

11

Амини

- 11.1 Номенклатура на амини
- 11.2 Својства на амини
- 11.3 Синтеза на амини
- 11.4 Реакции на амини
- 11.5 Хетероциклични амини

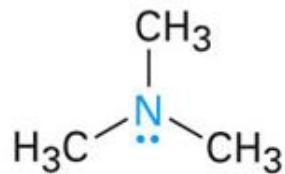
11.1

Номенклатура на амини

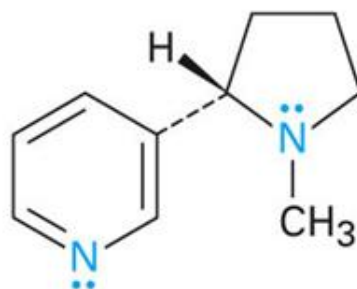
11.1 Номенклатура на амини

Амини

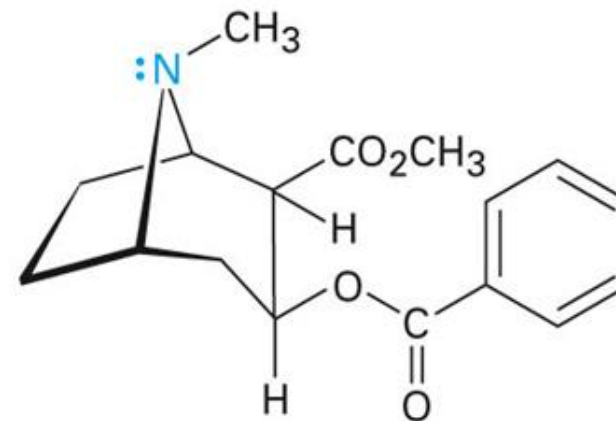
- Амините се органски деривати на амонијак NH_3 , кои се карактеризираат со единечна **C-N врска**.
- Покажуваат **базен карактер**, кој се должи на слободниот електронски пар на N-атомот (нуклеофили).
- Распространети кај растенијата и животните.
- Амино функционалната група се среќава кај најголем број фармацевтски препарати.



триметиламин



никотин



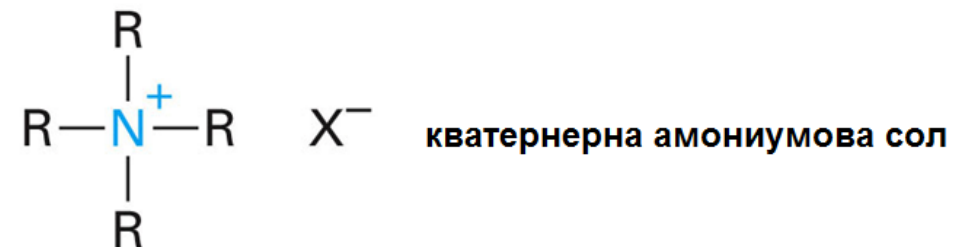
кокаин

11.1 Номенклатура на амини

Класификација на амини

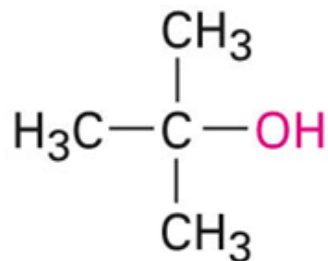
- Според степенот на супституираност на N-атомот од амонијак NH_3 :

- Примарни амини 1° (RNH_2)
- Секундарни амини 2° (R_2NH)
- Терцијарни амини 3° (R_3N)
- Кватернерни амониумови соли (R_4N^+).

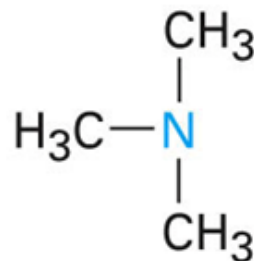


- Според видот на супституентот:

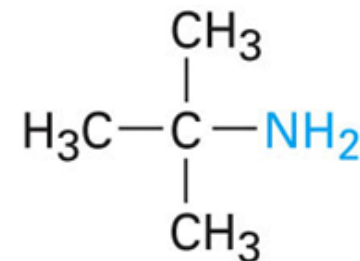
- Алкил супституенти – алкиламини (метил амин CH_3NH_2)
- Арил супституенти – ариламини (анилин)



tert-бутил алкохол
(терцијарен алкохол)



триметиламин
(терцијарен амин)

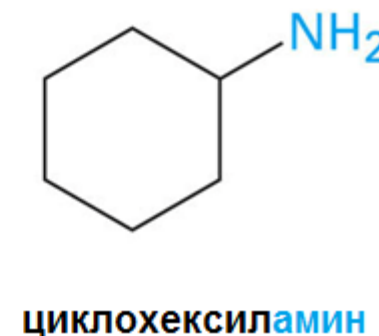
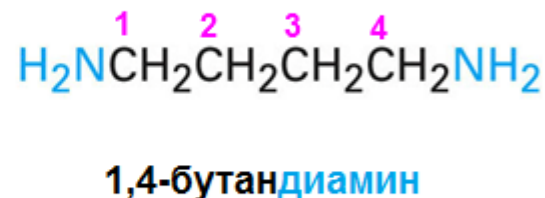
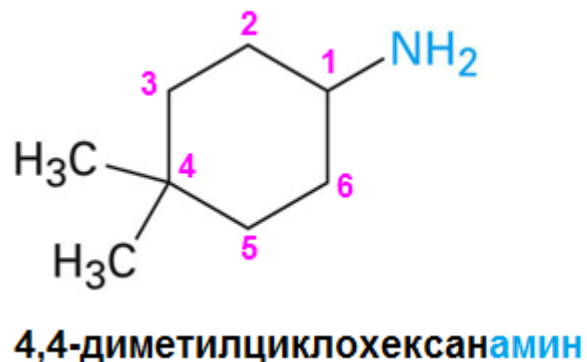


tert-бутиламин
(примарен амин)

11.1 Номенклатура на амини

Именување на примарни амини

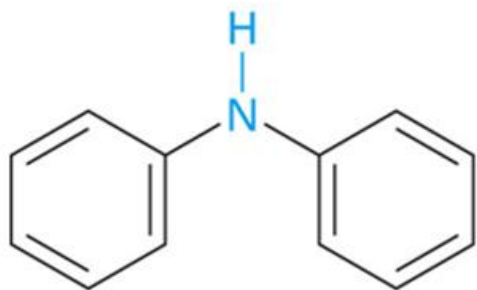
- Начин 1: Кон името на супституираниот алкан (основа) се додава суфиксот -амин.
- Нумерирањето на јаглеродородната верига започнува од С атомот за кој е сврзана амино групата.
- Начин 2: Кон името на алкил супституентот се додава суфиксот -амин.



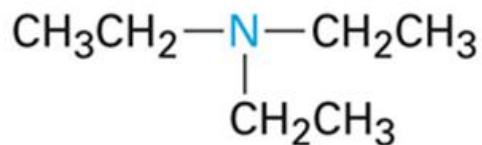
11.1 Номенклатура на амини

Именување на секундарни и терцијарни амини

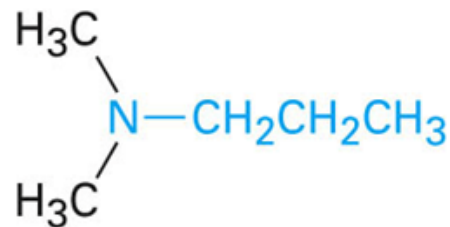
- Симетрични амини: префиксот ди- или три- се додава пред името на алкил групата, по што следува суфиксот -амин.
- Несиметрични амини: се именуваат како **N-супституирани примарни амини**.
- Најдолгата јаглеводородна верига се зема за основа на името, а останатите алкил групи се именуваат како N-супституенти.



