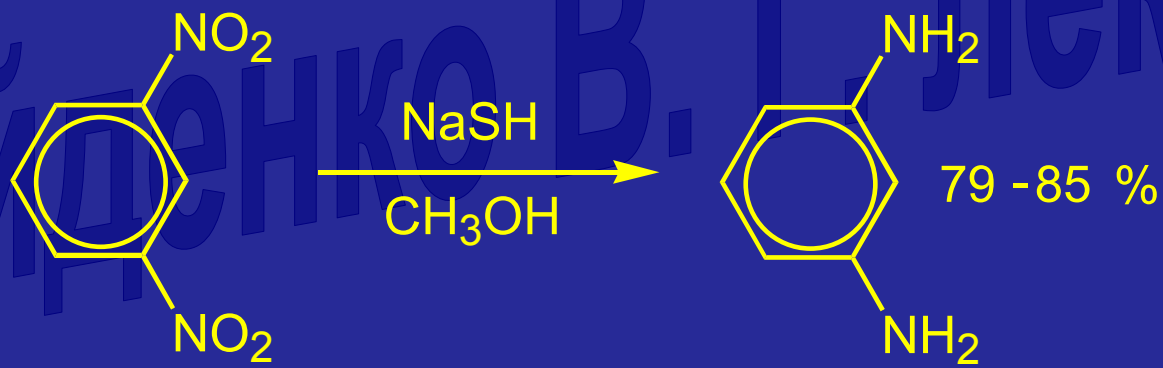
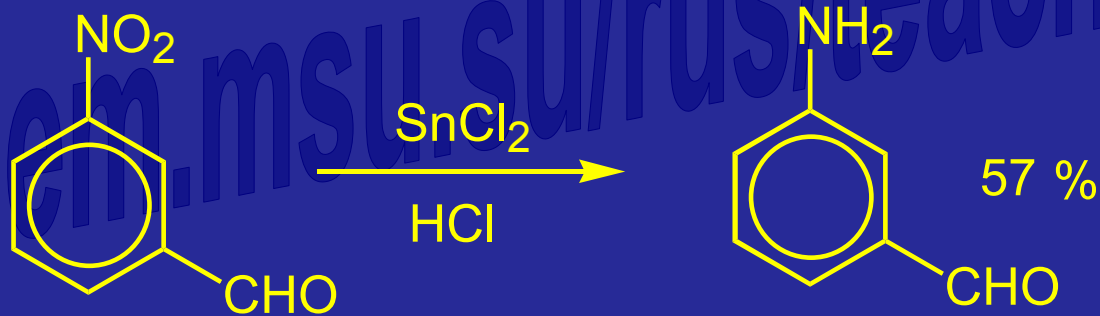
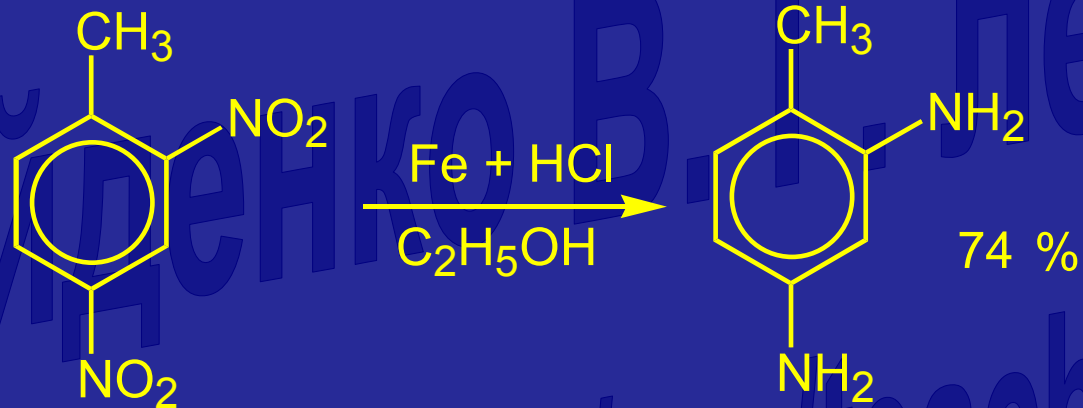
Реакция Лейкарта



