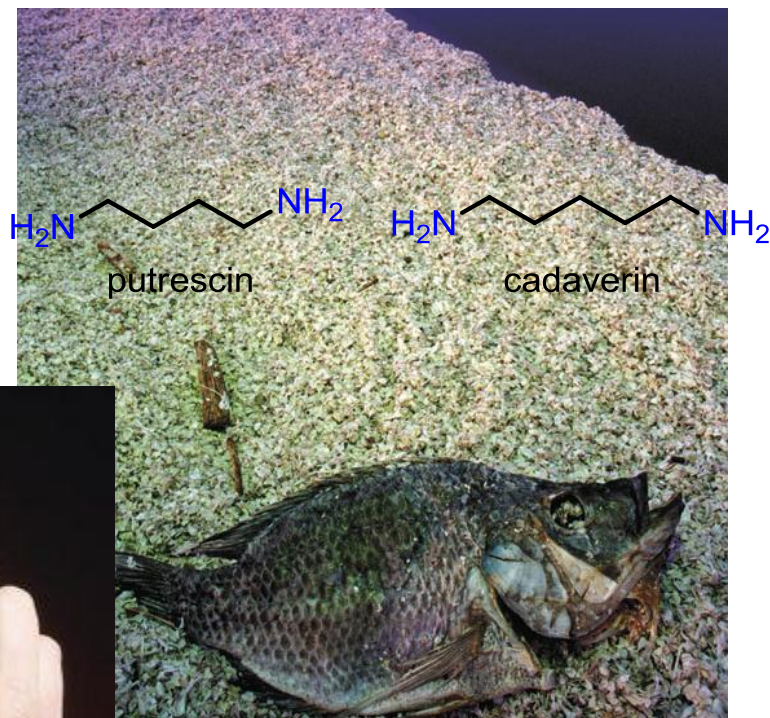
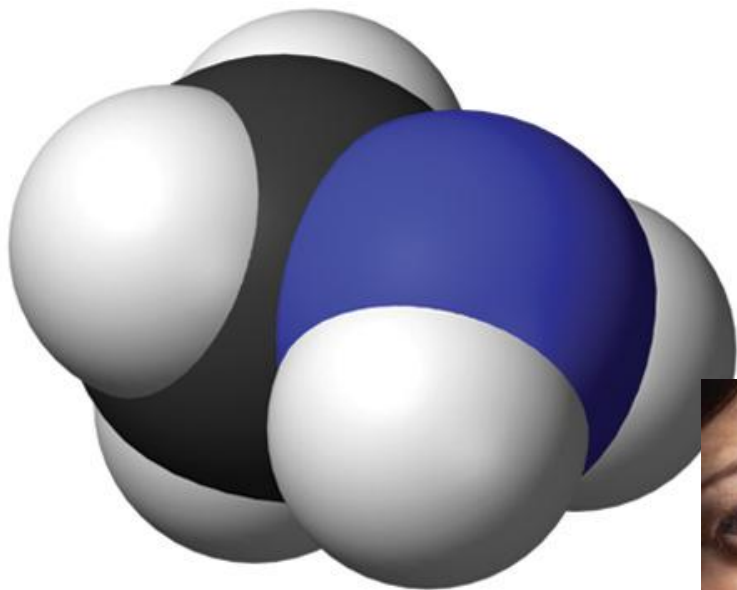


Aminy a další dusíkaté deriváty

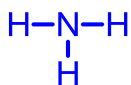


Aminy jsou sloučeniny příbuzné amoniaku, u kterých jsou nahrazeny jeden, dva nebo všechny tři atomy vodíku alkylovými nebo arylovými skupinami.

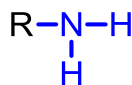
Aminy mají stejně jako amoniak, zásaditý charakter. Aminy patří mezi nejdůležitější báze v přírodě.

Struktura a klasifikace aminů

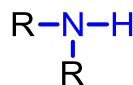
Aminy se třídí na primární, sekundární a terciární,



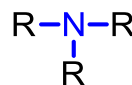
amoniak



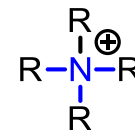
primární
amin



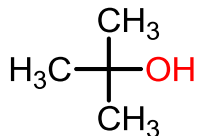
sekundární
amin



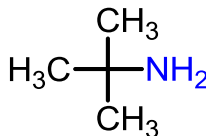
terciární
amin



kvarterní
amoniová sul



terciární
alkohol



primární
amin

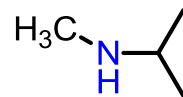


Názvosloví aminů

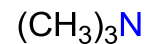
Názvosloví aminů je založeno na pojmenování jednotlivých připojených alkylových skupin k němuž se přidá přípona *-amin*.



ethylamin

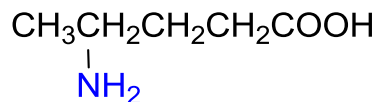


methylisopropylamin

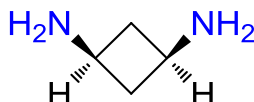


trimethylamin

Někdy se jako substituent používá předpona *amino-* ($-\text{NH}_2$)



4-aminopentanová kyselina

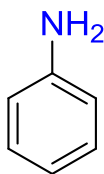


cis-1,3-diaminocyklobutan

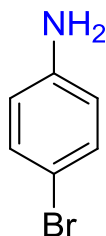


2-(methylamino)etanol

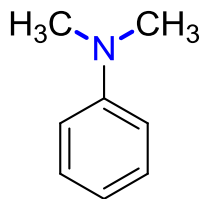
Názvosloví aminů nesoucích benzenový kruh je odvozeno od anilinu nebo mateřské aromatické sloučeniny.



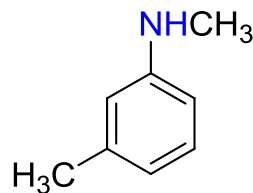
anilin



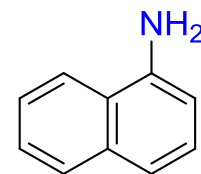
p-bromanilin



N,N-dimetylanilin

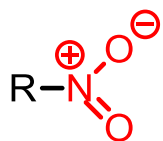


m-metyl-*N*-metylanilin
N-metyl-*m*-toluidine



α -naftylamin
1-aminonaftalen

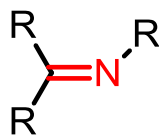
Vybrané další dusíkaté deriváty



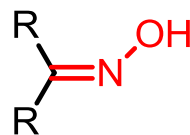
nitroalkan



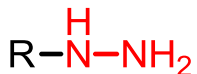
nitrosoalkan



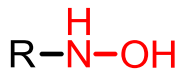
imin



oxim



alkylhydrazin



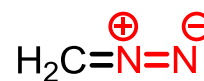
alkylhydroxylamin



diazoniová sul



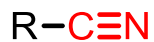
azolátka



diazomethan



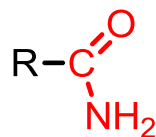
azidolátka



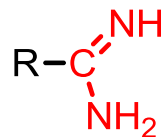
nitril



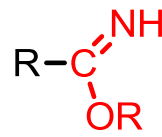
isonitril



amid



amidin



amidát

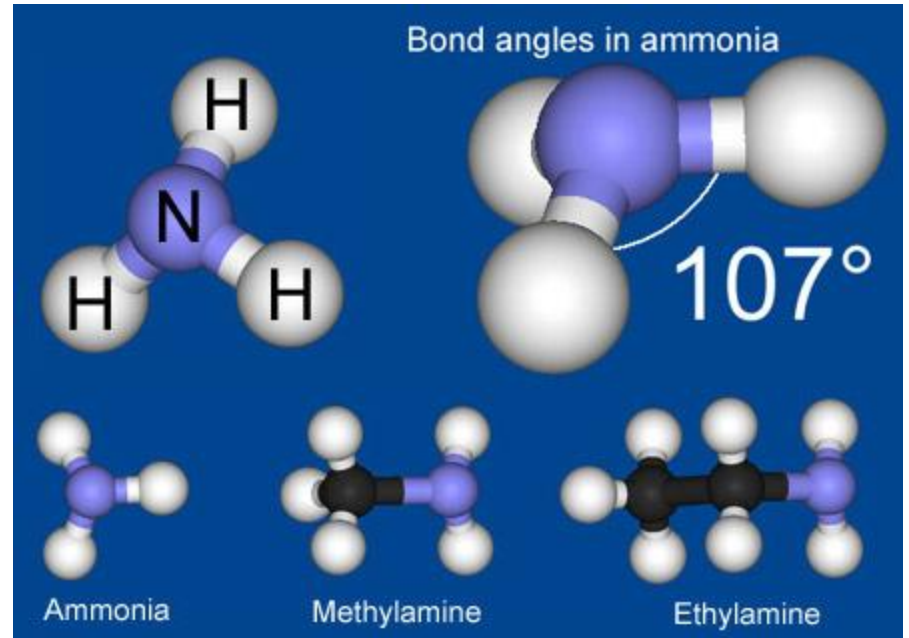
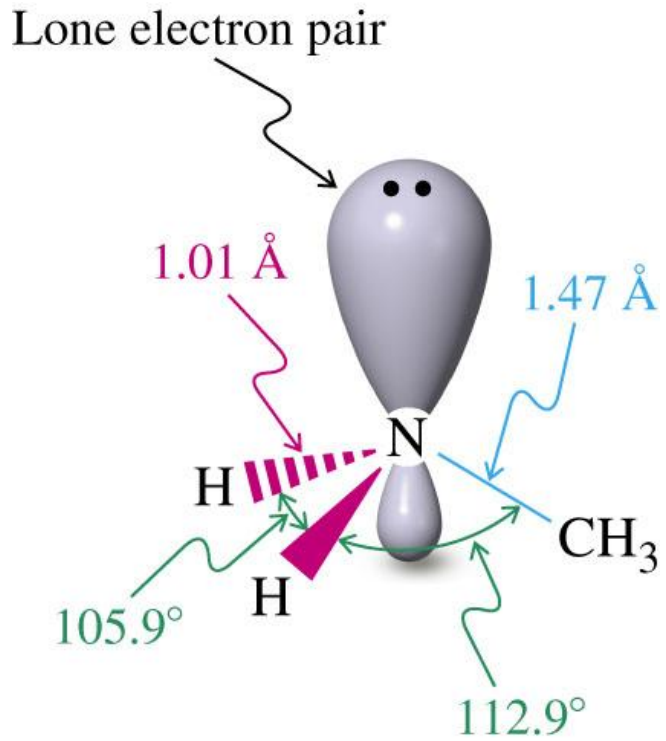


