

Aminy i ich reakcje



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

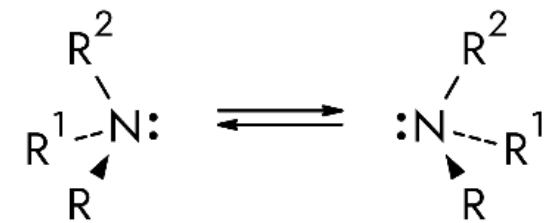
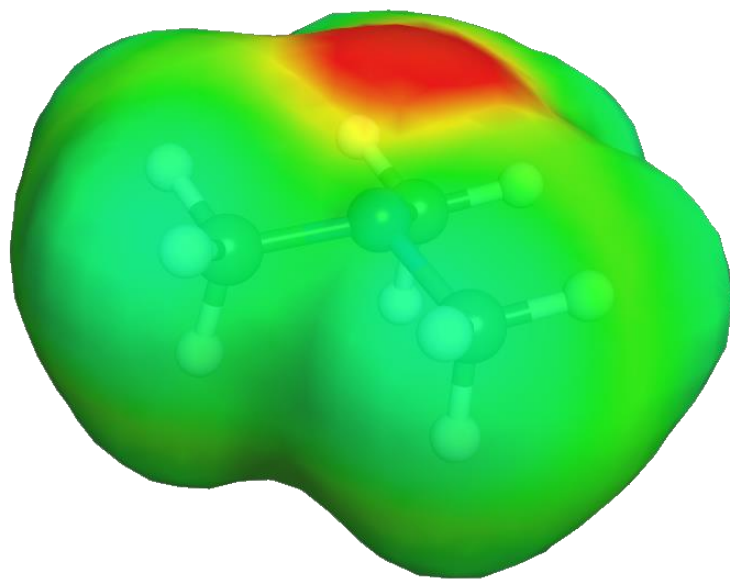
Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

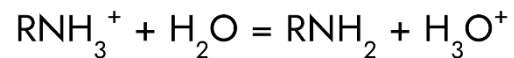
Struktura amin

wolna para
elektronowa na
atomie azotu



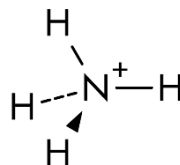
Wzajemna konwersja
enancjomerów amin

Zasadowość amin. Sole amoniowe

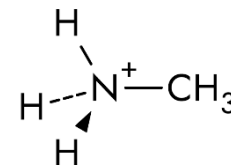


$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

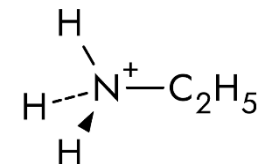
$$\text{pK}_a = -\log K_a$$



9,26



10,64



10,75

pK_a jonów alkiloamoniowych

Aminy jako zasady:

- mocniejsze niż H_2O ;
- słabsze niż:
 - jony wodorotlenkowe;
 - jony alkoholowe;
 - aniony alkanidowe;

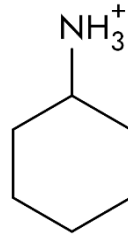
Porównanie mocy zasadowości amin:

porównanie wartości pK_a ich sprzężonych jonów alkiloamoniowych

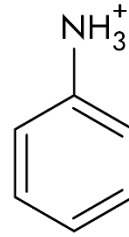
Jon amoniowy bardziej zasadowej aminy będzie miał większe pK_a niż jon amoniowy mniej zasadowej aminy

(bo sprzężony z nim kwas – jon alkiloamoniowy jest słabszy)

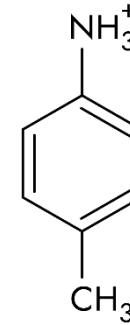
Zasadowość aryloamin.



10,64



4,58



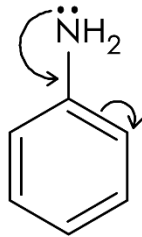
5,08

pK_a jonów amoniowych

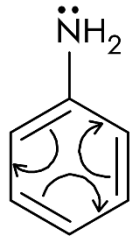
Aminy aromatyczne są znacznie słabszymi zasadami niż alkiloaminy

- pierścień aromatyczny wzmacnia kwasowość
- struktury rezonansowe

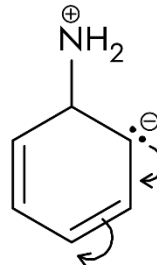
struktury Kekulego
dla pierścienia
aromatycznego