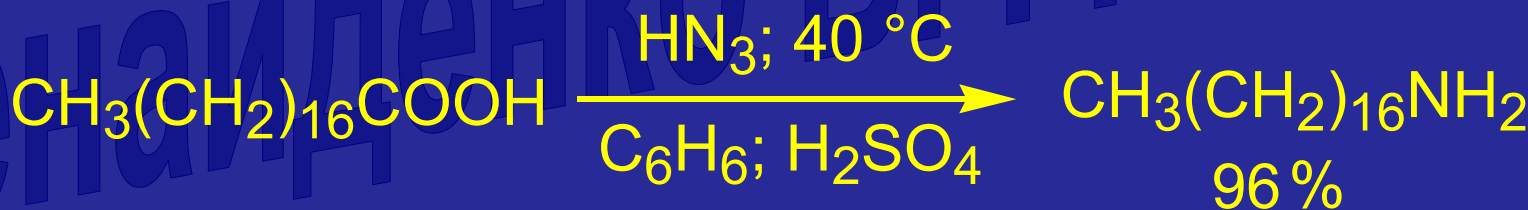
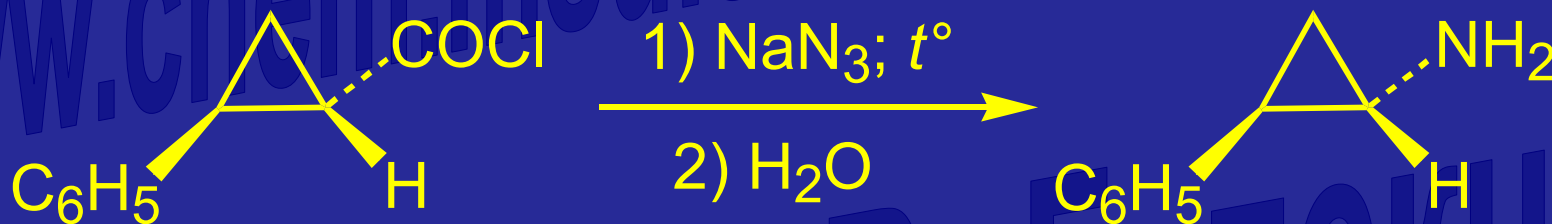
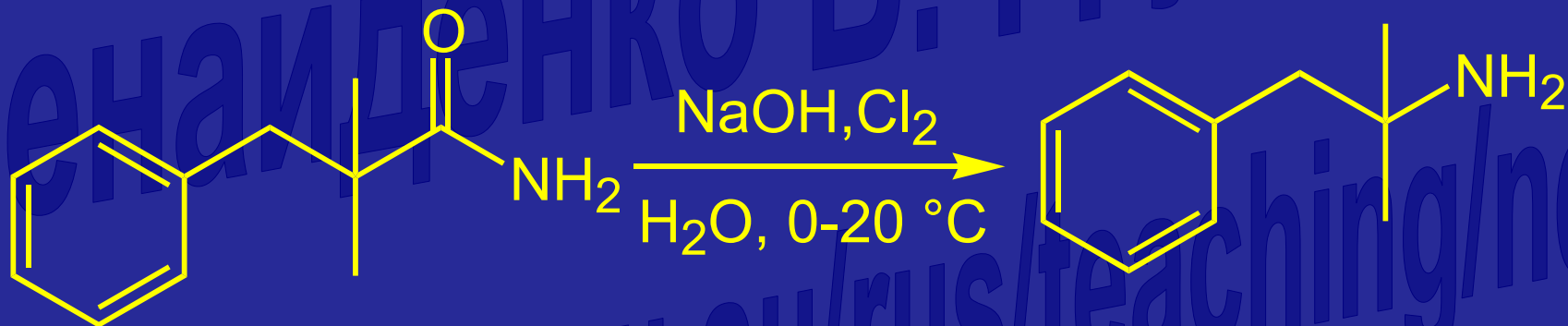
Восстановление оксимов