kyanát

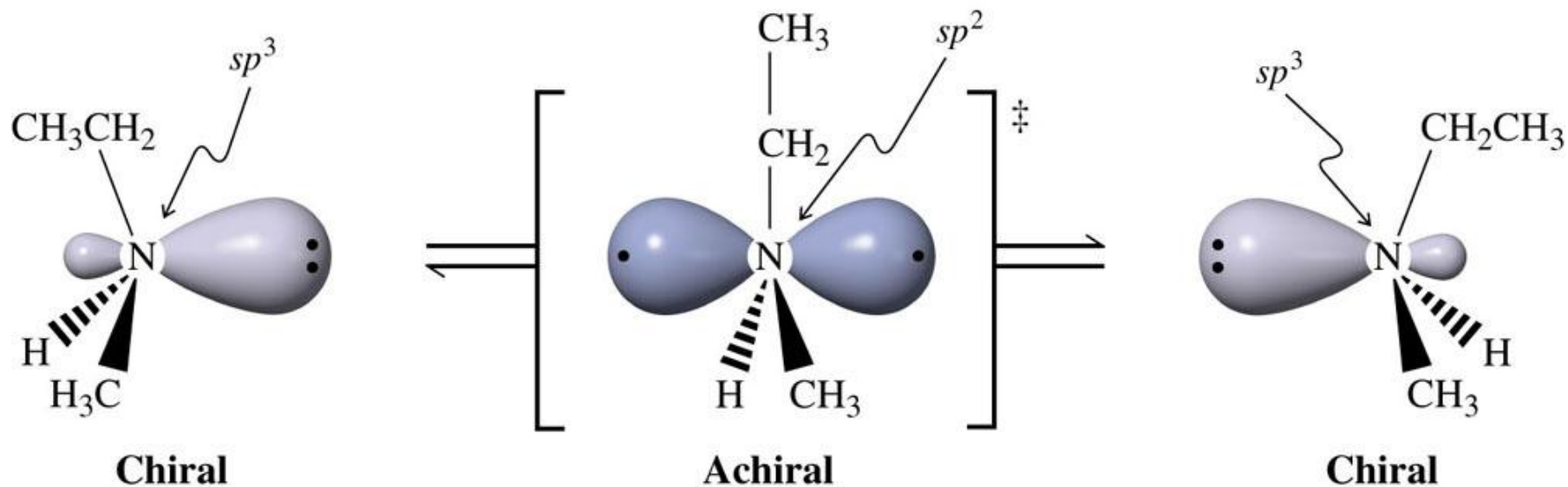


isokyanát

Struktura aminů

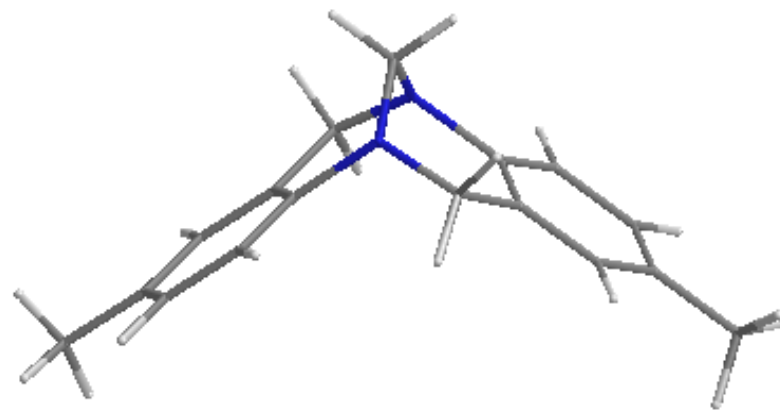
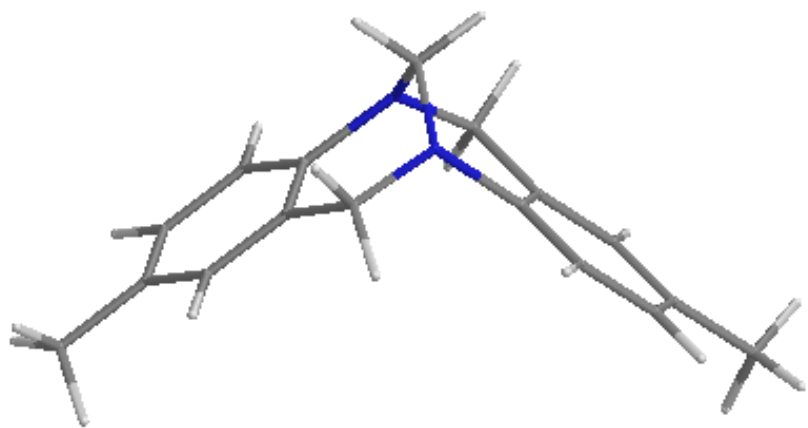
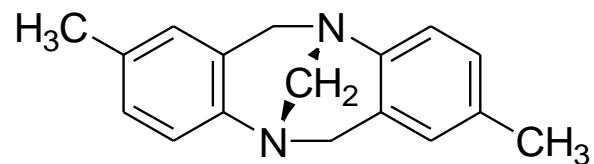
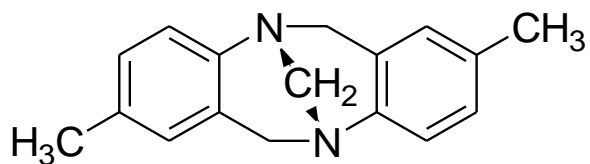


Transition State of Inversion



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.

Na druhou stranu je teplota varu 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.



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

Basicita aminů



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



$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

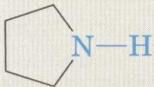
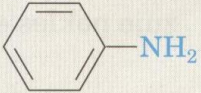
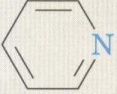
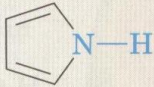
$$K_a \cdot K_b = \left[\frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} \right] \left[\frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \right]$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$K_a = K_w / K_b \quad \text{a} \quad K_b = K_w / K_a$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

TABULKA 24.1 Bazicita některých běžných aminů

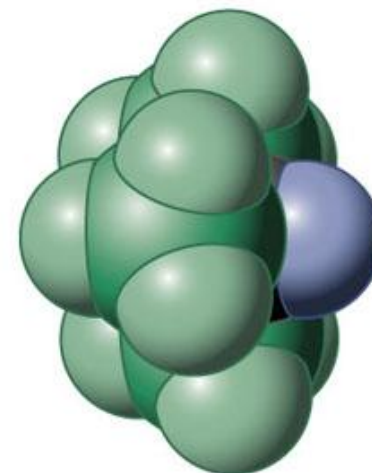
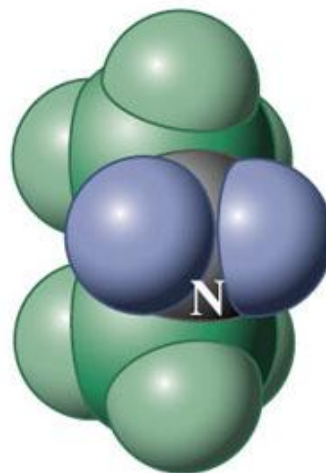
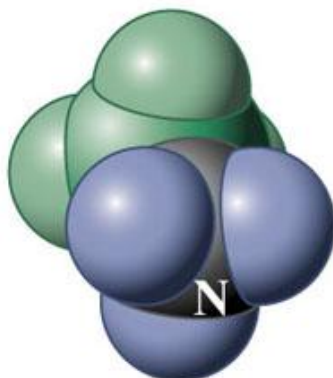
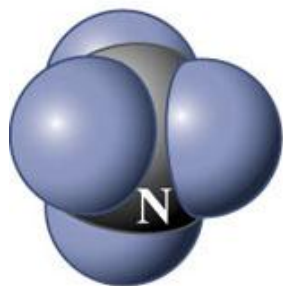
Název	Struktura	pK _a amoniového iontu
amoniak	NH_3	9,26
primární alkylamin		
ethylamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	10,81
methylamin	CH_3NH_2	10,66
sekundární alkylamin		
pyrrolidin		11,27
dimethylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10,73
diethylamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	10,49
terciární 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

slabší báze: nižší pK_a amoniového iontu

silnější báze: vyšší pK_a amoniového iontu

Název	Vzorec	t.v. °C	K_b	pK_b
čpavek	NH_3	-33.4	2×10^{-5}	4.70
methylamin	CH_3NH_2	-6.3	44×10^{-5}	3.36
dimethylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7.4	51×10^{-5}	3.29
trimethylamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	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	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	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*



Increasing steric hindrance

$pK_a = 9.24$

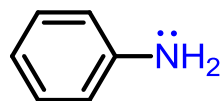
10.62

10.73

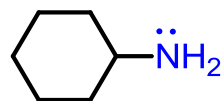
9.79

Bazicita aminů

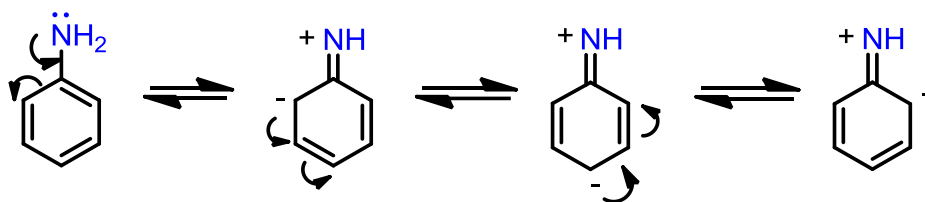
Ve srovnání s alkylaminy jsou aromatické aminy mnohem méně zásadité. Například anilin je 10^6 x méně zásaditý než cyklohexylamin.



