

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 12^η: Αμίνες

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



Τμήμα Επιστήμης
Τροφίμων & Διατροφής
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

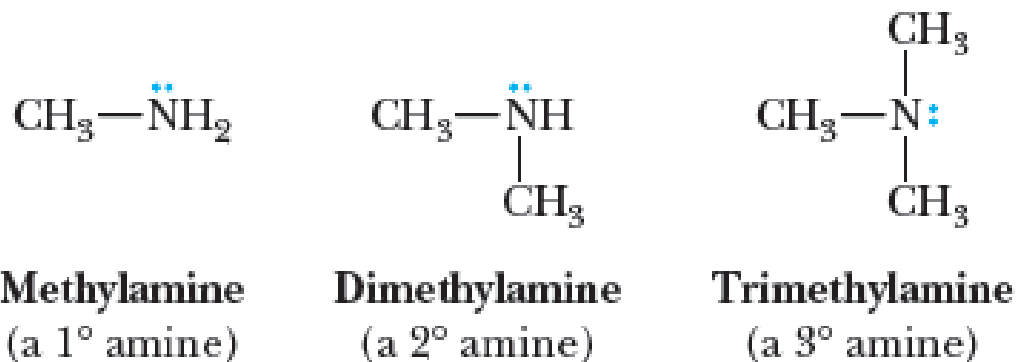


© 2019 - 2020

1. Δομή και κατηγοριοποίηση

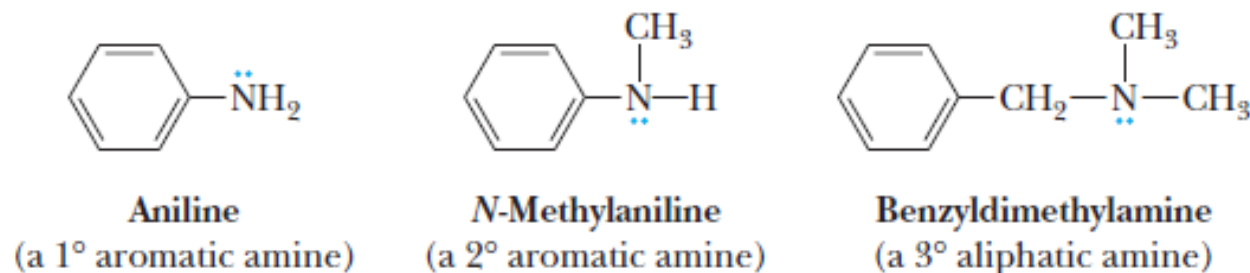
Οι αμίνες είναι παράγωγα της αμμωνίας, στην οποία ένα ή περισσότερα υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί από αλκυλ ή αρυλομάδες.

Οι αμίνες κατατάσσονται ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς, ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που ενώνονται απ' ευθείας με το άζωτο.



Οι αμίνες κατηγοριοποιούνται επιπλέον σε αλιφατικές και αρωματικές. Σε μια αλιφατική αμίνη, όλοι οι άνθρακες που ενώνονται με το άζωτο προέρχονται από αλκυλομάδες.

Σε μια αρωματική αμίνη, μια ή περισσότερες από τις ομάδες που ενώνονται με το άζωτο είναι αρυλομάδες.



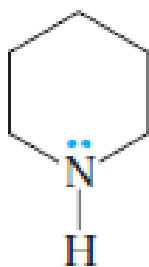
1. Δομή και κατηγοριοποίηση

Μια αμίνη της οποίας το άτομο αζώτου είναι μέρος δακτυλίου, κατηγοριοποιείται ως **ετεροκυκλική αμίνη** (heterocyclic amine). Όταν το άζωτο είναι μέρος αρωματικού δακτυλίου, κατηγοριοποιείται ως **ετεροκυκλική αρωματική αμίνη** (heterocyclic aromatic amine).

Παρακάτω δίνονται οι χημικοί τύποι δύο ετεροκυκλικών αλιφατικών και δύο ετεροκυκλικών αρωματικών αμινών.