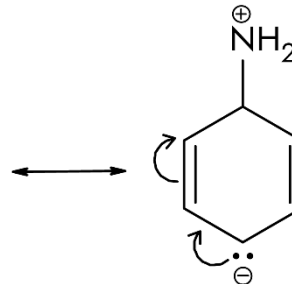
1



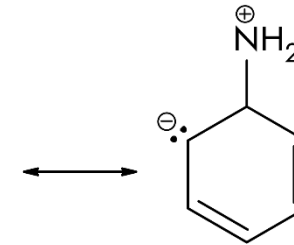
2



3



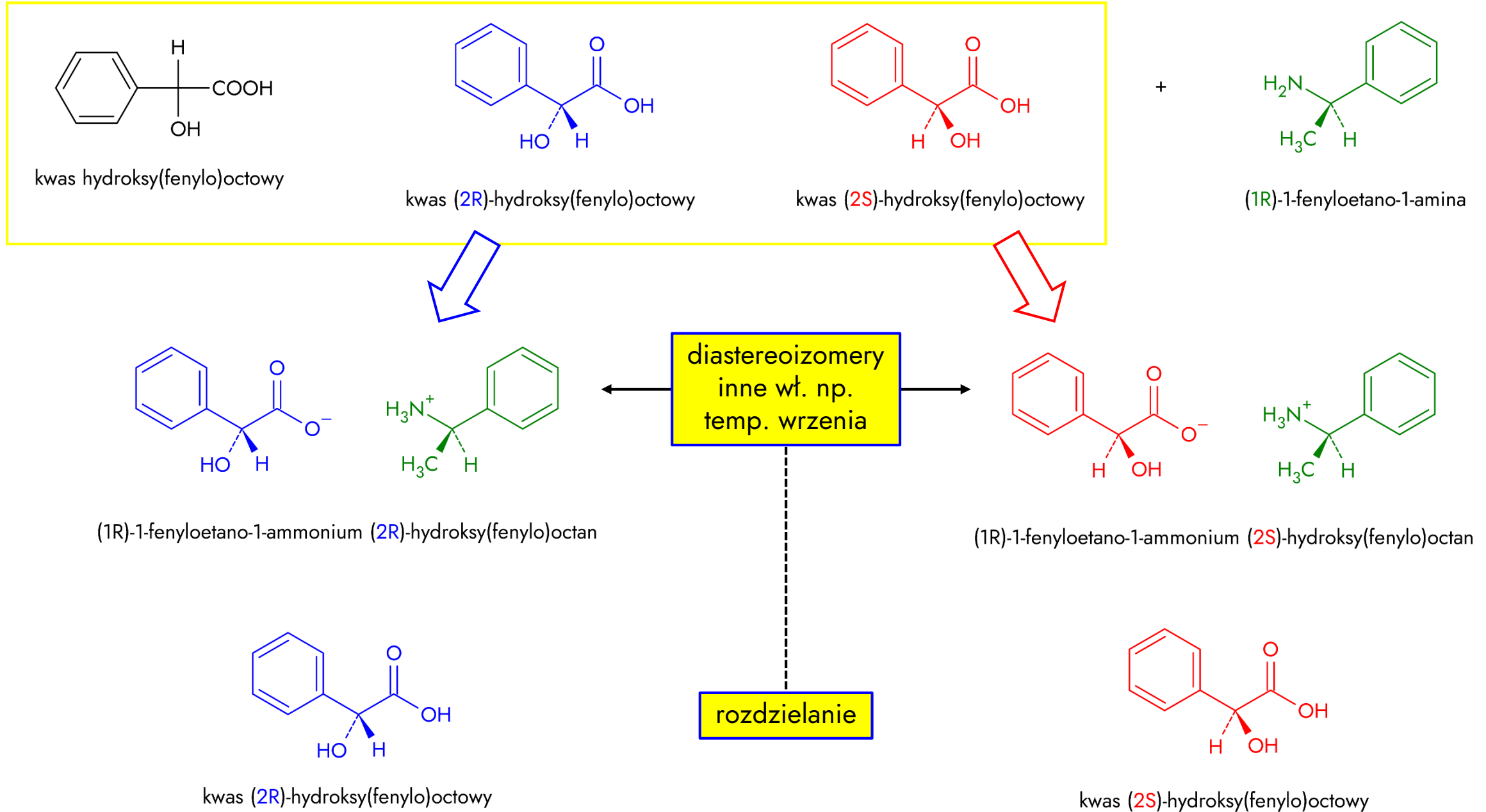
4



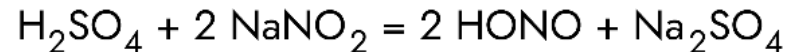
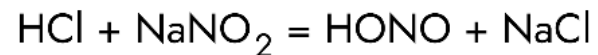
5

delokalizacja pary
elektronowej: bardziej
dostępna dla protonu

Aminy jako czynniki rozdzielające (enancjodyskryminujące)



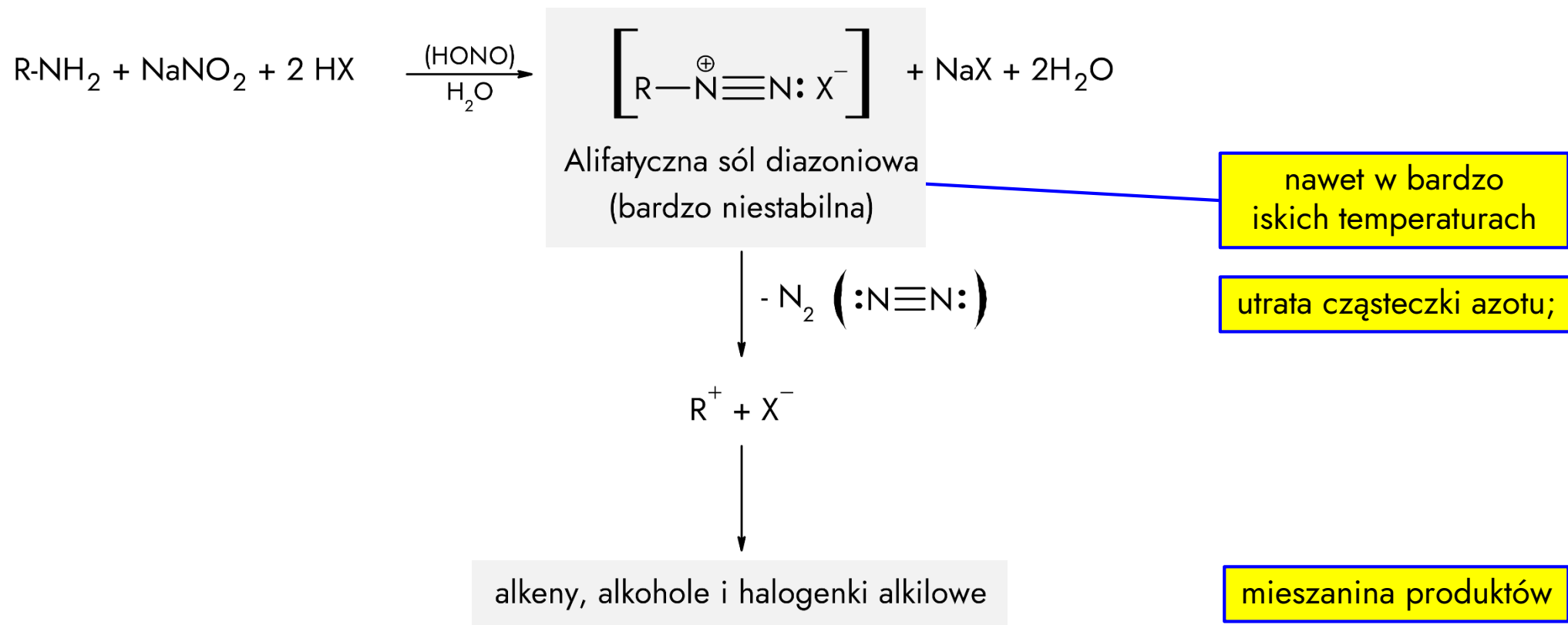
Reakcje amin z kwasem azotowym(III)