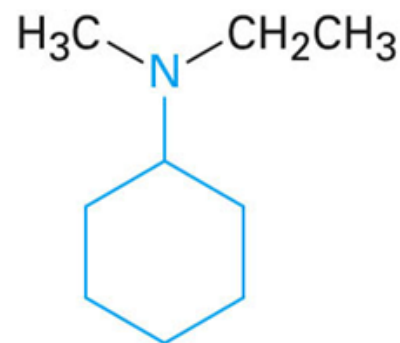
дифениламин



триетиламин



N,N-диметилпропиламин

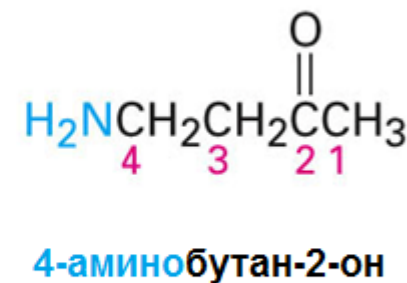
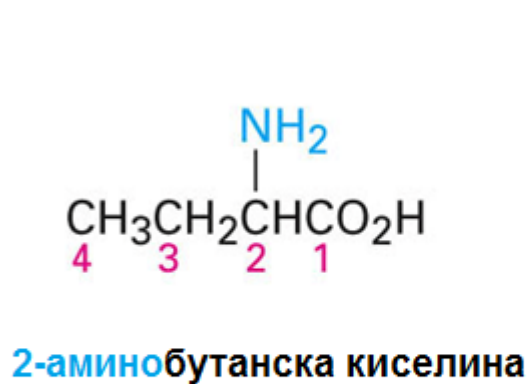


N-етил-N-метилциклохексиламин

11.1 Номенклатура на амини

Именување на сложени органски соединенија

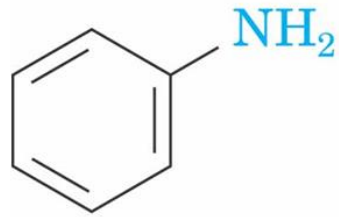
- Сложени соединенија – содржат повеќе функционални групи.
- -NH_2 групата се именува како супституент –**амино** во основната молекула.



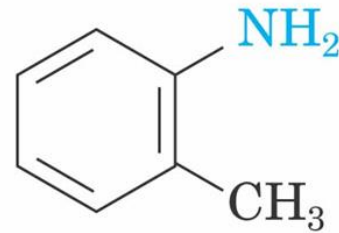
11.1 Номенклатура на амини

Тривијални имиња

- Алкиламините немаат тривијални имиња (исклучок – биомолекули).
- Едноставните ариламини имаат тривијални имиња: анилин, толуидин:



анилин

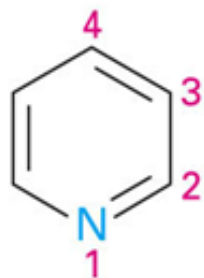


о-толуидин

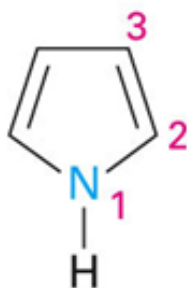
11.1 Номенклатура на амини

Хетероциклични азотни соединенија

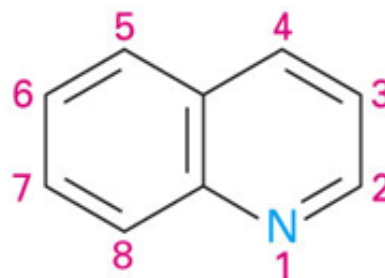
- Хетероцикличниот азотен атом секогаш е во положба 1:



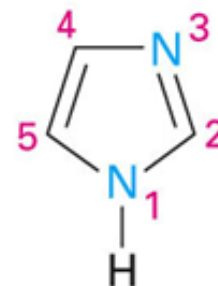
пиридин



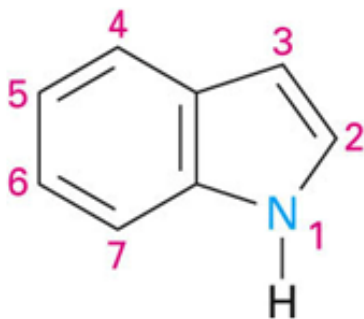
пирол



хинолин



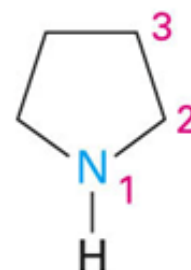
имидазол



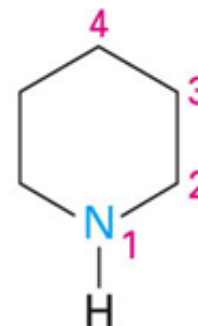
индол



пиримидин



пиролидин



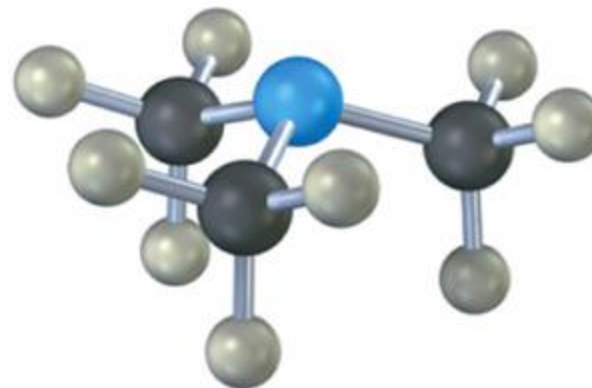
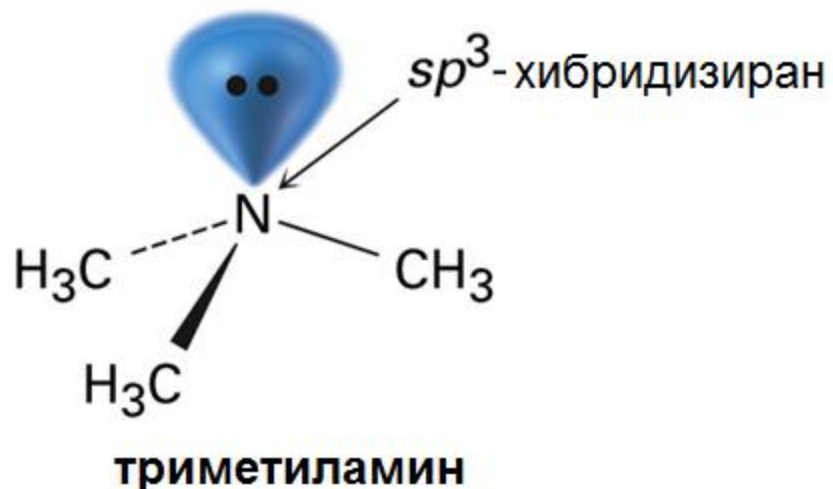
пиперидин

11.2

Својства на амини

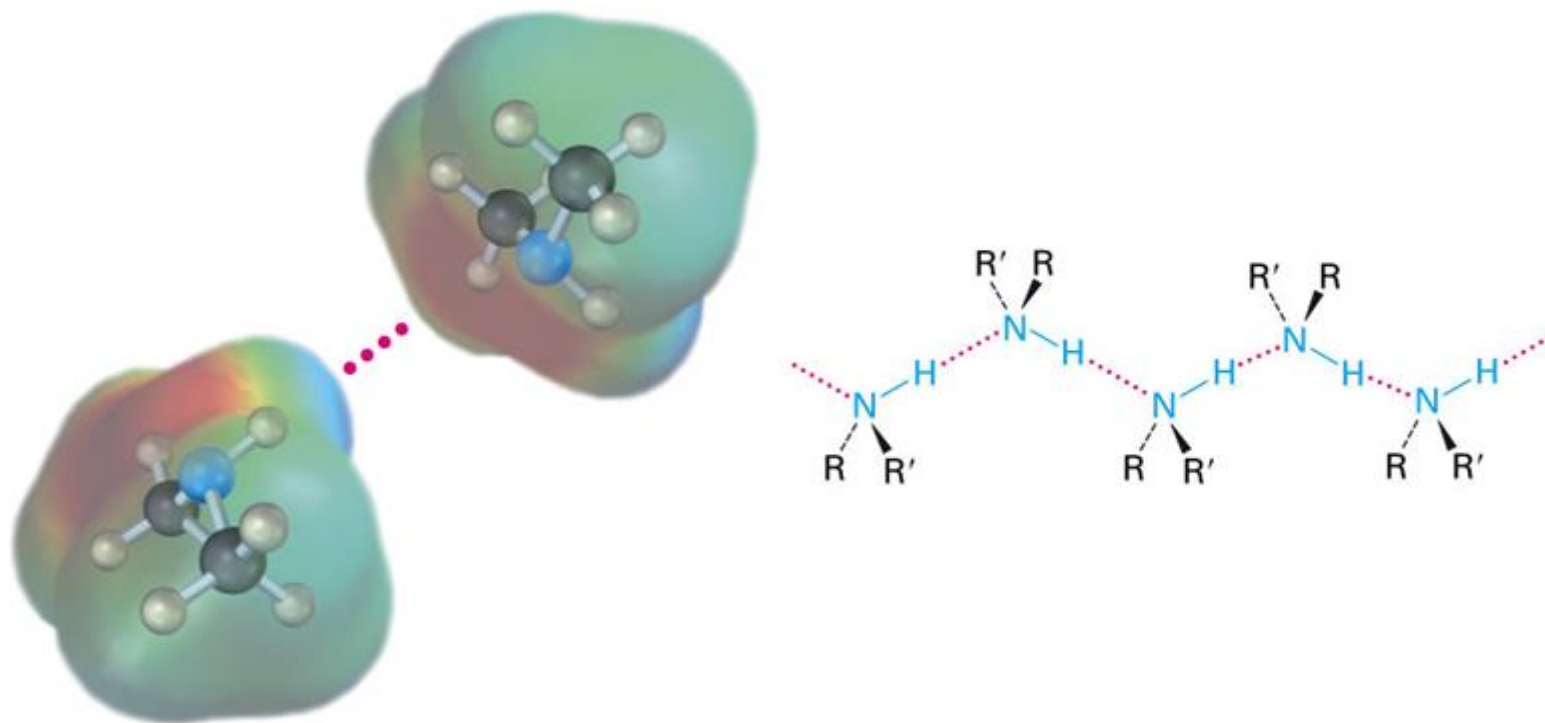
Структура и сврзување кај амини

- Амините се органски соединенија на амонијак NH_3 .
- Карактеристика: единечна **C-N врска**.
 - N-атомот е sp^3 хибридизиран
 - Аголот C-N-C изнесува 108° , блиску до тетраедарски



