

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.3	Amíny

**Cieľové požiadavky:****Obsahový štandard:** Amíny**Výkonový štandard:**

- Rozlíšiť a pomenovať skupiny derivátov uhľovodíkov na základe charakteristickej skupiny  $-NH_2$ ,
  - Uviesť príklady amínov.
  - Zaradiť danú zlúčeninu (podľa názvu alebo vzorca) do jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov.
  - Utvoriť názov a napísať vzorec derivátov odvodených od benzénu a alkánov  $C_1 - C_{10}$  s maximálne jednou funkčnou skupinou uvedenou vyššie.
  - Napísať vzorce a uviesť triviálne názvy derivátov uhľovodíkov: anilín
  - Uviesť, ako vplyva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezoméry efekt).
  - Aplikovať princípy priebehu  $S_R$ ,  $S_E$ ,  $S_N$ ,  $A_E$ ,  $A_N$  reakcií a efektov (Markovnikovovo pravidlo, vplyv prvého substituenta pri orientácii na benzénové jadro) pri určovaní priebehu reakcií konkrétnych uhľovodíkov a ich derivátov.
  - Určiť polaritu väzieb primárnych, sekundárnych a terciárnych amínov a porovnať ich acidobázické vlastnosti s amoniakom.
  - Opísať základné metódy prípravy amínov
- Dusíkaté deriváty uhľovodíkov, ktoré vznikajú nahradením jedného, dvoch alebo troch atómov vodíka v amoniaku alkylovým/ arylovým zvyškom -R/-Ar

**Rozdelenie**

podľa počtu nahradených vodíkov v amoniaku	a. primárne	vznikajú nahradením jedného atómu vodíka v $NH_3$
	b. sekundárne	vznikajú nahradením dvoch atómov vodíka v $NH_3$
	c. terciárne	vznikajú nahradením všetkých atómov vodíka v $NH_3$

**Názvoslovie****A. Skupinové**

a. ak amino skupina je hlavnou skupinou



b. ak amino skupina nie je hlavnou skupinou



## B. Triviálne- väčšinou cyklické amíny, napr. piperidín, pyrol, pyrimidín

### Vlastnosti

#### A.Fyzikálne vlastnosti

##### Skupenstvo

1. Nižšie- plynne, štipľavý zápach po amoniaku
2. Stredné- kvapalné, nepríjemný zápach
3. Vyššie- tuhé, bez zápachu

**Rozpustnosť**- nižšie vo vode rozpustné (tvoria vodíkové mostíky), s rastúcou Mr rozpustnosť klesá

**TV a TT**- vyššie u primárnych a sekundárnych amínov oproti zodpovedajúcim uhľovodíkom (vodíkové väzby)- terciárne nie

**Iné**- aromatické amíny- toxické, vstrebávajú sa cez kožu, karcinogénne

#### Chemické vlastnosti

##### Závisia:

1. od charakteristickej skupiny  $\text{-NH}_2$
2. Počet a charakter uhľovodíkových zvyškov

##### Polarita

- Väzba C- N polárna, málo polarizovateľná → malá schopnosť zániku väzby

#### Prítomnosť voľného elektrónového páru na N

**1. Nukleofilné vlastnosti amínov**- nukleofilné činidlá pri reakciách so zlúčeninami s elektrofilným charakterom

**2. Zásaditý charakter ( Brönstedové zásady)**- v kyslom prostredí vznik **amóniových solí**

#### Porovnanie zásaditosti amínov



### Porovnanie nukleofilnosti amínov



### Príprava amínov

1. z nitrozlúčenín ( katalýza Fe, HCl alebo Ni a t)
2. z amidov kyselín (vodíkom)
3. z alkoholov (amonolýzou)- katalýza oxidom toričitým
4. S<sub>N</sub> z alkylhalogenidov

### Typické reakcie

1. reakcie s kyselinami
  - Viažu kyselinou uvoľnený protón vodíka H<sup>+</sup> ( *zásaditejšie amíny reagujú aj so zriedenými kyselinami* )
  - Tvorba **amóniových solí** ( *organická podoba amónnych solí* )