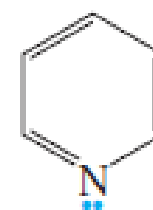
Pyrrolidine
(heterocyclic aliphatic amines)



Piperidine



Pyrrole
(heterocyclic aromatic amines)

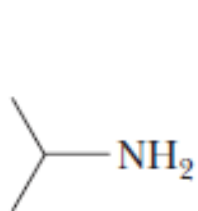


Pyridine

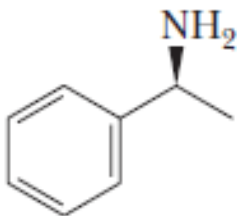
1. Ονοματολογία

Συστηματικά ονόματα

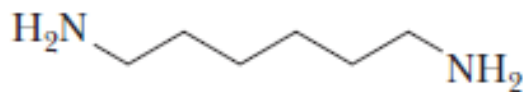
Τα συστηματικά ονόματα για τις αλιφατικές αμίνες προκύπτουν όπως και για τις αλκοόλες. Στο μητρικό αλκάνιο προστίθεται η κατάληξη -αμίνη.



2-Propanamine



(S)-1-Phenylethanamine



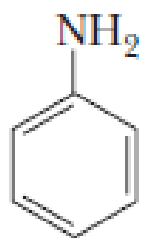
1,6-Hexanediamine

1. Ονοματολογία

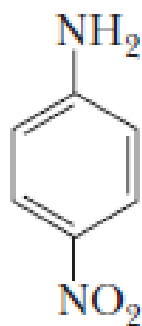
Συστηματικά ονόματα

Η ονομασία κατά IUPAC διατηρεί το κοινό όνομα για την ανιλίνη, την απλούστερη αρωματική αμίνη. Τα απλά παράγωγά της ονομάζονται χρησιμοποιώντας τα προθέματα *o*-, *m*-, και *p*- ή αριθμούς για να υποδειχθεί η θέση των υποκαταστατών.

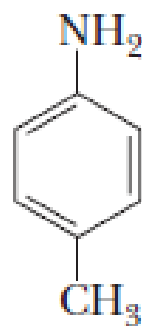
Αρκετά παράγωγα της ανιλίνης έχουν κοινά ονόματα που χρησιμοποιούνται ευρέως. Ανάμεσα σ' αυτά είναι η τολουϊδίνη για την μεθυλ-υποκατεστημένη και ανισιδίνη για την μεθοξυ-υποκατεστημένη ανιλίνη.



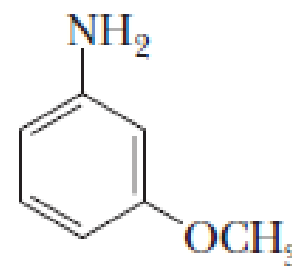
Aniline



4-Nitroaniline
(*p*-Nitroaniline)



4-Methylaniline
(*p*-Toluidine)



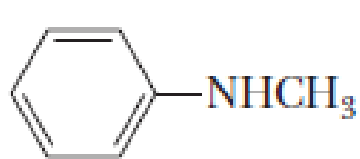
3-Methoxyaniline
(*m*-Anisidine)

1. Ονοματολογία

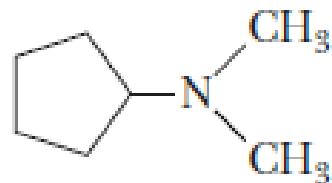
Συστηματικά ονόματα

Οι δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες ονομάζονται κοινώς ως *N*-υποκατεστημένες πρωτοταγείς αμίνες.

Για ασύμμετρες αμίνες, η μεγαλύτερη ομάδα λαμβάνεται ως η μητρική αμίνη. Ακολουθώς, η μικρότερη(ρες) ομάδα που ενώνεται με το άζωτο, και η θέση τους υποδεικνύεται με το πρόθεμα *N* (υποδεικνύοντας ότι ενώνονται με το άζωτο).