Физички својства на амини

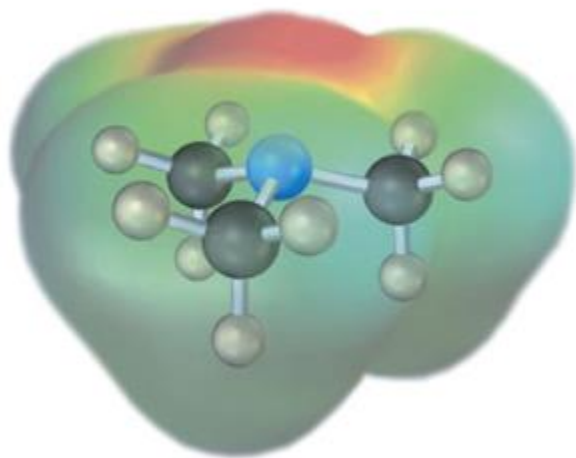
- Амините со помалку од пет јаглеродни атоми се растворливи во вода.
- Примарните и секундарни амини образуваат водородни врски, имаат повисоки температури на вриење.



11.2 Својства на амини

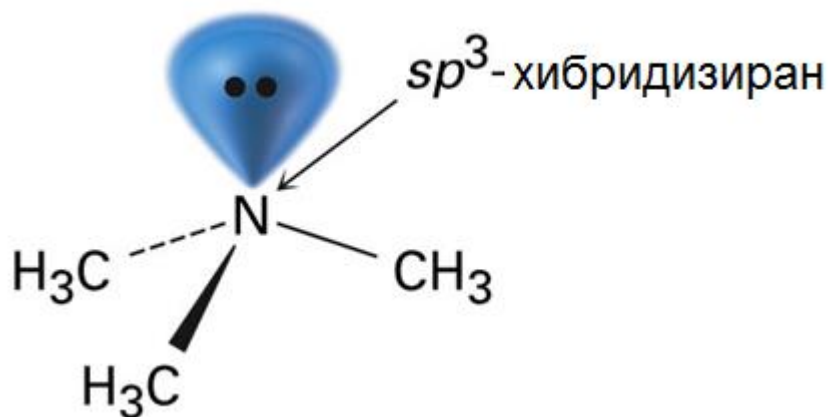
Базност на амини

- Аминскиот азот има несврзан електронски пар:
 - Амините се бази, реагираат со киселини и образуваат соли.
 - Амините се нуклеофили, стапуваат во реакција со електрофили.



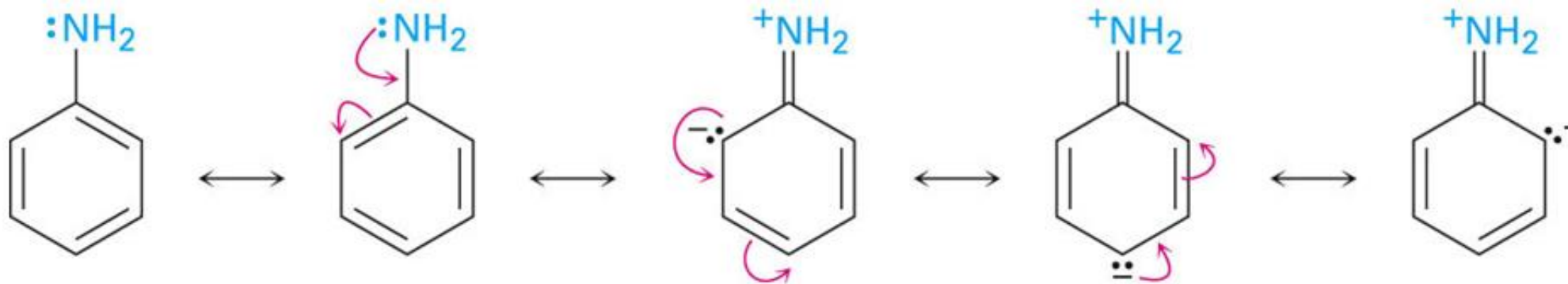
Базност на алкиламини

- Едноставните алкиламини имаат слична базност, со pK_a на нивниот амониум јон од 10 до 11.
- Слободниот електронски пар на азотот е во sp^3 орбитала.
- Најмал удел на s орбитала, најизразен базен карактер.



Базност на ариламини

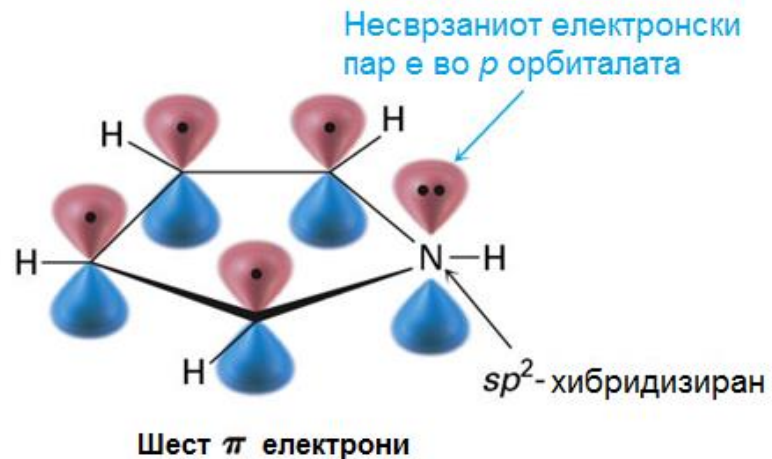
- Имаат значително помала базност од алкиламините (pK_a на конјугираниот амониум јон изнесува околу 5).
- Несврзаниот електронски пар од азотот кај ариламините се делокализира со интеракција со π -електроните од ароматичниот прстен. (Резонантна стабилизација)
- Електроните од аминскиот азот се помалку расположиви за сврзување со H⁺, → ариламините се послаби бази.



