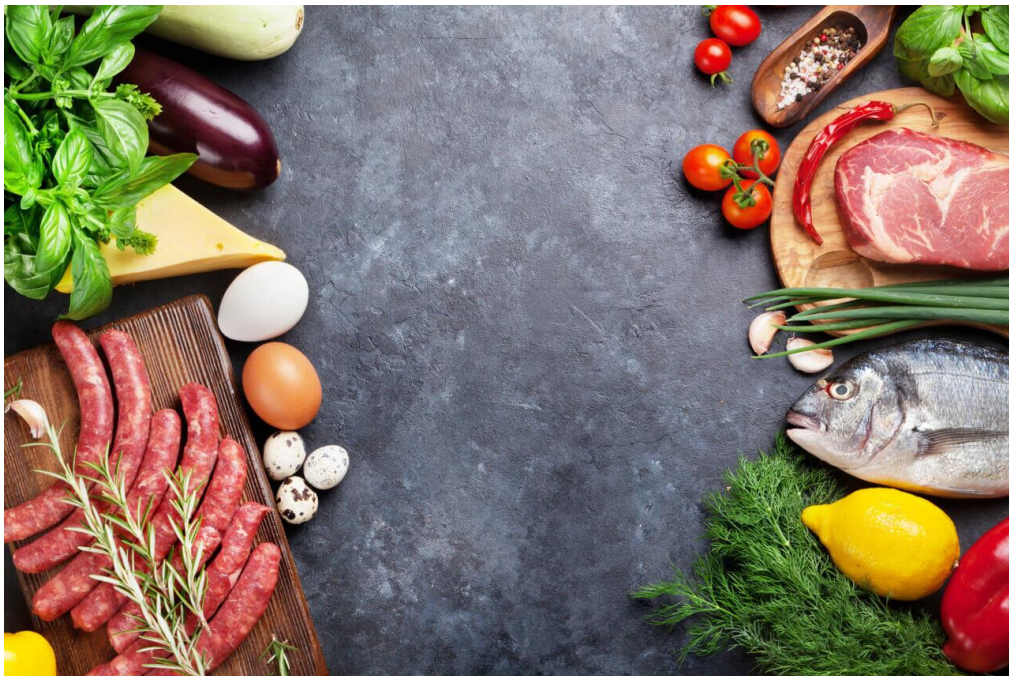


Aminy a dusíkaté deriváty

12

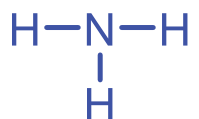


Aminy jsou sloučeniny příbuzné amoniaku, u kterých jsou nahrazeny jeden, dva nebo všechny tři atomy vodíku alkylovými nebo arylovými skupinami.

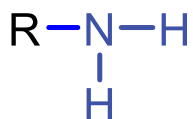
Aminy mají stejně jako amoniak, zásaditý charakter. Aminy patří mezi nejdůležitější báze v přírodě.

Struktura a klasifikace aminů

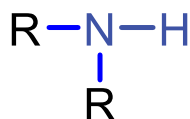
Aminy se třídí na primární, sekundární a terciární.



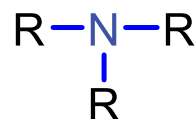
amoniak



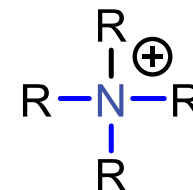
primární
amin



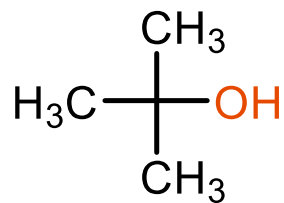
sekundární
amin



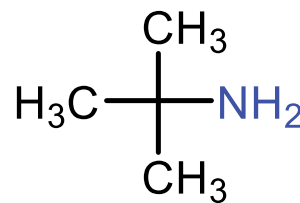
terciární
amin



kvarterní
amoniová sul



terciární
alkohol



primární
amin

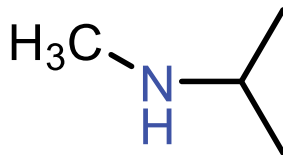


Názvosloví aminů

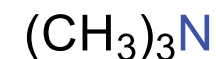
Názvosloví aminů je založeno na pojmenování jednotlivých připojených alkylových skupin k němuž se přidá přípona **-amin**.



ethyl**amin**

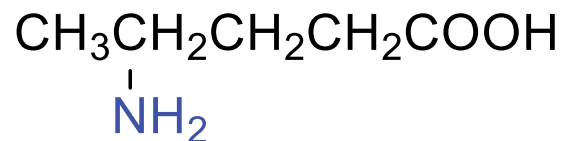


methylisopropyl**amin**

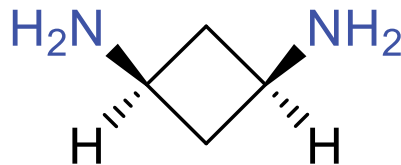


trimethyl**amin**

Někdy lze taky použít předponu **amino-** ($-\text{NH}_2$)



4-**amino**pentanova kyselina

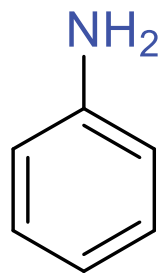


cis-1,3-**diamino**cyklobutan

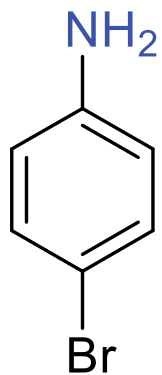


2-(methyl**amino**)etanol

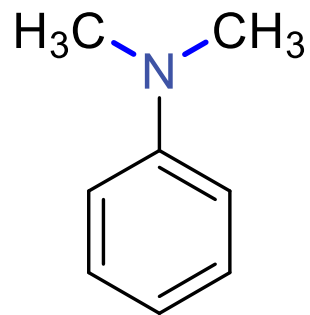
Názvosloví aminů nesoucích benzenový kruh je odvozeno od anilinu nebo mateřské aromatické sloučeniny.



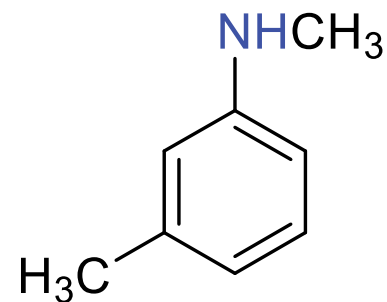
anilin



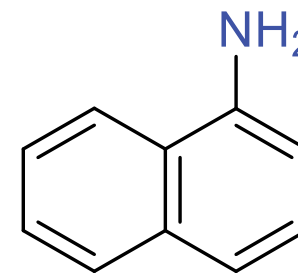
p-bromanilin



N,N-dimetylanilin

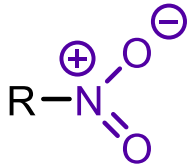


m-metyl-*N*-metylanilin
N-metyl-*m*-toluidine



α -naftylamin
1-aminonafalen

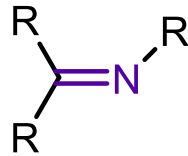
Další vybrané dusíkaté deriváty



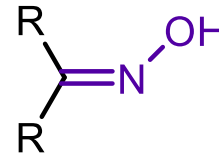
nitroalkan



nitrosoalkan



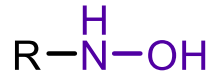
imin



oxim



alkylhydrazin



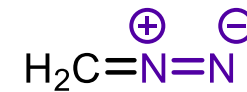
alkylhydroxylamin



diazoniová sul



azolátka



diazomethan



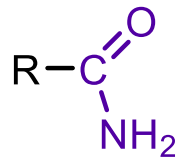
azidolátka



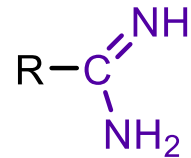
nitril



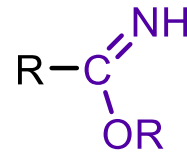
isonitril



amid



amidin



imidát

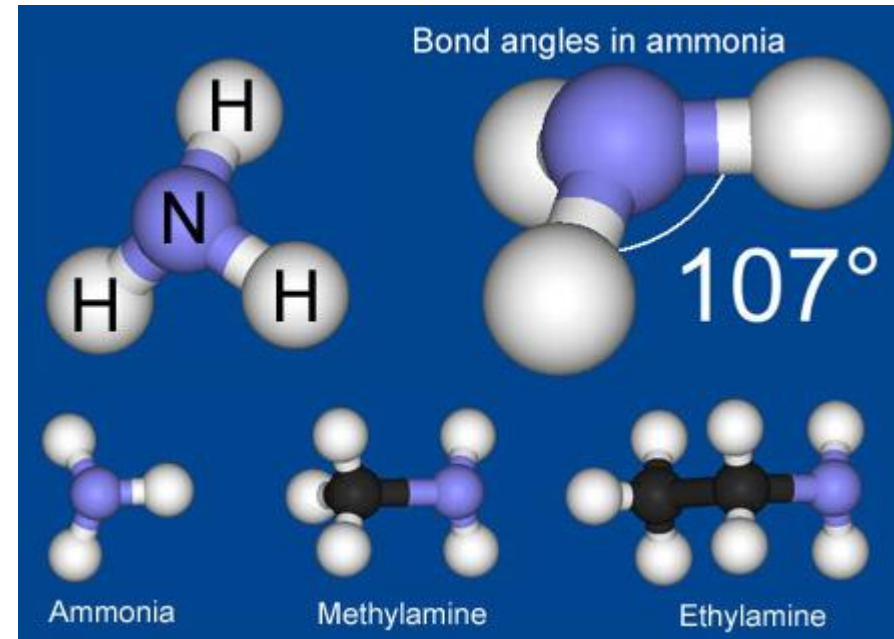
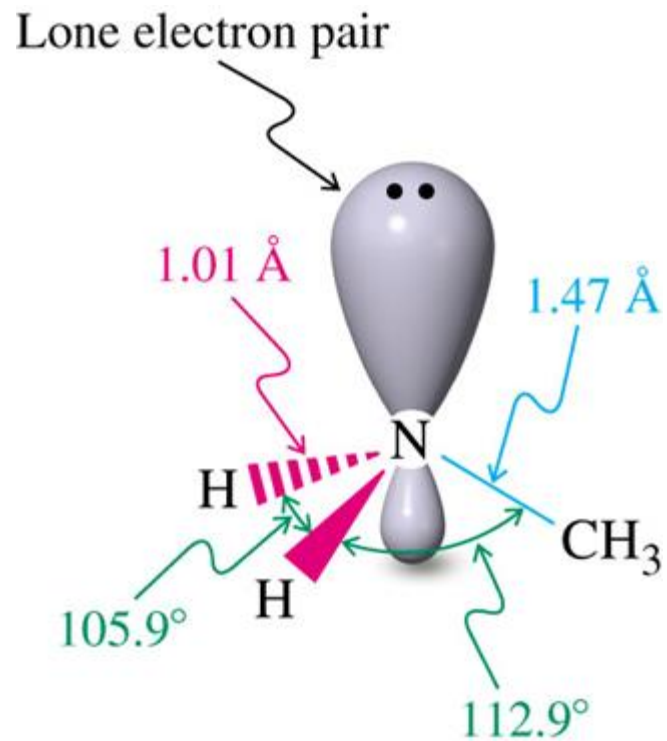