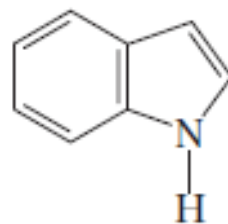


N-Methylaniline

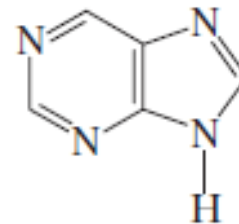


N,N-Dimethyl-
cyclopentanamine

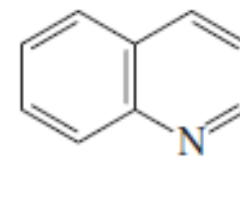
Παρακάτω δίνονται τα ονόματα και οι τύποι τεσσάρων ετεροκυκλικών αρωματικών αμινών, τα κοινά ονόματα των οποίων διατηρούνται από το σύστημα IUPAC.



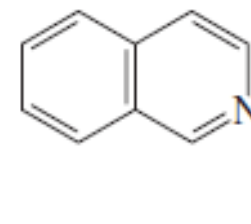
Indole



Purine



Quinoline



Isoquinoline

1. Ονοματολογία

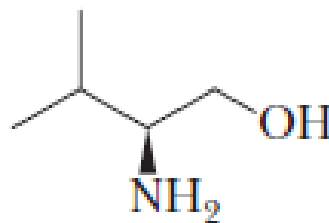
Συστηματικά ονόματα

Ανάμεσα στις λειτουργικές ομάδες που έχουν συζητηθεί, η -NH_2 είναι μια με τις χαμηλότερες προτεραιότητες.

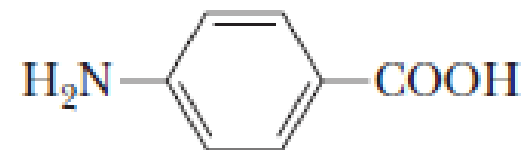
Οι παρακάτω ενώσεις περιέχουν η καθεμία λειτουργική ομάδα υψηλότερης προτεραιότητας από την αμινομάδα και, σύμφωνα μ' αυτό, η αμινομάδα υποδεικνύεται από το πρόθεμα *αμινο-*.



2-Aminoethanol



(S)-2-Amino-3-methyl-1-butanol



4-Aminobenzoic acid

1. Ονοματολογία

Κοινά ονόματα

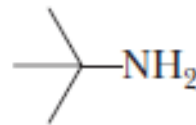
Τα κοινά ονόματα για τις περισσότερες αλιφατικές αμίνες προκύπτουν από την αλφαβητική σειρά των αλκυλομάδων που ενώνονται με το άζωτο, σε μια λέξη, με την κατάληξη *-αμίνη*. Δηλαδή, ονομάζονται ως αλκυλαμίνες.

Όταν τέσσερα άτομα ή ομάδες ενώνονται με το άζωτο, η ένωση ονομάζεται ως άλας της αντίστοιχης αμίνης.

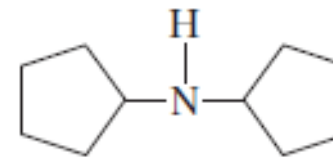
Η κατάληξη *-αμίνη* (ή *-ανιλίνη*, *πυριδίνη*, κτλ.) αντικαθίσταται από την *-αμμώνιο* (ή *ανιλίνιο*, *πυριδίνιο*, κτλ.), και προστίθεται το όνομα το ανιόντος.



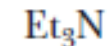
Methylamine



tert-Butylamine



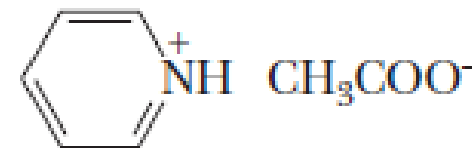
Dicyclopentylamine



Triethylamine



Triethylammonium
chloride



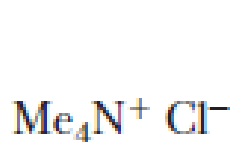
Pyridinium acetate

1. Ονοματολογία

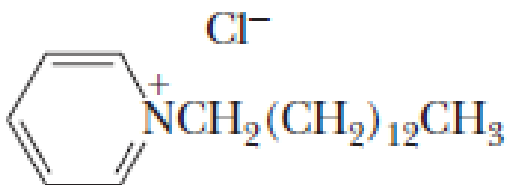
Κοινά ονόματα

Ένα ιόν που περιέχει ένα άτομο αζώτου ενωμένο με οποιονδήποτε συνδυασμό τεσσάρων αλκυλ ή αρυλομάδων κατηγοριοποιείται ως **τεταρτοταγές ιόν αμμωνίου** (quaternary (4°) ammonium ion).