11.2 Својства на амини

Базност на вообичаени амини

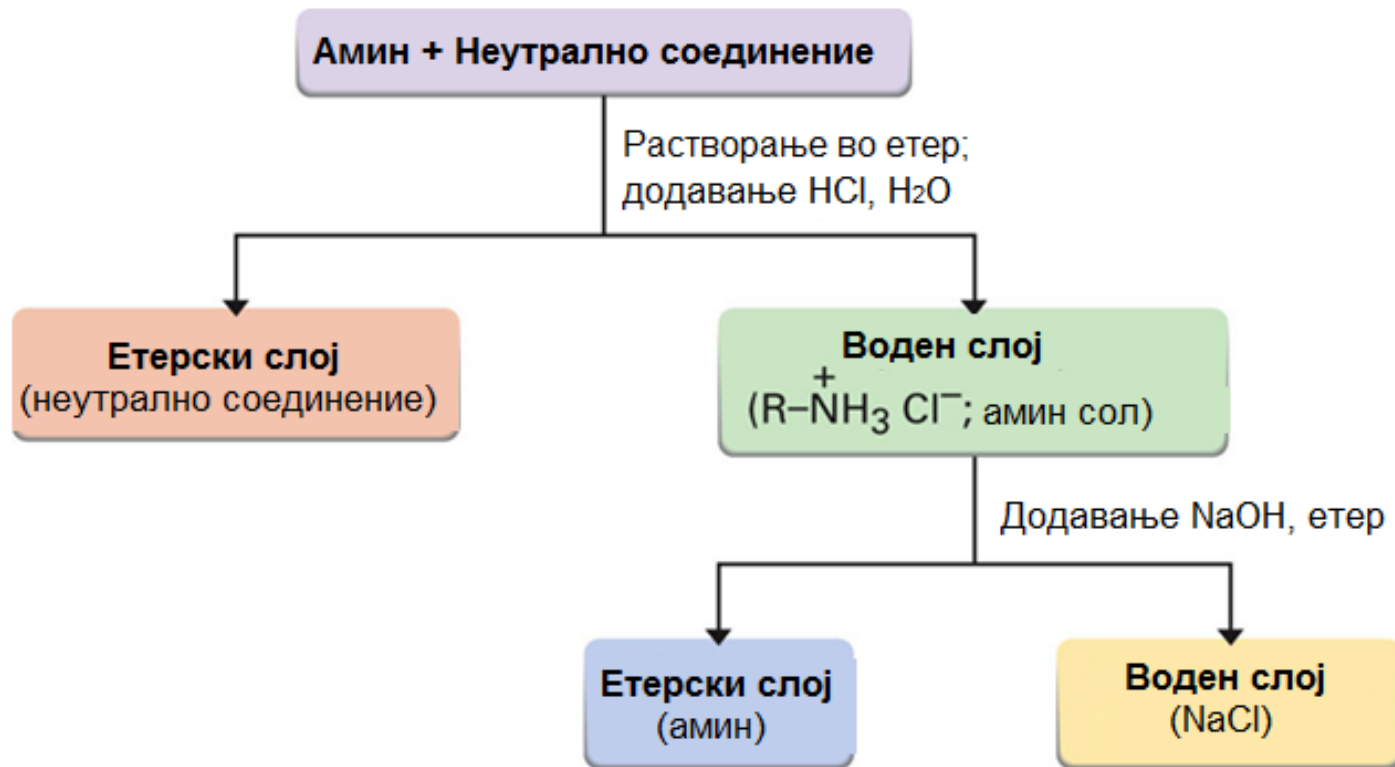
- Поголема вредност за pK_a → послаба киселина и посилна конјугирана база.
- Базноста кај хетероциклични амини:
 - Пиридин: несврзаниот електронски пар е сместен во sp^2 орбитала (поголем удел на s орбитала, послаба база)
 - Пирол: несврзаниот електронскиот пар од аминскиот N-атом (p -орбитала) е дел од ароматичниот секстет (слаба база).



Име	Структура	pK_a на амониум јон
Амонијак	NH_3	9.26
Примарни алкиламини		
Метиламин	CH_3NH_2	10.64
Етиламин	$CH_3CH_2NH_2$	10.75
Секундарни алкиламини		
Диетиламин	$(CH_3CH_2)_2NH$	10.98
Пиролидин		11.27
Терцијарни алкиламини		
Триетиламин	$(CH_3CH_2)_3N$	10.76
Ариламини		
Анилин		4.63
Хетероциклични амини		
Пиридин		5.25
Пиримидин		1.3
Пирол		0.4
Имидазол		6.95

11.2 Својства на амини

Пречистување на амини



- Амините може да се разделат од смеса со неутрално или кисело соединение, растворени во органски растворувач, кој не се меша со водата - екстракција.
- Поради базниот карактер, при додавање на воден раствор од киселина, аминот образува сол растворлива во вода.

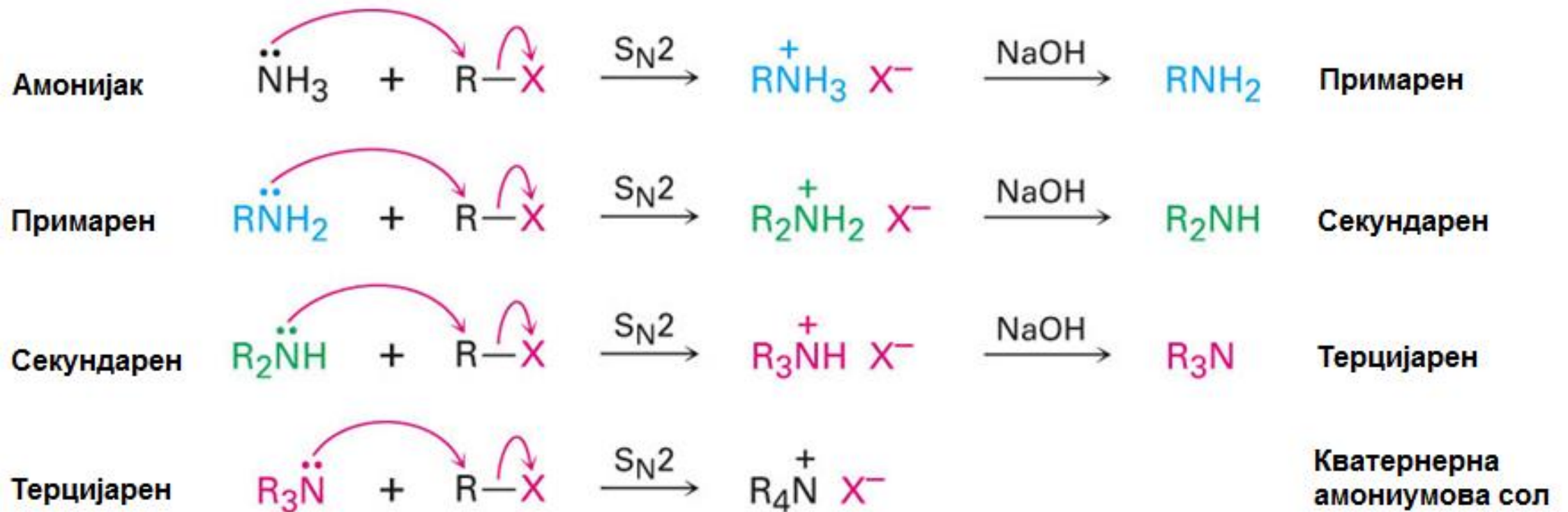
11.3

Синтеза на амини

11.3 Синтеза на амини

S_N2 реакција со примарни алкил халогениди

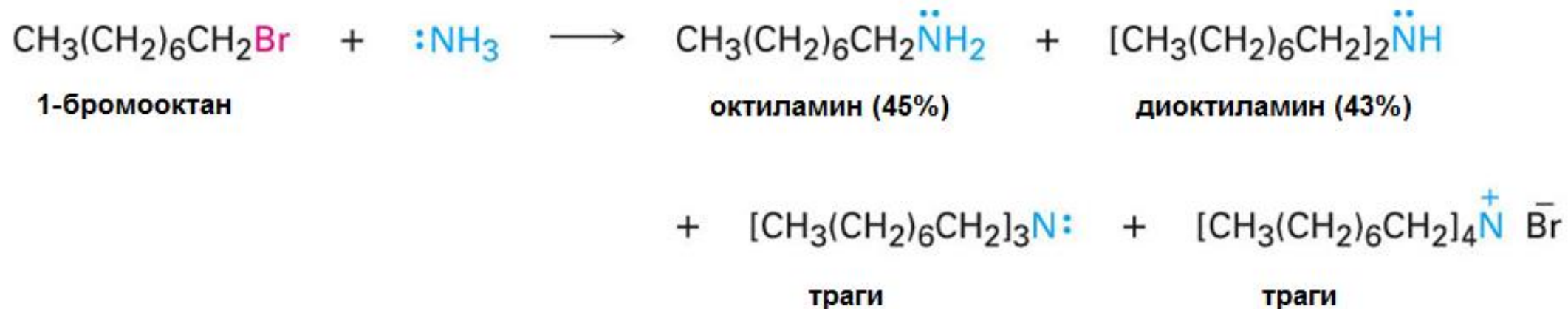
- Амонијакот NH_3 и останатите амини претставуваат добри нуклеофили.
- Аминолиза на алкил халогениди или алкилирање на амини.