Kwas azotowy(III) dawniej kwas azotawy (HNO_2 : $\text{HO}-\text{N}=\text{O}$):

- niestabilny,
- słaby,
- przygotowywany in-situ:
 - NaNO_2 + mocny kwas ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$)
- reaguje z wszystkimi klasami amin, produkt zależny od rzędowości aminy

Reakcje 1° amin alifatycznych z kwasem azotowym(III) - diazoniowanie



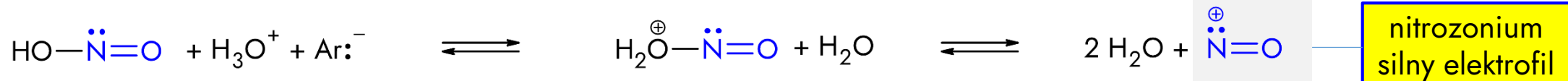
diazoniowanie 1° amin alifatycznych ma niewielkie znaczenie syntetyczne, ponieważ skutkuje złożoną mieszaniną produktów

Reakcje 1° aryloamin z kwasem azotowym(III) - diazowanie

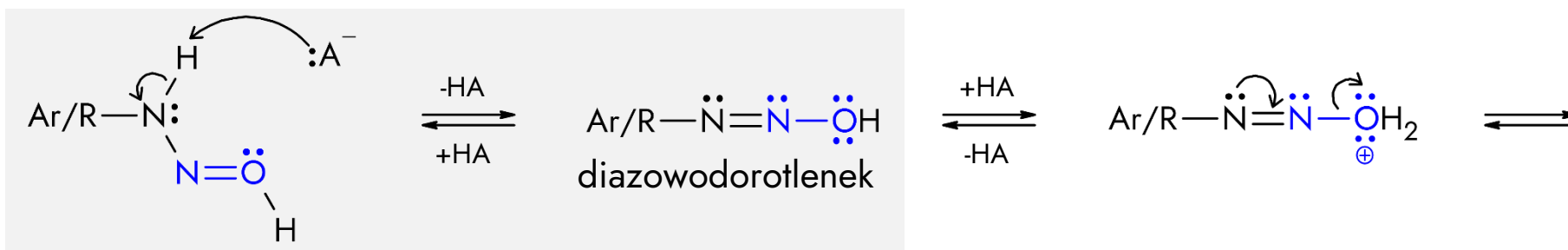
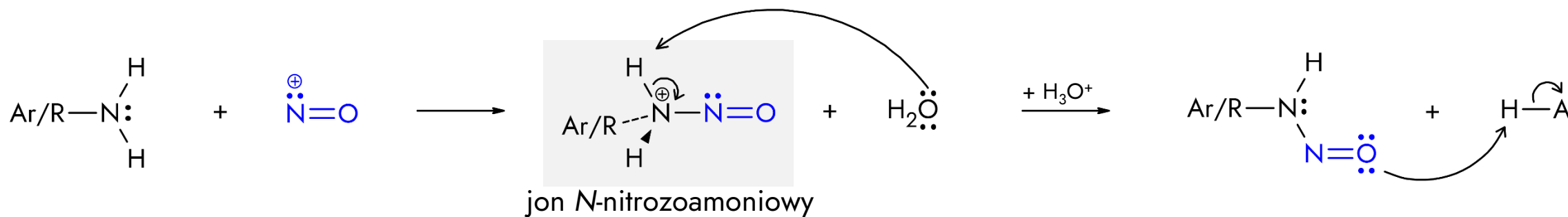
Najważniejsza reakcja amin
(dok. 1° aryloamin)
z kwasem azotowym(III)



Sól aryldiazoniowa
(stabilna poniżej 5°C)

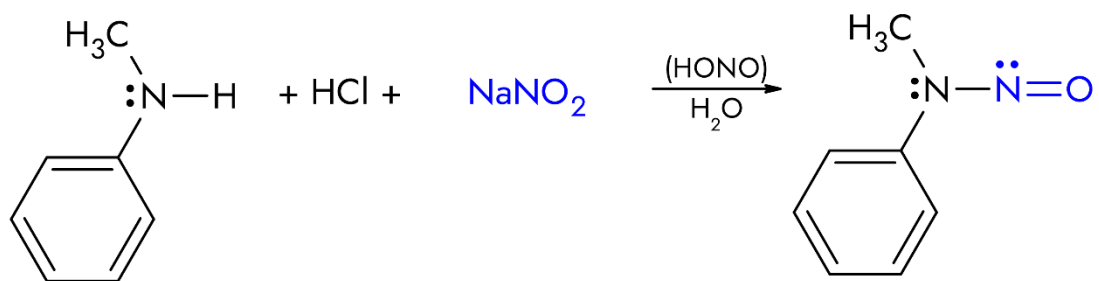
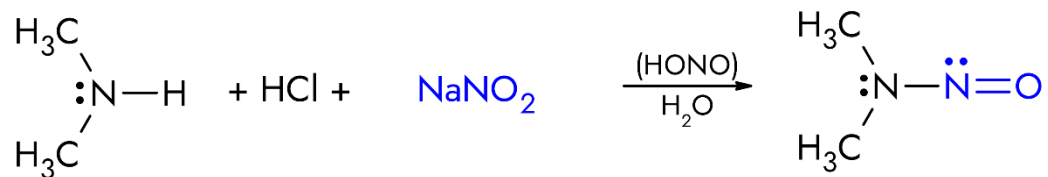