Ενώσεις που περιέχουν τέτοια ιόντα έχουν ιδιότητες χαρακτηριστικές των αλάτων. Το χλωριούχο σετυλπυριδίνιο χρησιμοποιείται ως τοπικό αντισηπτικό και απολυμαντικό.



Tetramethylammonium
chloride



Tetradecylpyridinium chloride
(Cetylpyridinium chloride)



Benzyltrimethylammonium
hydroxide

2. Φυσικές ιδιότητες

Οι αμίνες είναι πολικές ενώσεις, και αμφότερες οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες σχηματίζουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Ο δεσμός υδρογόνου $\text{N-H}\cdots\text{N}$ είναι ασθενέστερος από τον δεσμό υδρογόνου $\text{O-H}\cdots\text{O}$, επειδή η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ αζώτου και υδρογόνου είναι μικρότερη από αυτήν μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου.

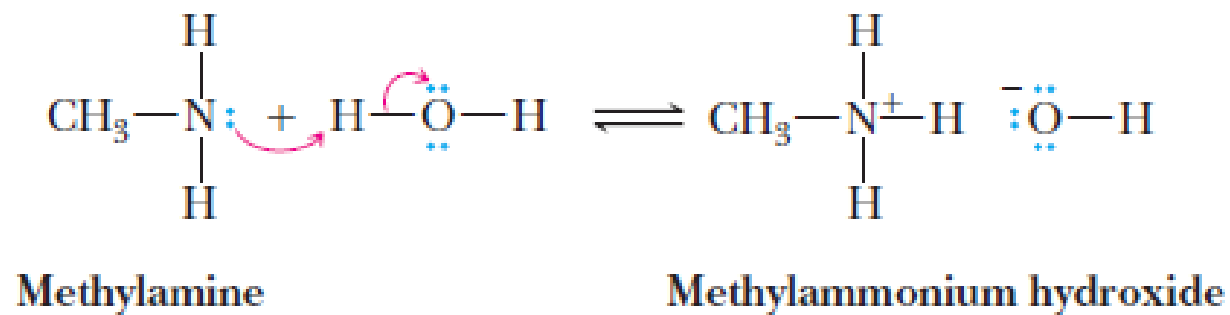
Η επίδραση του σχηματισμού διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μπορεί να φανεί συγκρίνοντας τα σημεία ζέσεως της μεθυλαμίνης και της μεθανόλης. Αμφότερες είναι πολικές ενώσεις που αλληλοεπιδρούν σε υγρή μορφή μέσω δεσμών υδρογόνου. Επειδή οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι στην μεθανόλη απ' ότι στην μεθυλαμίνη, η μεθανόλη έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως.

Όλες οι τάξεις αμινών σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Οι περισσότερες αμίνες χαμηλού μοριακού βάρους είναι πλήρως διαλυτές στο νερό. Οι αμίνες υψηλότερου μοριακού βάρους είναι μέτρια διαλυτές ή αδιάλυτες.

	CH_3CH_3	CH_3NH_2	CH_3OH
MW (g/mol)	30.1	31.1	32.0
bp ($^{\circ}\text{C}$)	-88.6	-6.3	65.0

3. Βασικότητα

Όπως η αμμωνία, όλες οι αμίνες είναι ασθενείς βάσεις, και τα υδατικά διαλύματα των αμινών είναι βασικά. Η διπλανή αντίδραση οξέος-βάσεως δίνεται με καμπυλωτά βέλη για να δοθεί έμφαση στο ότι, σ' αυτές τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίου, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο άζωτο σχηματίζει νέο ομοιοπολικό δεσμό με το υδρογόνο και αποβάλλει ιόν υδροξειδίου.