kyanát

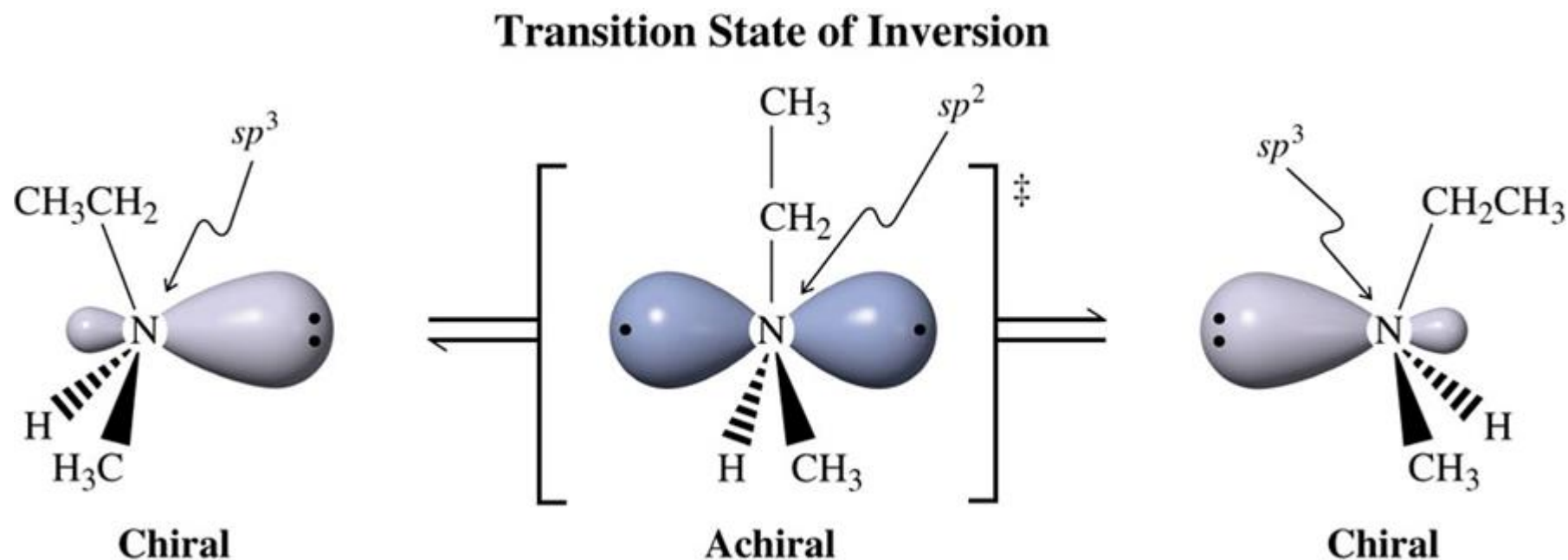


isokyanát

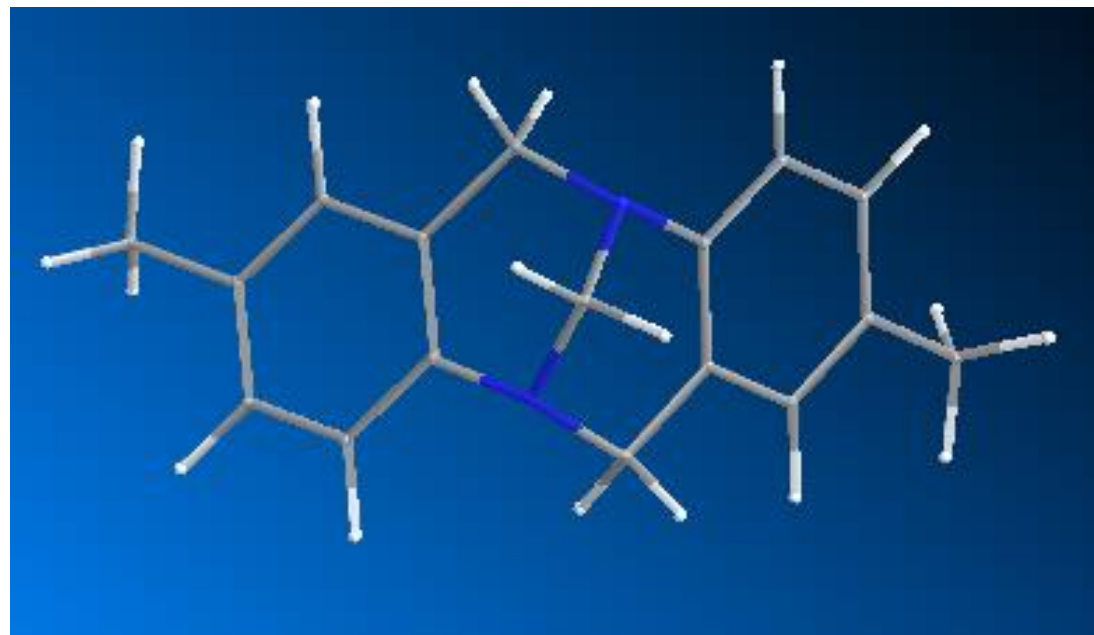
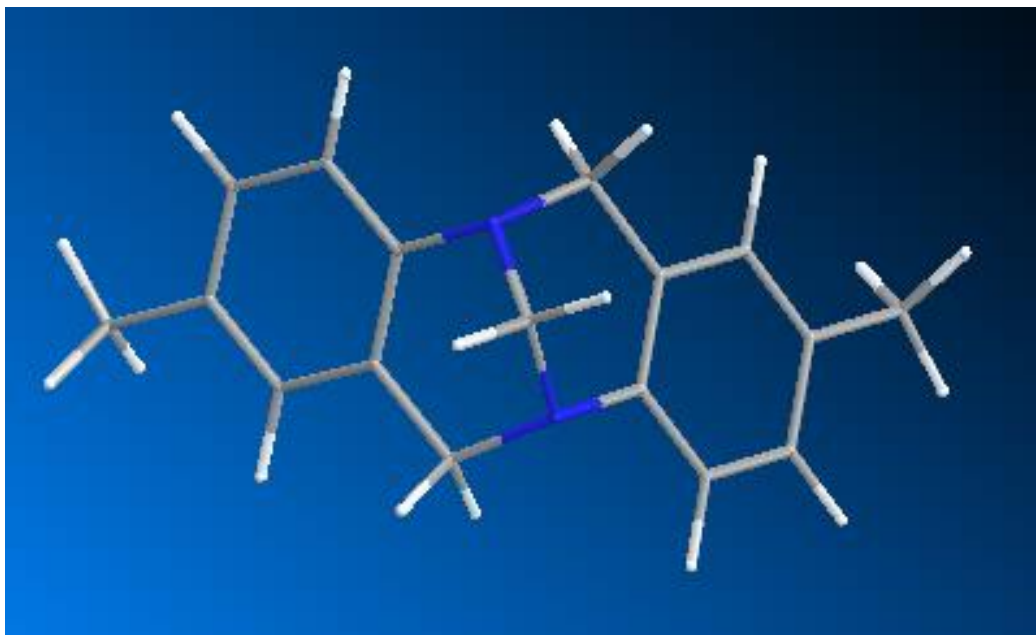
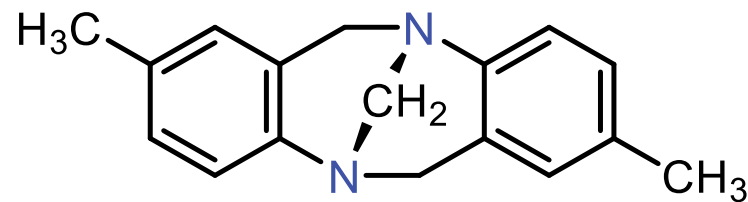
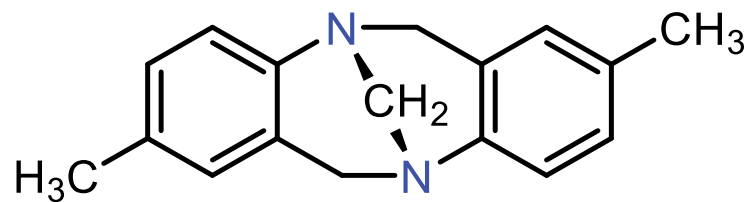
Struktura aminů



Volný elektronový pár osciluje z jedné strany na druhou a v důsledku toho se zbývající vazby také překlápějí. Jeden enantiomer rychle přechází v druhý a opačně (tzv. **Waldenův zvrát**). Velká rychlost překlápění (10^3 - 10^{10} s^{-1}) způsobuje, že dosavadní technikou nelze izolovat optické izomery.



Rozdělení na jednotlivé enantiomery je však možné, pokud je atom dusíku fixován ve struktuře sloučeniny (např. Trögerova báze).

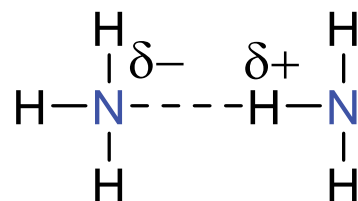


Fyzikální vlastnosti aminů

Aminy mají teplotu varu obecně vyšší než alkany s podobnou molekulou hmotností.

Ale nižší než příbuzných alkoholů.

Intermolekulární vodíkové vazby N-H...N hrají důležitou roli a zvyšují teplotu varu primárních a sekundárních aminů, ale jsou slabší než O-H...O vazby u alkoholů.



vodíkové vazby

Název	Vzorec	M. h.	t.v. (°C)	Vzorec	M. h.	t.v. (°C)
alkan	CH ₃ CH ₃	30	-88.6	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-88.6
amin	CH ₃ NH ₂	31	6.3	CH ₃ CH ₂ NH ₂	45	16.6
alkohol	CH ₃ OH	32	65.0	CH ₃ CH ₂ OH	46	78.5

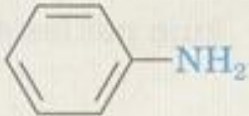
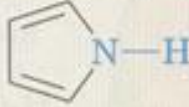
Bazicita aminů



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

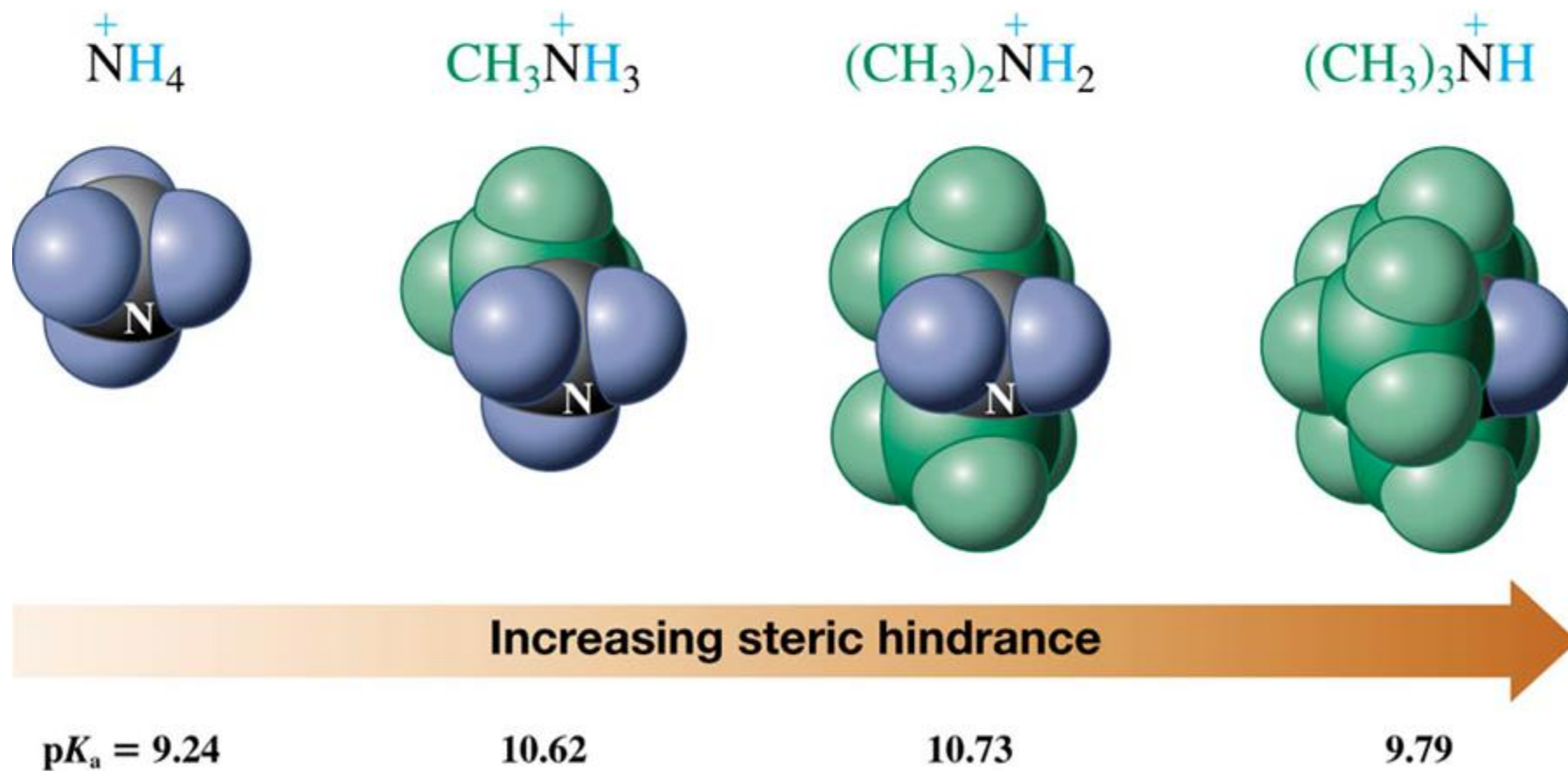
slabší báze: nižší $\text{p}K_a$ amoniového iontu
silnější báze: vyšší $\text{p}K_a$ amoniového iontu

TABULKA 24.1 Bazicita některých běžných aminů

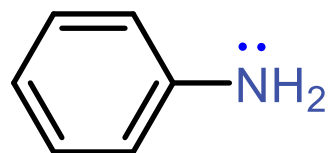
Název	Struktura	$\text{p}K_a$ amoniového iontu
amoniak	NH_3	9,26
primární alkylamin		
ethylamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	10,81
methylamin	CH_3NH_2	10,66
sekundární alkylamin		
pyrrolidin		11,27
dimethylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10,73
diethylamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	10,49
terciární alkylamin		
triethylamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	11,01
trimethylamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9,81
arylamin		
anilin		4,63
heterocyklický amin		
pyridin		5,25
pyrrol		0,4

Název	Vzorec	t.v. °C	K_b	pK_b
čpavek	NH_3	-33.4	2×10^{-5}	4.70
methyamin	CH_3NH_2	-6.3	44×10^{-5}	3.36
dimethyamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7.4	51×10^{-5}	3.29
trimethyamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	2.9	5.9×10^{-5}	4.23
ethylamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	16.6	47×10^{-5}	3.33
n-propylamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	48.7	38×10^{-5}	3.42
n-butylamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	77.8	40×10^{-5}	3.40
anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	184	4.2×10^{-10}	9.38
N-methylanilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHMe}$	195.7	7.1×10^{-10}	9.15
N,N-dimethylanilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$	193.5	11×10^{-10}	8.96
ethylendiamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	116.5	8.5×10^{-5}	4.07
hexamethylenediamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	204.5	85×10^{-5}	3.07
pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	115.3	23×10^{-10}	8.64

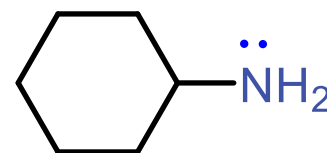
pK_a Values of a Series of Simple Ammonium Ions*



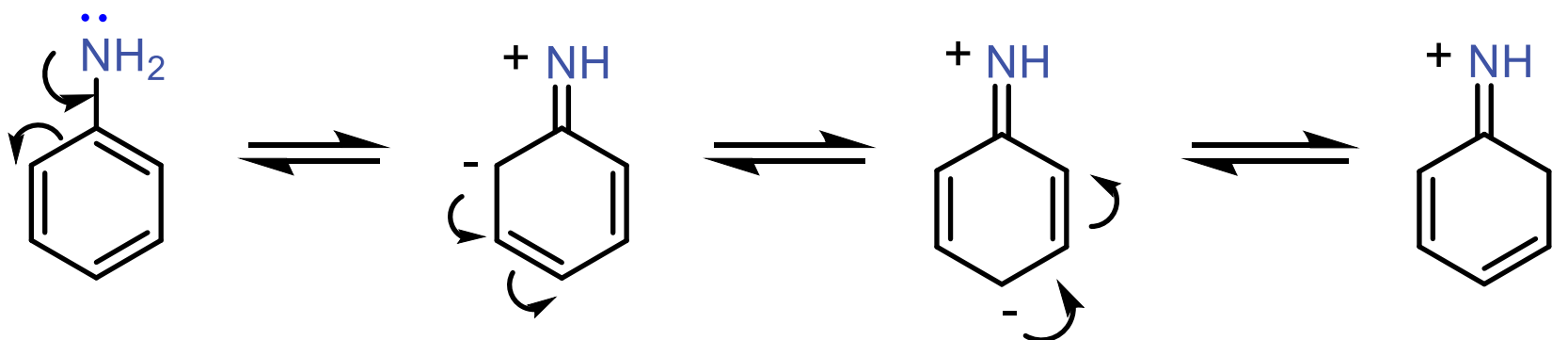
Ve srovnání s alkylaminy jsou aromatické aminy mnohem méně zásadité. Například anilin je 10^6 x méně zásaditý než cyklohexylamin.