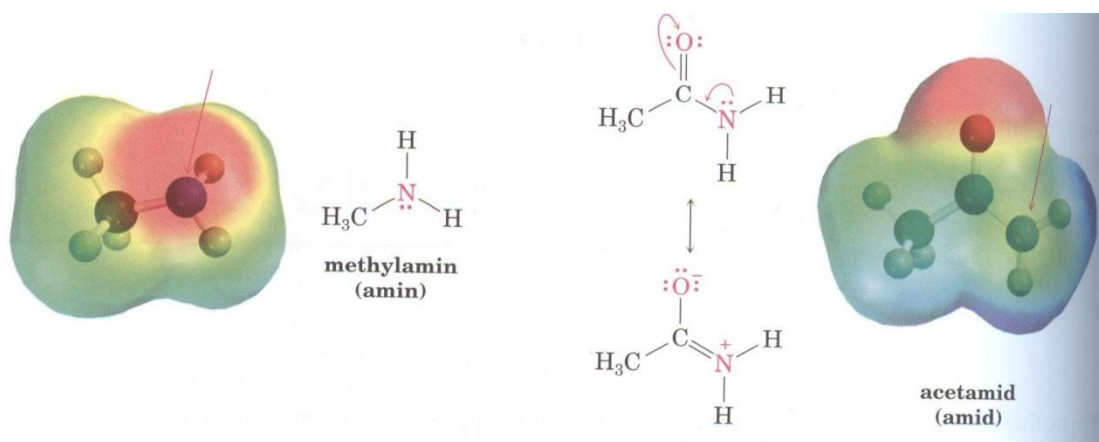
anilin
 $pK_a = 4.63$



cyklohexylamin
 $pK_a = 10.66$

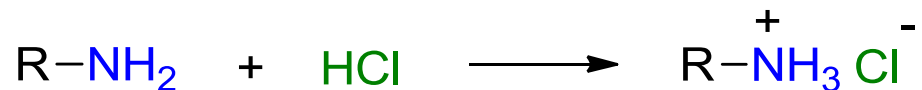


Amidy jsou ve srovnání s aminy velmi slabě bazické.

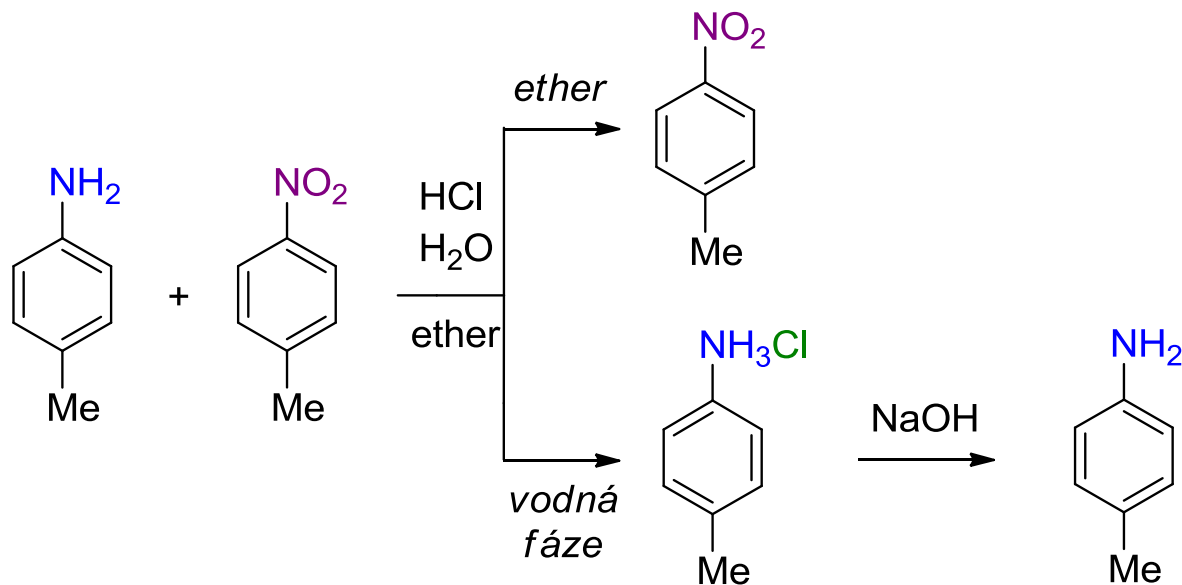


Reakce aminů se silnými kyselinami

Reakcí silných kyselin s aminy vznikají alkylamoniové soli.

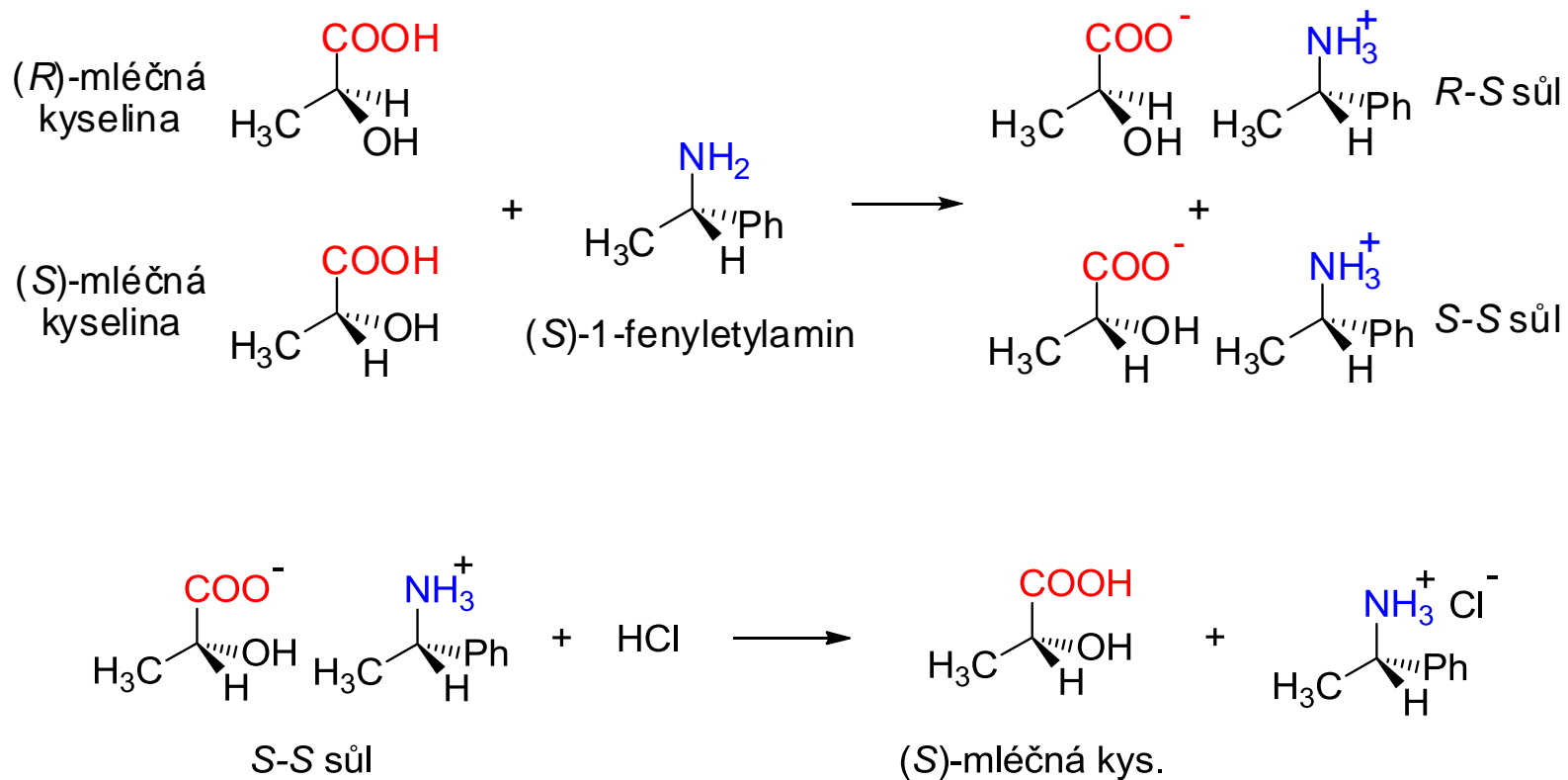


Tvorba amonných solí se s výhodou používá na dělení a čištění aminů od neutrálních nebo látek nerozpustných v kyselém prostředí.



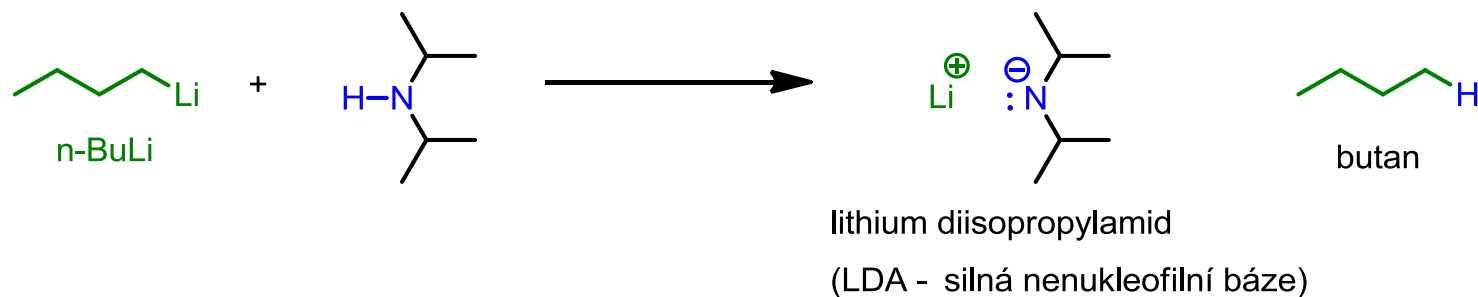
Aminy tvoří soli i organickými kyselinami.