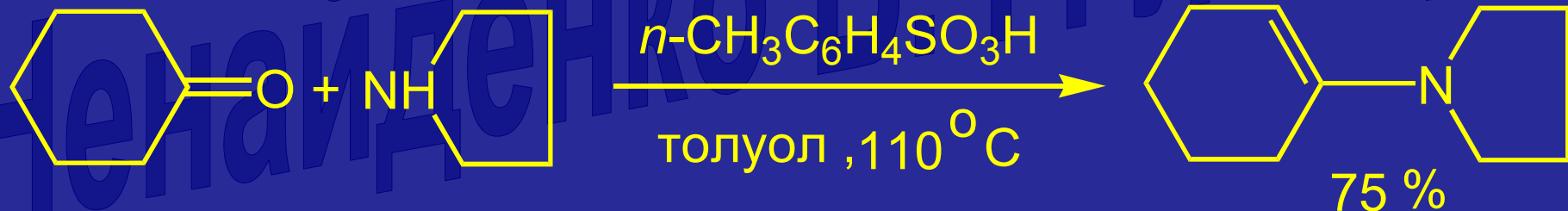
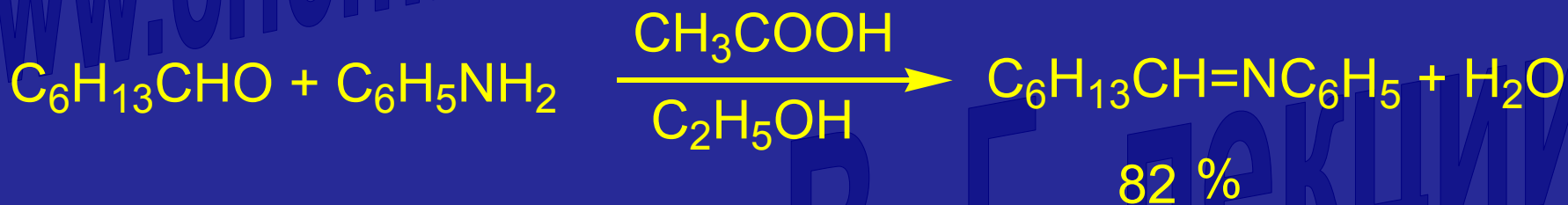
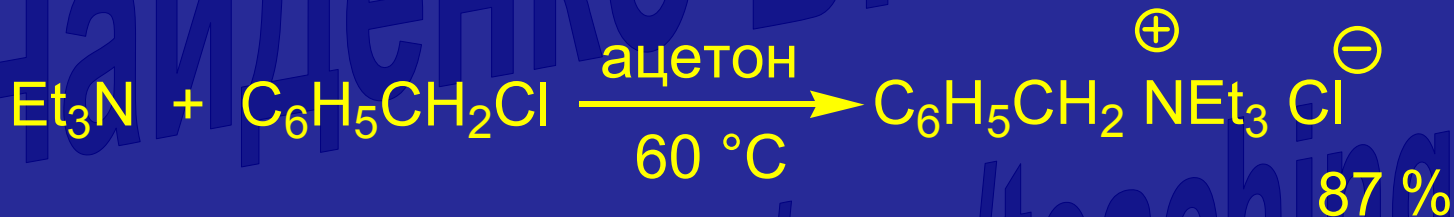
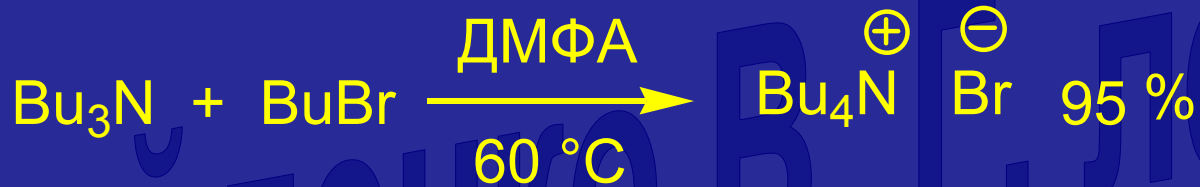
Восстановление нитро-группы