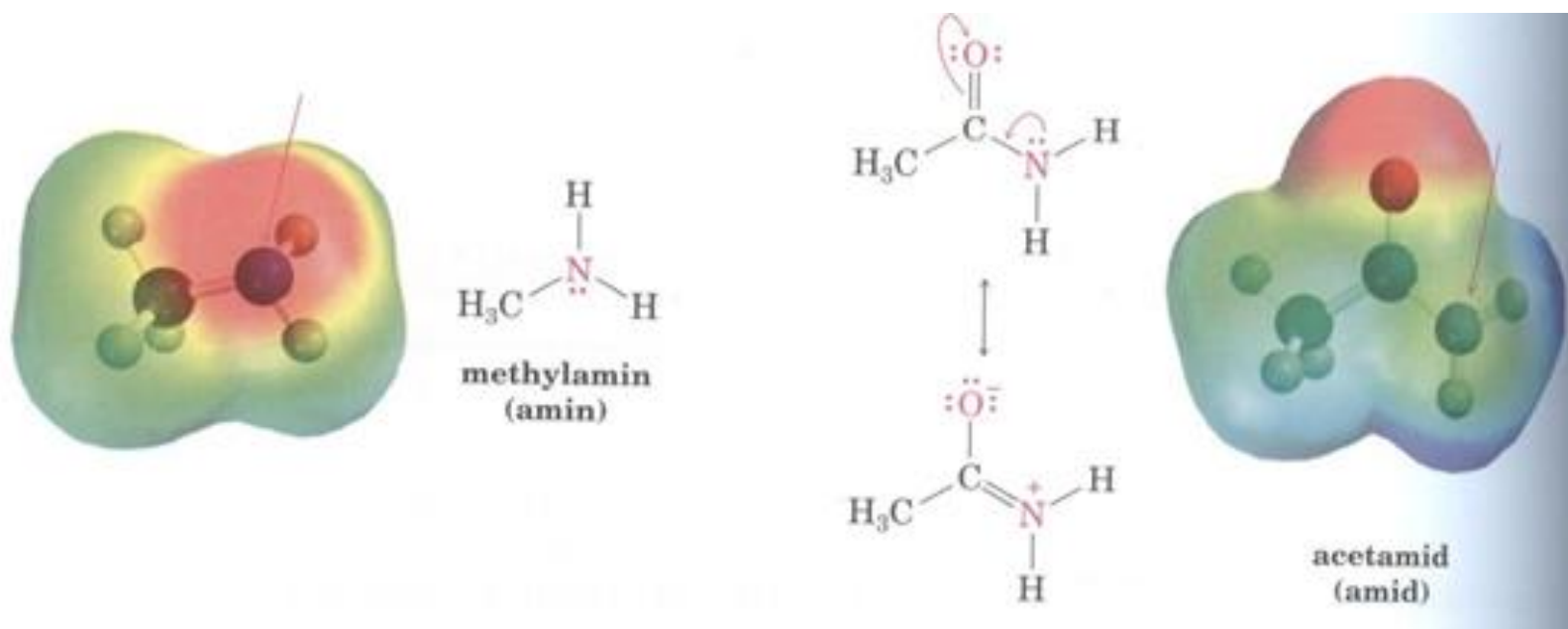
anilin
 $pK_a = 4.63$



cyklohexylamin
 $pK_a = 10.66$



Amidy jsou ve srovnání s aminy velmi slabě bazické.

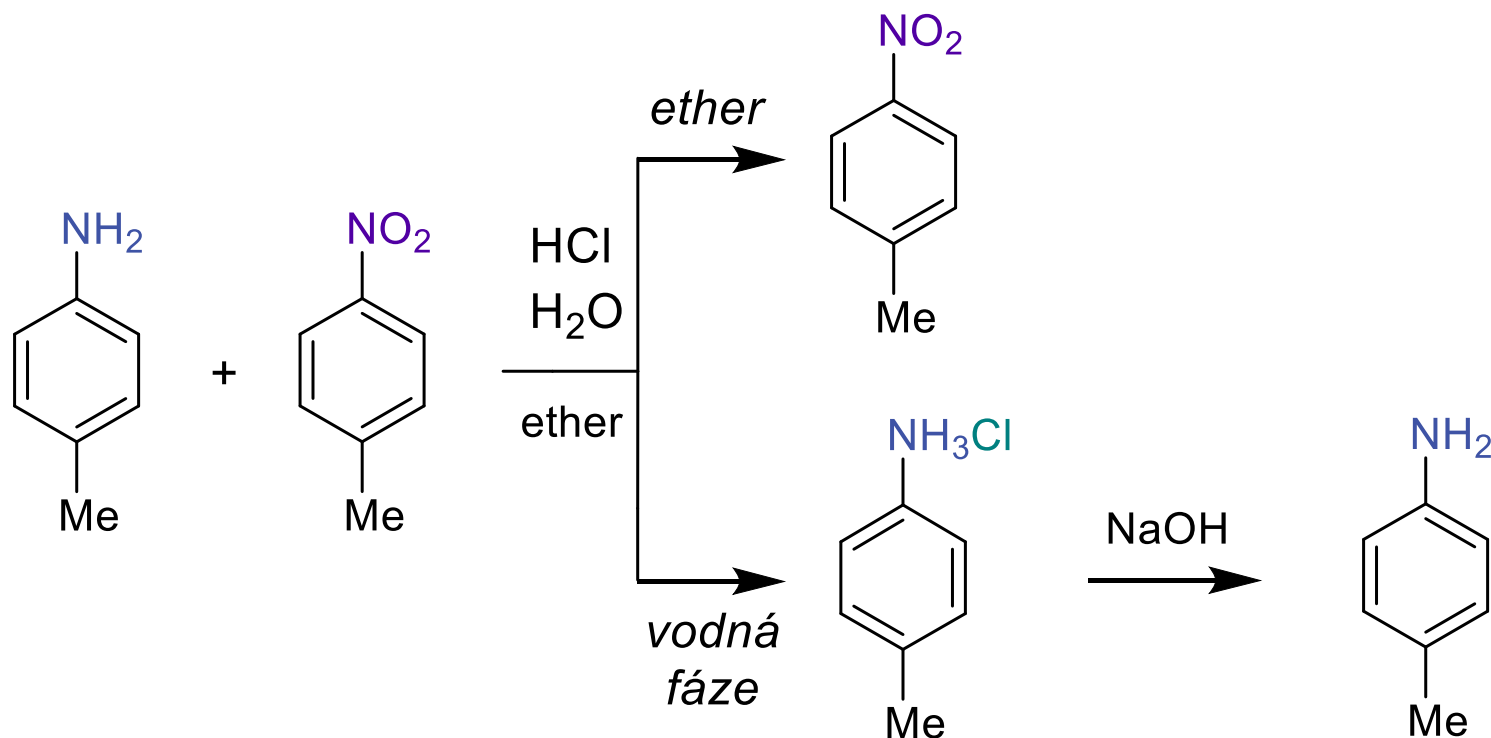


Reakce aminů se silnými kyselinami

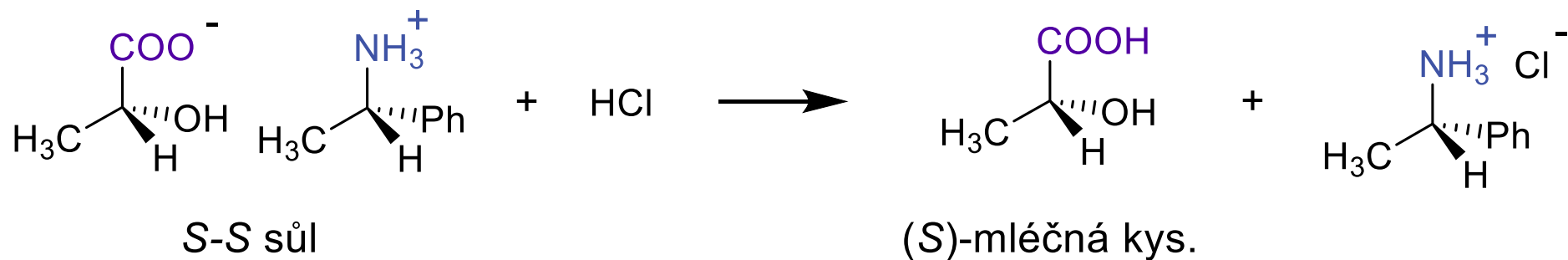
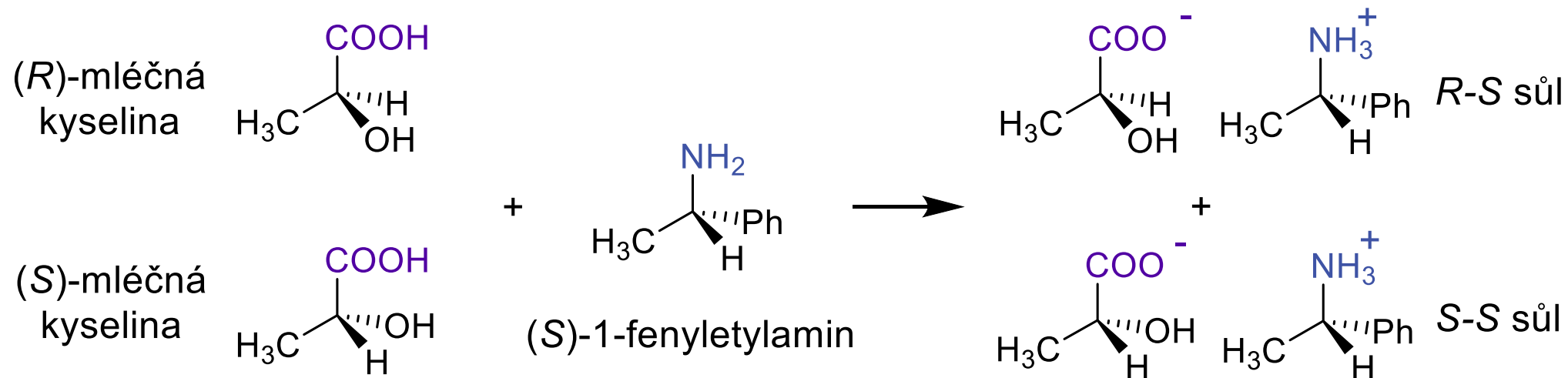
Reakcí silných kyselin s aminy vznikají alkylamoniové soli.



Tvorba amonných solí se s výhodou používá na dělení a čištění aminů od neutrálních nebo látek nerozpustných v kyselém prostředí.

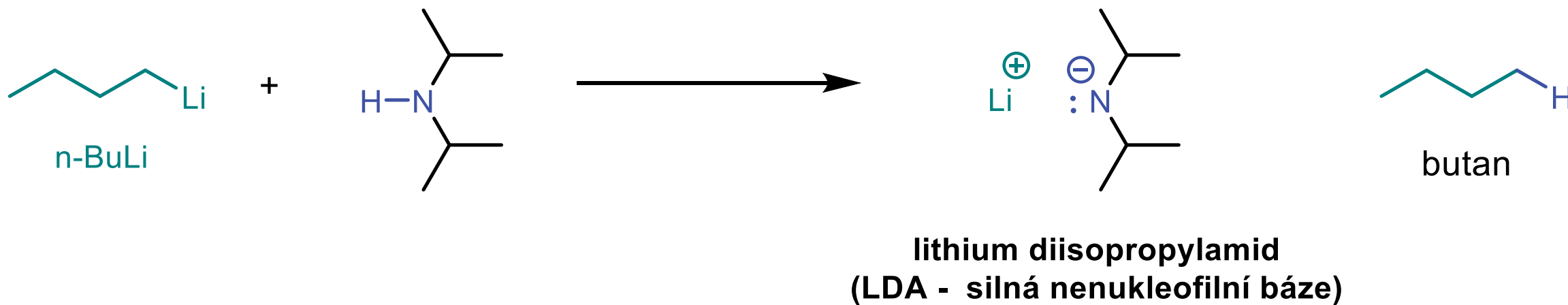


Aminy tvoří soli i organickými kyselinami. Tato reakce se pak používá ke rozdělení enantiomerů.