nitrozonium
silny elektrofil



grupa diazoniowa jest
łatwa do zastąpienia - barwniki

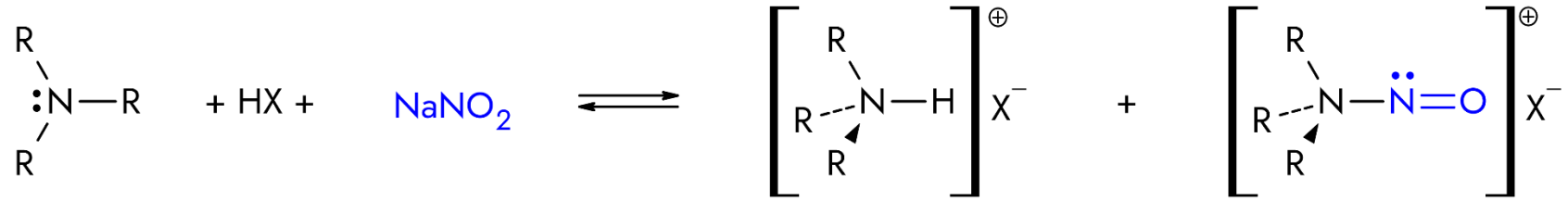
Reakcje amin 2° (arylowych i alkilowych) z kwasem azotowym(III)



powstają związki *N*-nitrozoaminy
- żółte oleiste ciecze

Reakcje 3° aryloamin z kwasem azotowym(III)

równowaga między aminą 3°, jej solą i związkiem *N*-nitrozoamoniowym

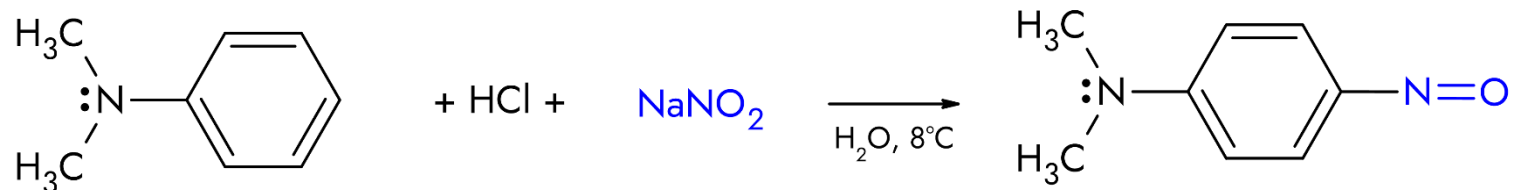


związki *N*-nitrozoamoniowe:

- stabilne w niskich temp.;
- niestabilne w wyższych temp. i roztw. wodnych;
- rozkładają się do aldehydów i ketonów;

3° aminy + HONO (HNO₂) tworzą związki *C*-nitrozoaromatyczne,

- nitrozowanie odbywa się prawie wyłącznie w pozycji 1,4 (*para*)