Tato reakce se pak používá ke štěpení enantiomerů.



Kyselost aminů

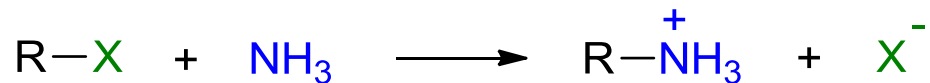
V přítomnosti silných bází mohou primární a sekundární aminy vystupovat jako **slabé kyseliny** a být deprotonovány na **amidy**



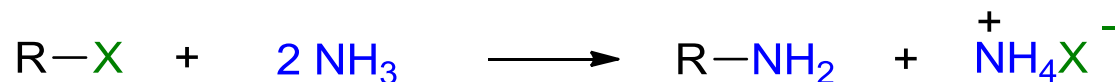
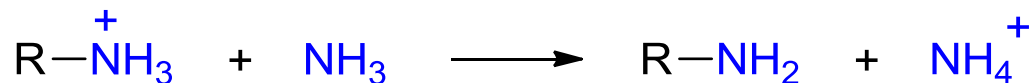
Příprava aminů

Alkylace

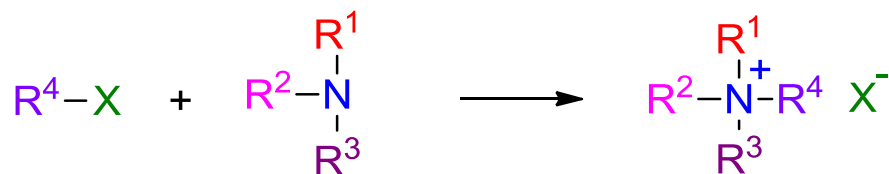
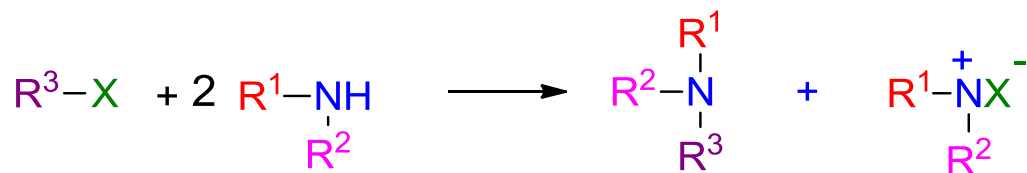
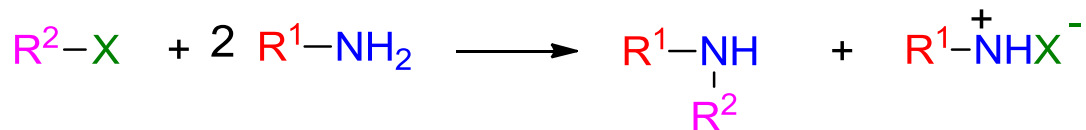
První krok

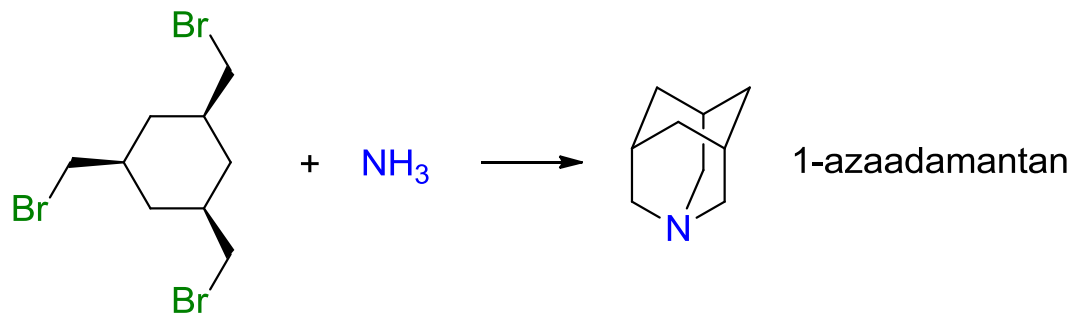
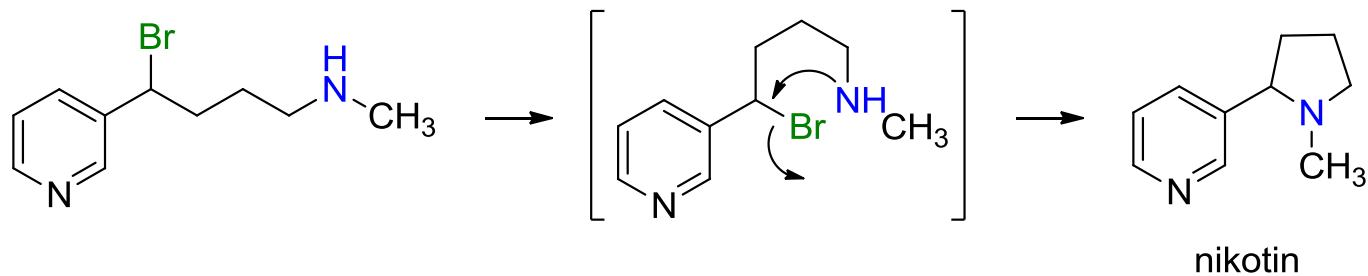
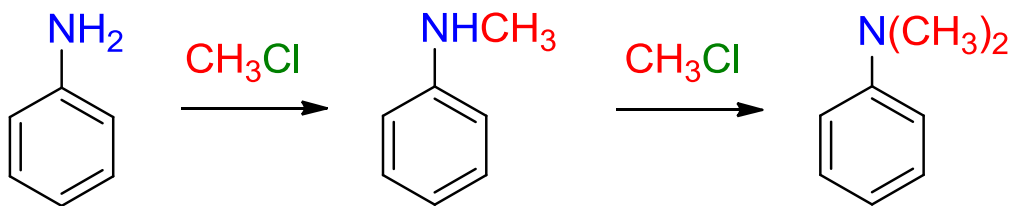
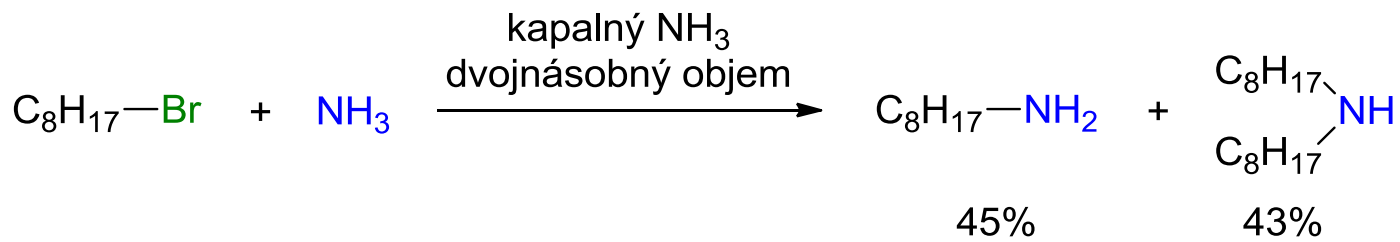


Druhý krok

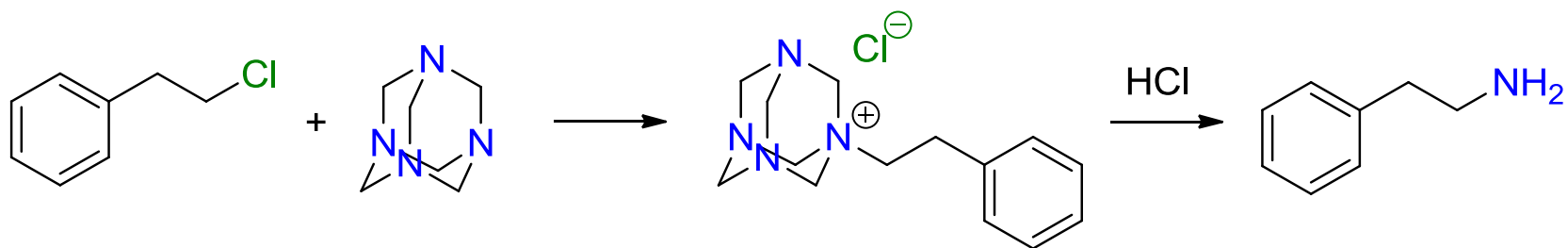
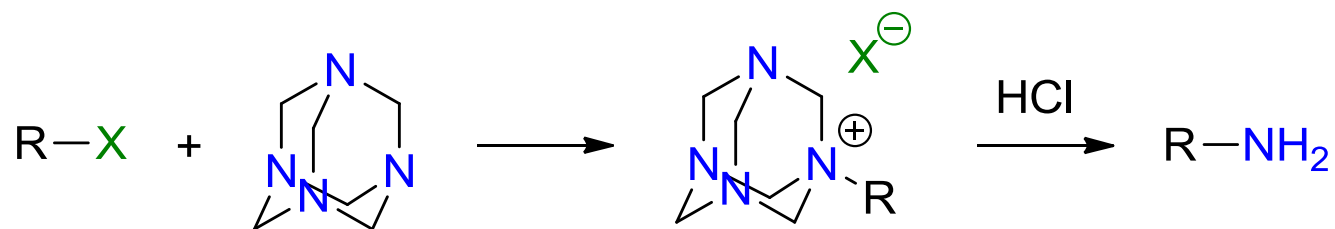