Kyselost aminů

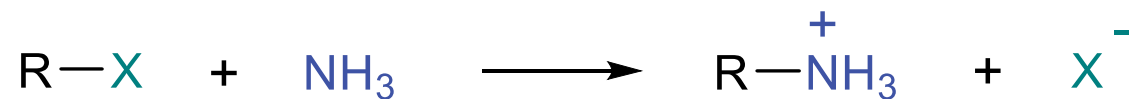
V přítomnosti silných bází mohou primární a sekundární aminy vystupovat jako **slabé kyseliny** a být deprotonovány na **amidy**



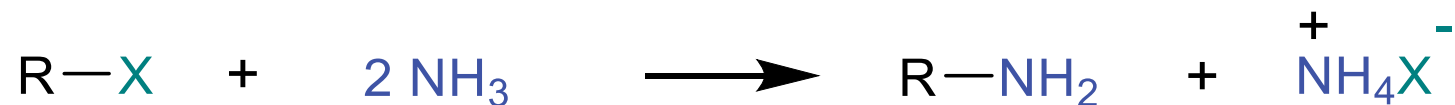
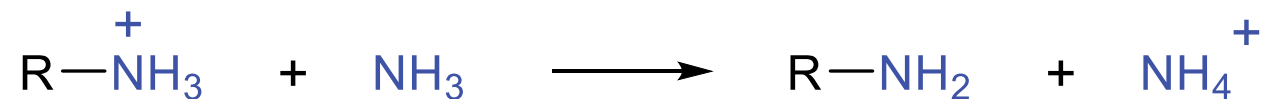
Příprava aminů

Alkylace

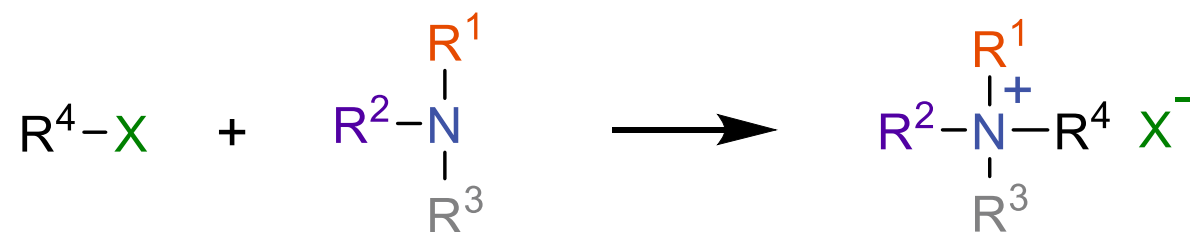
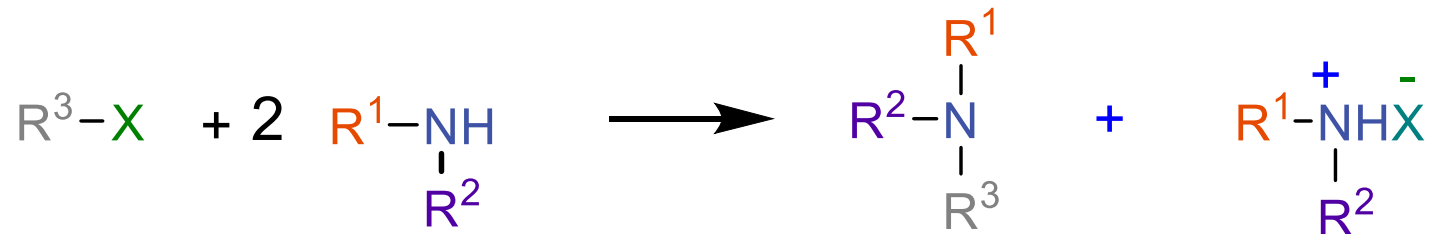
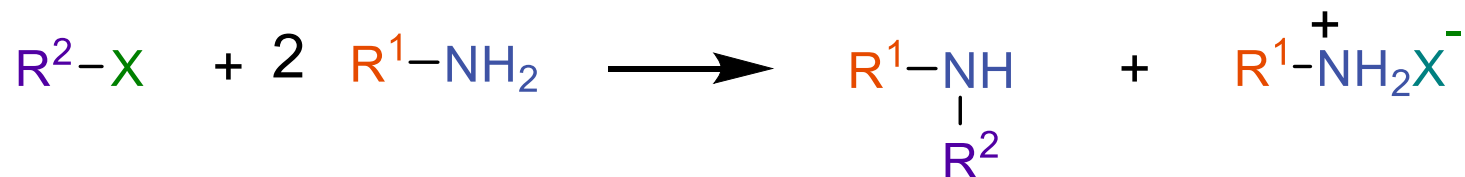
První krok

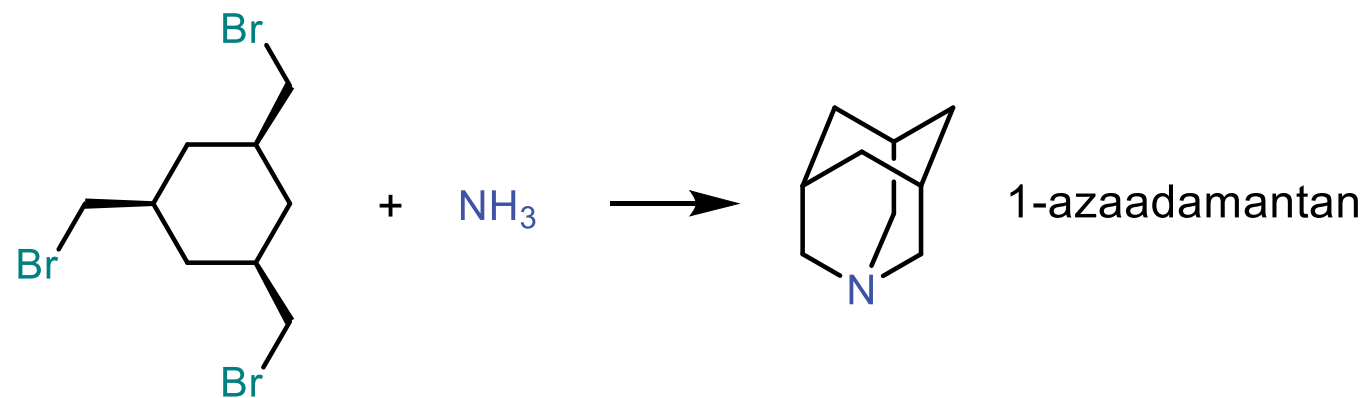
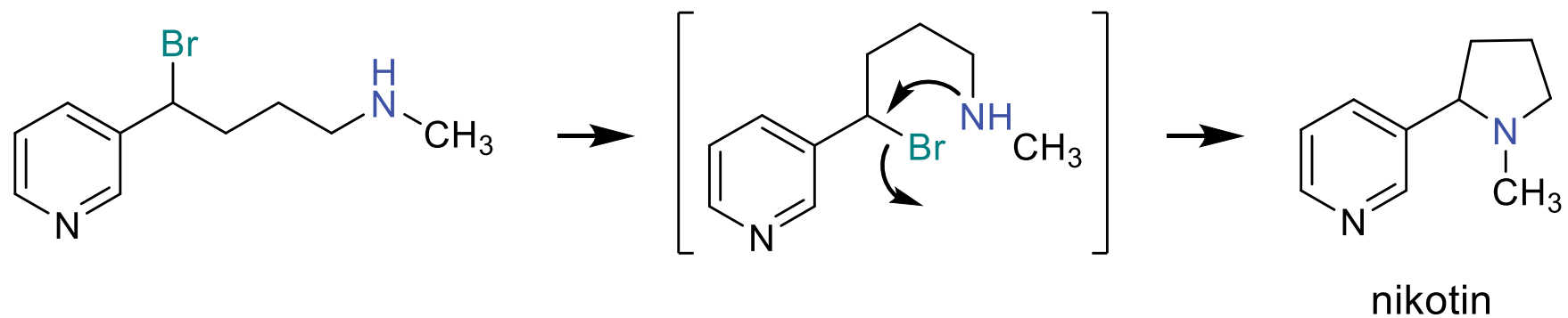
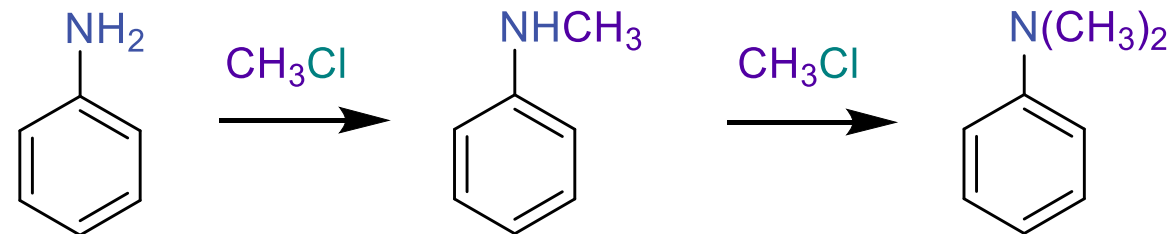
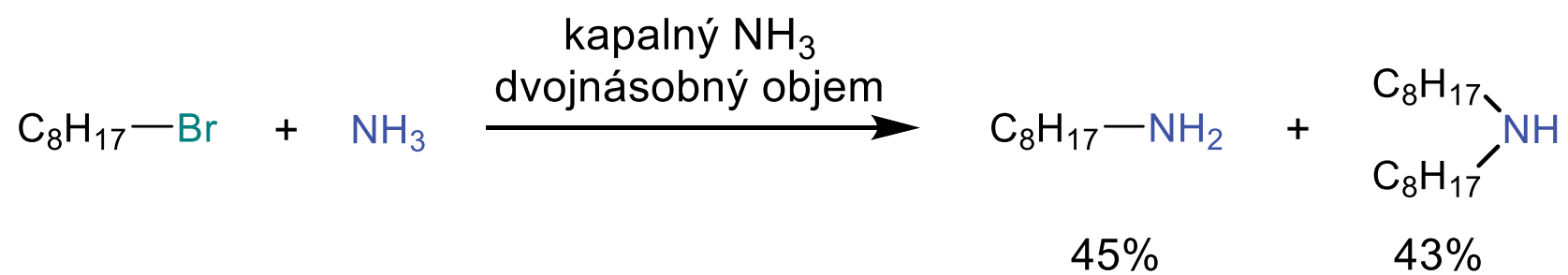


Druhý krok

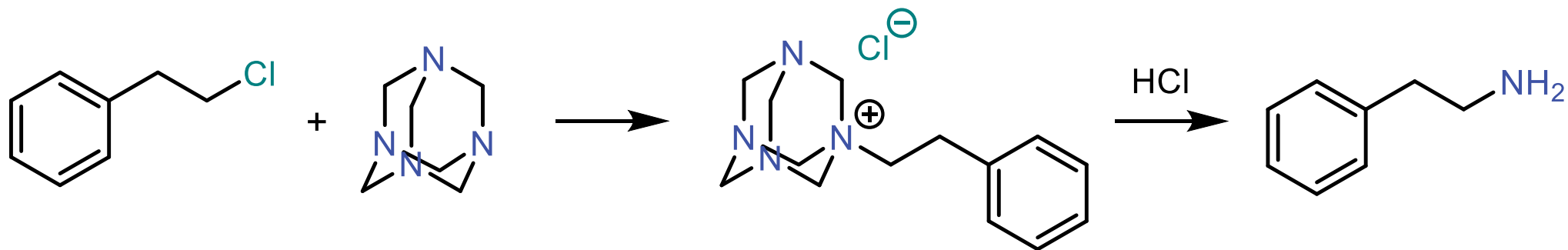
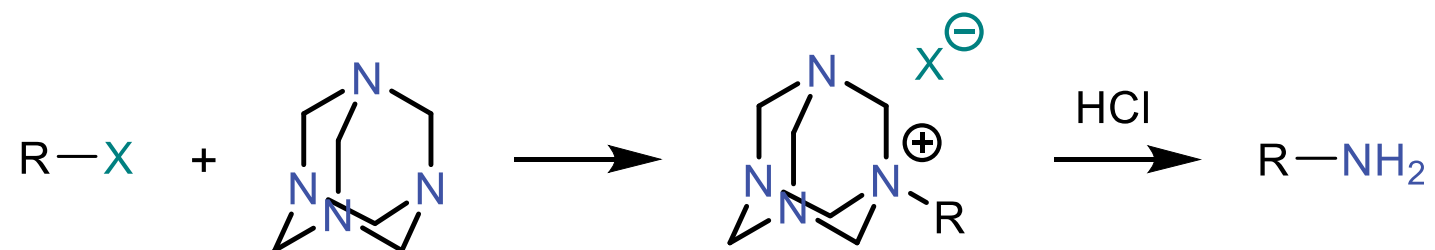


S_N2 nukleofilní substituce - reakce probíhá nejlépe s primárními nebo sekundárními alkylovými skupinami