11.3 Синтеза на амини

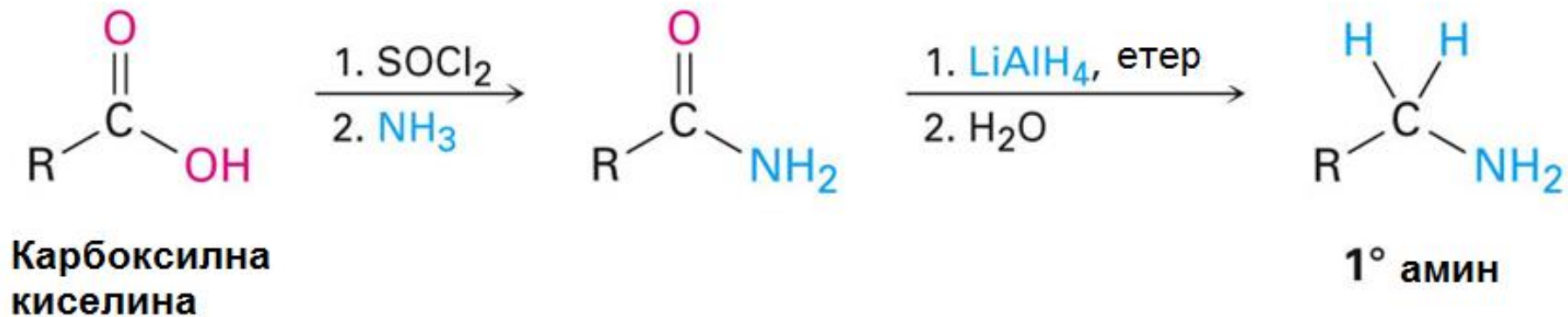
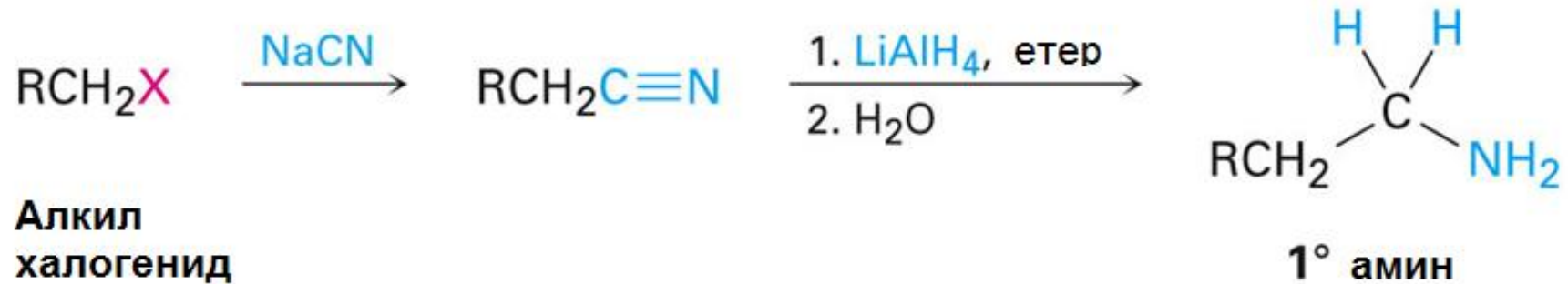
S_N2 реакција со примарни алкил халогениди

- Реакцијата се одвива во базна средина (неутрализација на H-X).
- Моноалкилираните продукти учествуваат во реакции на понатамошно алкилирање.
- Алкилирањето на амини не е добар метод, бидејќи се добиваат смеси од продукти:



11.3 Синтеза на амини

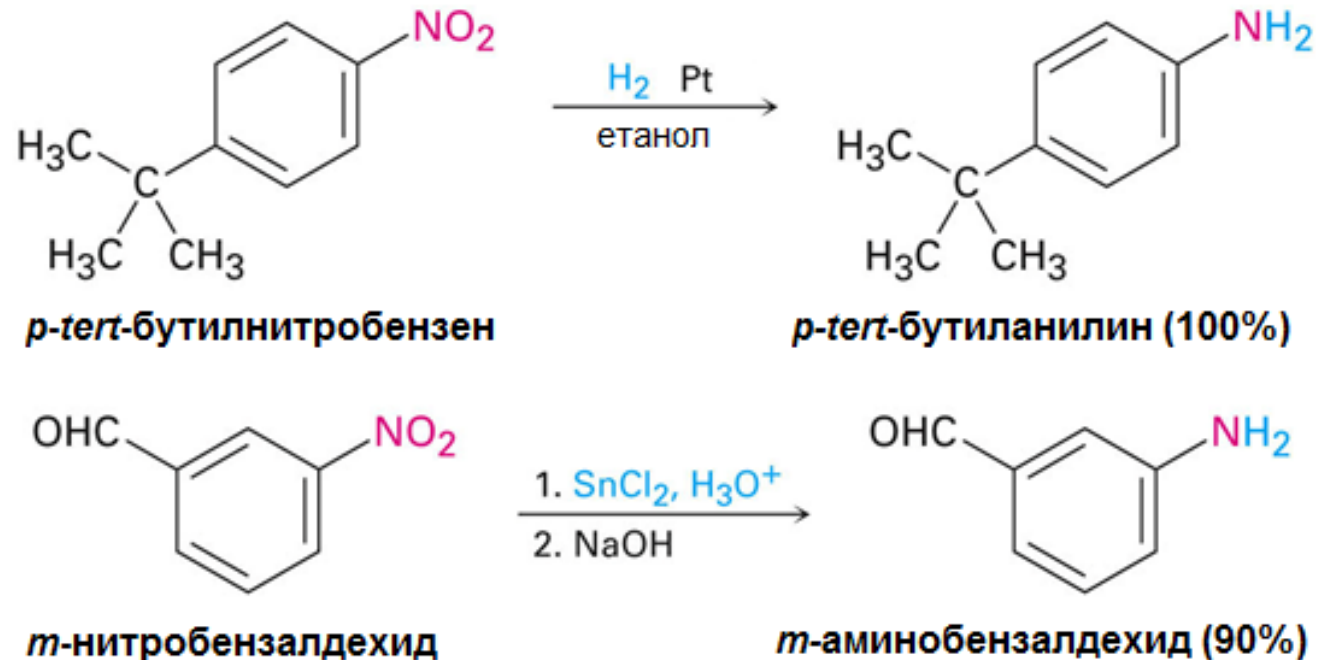
Редукција на нитрили и амиди



11.3 Синтеза на амини

Редукција на нитроарени

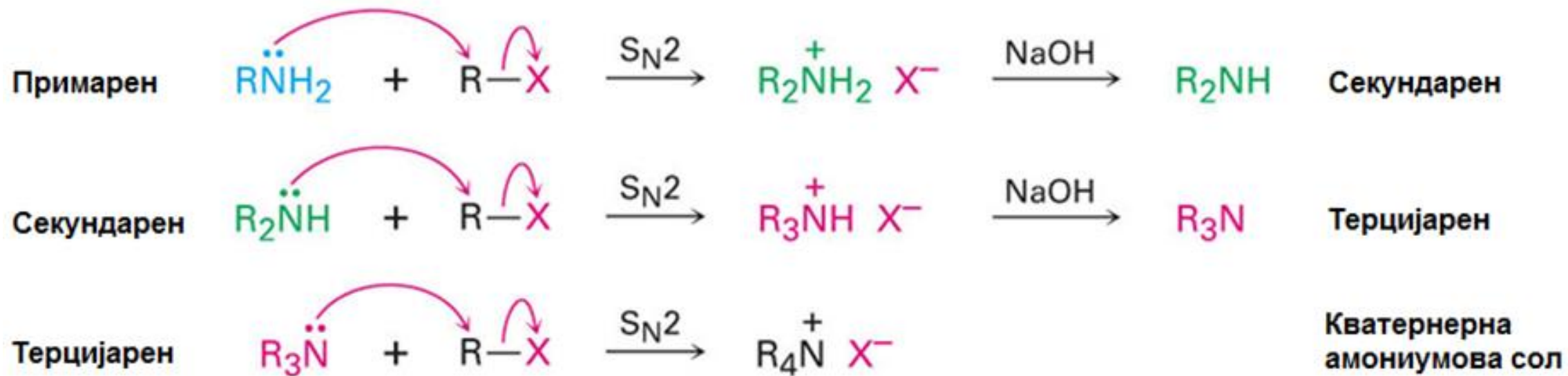
- Ароматичните соединенија се нитрираат (продукт: нитроарени), а потоа со редукција на нитро групата се добиваат ариламини.
- Каталитичко хидрогенирање (Pt како катализатор), во отсуство на функционални групи чувствителни кон редукција.
- Редукцијата на нитро групата со железо, цинк, калај и калај (II) хлорид во кисела средина.