S_N2 nukleofilní substituce - reakce probíhá nejlépe s primárními nebo sekundárními alkylovými skupinami

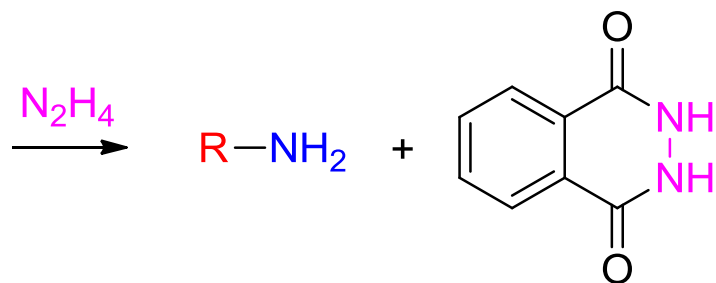
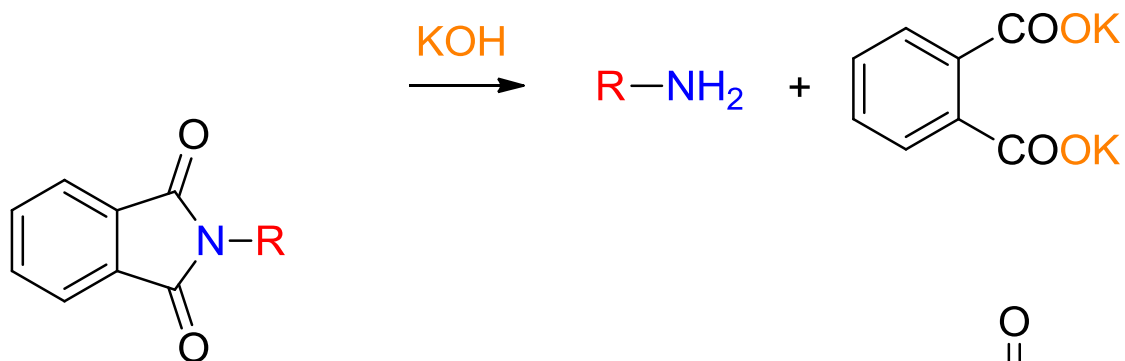
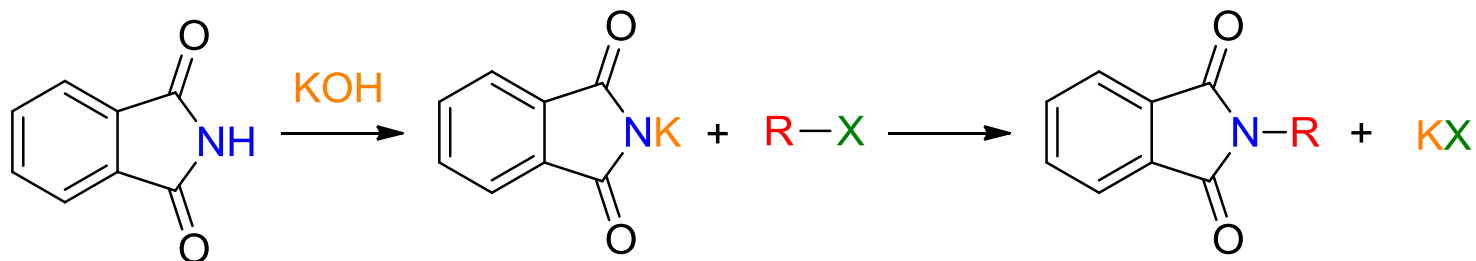