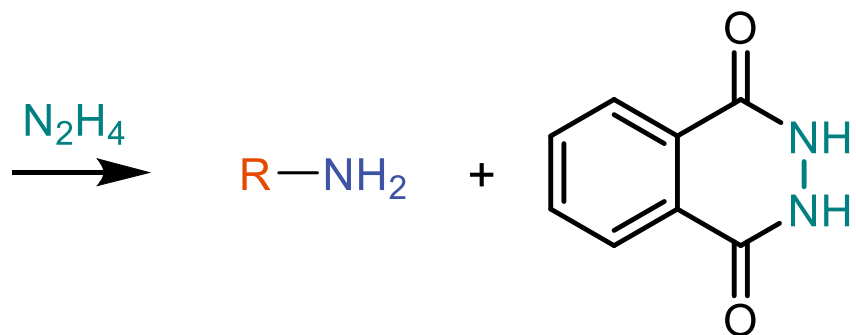
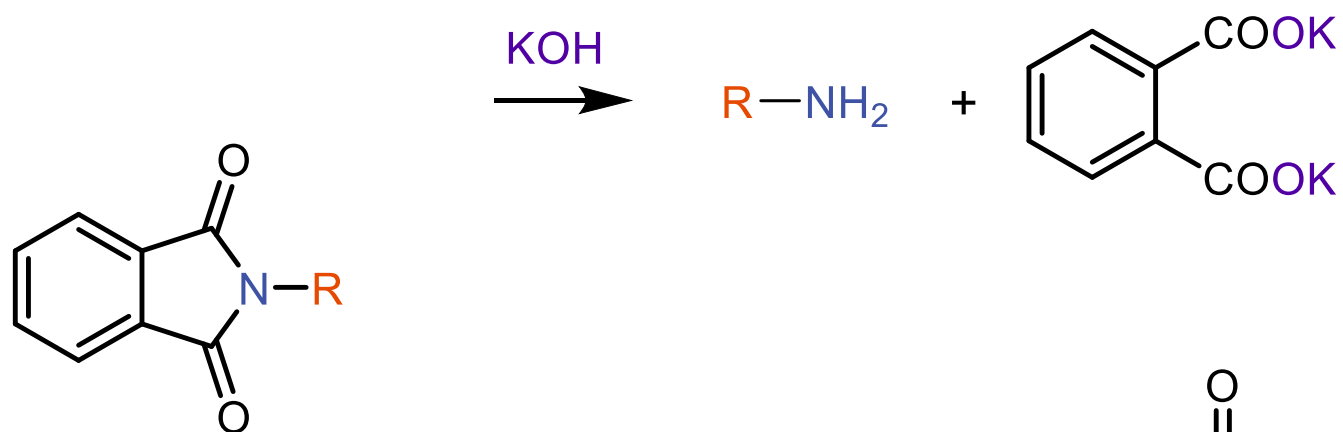
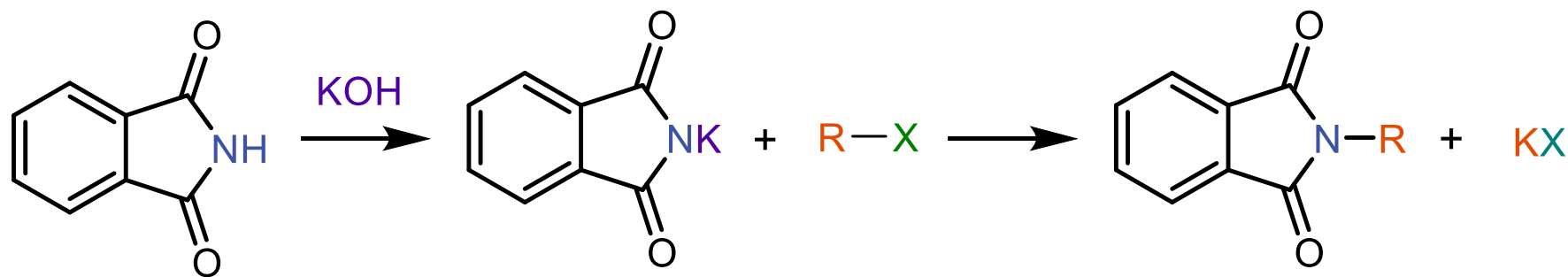




Delepinova metoda – reakce alkylhalogenidů s urotropinem

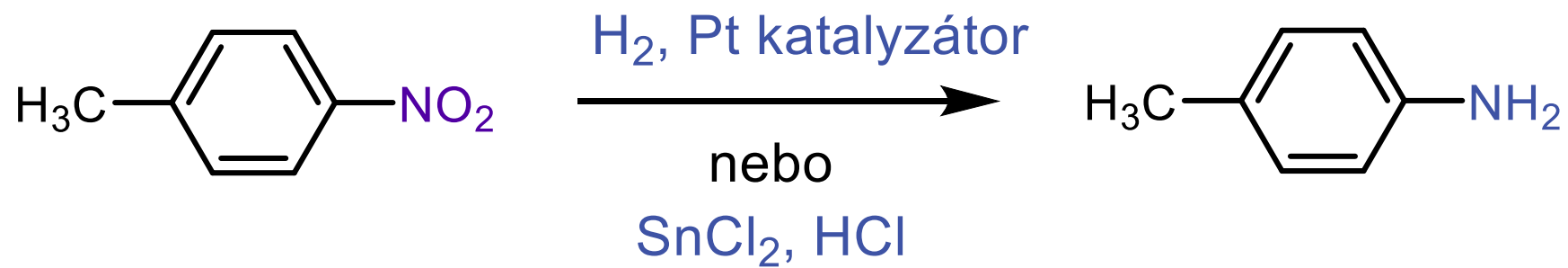


Gabrielova metoda – reakce ftalimidu a alkylhalogenidy

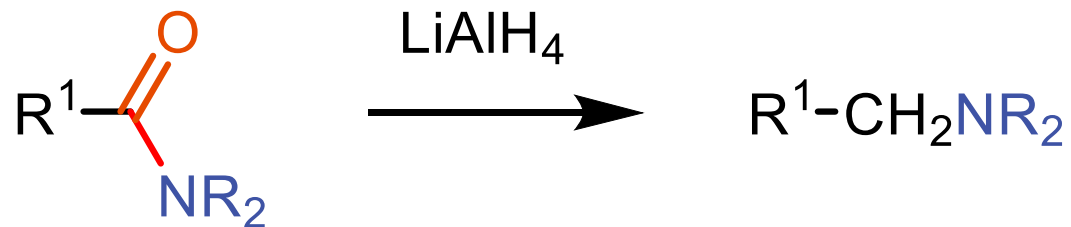


Redukce různých funkčních skupin obsahujících atom dusíku

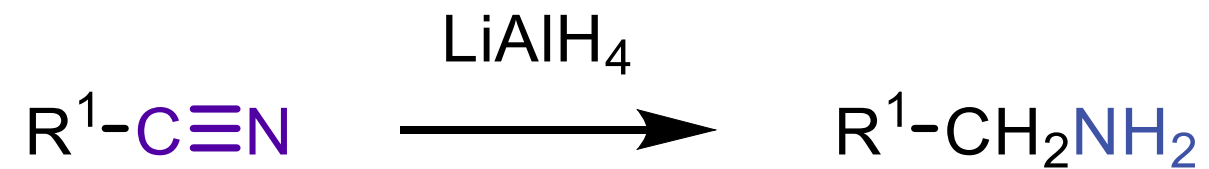
redukce nitrosloučenin



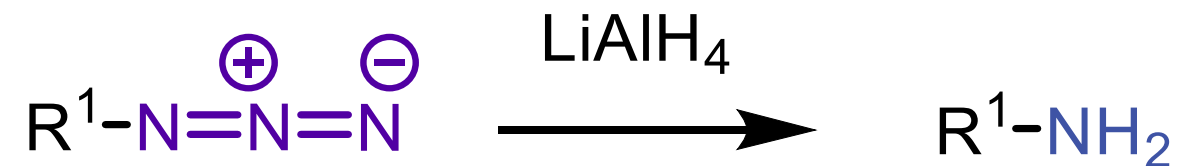
redukce amidů



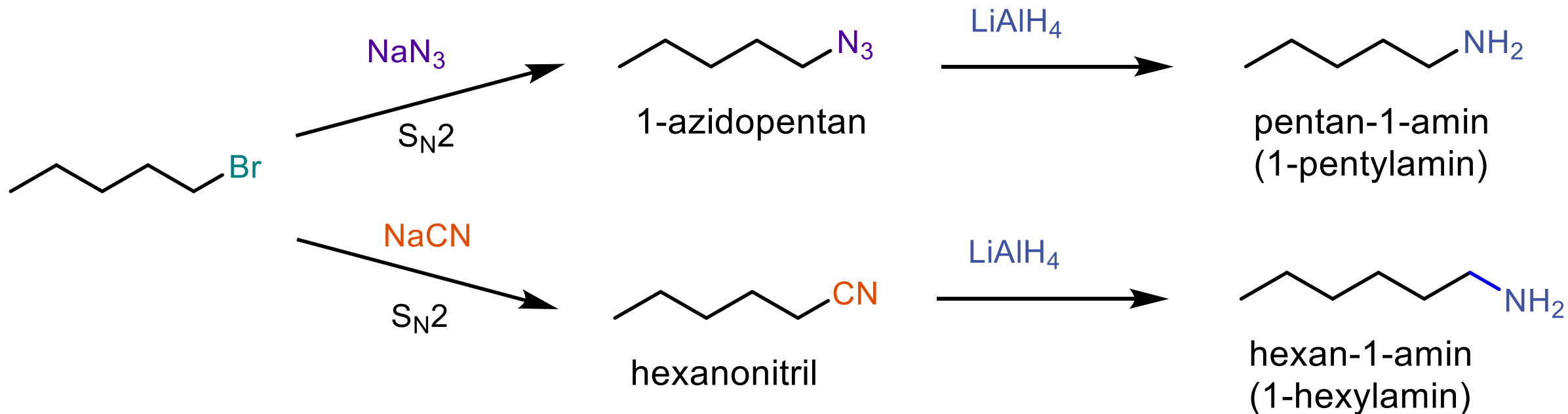
redukce nitrilů



redukce azido-derivátů

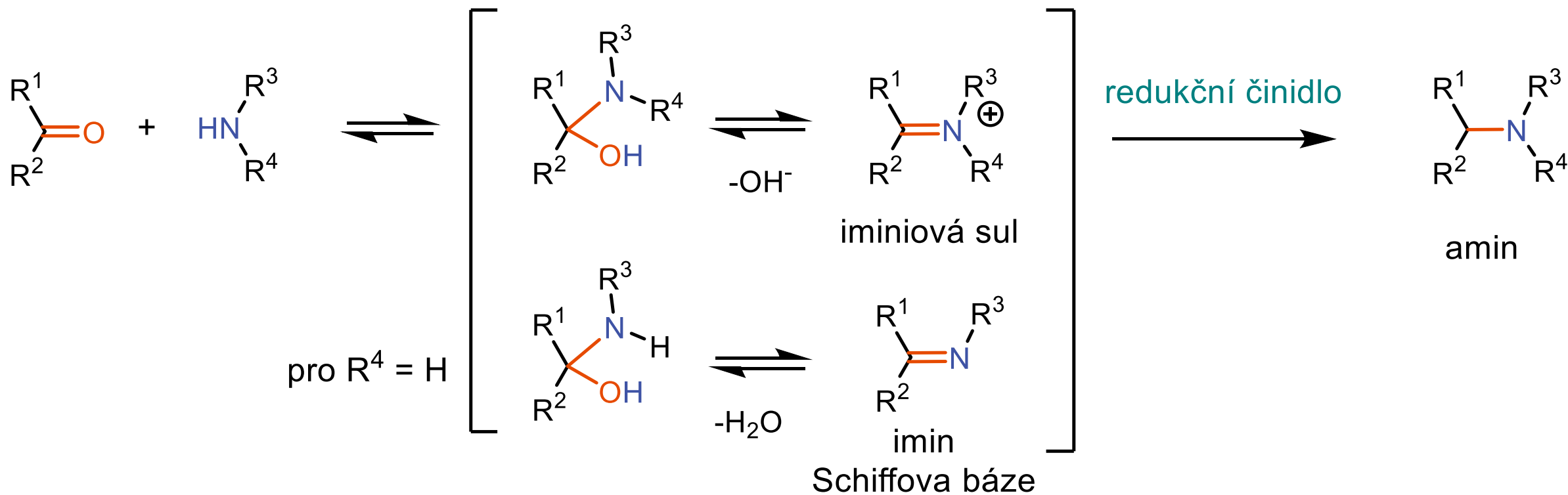


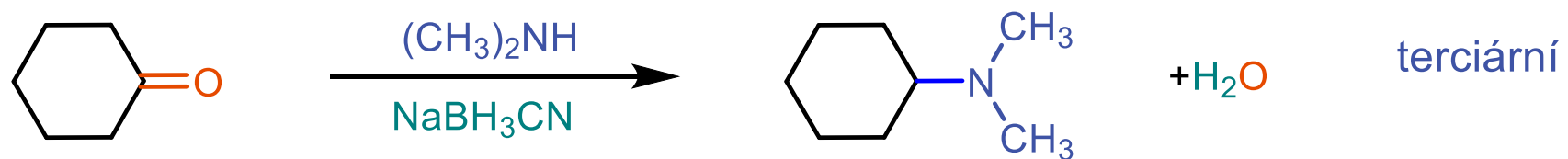
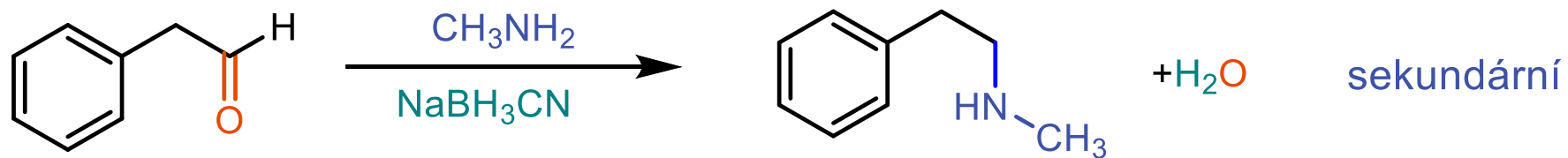
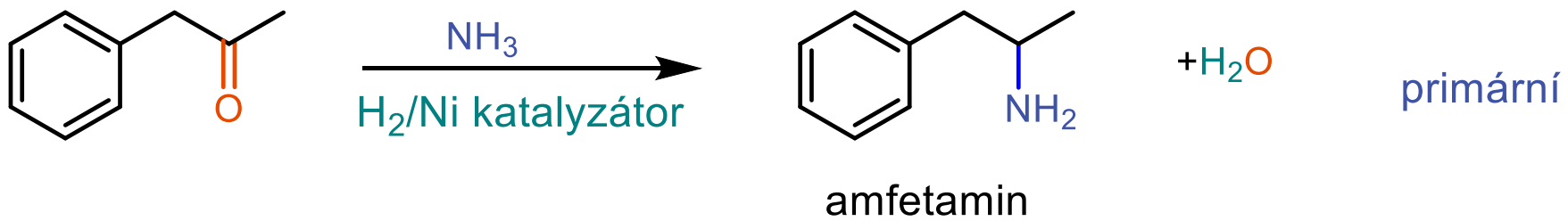
Azidová syntéza – vede k aminů o stejném počtu uhlíků