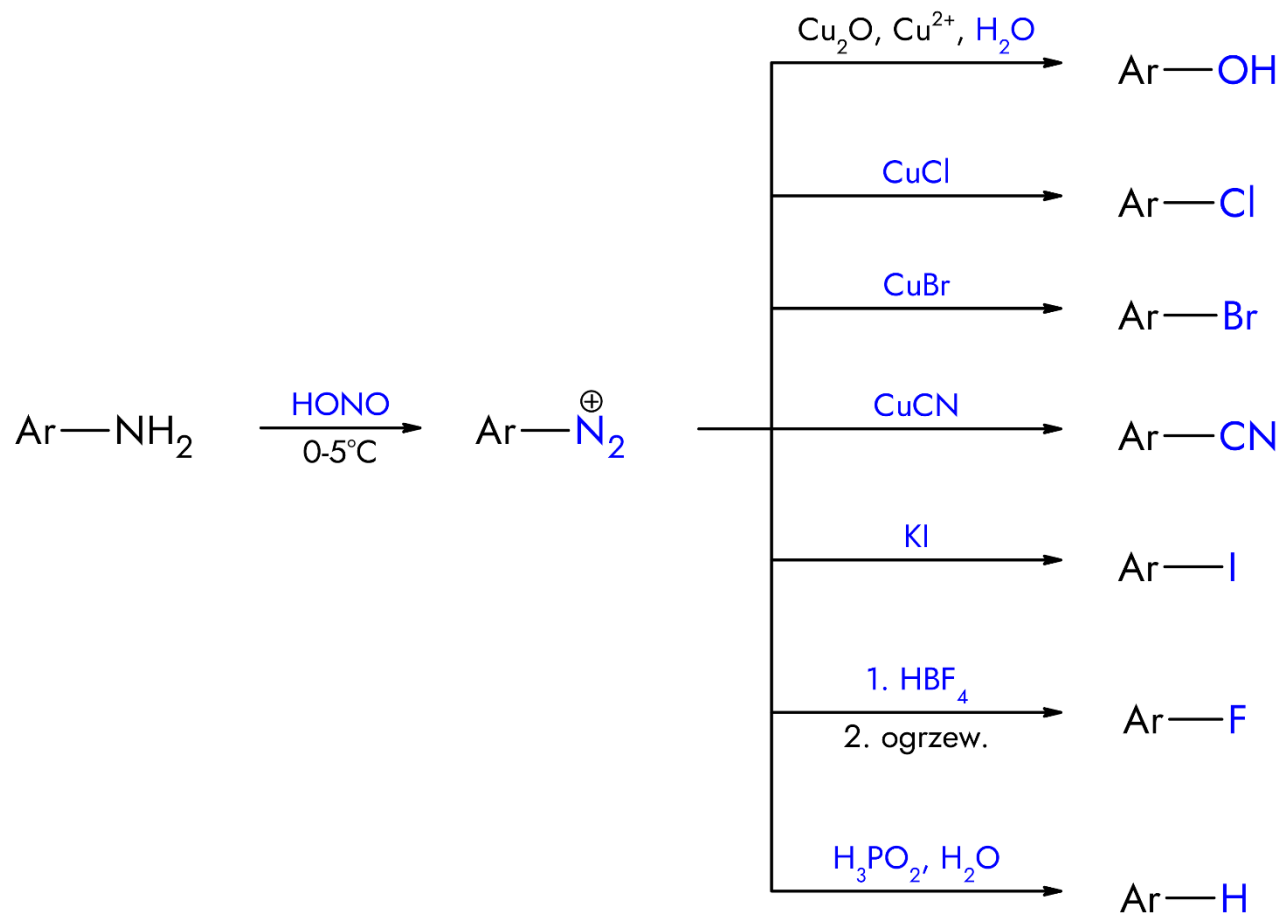


Reakcje wymiany soli aryldiazoniowych

sole aryldiazoniowe - użyteczne półprodukty w syntezie związków aromatycznych

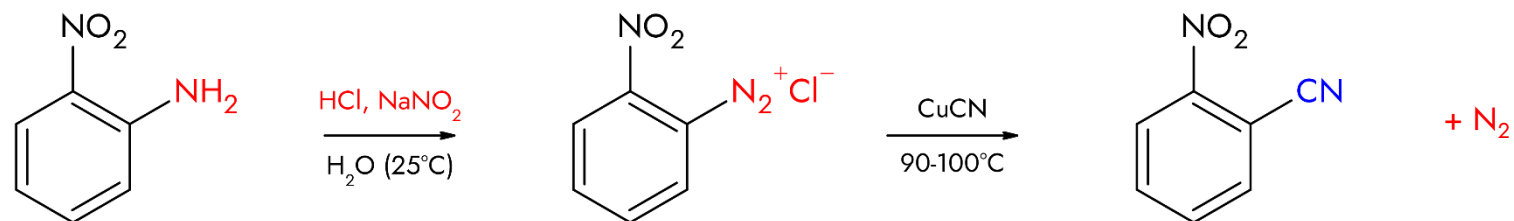
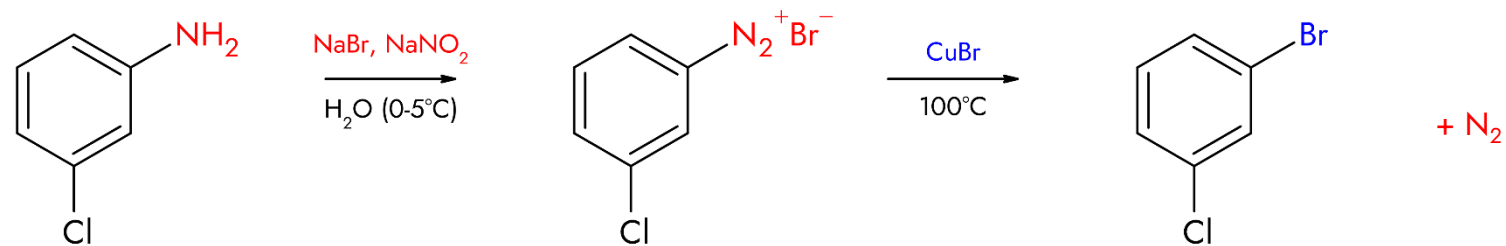
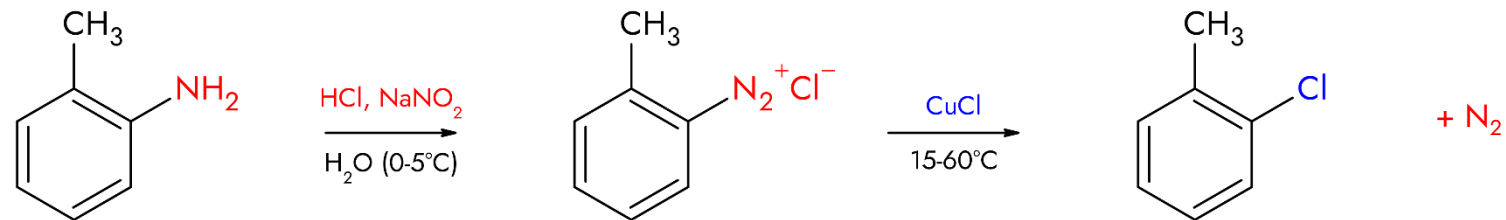
- grupa diazoniowa może być łatwo zastąpiona np.: -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH i -H

- sole diazoniowe wytwarzane przez diazoniowanie 1° amin aromatycznych,
- aryloaminy (substraty tej reakcji) syntezuje się przez redukcję związków nitrowych (po reakcji nitrowania)



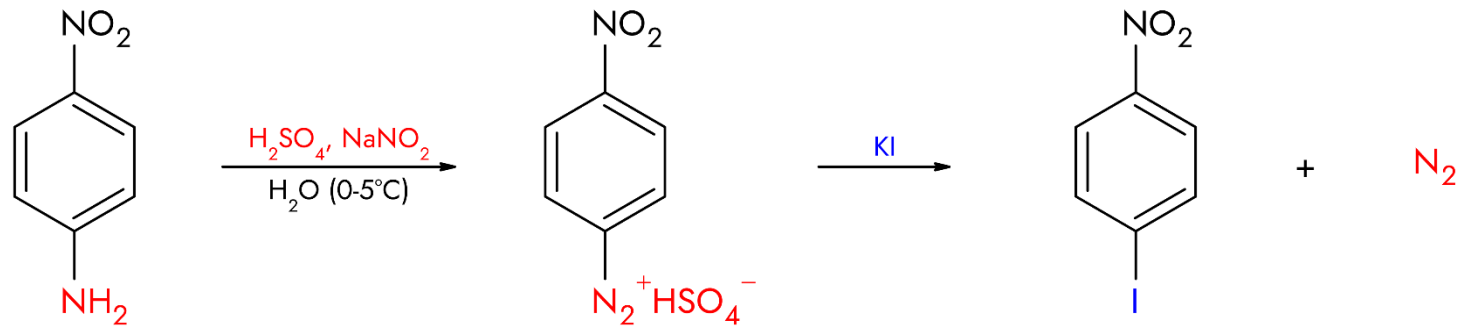
Większość soli aryldiazoniowych jest niestabilna pow. 5°C, wiele wybucha po wyschnięciu – odczynnik dodawana bezpośrednio do mieszaniny, nie ma potrzeby wydzielania produktu