Delepinova metoda – reakce alkylhalogenidů s urotropinem

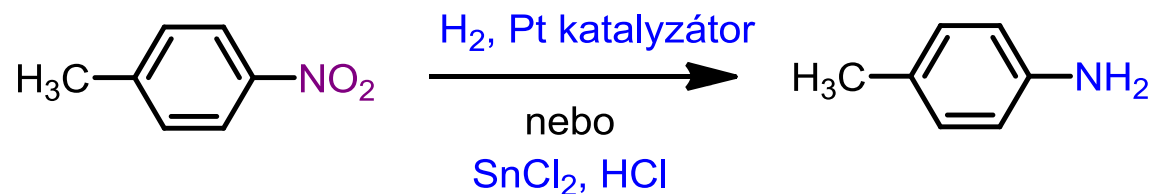


Gabrielova metoda – reakce ftalimidu a alkylhalogenidy

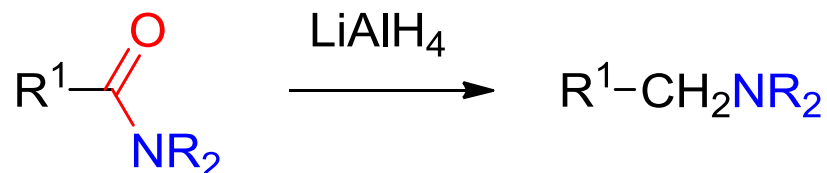


Redukce různých funkčních skupin obsahujících atom dusíku

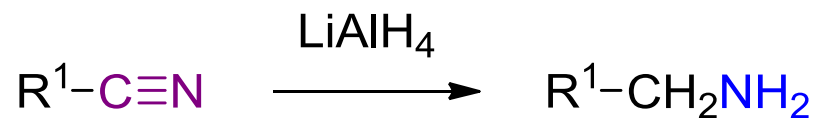
redukce nitrosloučenin



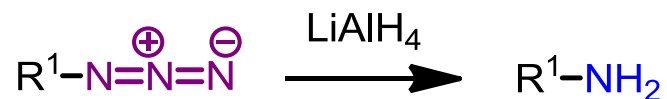
redukce amidů



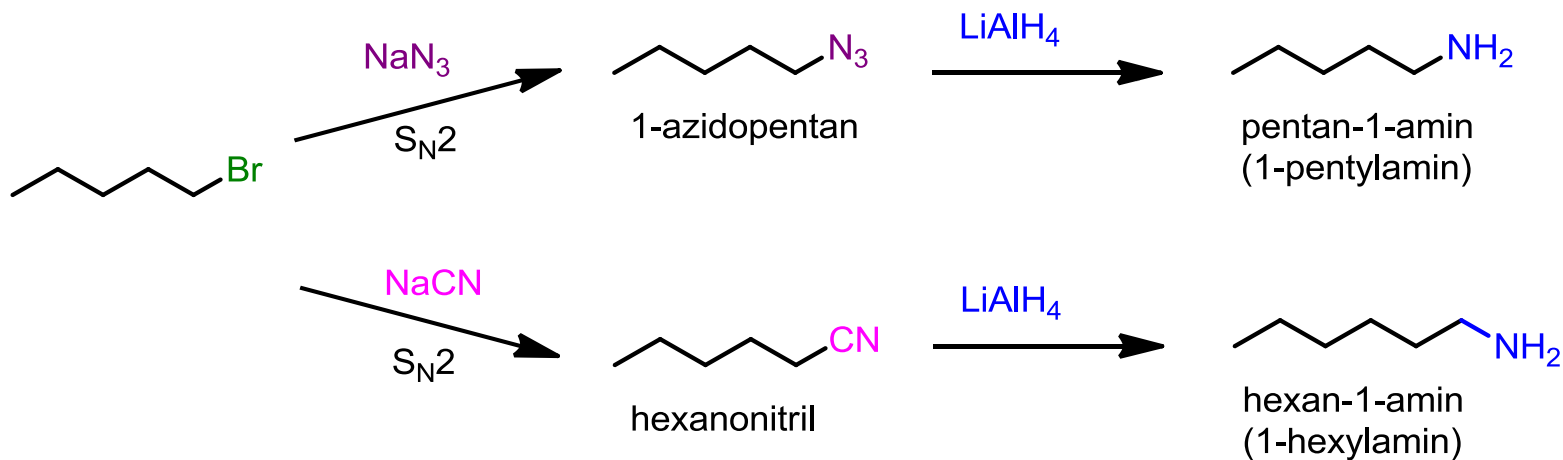
redukce nitrilů



redukce azido-derivátů

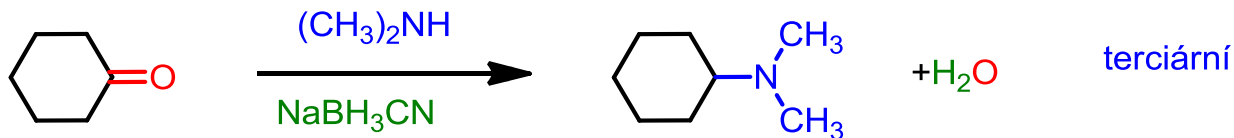
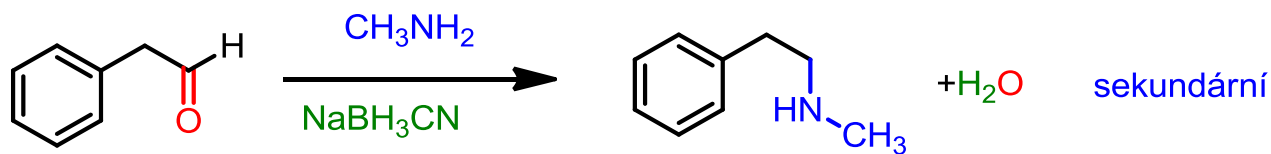
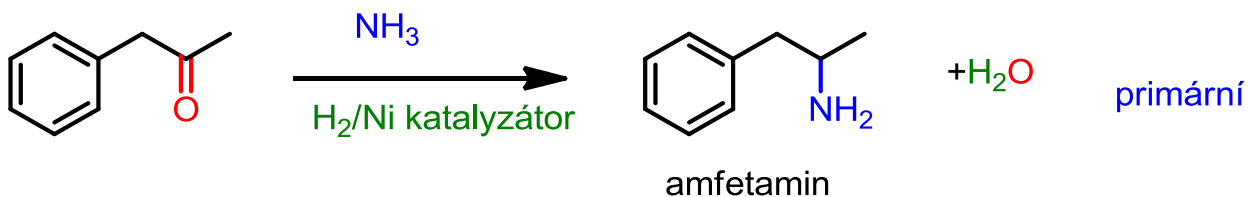
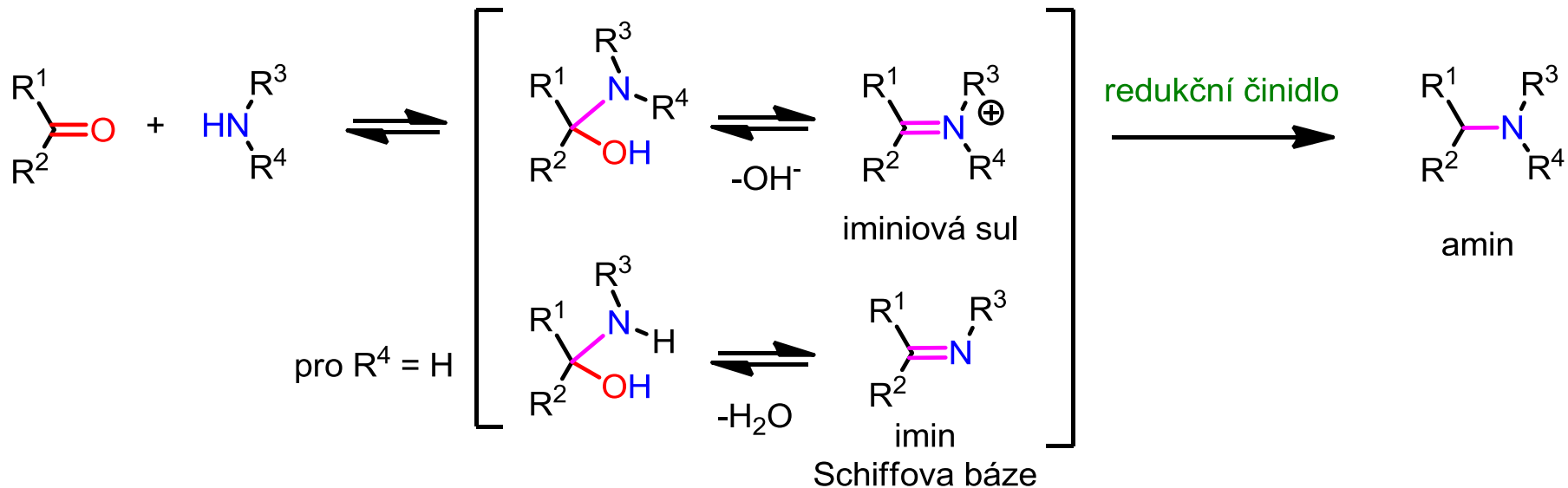


Azidová syntéza – vede k aminům o stejném počtu uhlíků

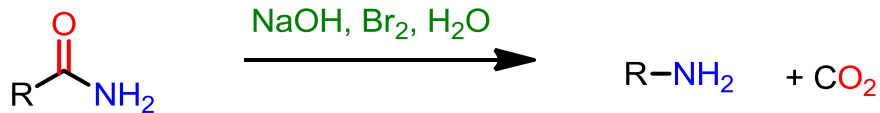


Kyanidová syntéza – vede k aminům o jeden uhlík delších

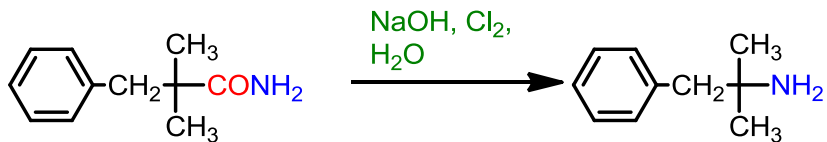
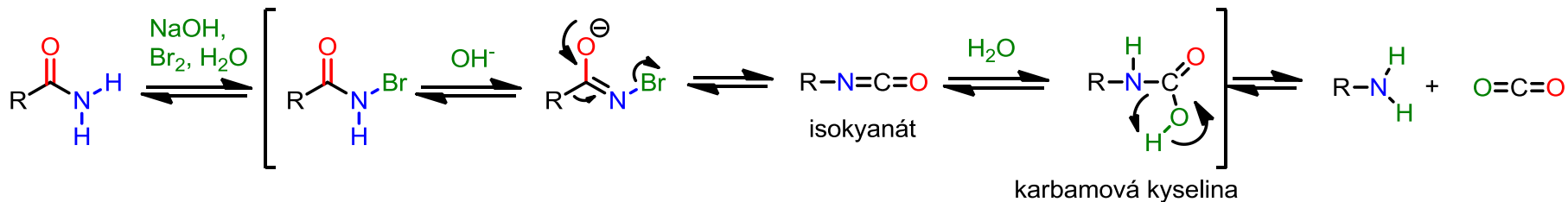
Příprava primárních, sekundárních a terciárních aminů **reduktivní aminací**



Hoffmanovo odbourávání

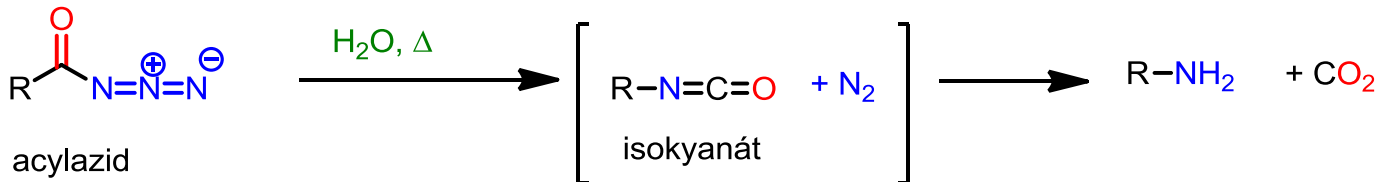


amid karboxylové kyseliny

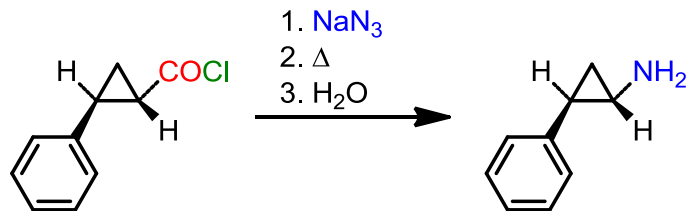


fentermin - potlačuje chuť k jídlu

Curtiovo odbourávání

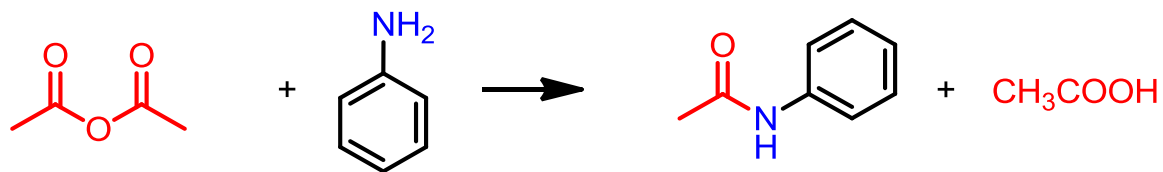
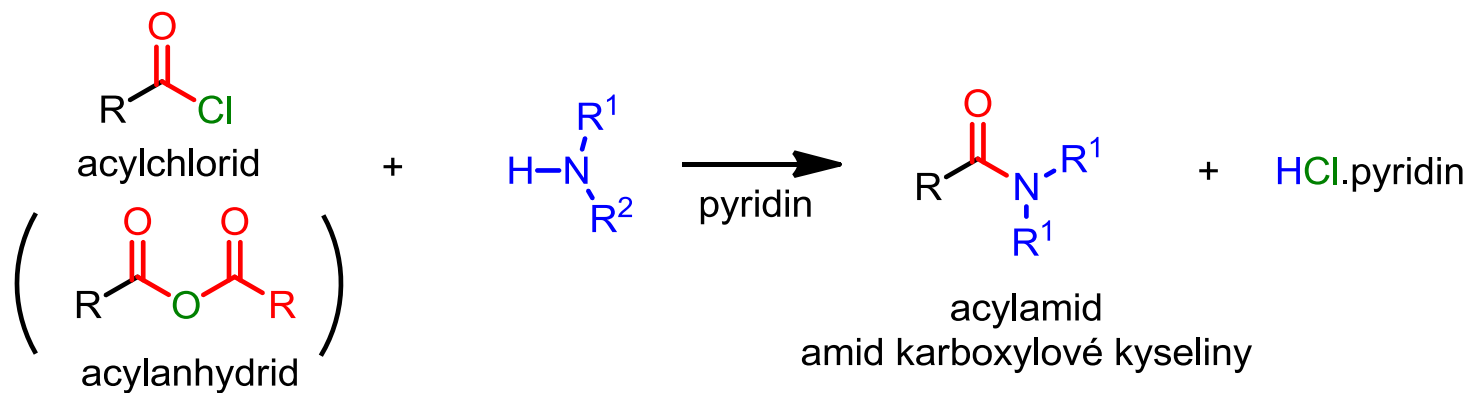


acylazid

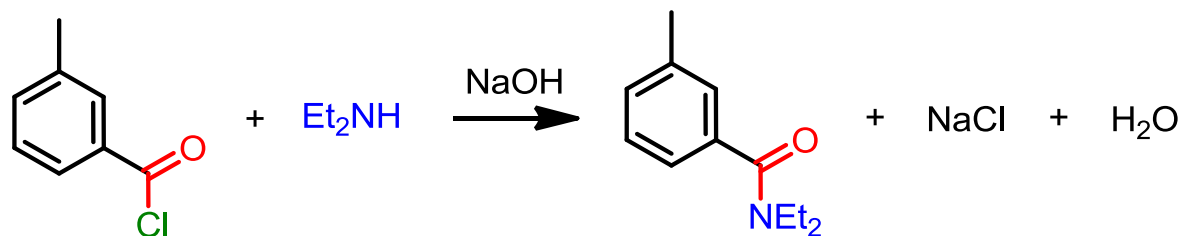


tranycypromin - antidepresivum

Acylace - reakce aminů s deriváty kyselin na amidy

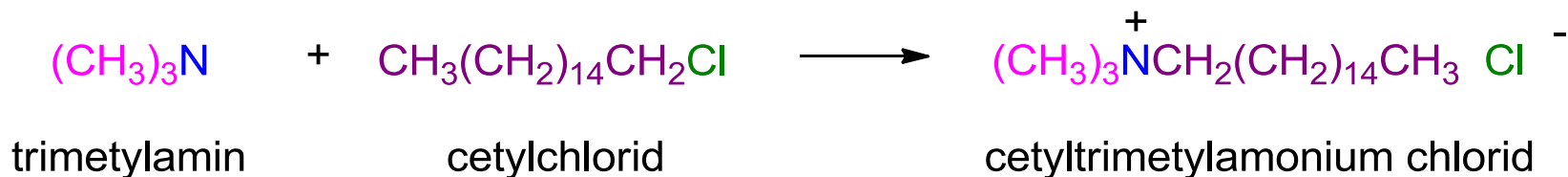


Insekticid „Off“ je amid vznikající reakcí *m*-toluoylchloridu s diethylaminem.