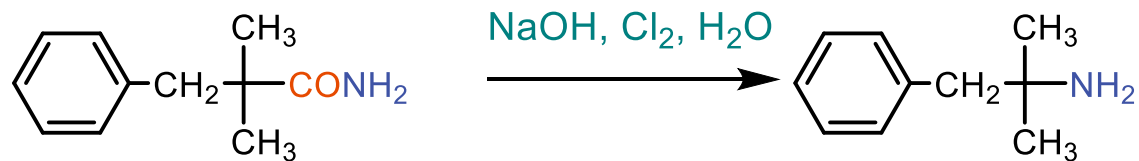
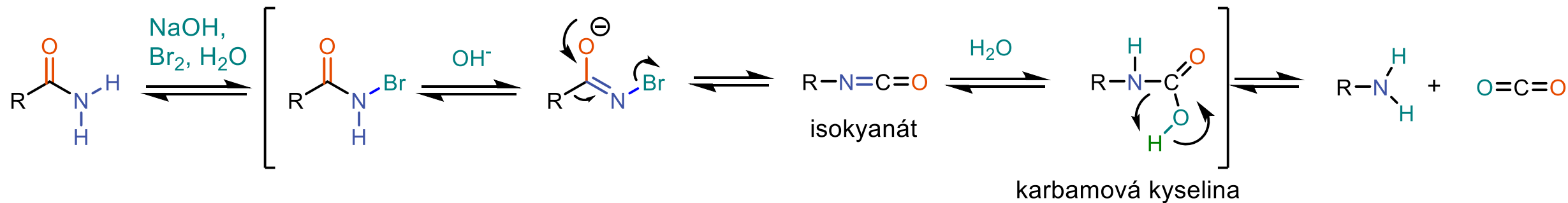
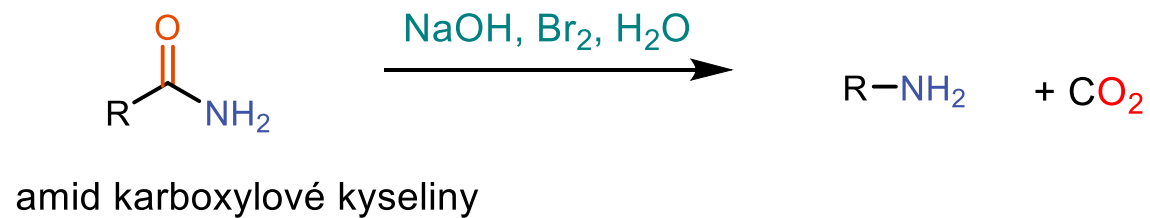
Kyanidová syntéza – vede k aminům o jeden uhlík delších

Příprava primárních, sekundárních a terciárních aminů **reduktivní aminací**



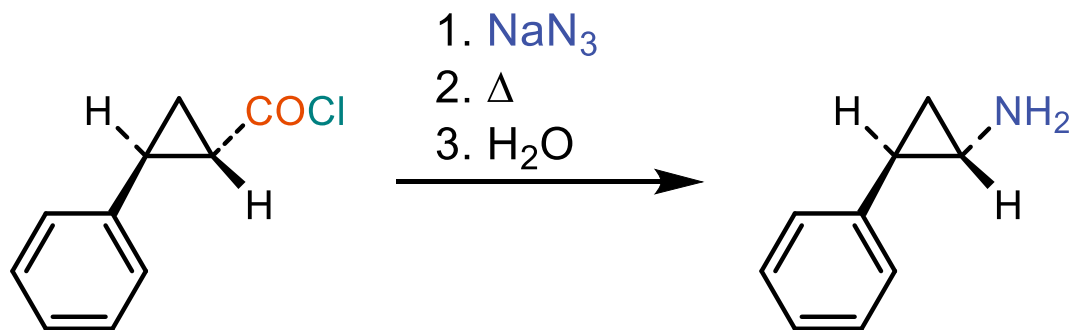
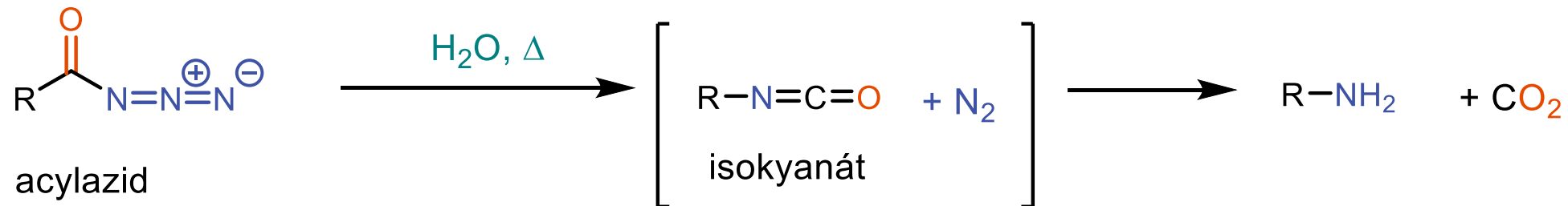


Hoffmanovo odbourávání



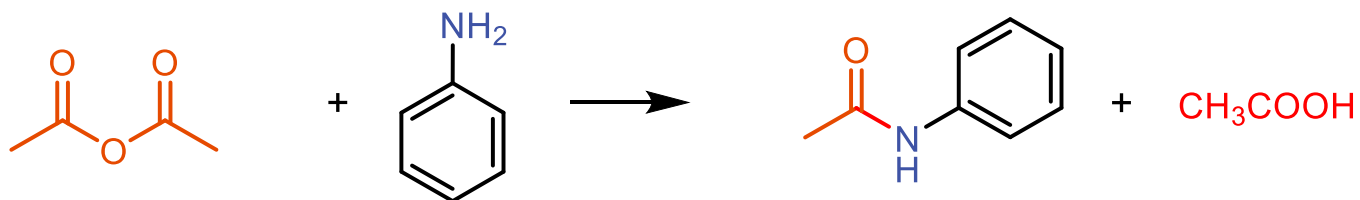
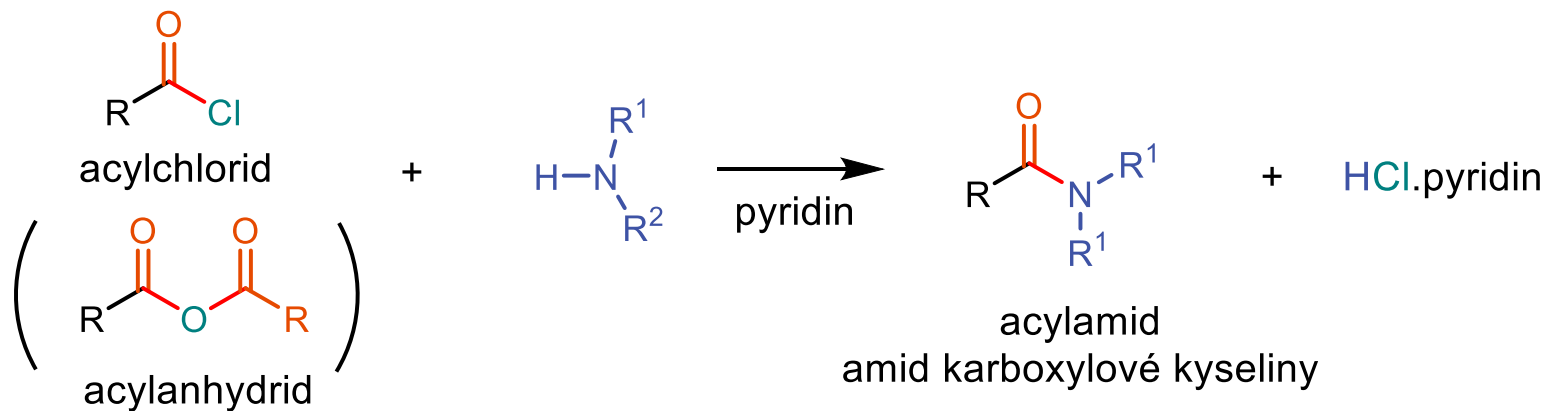
fentermin - potlačuje chuť k jídlu

Curtiovo odbourávání

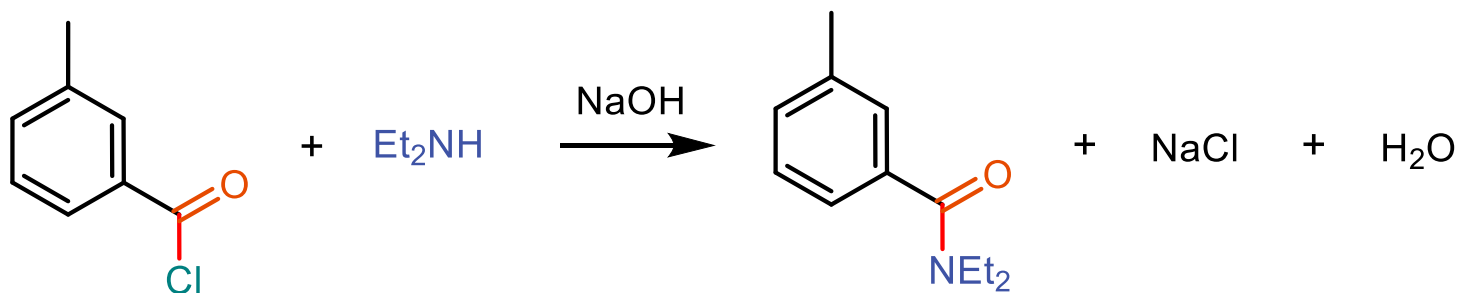


tranylcypromin - antidepressivum

Acylace - reakce aminů s deriváty kyselin na amidy

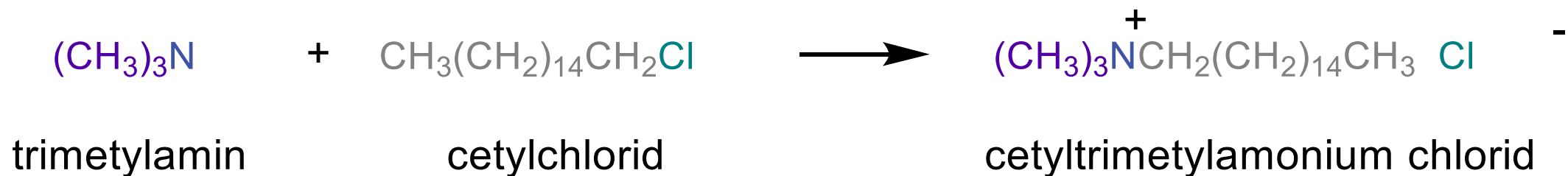


Insekticid „Off“ je amid vznikající reakcí *m*-toluoylchloridu s diethylaminem.

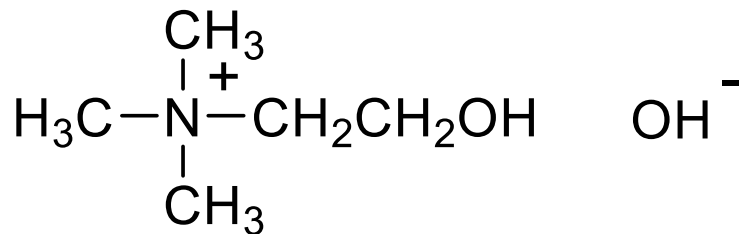


Kvartérní amoniové soli

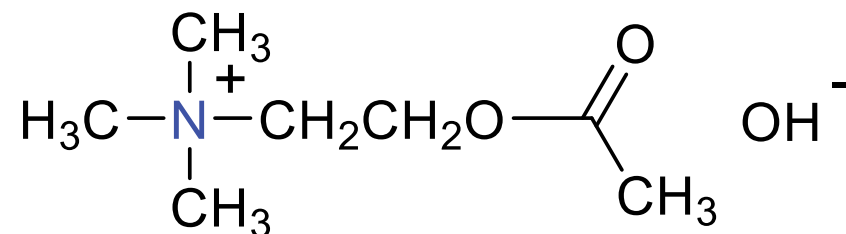
Terciární aminy reagují s primárními nebo sekundárními alkylhalogenidy S_N2 nukleofilní substitucí za vzniku kvartérních amoniových solí.