Είναι κοινό να εξετάζεται η βασικότητα των αμινών με αναφορά στην σταθερά ιονισμού του συζυγούς οξέος, όπως φαίνεται στον ιονισμό του ιόντος μεθυλαμμωνίου.

$$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$$
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = 2.29 \times 10^{-11} \quad \text{p}K_a = 10.64$$

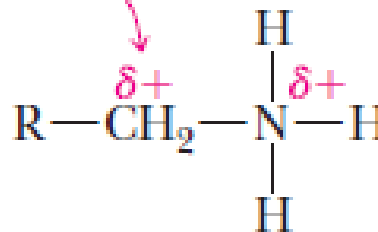
3. Βασικότητα

Αλιφατικές αμίνες

Όλες οι αλιφατικές αμίνες έχουν περίπου την ίδια βασικότητα, με την pK_a των συζυγών οξέων να κυμαίνεται σε 10–11, και είναι ελαφρώς ισχυρότερες βάσεις από την αμμωνία. Η αυξημένη βασικότητα μπορεί ν' αποδοθεί στην μεγαλύτερη σταθερότητα των ιόντων αλκυλαμμωνίου, όπως, για παράδειγμα, $RCH_2NH_3^+$ εν συγκρίσει με το NH_4^+ .

Αυτή η μεγαλύτερη σταθερότητα προκύπτει από την ικανότητα προσφοράς ηλεκτρονίων από τις αλκυλομάδες και την επακόλουθη μερική μετατόπιση θετικού φορτίου από το άζωτο στον άνθρακα του ιόντος αλκυλαμμωνίου.

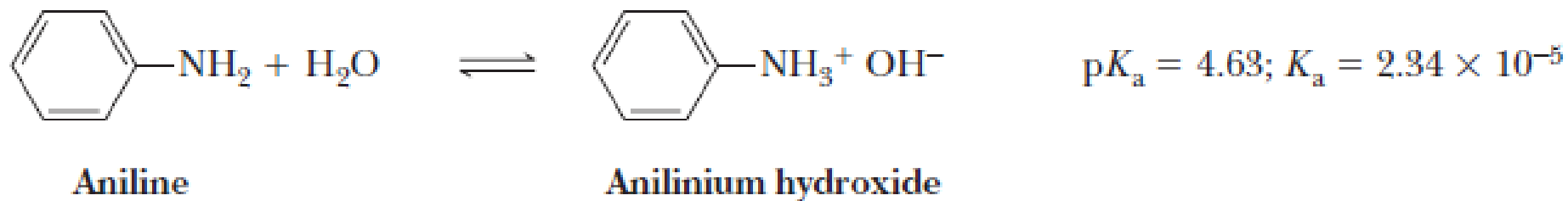
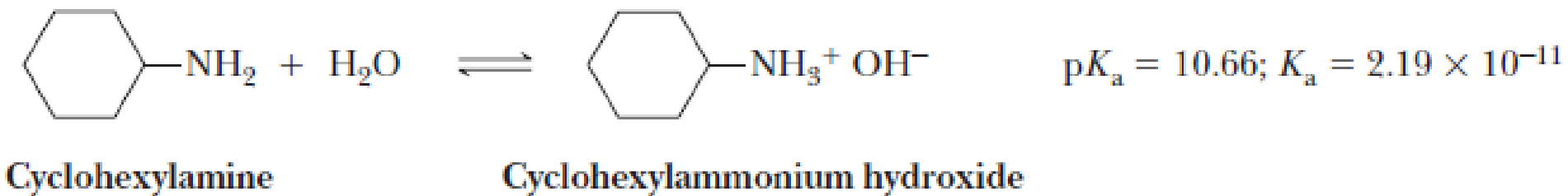
Positive charge is partially
delocalized onto the alkyl group.