11.4

Реакции на амини

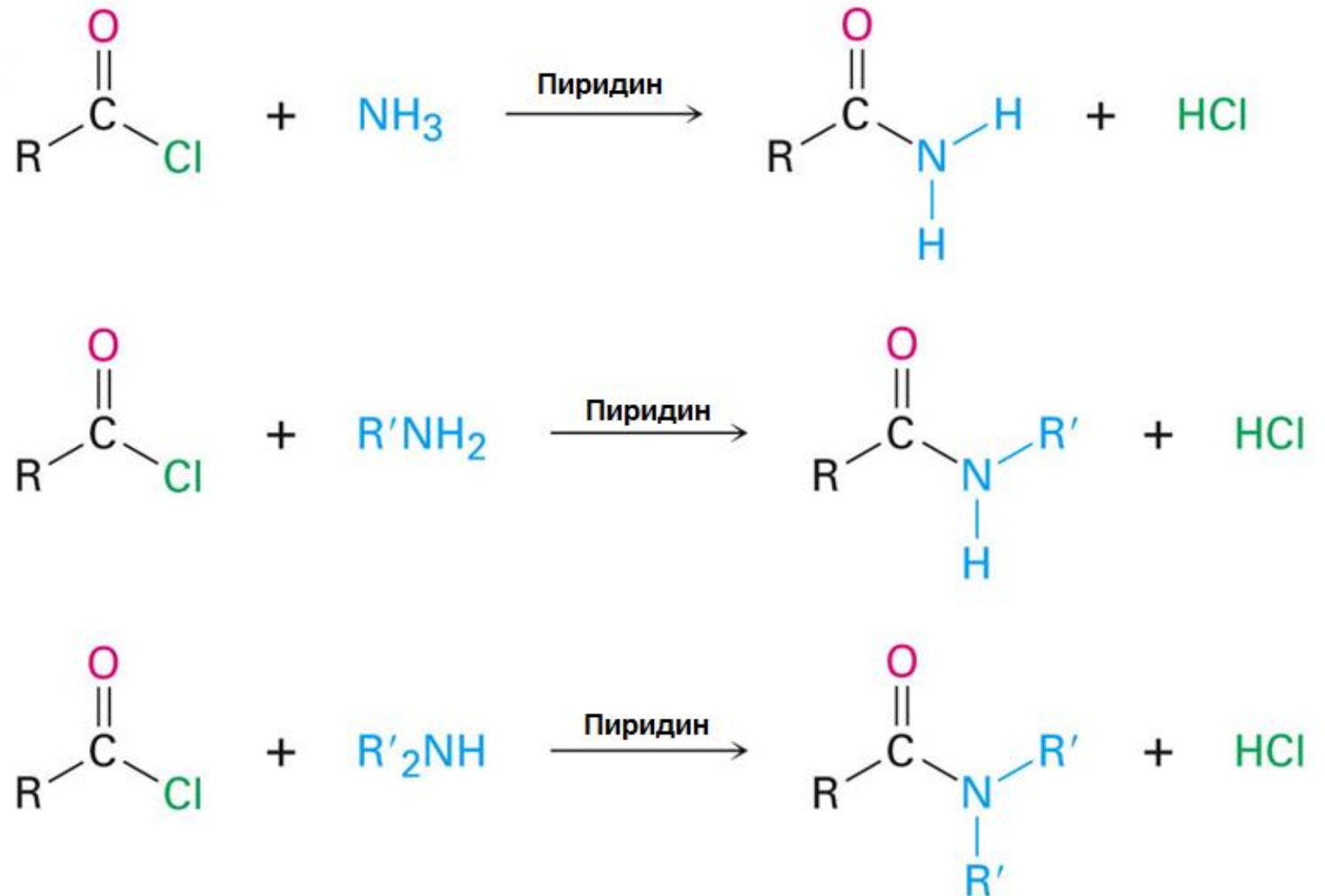
Алкилирање на амини



11.4 Реакции на амини

Ацилирање на амини

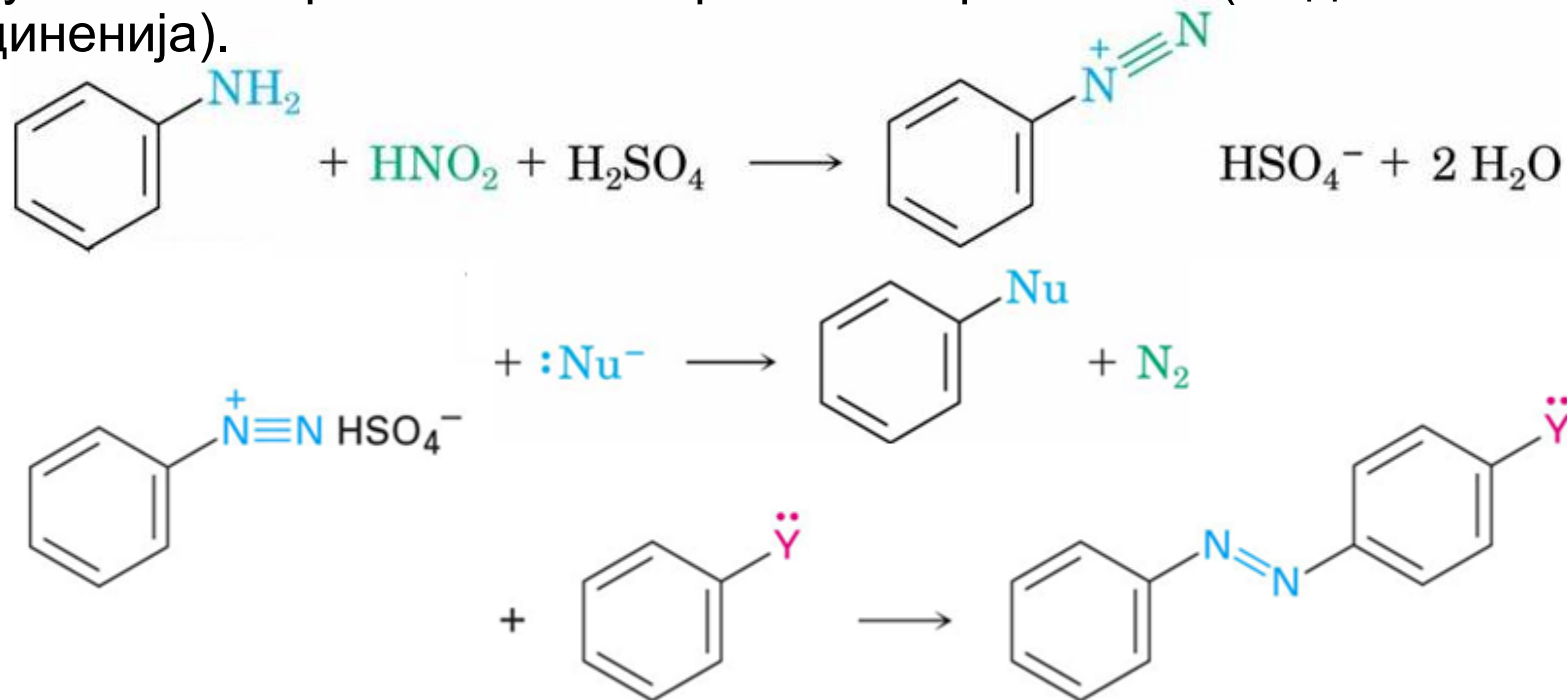
- Ацилирање е карактеристично за примарни и секундарни амини (не е можно кај терцијарни).
- Ацилирањето се изведува со ацил хлориди или анхидриди на киселини.
- Претставува реакција на нуклеофилна ацил супституција.
- Добиените продукти се амиди.



11.4 Реакции на амини

Реакција на диазотирање

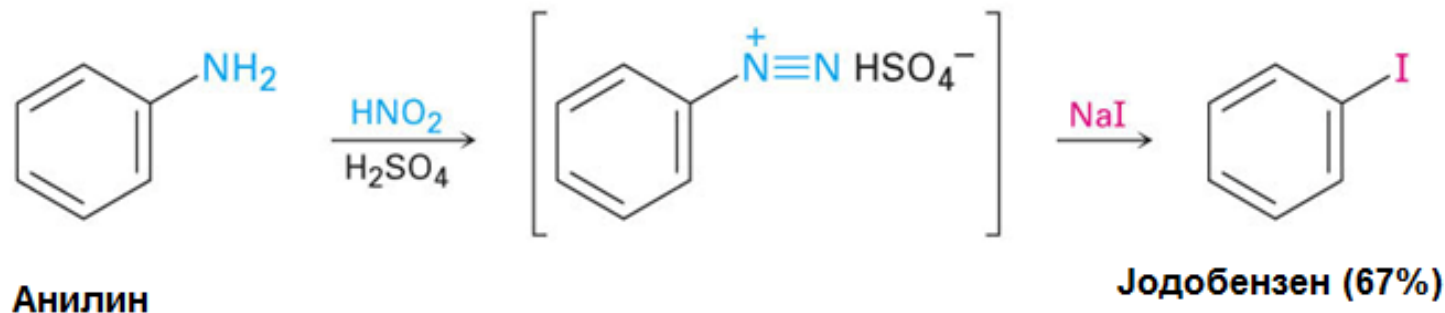
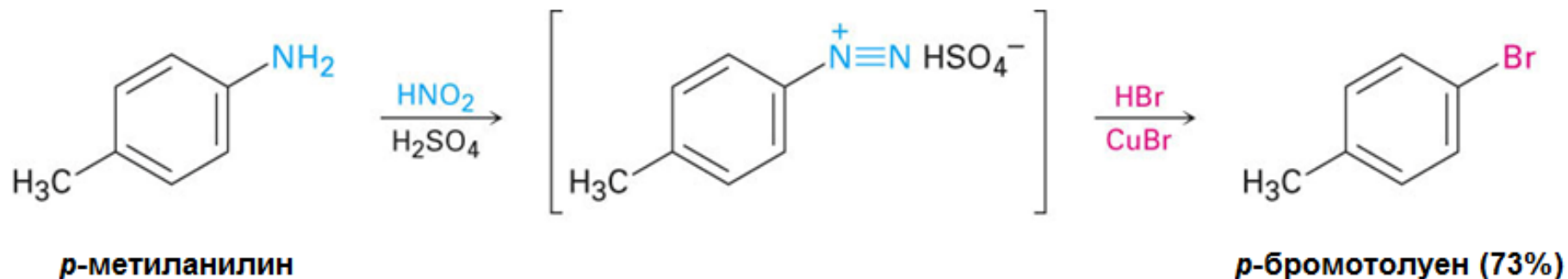
- Карактеристична за примарни ариламини (анилин): во реакција со азотеста киселина образуваат диазониумови соли, RN_2^+X^-
- Диазониум солите стапуваат во реакции на:
 - нуклеофилна супституција (диазониум групата N_2^+ се заменува со нуклеофил) и
 - куплување во пара положба со феноли и ариламини (се добиваат азо обоени соединенија).