Kvartérní amoniové soli jsou důležité v některých biochemických procesech.

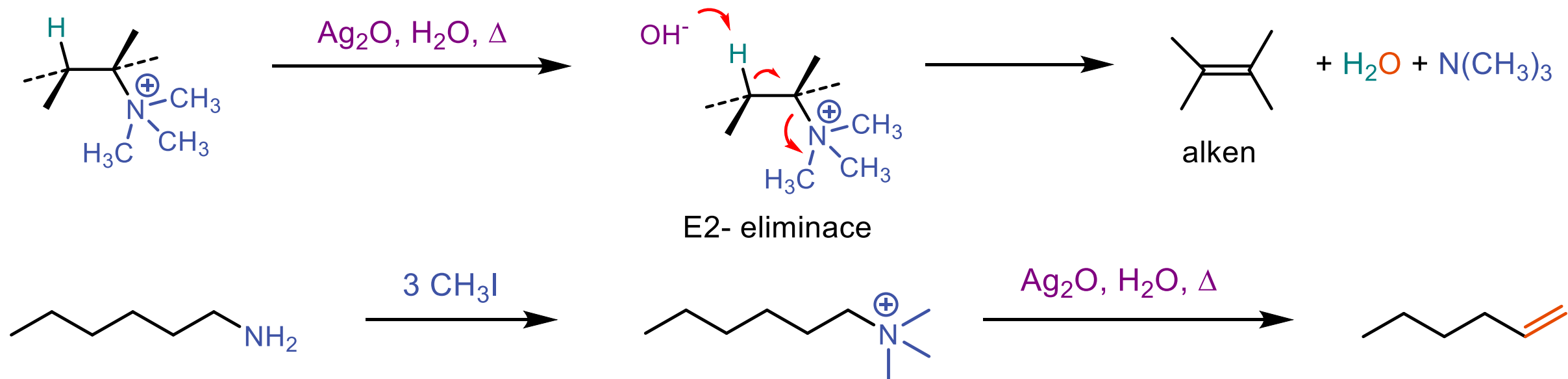


cholin

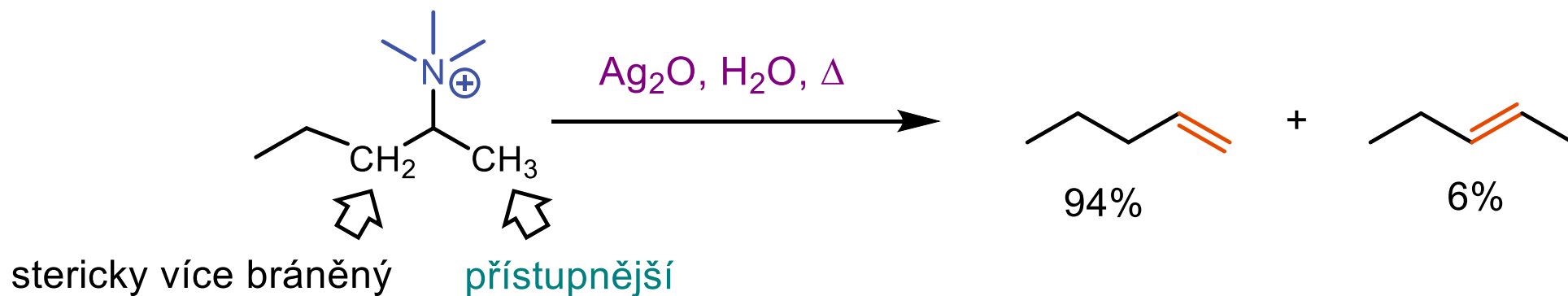


acetylcholin

Kvartérní amoniové soli - Hofmannova eliminace

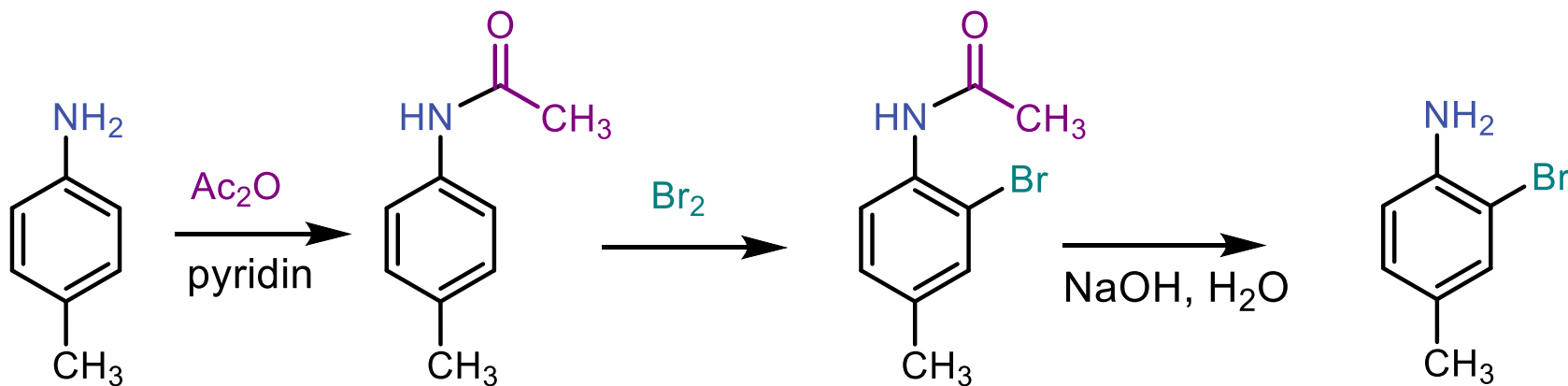
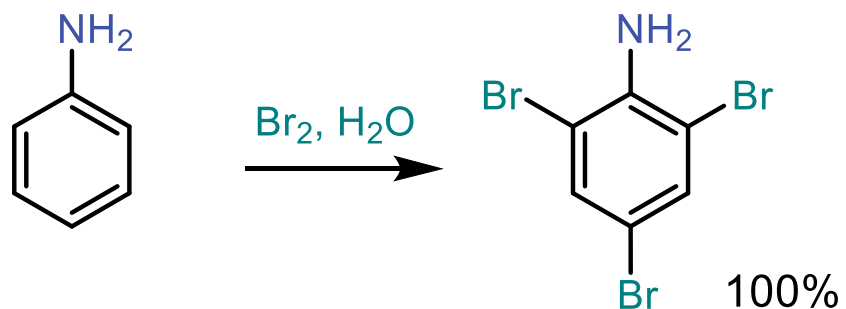


Z důvodů sterického bránění probíhá Hofmannova eliminace **proti** Zajcevovu pravidlu (vznikají méně substituované alkeny)



Reaktivita aromatických aminů - Elektrofílní aromatická substituce

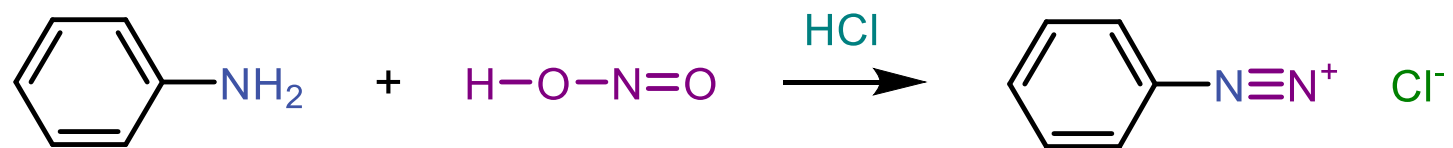
Anilin reaguje velmi rychle a vícenásobně



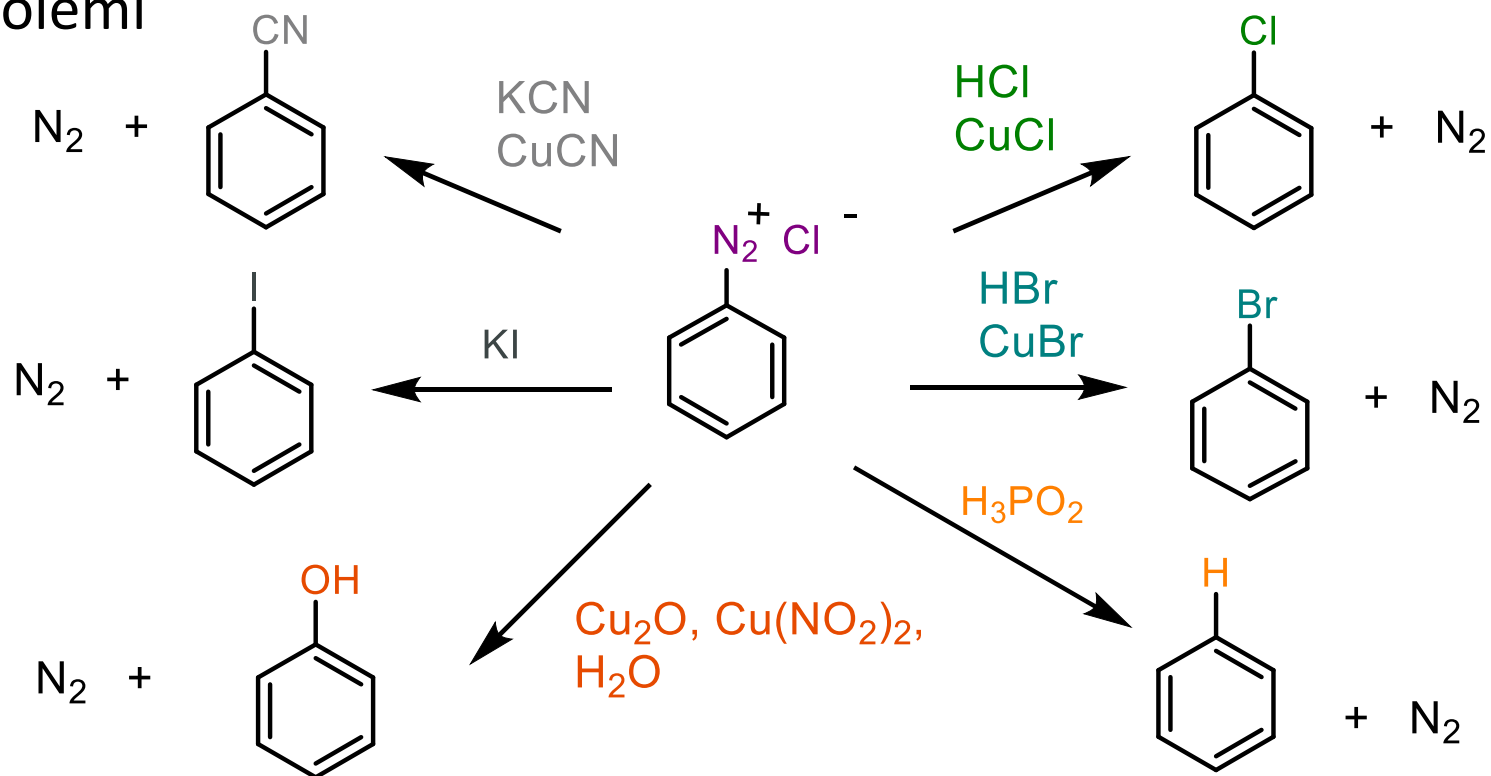
Acetamido-skupina je o-/p-direktivní, ale aktivuje jen málo – reakce běží do prvního stupně

Diazoniové soli

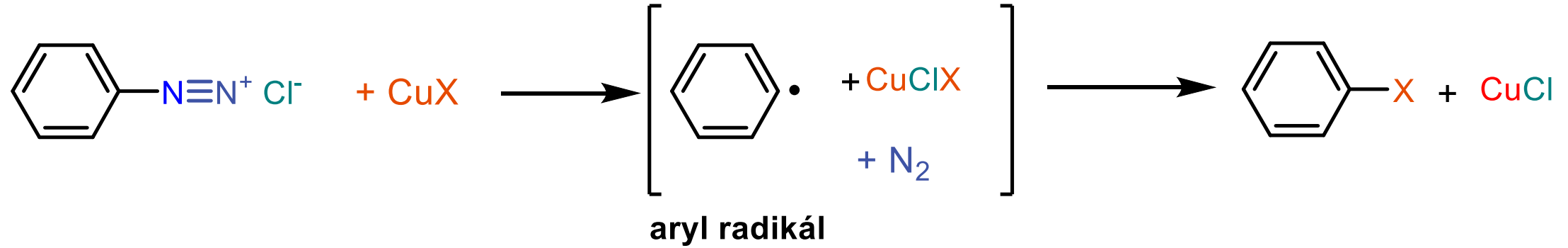
Primární aromatické aminy reagují s kyselinou dusitou při 0 °C za vzniku **aryldiazoniových solí**.