3. Βασικότητα

Αρωματικές αμίνες

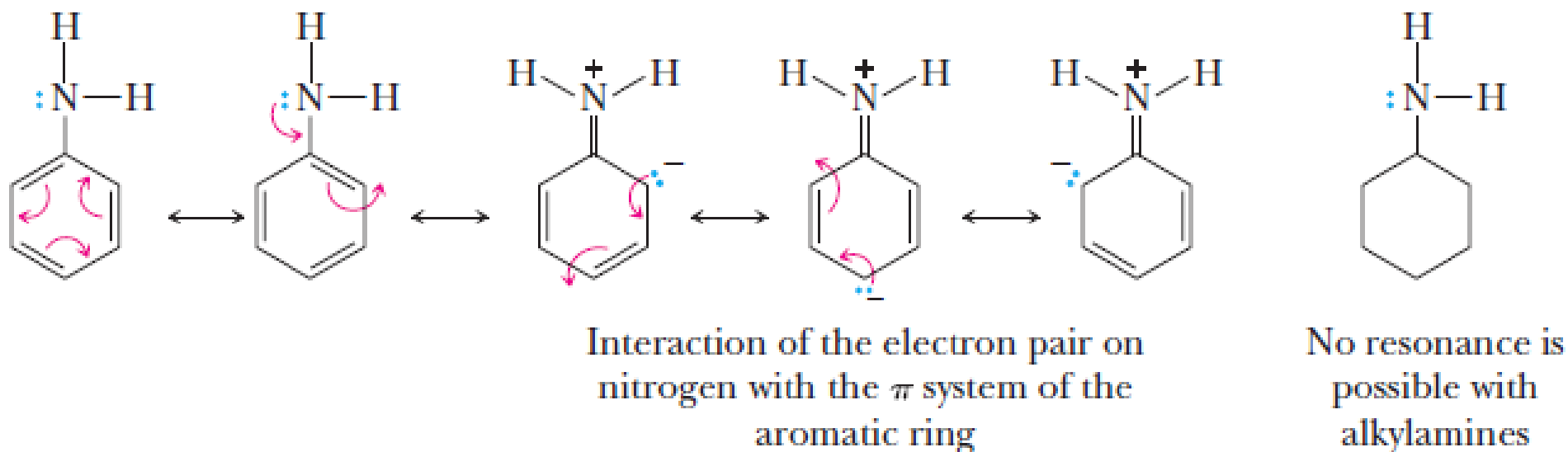
Οι αρωματικές αμίνες είναι σημαντικά ασθενέστερες βάσεις απ' ότι οι αλιφατικές. Για παράδειγμα, γίνεται σύγκριση των τιμών pK_a της ανιλίνης και της κυκλοεξυλαμίνης. Η σταθερά ιονισμού για το συζυγές οξύ της ανιλίνης είναι υψηλότερη (όσο μικρότερη η pK_a , τόσο ασθενέστερη η βάση) απ' ότι αυτή της κυκλοεξυλαμίνης κατά έναν παράγοντα 10^6 .



3. Βασικότητα

Αρωματικές αμίνες

Οι αρωματικές αμίνες είναι λιγότερο βασικές από τις αλιφατικές, λόγω του συνδυασμού δύο παραγόντων. Πρώτον, η σταθεροποίηση μέσω συντονισμού της μορφής ελεύθερης βάσης των αρωματικών αμινών.



3. Βασικότητα

Αρωματικές αμίνες

Για την ανιλίνη και άλλες αρυλαμίνες, η σταθεροποίηση μέσω συντονισμού είναι αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου με το π-σύστημα του αρωματικού δακτυλίου. Λόγω αυτής της αλληλοεπίδρασης συντονισμού, το ηλεκτρονιακό ζεύγος στο άζωτο είναι λιγότερο διαθέσιμο για αντίδραση με οξύ. Δεν υπάρχει τέτοια σταθεροποίηση συντονισμού για τις αλκυλαμίνες.

Επομένως, το ηλεκτρονιακό ζεύγος στο άζωτο μιας αλκυλαμίνης είναι πιο διαθέσιμο για αντίδραση με οξύ. Εν συγκρίσει με τις αρυλαμίνες, οι αλκυλαμίνες είναι ισχυρότερες βάσεις.