Reakcja Sandmeyera – zastąpienie grupy diazoniowej przez -Cl, -Br lub -C≡N



mechanizm nie jest w pełni znany, najprawdopodobniej przebiega ona wg mechanizmu rodnikowego a nie jonowego

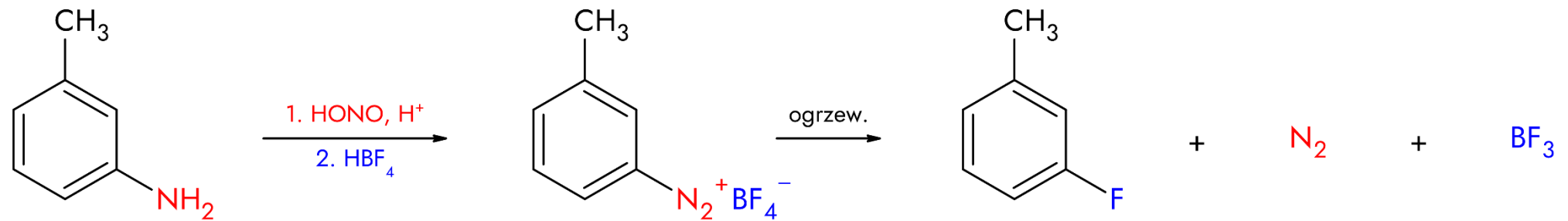
Zastąpienie grupy diazoniowej przez -I



Przykład: synteza *p*-jodonitrobenzenu

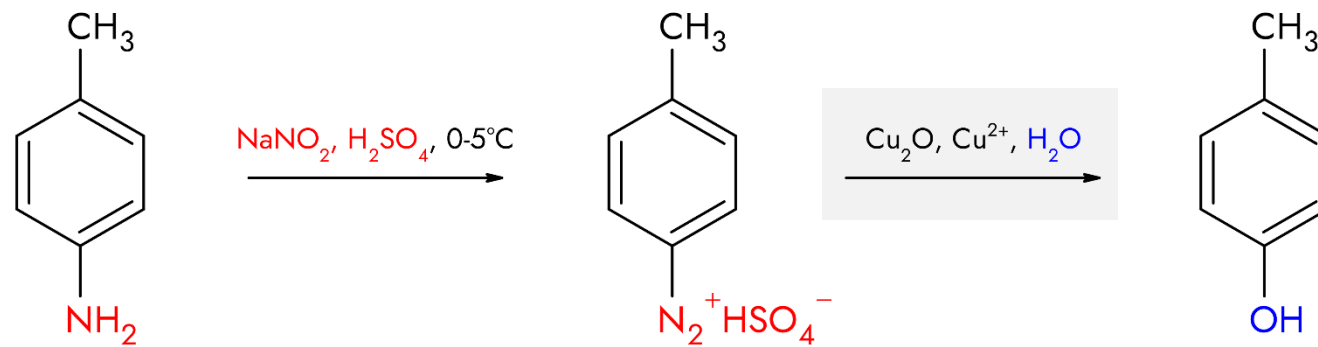
W jaki inny sposób można wprowadzić -I do pierścienia aromatycznego?