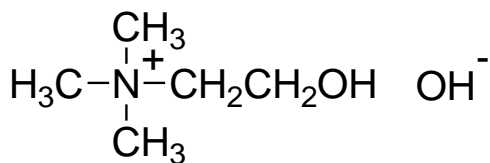


Kvartérní amoniové soli

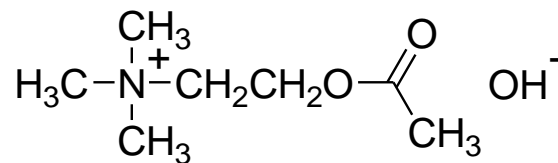
Terciární aminy reagují s primárními nebo sekundárními alkylhalogenid S_N2 nukleofilní substitucí za vzniku kvartérních amoniových solí.



Kvartérní amoniové soli jsou důležité v některých biochemických procesech.

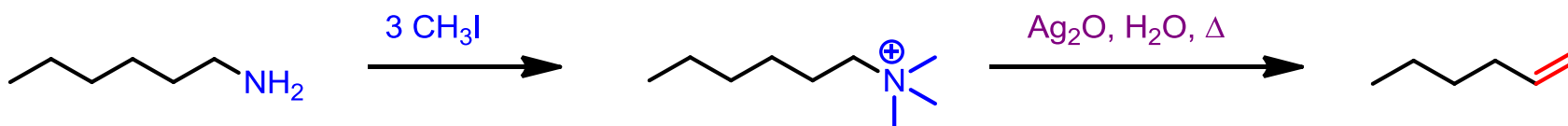
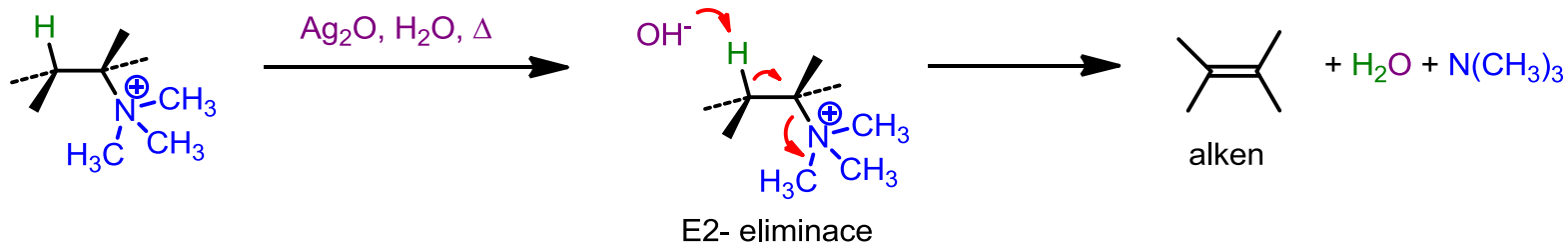


cholin

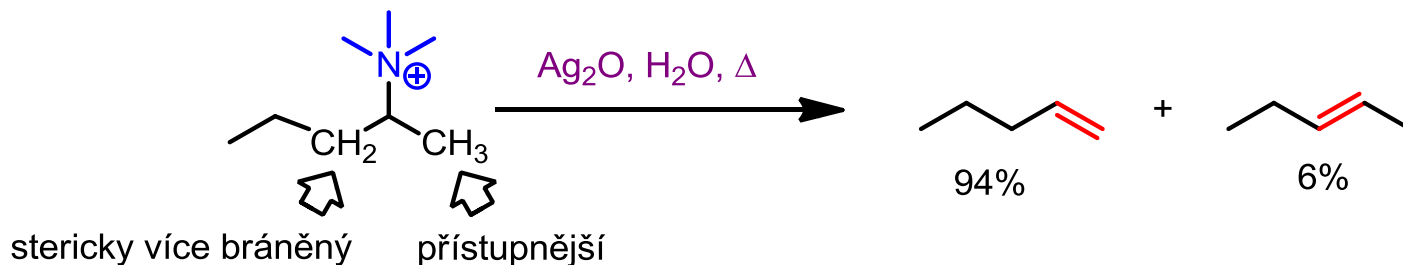


acetylcholin

Kvartérní amoniové soli - Hofmannova eliminace



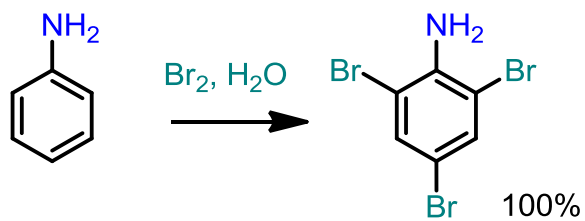
Z důvodů sterického bránění probíhá Hofmannova eliminace **proti** Zajcevovu pravidlu (vznikají méně substituované alkeny)



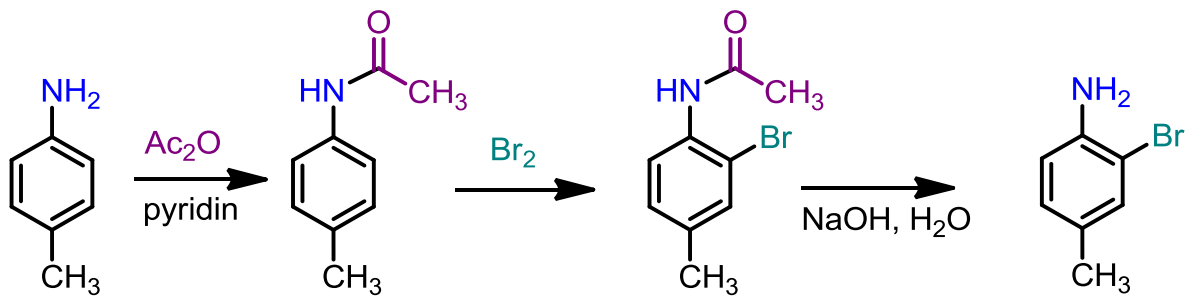
Reaktivita aromatických aminů

Elektrofilní aromatická substituce

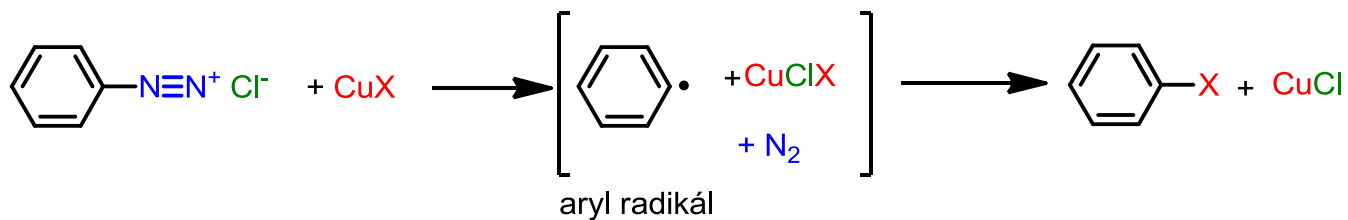
Anilin reaguje velmi rychle a vícenásobně



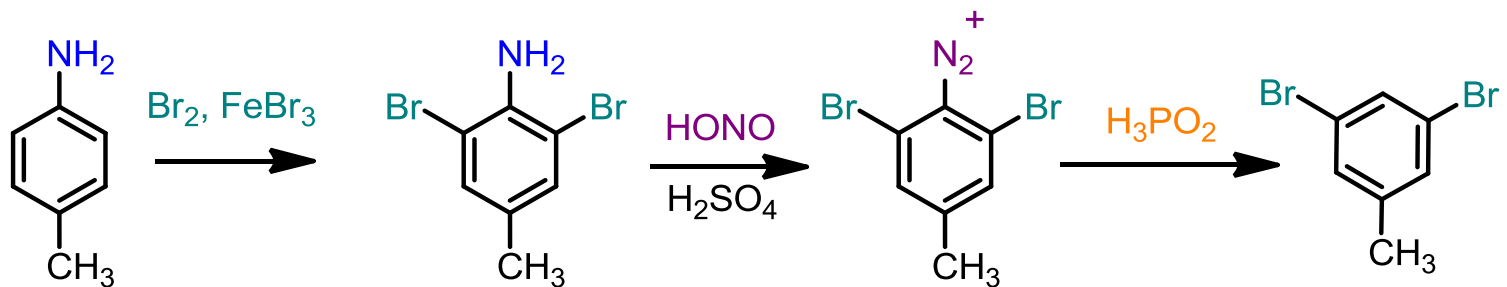
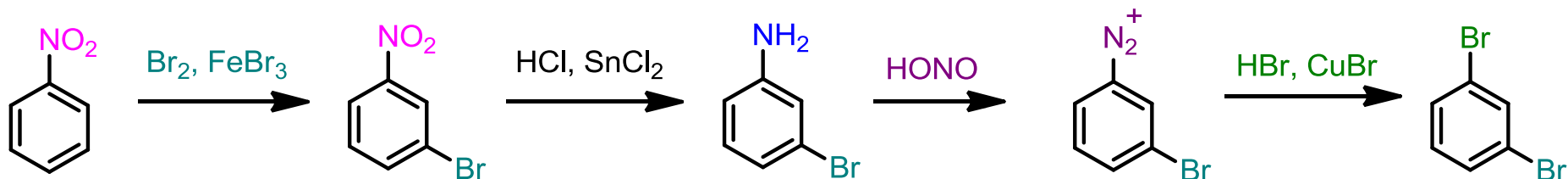
Acetamido-skupina je o-/p-direktivní, ale aktivuje jen málo – reakce běží do prvního stupně



Sandmeyerova reakce probíhá radikálovým mechanismem.