#### hydrolýza solí amínov

a. s vodou

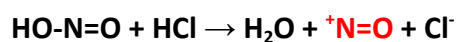
b. s NaOH

2. Reakcia s halogénderivátmi

- Vznik **amóniových solí** a ich rozklad na amíny
- Z primárnych amínov → sekundárne, zo sekundárnych → terciárne

### 3. Reakcia s kyselinou dusitou- Diazotácia ( $S_N$ )

- Na rozlíšenie primárneho, sekundárneho a terciárneho amínu
- Priama substitúcia aminoskupiny nemožná
- pôsobením alkalického dusitanu v prostredí silnej HCl vzniká  $\text{HNO}_2$ , z HCl a  $\text{HNO}_2$  vzniká **nitrozóniový kation**  $^+\text{N}=\text{O}$



- Kation reaguje ako Lewisová kyselina s voľným elektrónovým párom aminoskupiny
- Vznikajú **diazóniové soli** (*nestále reaktívne, ľahko odštiepujú  $\text{N}_2$ , rozkladajú sa na karbkation, ktorý sa stabilizuje:*
  1. nukleofilnou substitúciou ( $\text{H}_2\text{O}$ ) za vzniku alkoholu
  2. elimináciou ( $-\text{H}_2$ )- vznik alkénov
    - Využívajú sa v organickej syntéze na výrobu – **azofarbív**

#### a. primárne amíny

#### b. sekundárne- vznik N-nitrozoamínov

#### c. terciárne – nereagujú

#### d. arylamíny- vznik diazóniových solí ( *stálejšie kvôli konjugácii jadra s trojitou väzbou*)

#### 4. kopolácia S<sub>E</sub>

- Reakcia diazóniových solí (*slabé elektrofilny*) s aromatickými amínmi alebo fenolmi ( s *elektrodonornými substituentami*)
- vznik syntetických farbív- **azozlúčenín (diazénov)** - **azofarbív** ( *azobenzén, metyloranž, alizárínová žltá*)
- azoskupina skupina spôsobujúca farebnosť zlúčeniny (chromatofór)- je -N=N-

#### 5. Elektrofilné substitúcie arylamínov- do polohy o,p

#### Najvýznamnejšie amíny

##### Metylamín

- Bezfarebný horľavý nepríjemne zapáchajúci plyn, vzniká pri rozklade bielkovín
- Spôsobuje charakteristický zápach rybieho mäsa ( *spolu s dimetyl a trimetylamínom*)

**Využitie-** výroba liečív ( *adrenalin*), kofeínu, insekticídov, fungicídov

##### Etylamín

- Vzniká rozkladom bielkovín a rýb
- Využitie-** výroba antimariarik, herbicídov

Prikvapkaním octu alebo citrónu na rybie mäso vznikne amóniová soľ, ktorá nezapácha

##### Hexametyléndiamín

**Využitie-** výroba polyamidových vlákien ( silón, nylon)

##### Tetrametyléndiamín( Putrescín), Pentametyléndiamín( Kadaverín)

- Vznik rozkladom bielkovín pri hnutí mäsa , toxické ( mŕtvolné jedy)

**Využitie-** putrescín je predstaviteľ biosyntézy polyamidov( rastovoregulačný, antistresový efekt v rastlinnom a živočíšnom tele)

##### Anilín ( Fenylamín)

- Bezfarebná toxická olejovitá kvapalina, nepríjemný zápach, na vzduchu sa sfarbuje do žltá, čierna, súčasť čiernouhoľného dechtu, silne toxický( rozpad erytrocytov- anilínová rakovina)

**Využitie-** výroba farbív a liečív, antioxidantov, farbiva indiga

**Prírodné amíny-** adrenalin, acetylcholin, alkaloidy (*chinín, nikotín, morfín, kodeín, heroín*), heterocyklické zlúčeniny (*pyrol, pyrimidín..*)