Reakcja Sandmeyera – zastąpienie grupy diazoniowej przez -F

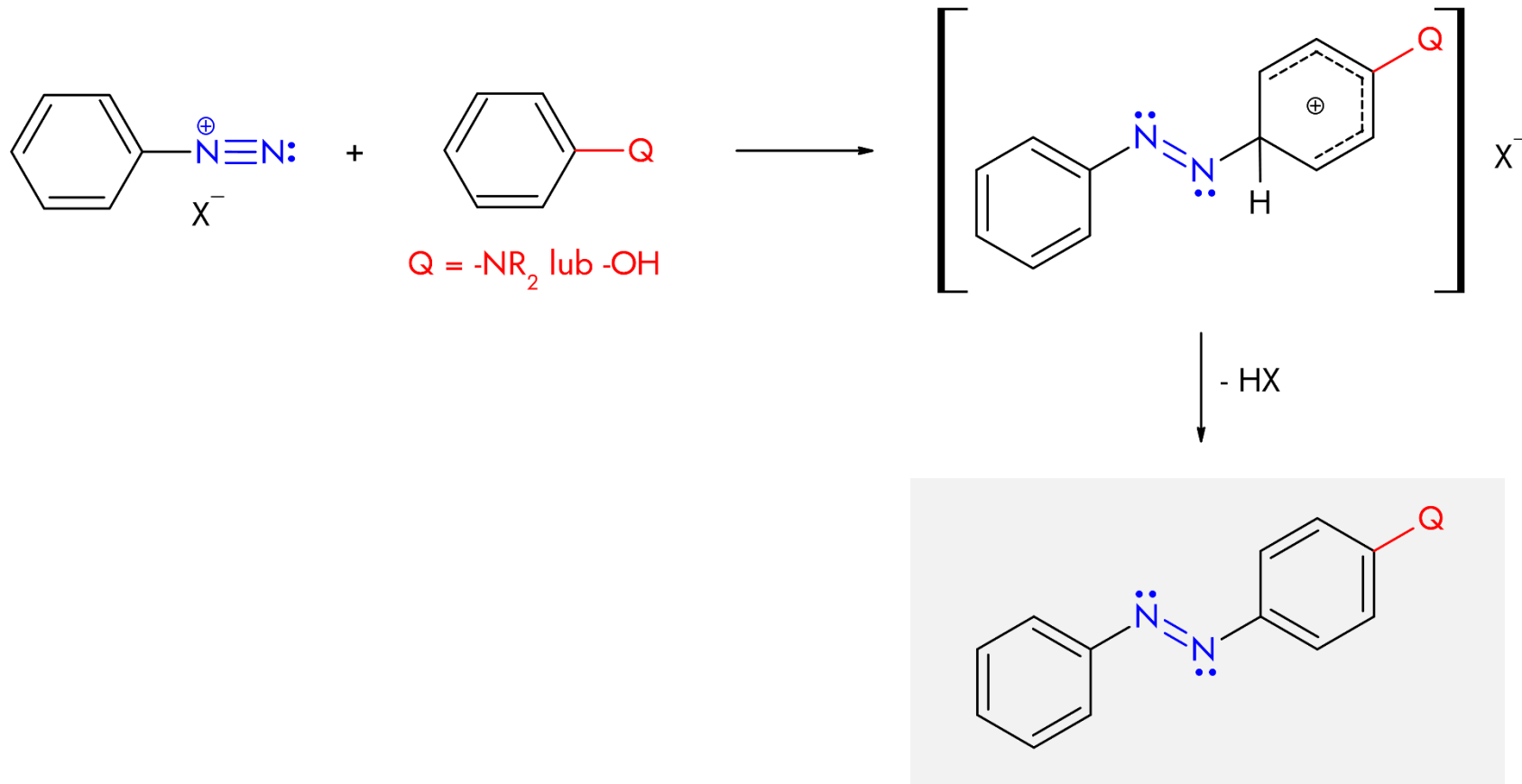


wytrącający się fluoroboran diazoniowy izoluje się, suszy i ogrzewa aż do rozkładu. Powstaje fluorek arylu.

Zastąpienie grupy diazoniowej przez -OH. Synteza fenoli



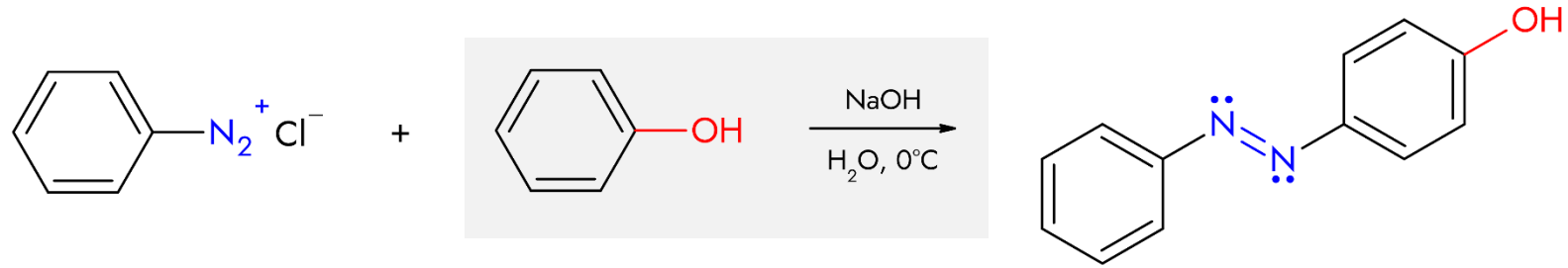
Reakcja sprzęgania soli diazoniowych



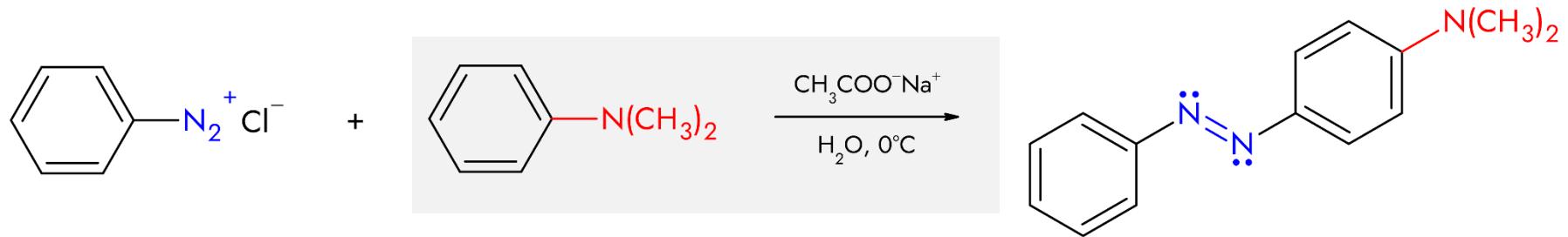
- jony aryldiazoniowe są słabymi elektrofili;
- reagują z wysoce reaktywnymi związkami aromatycznymi (fenolami i 3° aryloaminami) dając związki azowe;

jest to reakcja sprzęgania diazoniowego

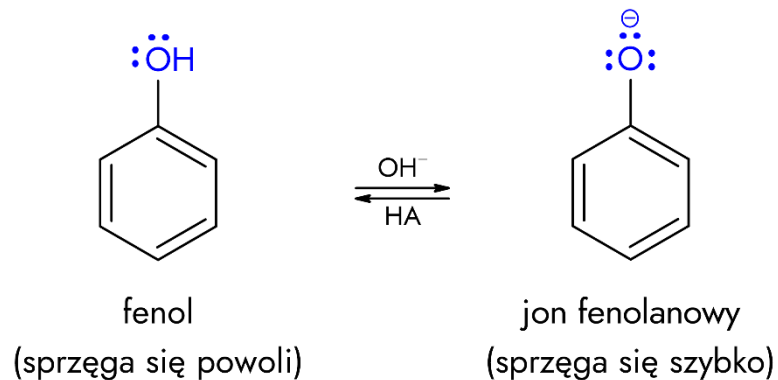
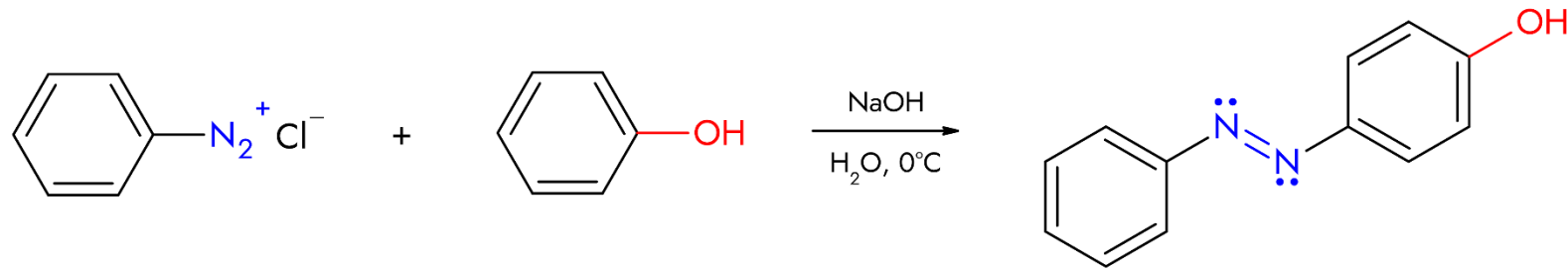
Reakcja sprzęgania soli diazoniowych - przykłady