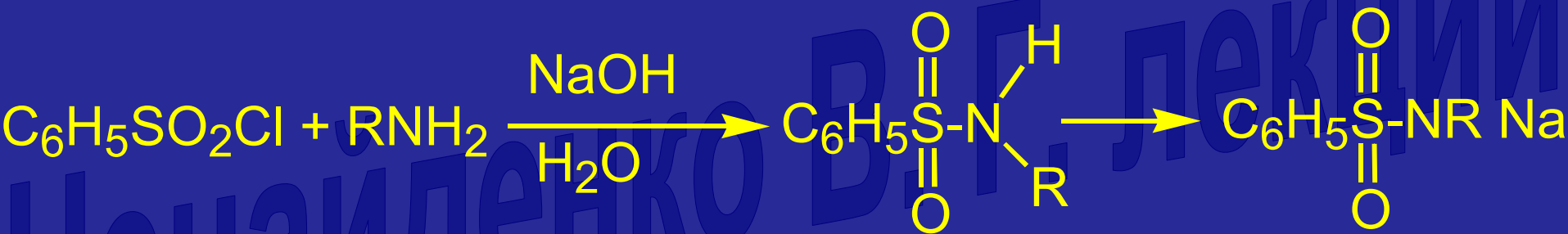
Перегруппировки



Амины проявляют свойства нуклеофилов



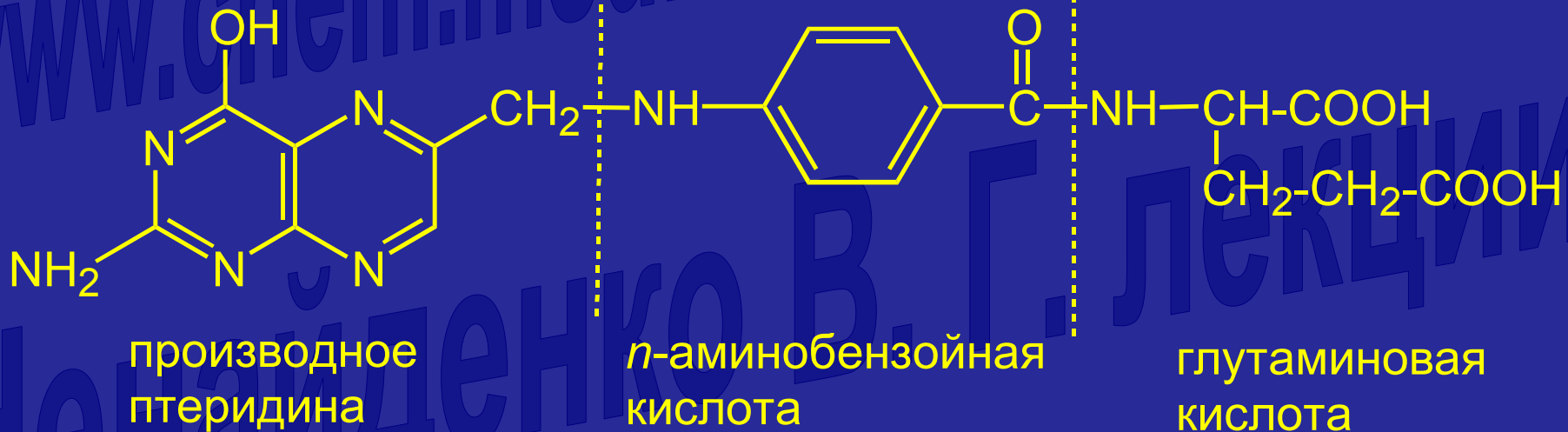
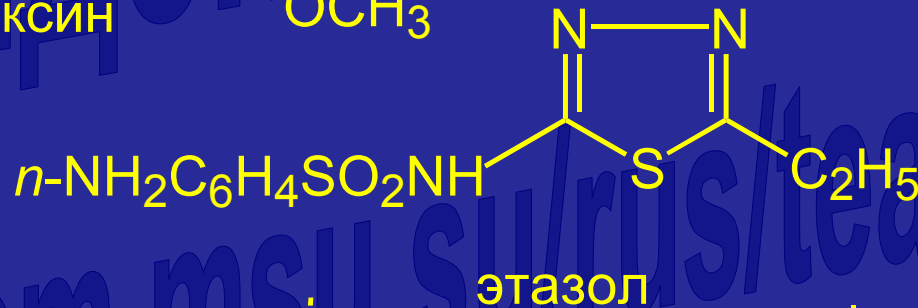
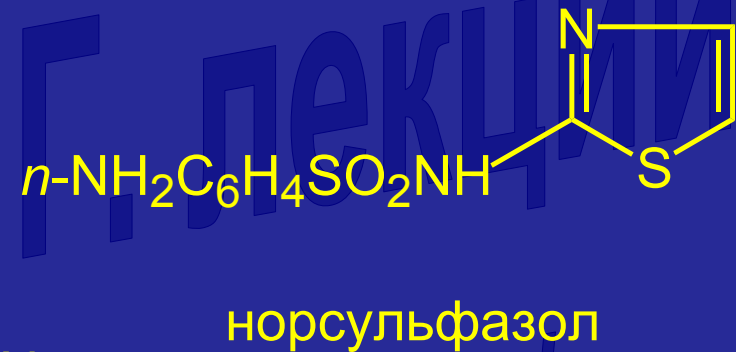
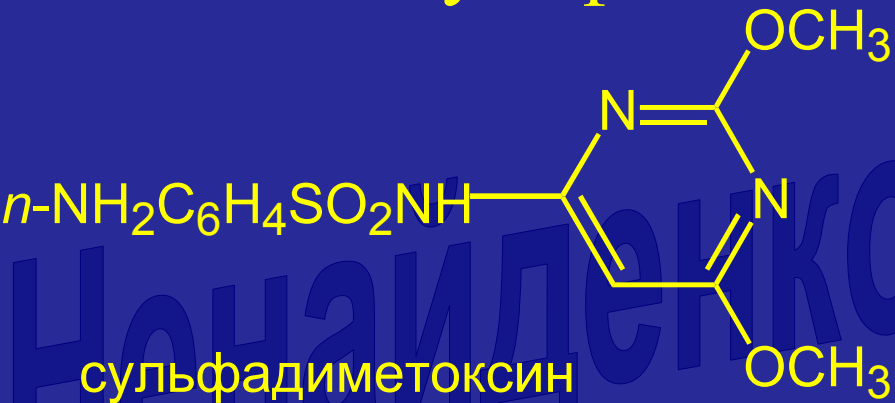
Сульфонилирование аминов