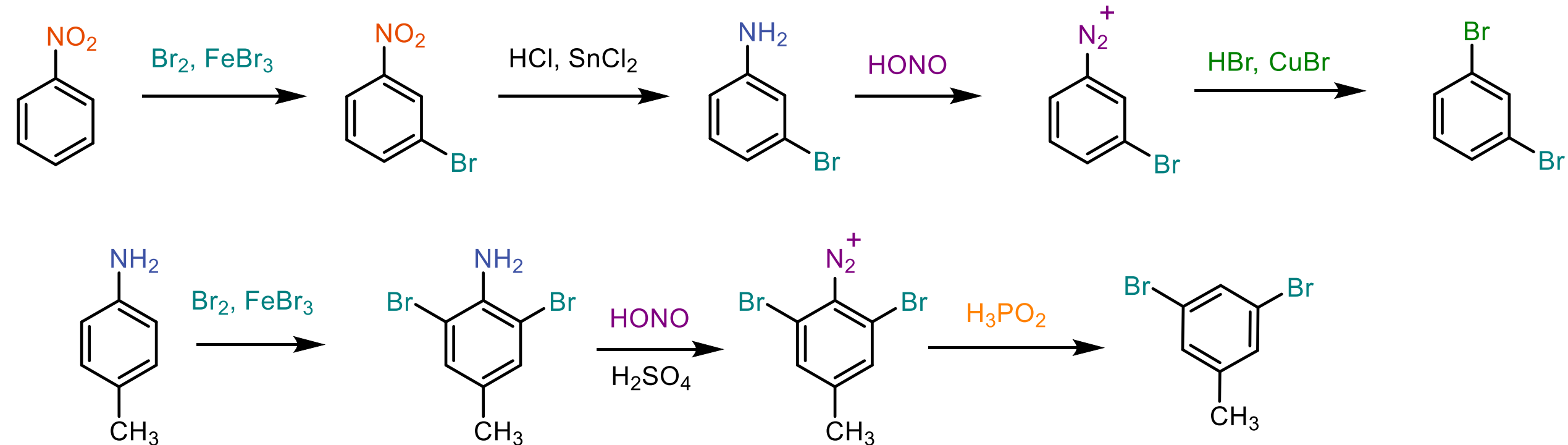
Sandmeyerova reakce - Diazoniovou skupinu je možné nahradit celou řadou nukleofilů v reakci s měďnými solemi



Sandmeyerova reakce probíhá radikálovým mechanismem.

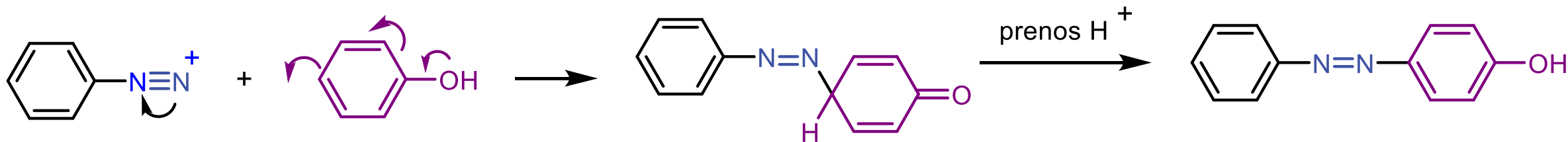


Sandmeyerova reakce jsou důležité při přípravě *meta*-substituovaných dihalogenbenzenů.



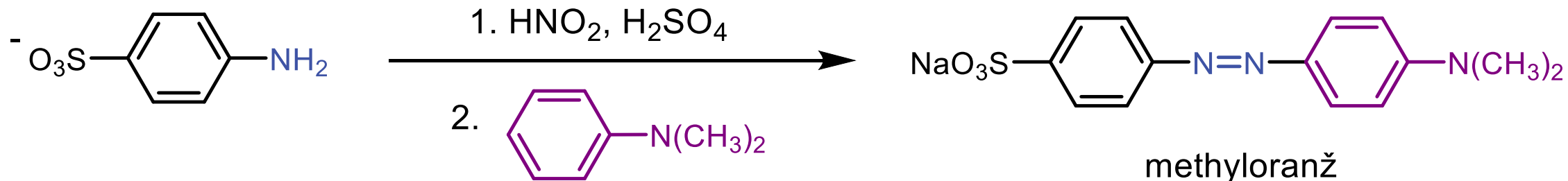
Kopulace a diazobarviva

Aryldiazoniové ionty jsou slabé elektrofilny a reagují se silně aktivovanými aromatickými kruhy (fenoly nebo aromatickými aminy) za vzniku azosloučenin.



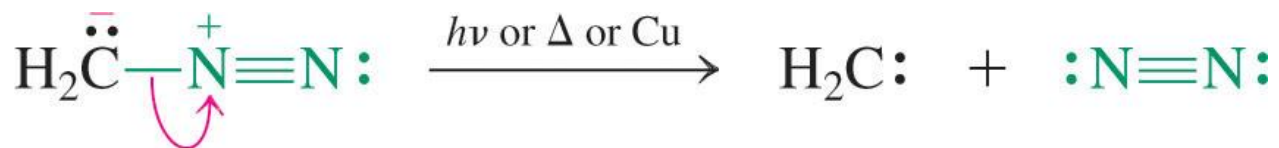
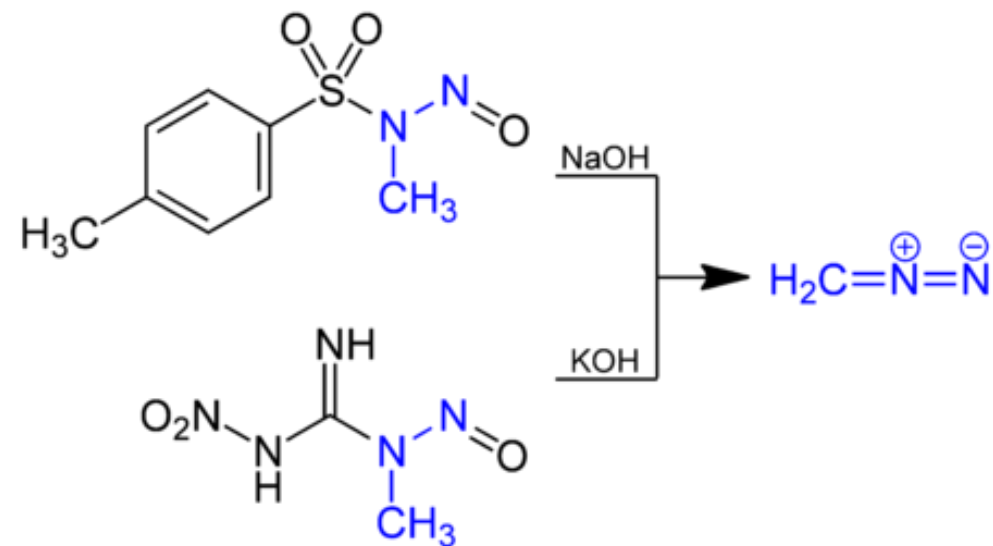
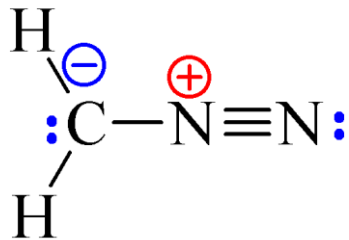
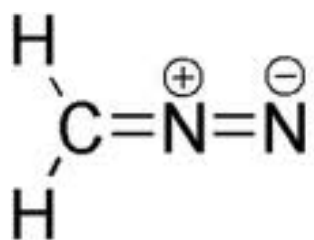
benzendiazoniový ion

Tato aromatická elektrofilní substituce se nazývá **kopulace**. Substituce probíhá přednostně do polohy *para*, ale jestliže je *para* poloha blokována nějakou jinou skupinou substituce proběhne do polohy *ortho*.



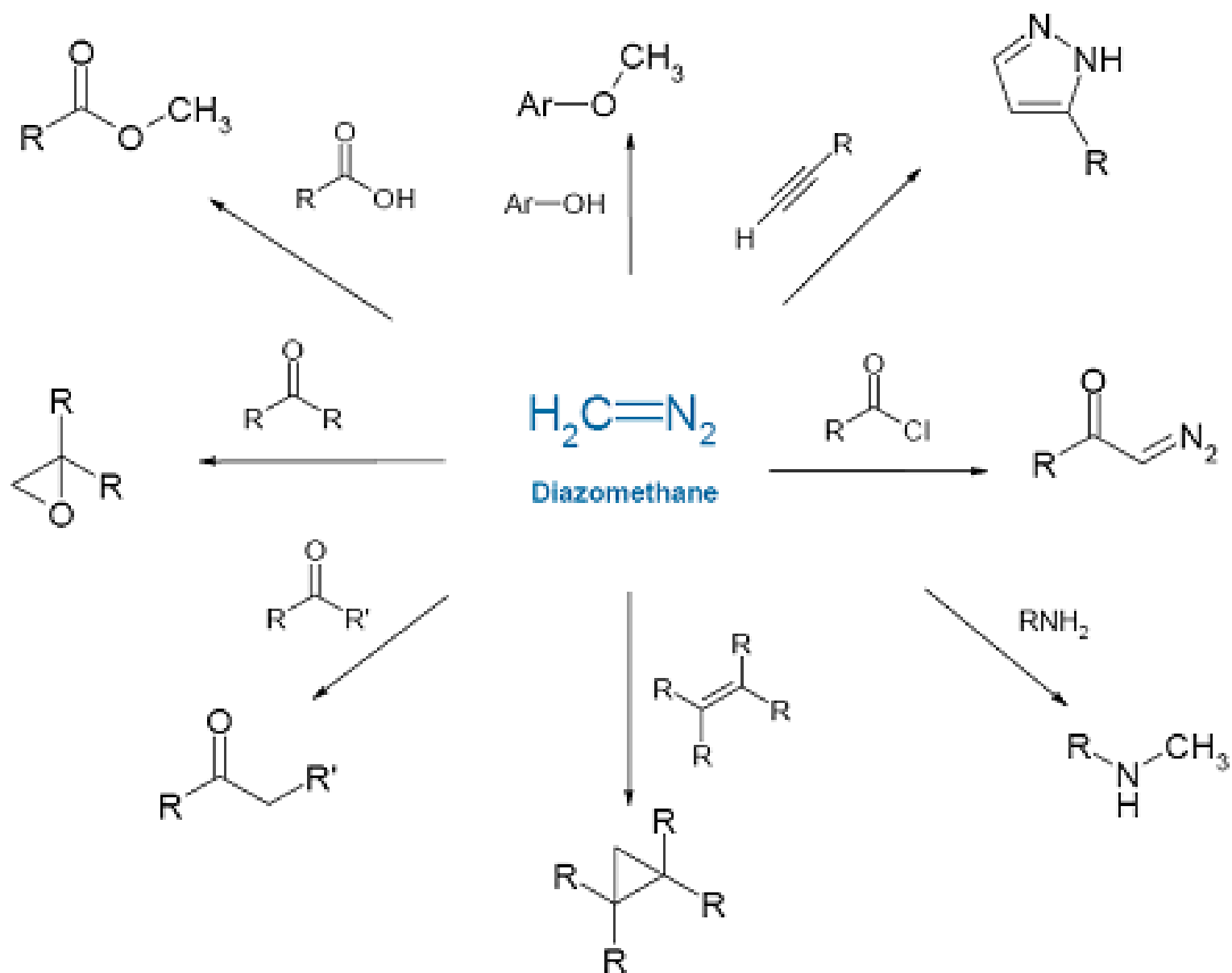
Alifatické diazolátky - diazomethan

příprava



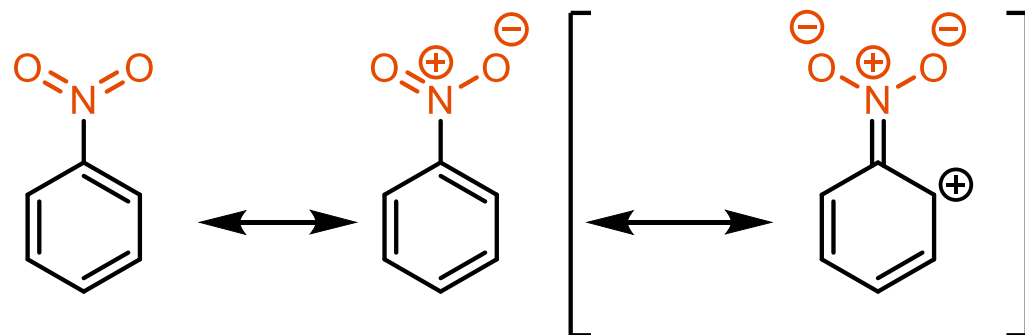
Diazomethane

Methylene

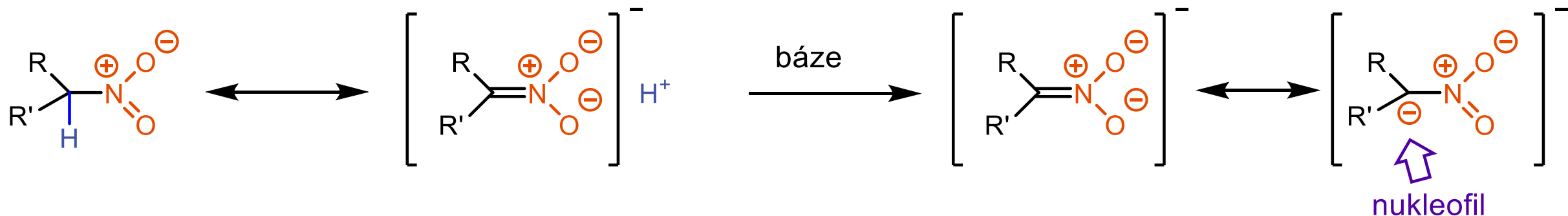


Nitrolátky

Nitroskupina je silně elektronakceptorní substituent



Alifatické nitrolátky jsou kyselé a příslušné anionty (soli acinitrolátek) jsou nukleofilní



příprava