11.4 Реакции на амини

Нуклеофилна супституција на Diazonium

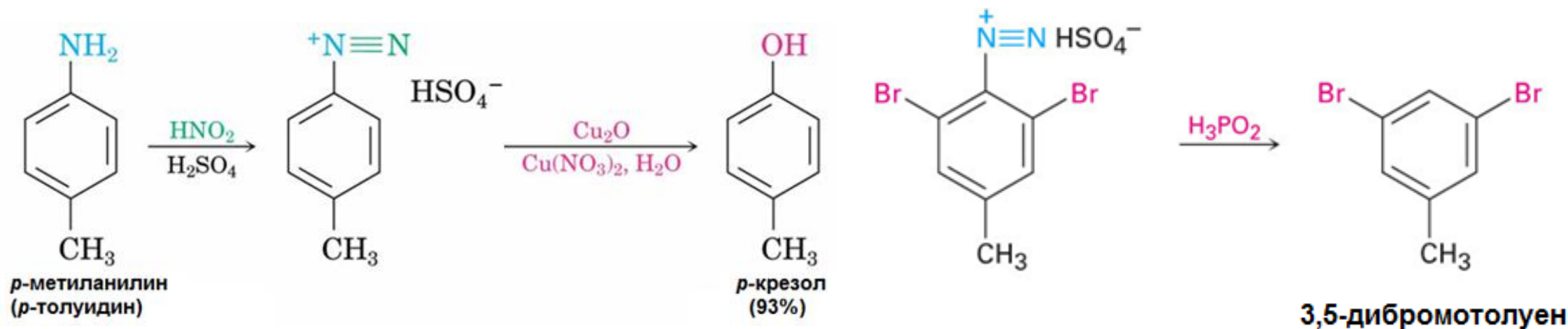
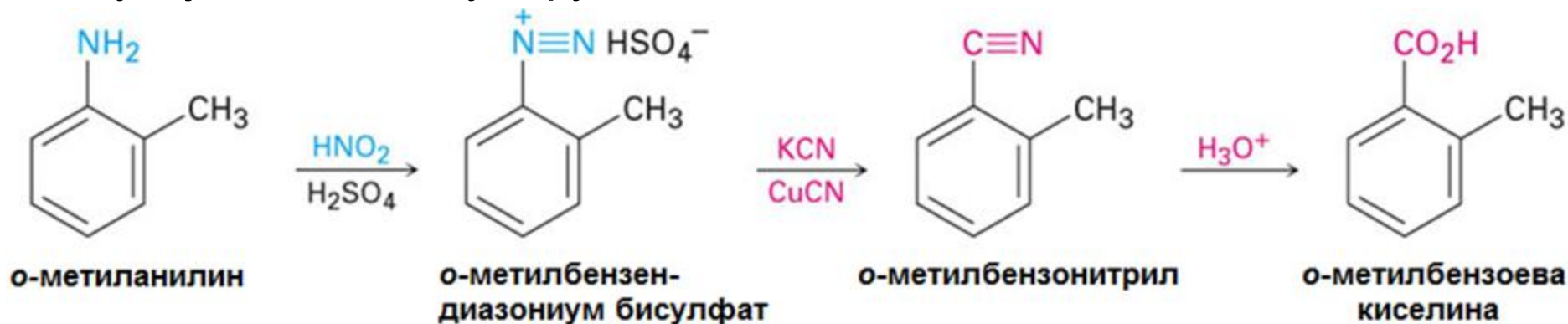
- Конверзија на арил диазониумова сол во арил халогениди:
 - Sandmeyer-ова реакција, во присуство на катализатор CuX
 - Во отсуство на бакарни соли.



11.4 Реакции на амини

Нуклеофилна супституција на Diazonium

- Конверзија на арил Diazonium соли во нитрили (Sandmeyer-ова реакција) и нивна хидролиза до карбоксилни киселини.
- Супституција на Diazonium групата со $-\text{OH}$ и $-\text{H}$.