проба Хинсберга

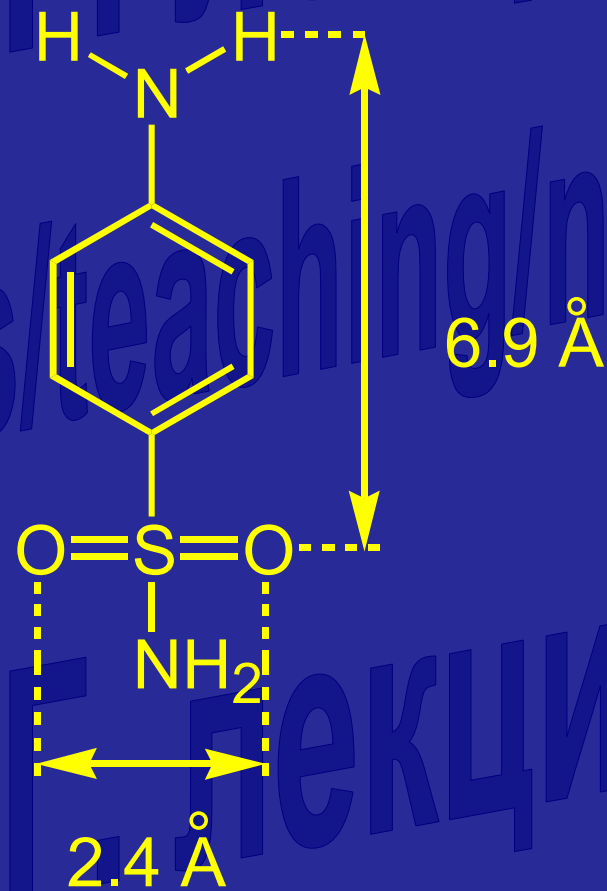
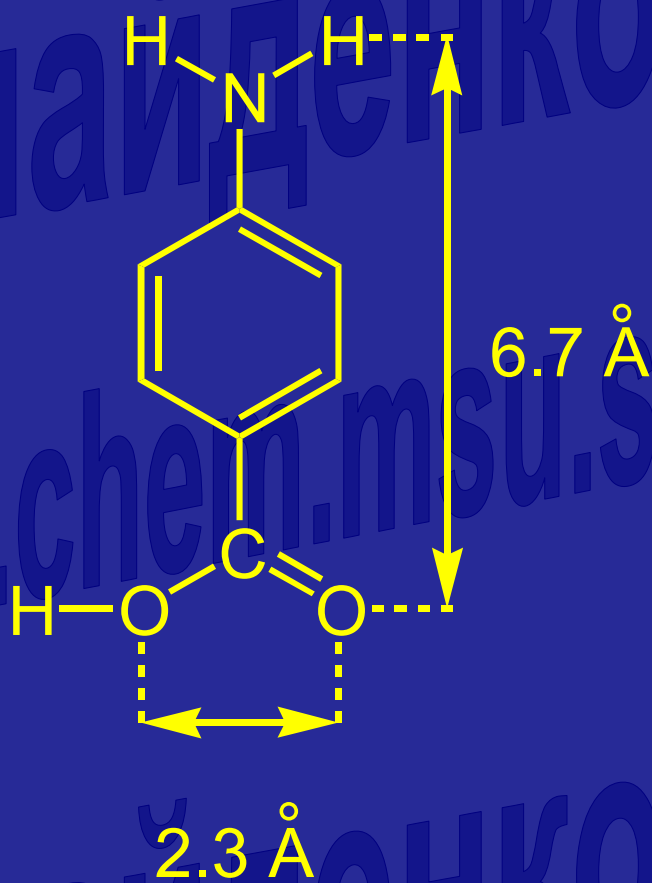
растворима
в воде