Reagenty + środowisko!



Reakcja sprzęgania soli diazoniowych – fenole/jony fenolanowe

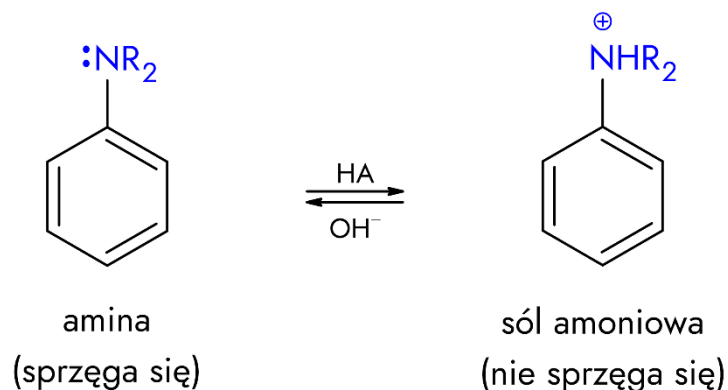
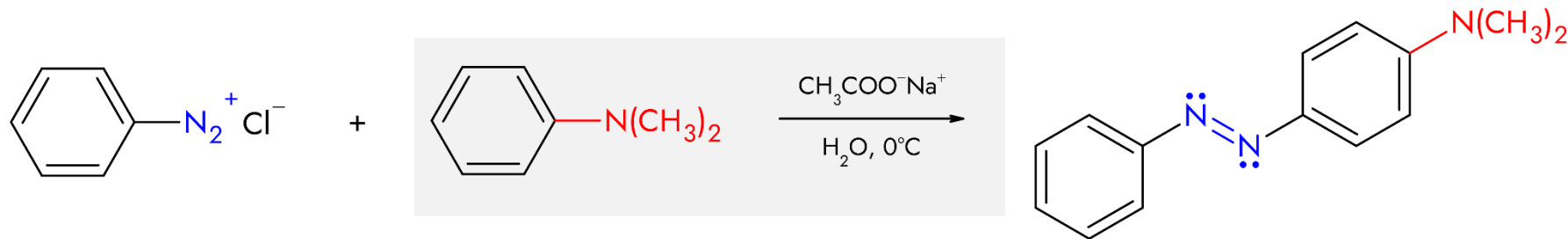


- grupa fenolanowa (O^-) jest silnym donorem (ujemny ładunek na atomie tlenu) - pierścień aromatyczny w jonie fenolanowym jest bardziej elektronododatni (orto/para),
- fenol/jon fenolanowy działa jako nukleofil,
- w przypadku fenolu, grupa -OH aktywuje pierścień aromatyczny, ale efekt ten jest ograniczony, ponieważ -OH nie ma pełnego ładunku ujemnego.
- w przypadku jonu fenolanowego, silniejszy efekt mezomeryczny i indukcyjny sprawia, że elektrony są łatwiej przekazywane do pierścienia aromatycznego, co zwiększa jego reaktywność wobec elektrofilów, takich jak sole diazoniowe.

Jony fenolanowe sprzęgają się szybciej niż fenol, ponieważ:

- mają wyższą gęstość elektronową na pierścieniu aromatycznym dzięki efektowi mezomerycznemu grupy -O^- .
- są silniejszymi nukleofilami, co przyspiesza reakcję z elektrofilami, takimi jak sole aryldiazoniowe.

Reakcja sprzęgania soli diazoniowych – fenole/jony fenolanowe



- wolna para elektronowa na atomie azotu w grupie -NH_2 silnie aktywuje pierścień aromatyczny przez efekt mezomeryczny i indukcyjny - pierścień aromatyczny staje się bardziej nukleofilowy,
- pierścień aktywowany łatwo atakuje sole aryldiazoniowe ($\text{Ar-N}_2^+\text{X}^-$), co prowadzi do powstania produktu sprzęgania w pozycji orto lub para.
- aminy aromatyczne mogą reagować w warunkach neutralnych lub lekko kwaśnych.
- sole amoniowe (np. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$) są znacznie mniej reaktywne w reakcjach sprzęgania z solami aryldiazoniowymi. - dezaktywacja pierścienia aromatycznego:
 - grupa -NH_3^+ (protonowana forma aminy) ma silny efekt indukcyjny, który odciąga elektrony od pierścienia aromatycznego - pierścień staje się mniej nukleofilowy,
- aminy aromatyczne sprzęgają się szybciej i łatwiej niż sole amoniowe, ponieważ:
 - grupa -NH_2 jest silnym donorem elektronów, podczas gdy grupa -NH_3^+ jest akceptorem elektronów, co dezaktywuje pierścień aromatyczny.
 - w solach amoniowych reakcja wymaga podniesienia pH w celu regeneracji wolnej aminy (-NH_2), która jest aktywna w sprzęganiu.