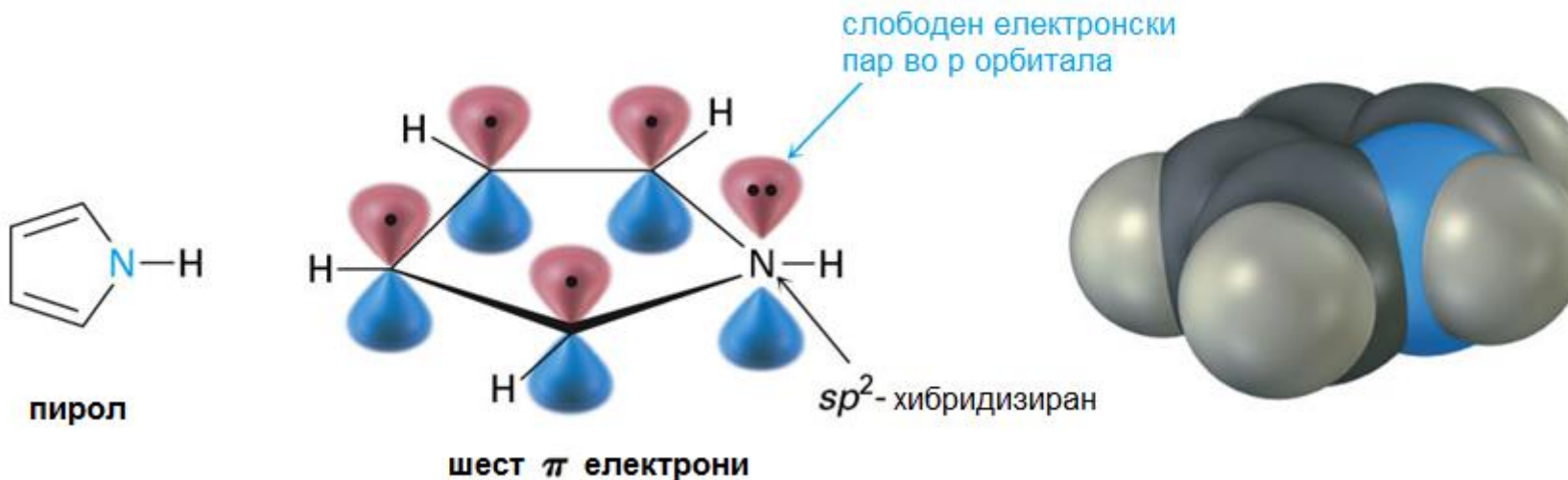
11.5

Хетероциклични амини

11.5 Хетероциклични амини

Пирол

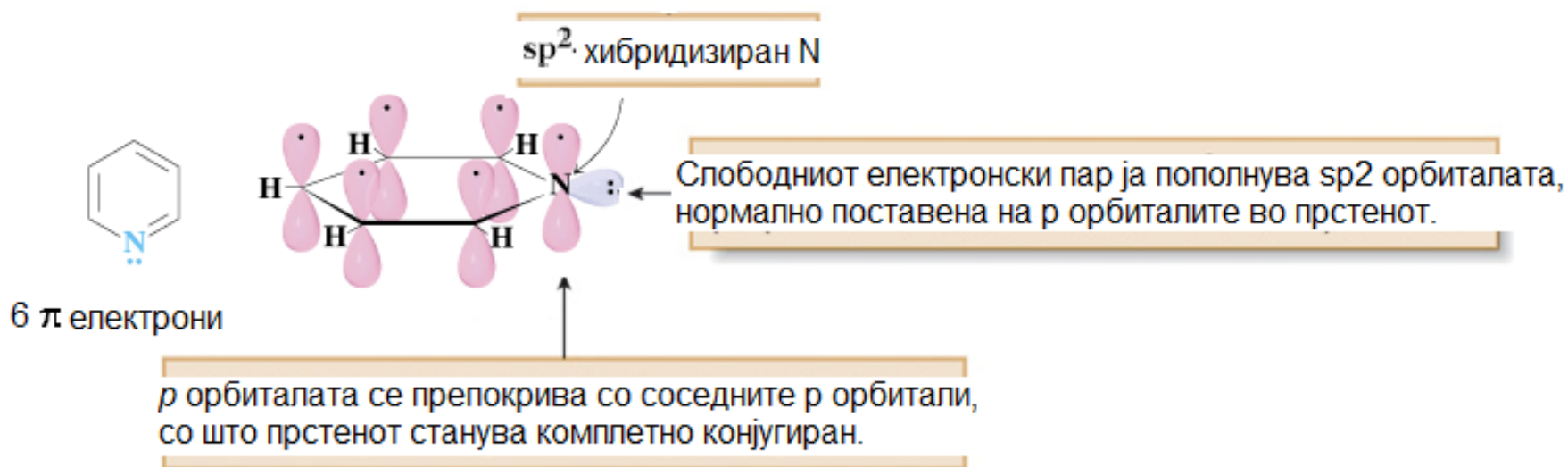
- Петчлен цикличен амин со две конјугирани двојни врски.
- Не се однесува ниту како амин, ниту како диен.
- Причина: ароматичниот карактер на пиролот.
- Несврзаните електрони на sp^2 хибридизираниот азот ја пополнуваат р-орбиталата, кои придонесуваат во 6 π -електронскиот систем.



11.5 Хетероциклични амини

Пиридин

- Шесточлен цикличен амин со три конјугирани двојни врски.
- Ароматично соединение. Слободниот електронски пар на N- атомот ја пополнува sp^2 орбиталата и не придонесува кон ароматичноста на пиридинот.
- Протонирањето не влијае врз ароматичноста.
- Пиридинот е послаба база во споредба со амините.

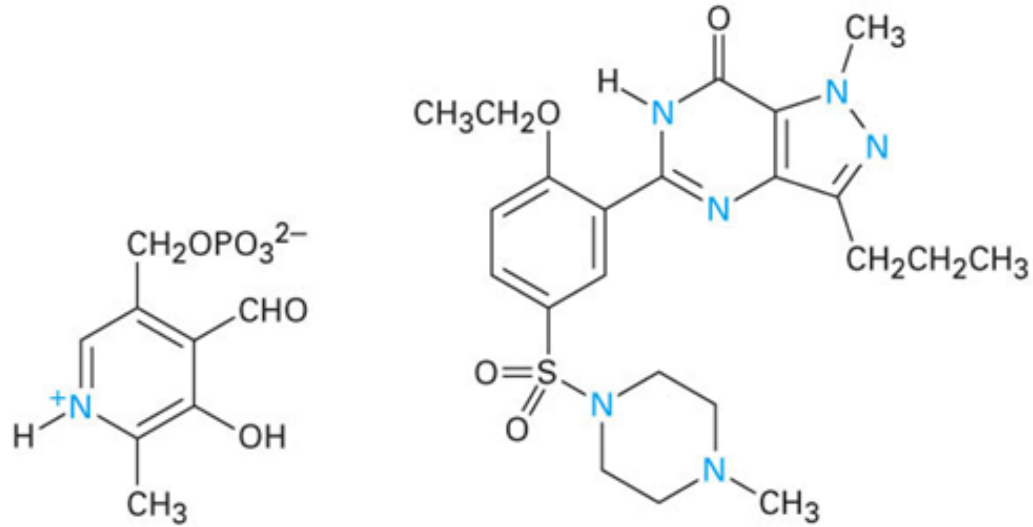


11.5 Хетероциклични амини

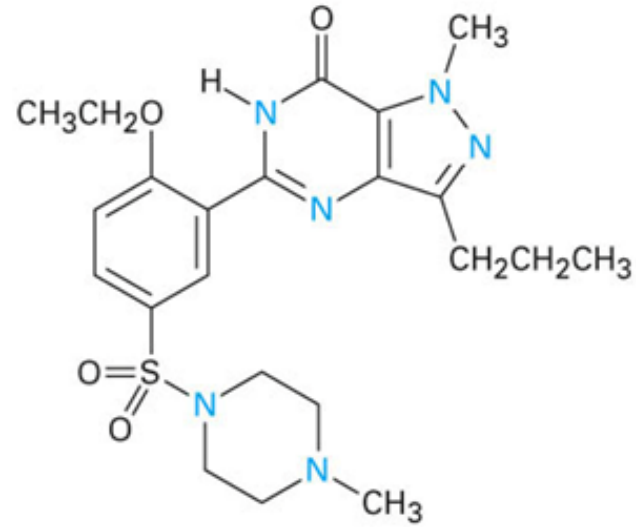
Ароматични хетероциклични соединенија на азот со фузирани прстени



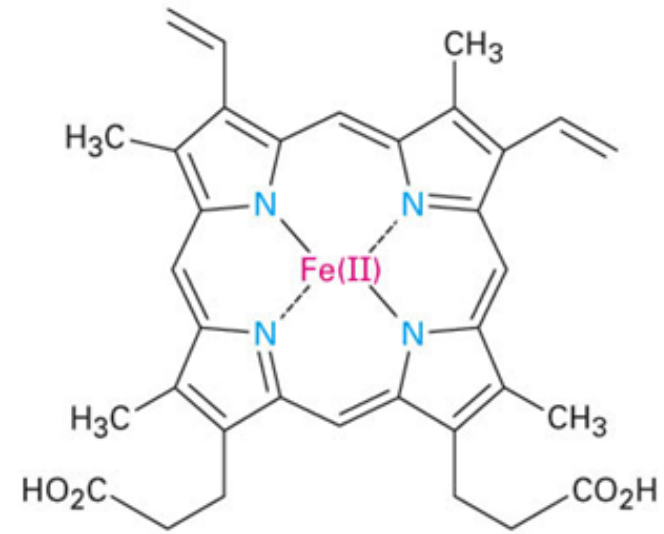
11.5 Хетероциклични амини



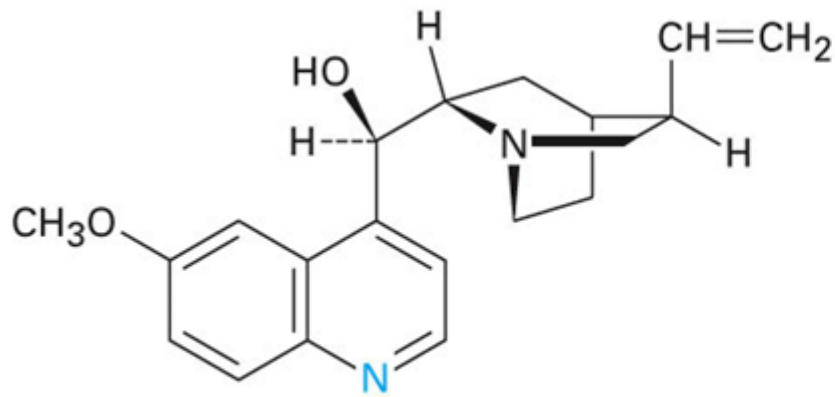
пиридоксал фосфат
(коензим)



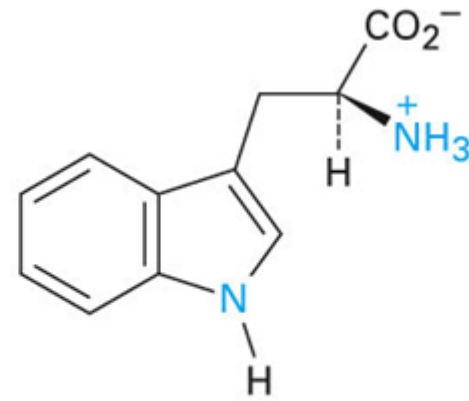
силденафил
(виагра)



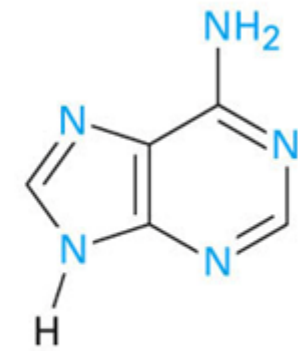
хем



кинин
(антималаричен)



триптофан
(аминокиселина)



аденин
(во состав на DNA)