Сульфониламидные антибиотики

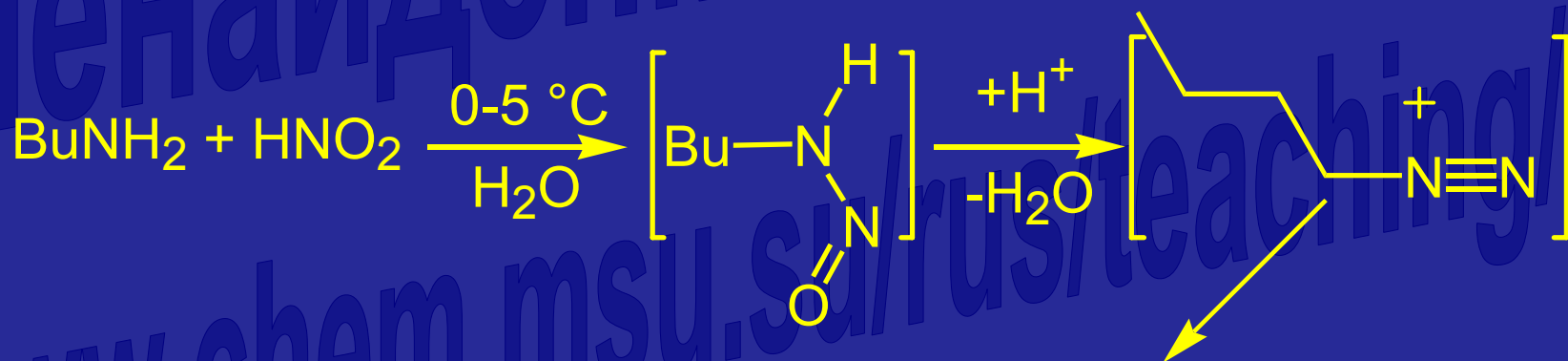
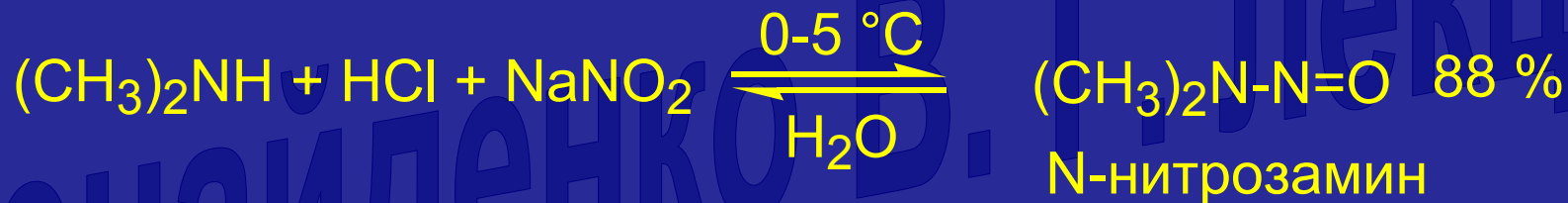


Фолиевая кислота витамин B₉

Биоизостер 4-аминобензойной кислоты



Нитрозирование аминов

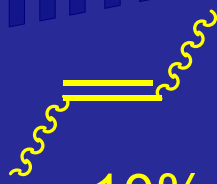


BuCl

5%

BuOH

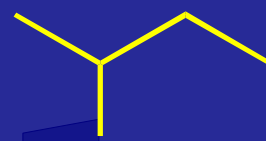
25%



10%



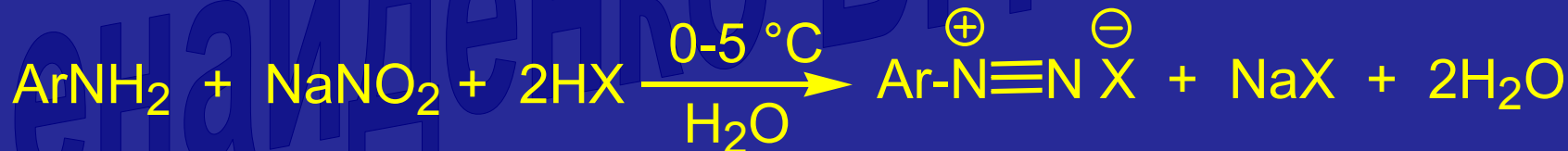
26%



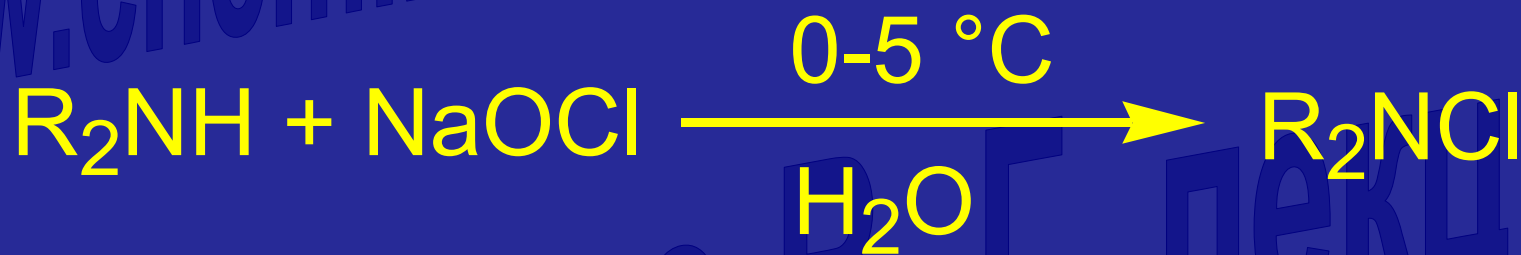
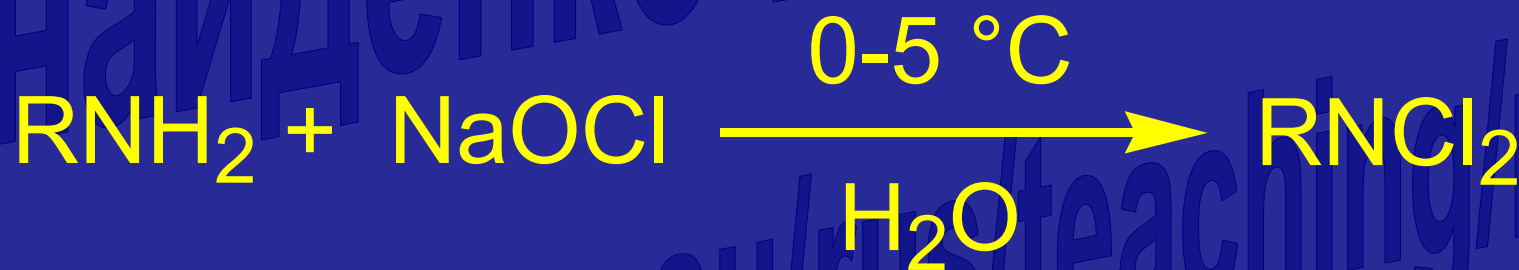
13%