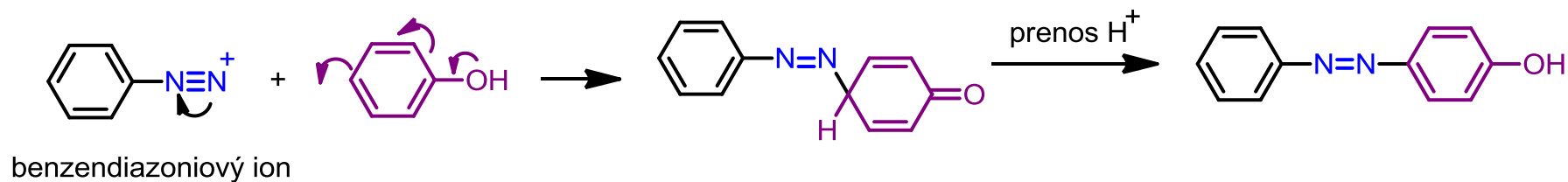


Diazotace a Sandmeyerova reakce jsou důležité například při přípravě *meta*-substituovaných dihalogenbenzenů.



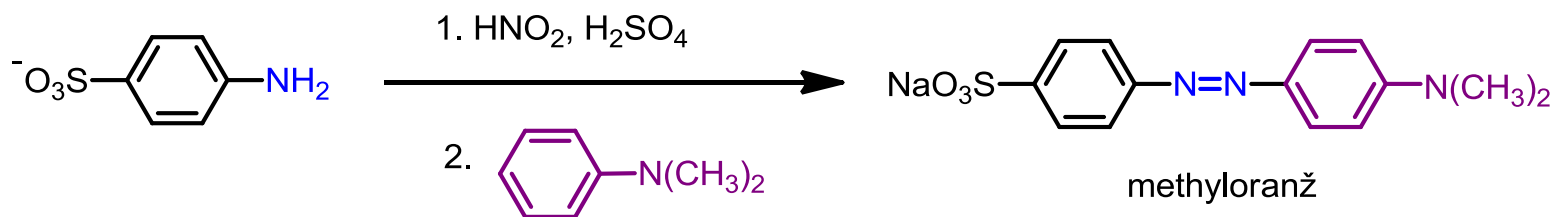
Kopulace a diazobarviva

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

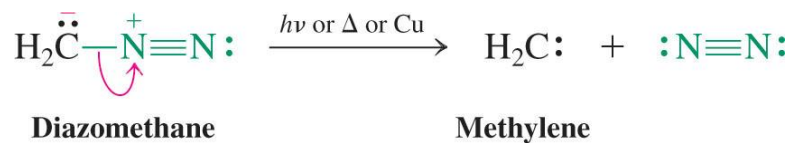
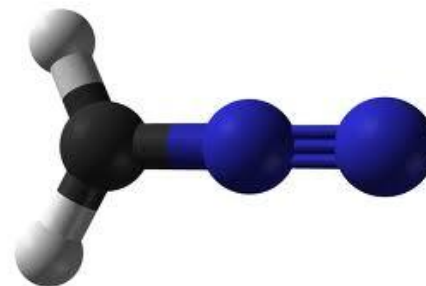
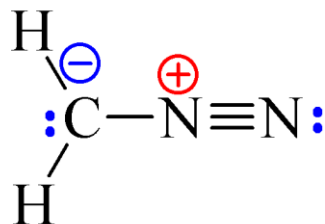
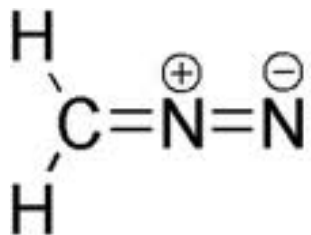


Tato aromatická elektrofilní substituce se nazývá **kopulace**.

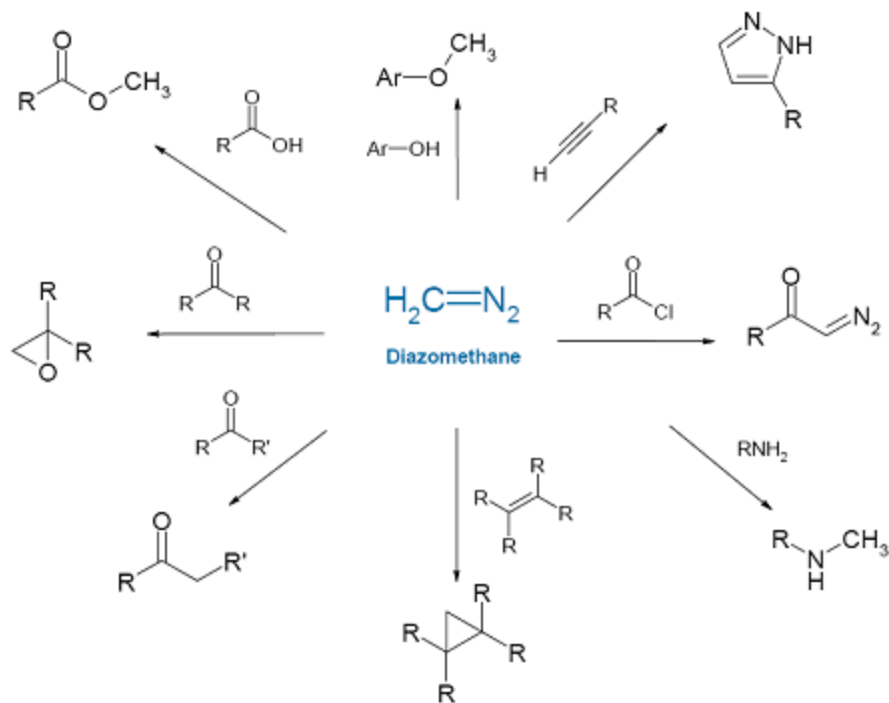
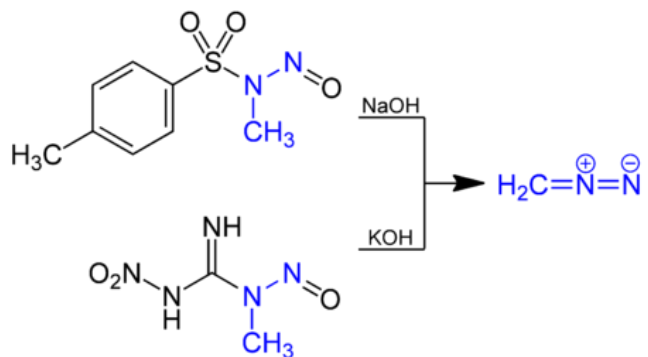
Substituce probíhá přednostně do polohy *para*, ale jestliže je *para* poloha blokována nějakou jinou skupinou substituce proběhne do polohy *ortho*.



Alifatické diazolátky - diazomethan

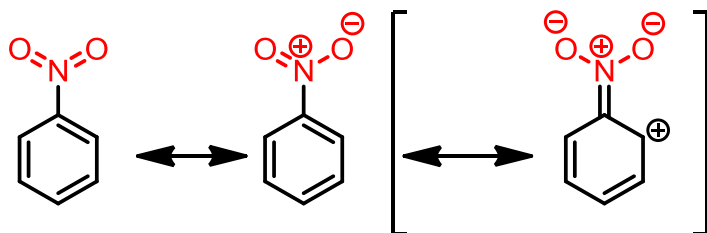


Příprava alkalickým rozkladem nitrosomethyl-p-toluensulfonamidu

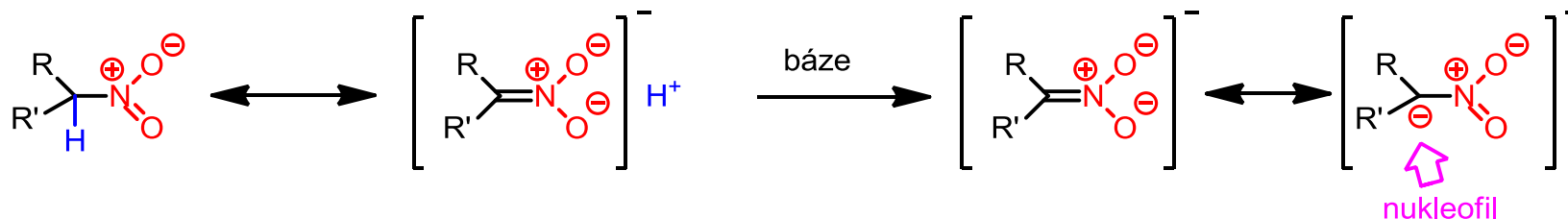


Nitrolátky

Nitroskupina je silně elektronakceptorní substituent



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



Alifatické nitrolátky se snadno připraví reakcí alkyl halogenidů s dusitanem stříbrným v DMF