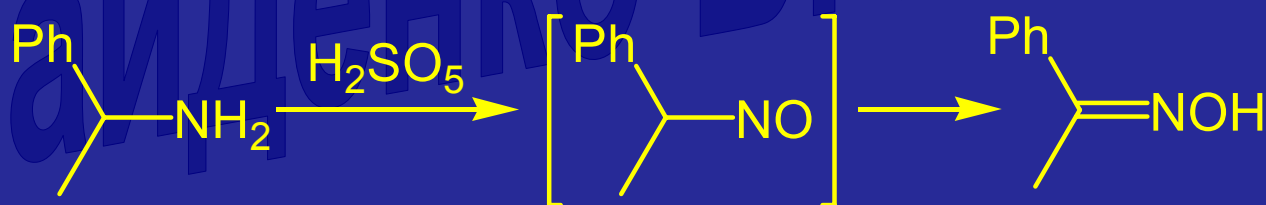
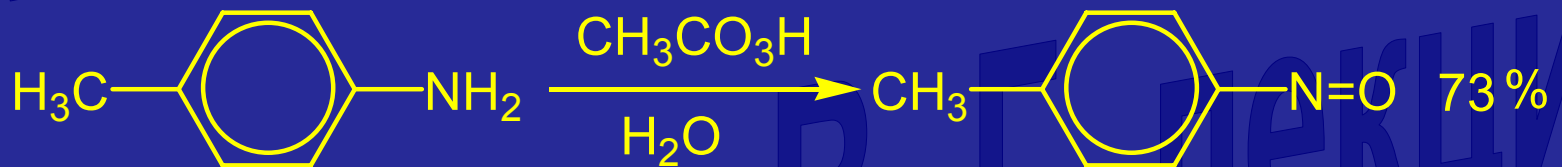
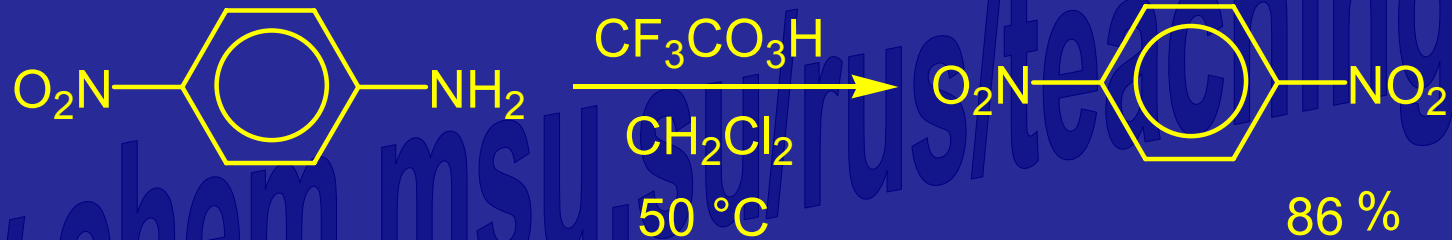
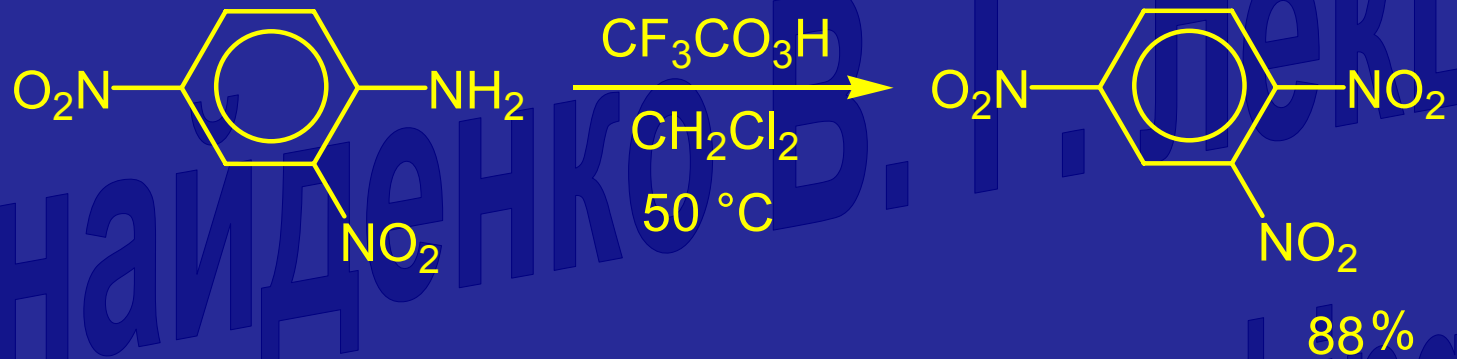
3%

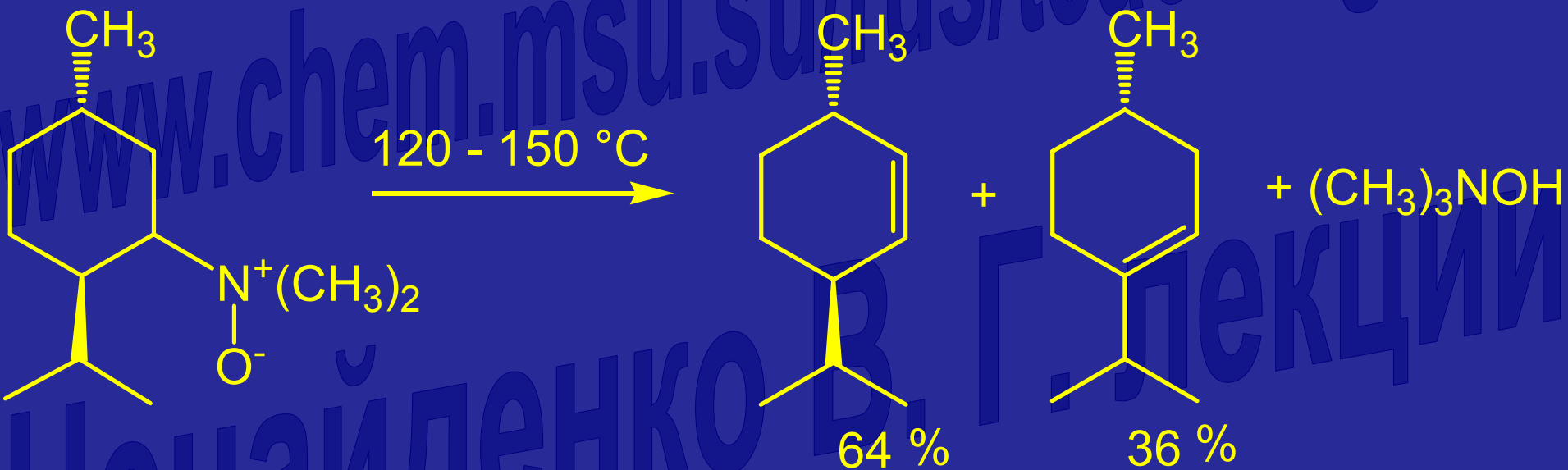
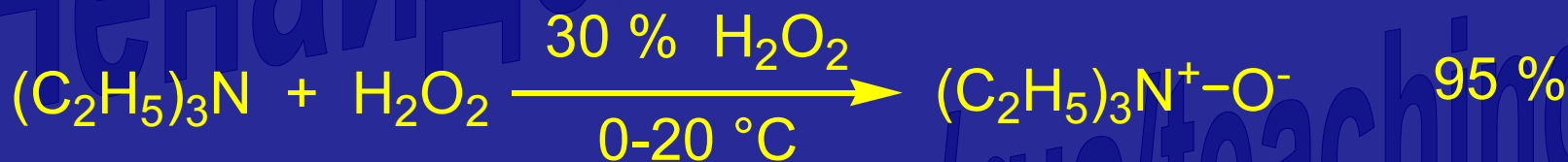


Галогенирование аминов



Окисление аминов





Амино-группа сильно активирует ароматические соединения в реакциях электрофильного замещения