Ο δεύτερος παράγοντας που συμβάλλει στην μειωμένη βασικότητα των αρωματικών αμινών είναι το επαγωγικό φαινόμενο έλξης (απόσπασης) ηλεκτρονίων των ανθράκων του αρωματικού δακτυλίου με υβριδισμό sp^2 εν συγκρίσει με τους άνθρακες με υβριδισμό sp^3 των αλιφατικών αμινών.

Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο άζωτο σε μια αρωματική αμίνη ωθείται προς τον δακτύλιο και επομένως είναι λιγότερο διαθέσιμο για πρωτονίωση προς σχηματισμό συζυγούς οξέος της αμίνης. Αυτοί οι παράγοντες είναι οι ίδιοι που επενεργούν για να καταστήσουν το ιόν φαινοξειδίου λιγότερο βασικό από τα ιόντα αλκοξειδίου.

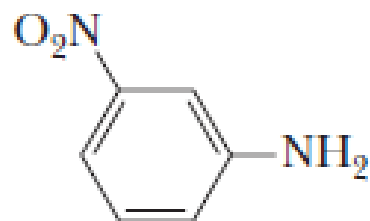
3. Βασικότητα

Αρωματικές αμίνες

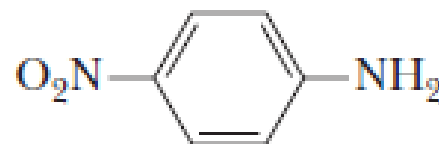
Ομάδες που προσφέρουν ηλεκτρόνια (π.χ. μεθυλ, αιθυλ και άλλες αλκυλομάδες) αυξάνουν την βασικότητα των αρωματικών αμινών, ενώ αντιθέτως ομάδες που έλκουν (αποσπούν) ηλεκτρόνια (π.χ. νιτρο, καρβονυλομάδα) μειώνουν την βασικότητά τους.

Η μείωση της βασικότητας λόγω υποκατάστασης με αλογόνα είναι αποτέλεσμα της απόσπασης ηλεκτρονίων μέσω επαγωγικού φαινομένου που ασκούν τα ηλεκτραρνητικά αλογόνα.

Η μείωση της βασικότητας λόγω υποκατάστασης με νιτροομάδα δημιουργείται από συνδυασμό του επαγωγικού φαινομένου και του συντονισμού, όπως φαίνεται συγκρίνοντας τις pK_a των συζυγών οξέων της 3-νιτροανιλίνης και 4-νιτροανιλίνης.



3-Nitroaniline
 pK_a 2.47



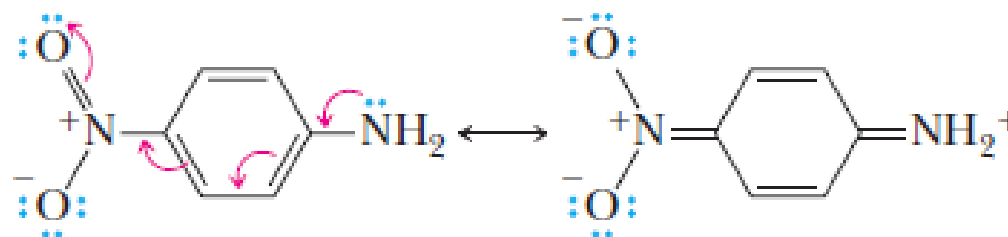
4-Nitroaniline
 pK_a 1.0

3. Βασικότητα

Αρωματικές αμίνες

Η ικανότητα της 3-νιτροομάδας να μειώνει την βασικότητα οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στο επαγωγικό φαινόμενο, ενώ αντιθέτως της 4-νιτροομάδας οφείλεται σε αμφότερα το επαγωγικό και τον συντονισμό.

Στην περίπτωση της para υποκατάστασης (και της ortho), η μετατόπιση του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων από το άζωτο της αμίνης εμπλέκει όχι μόνο τους άνθρακες του αρωματικού δακτυλίου, αλλά και τα άτομα οξυγόνου της νιτροομάδας.

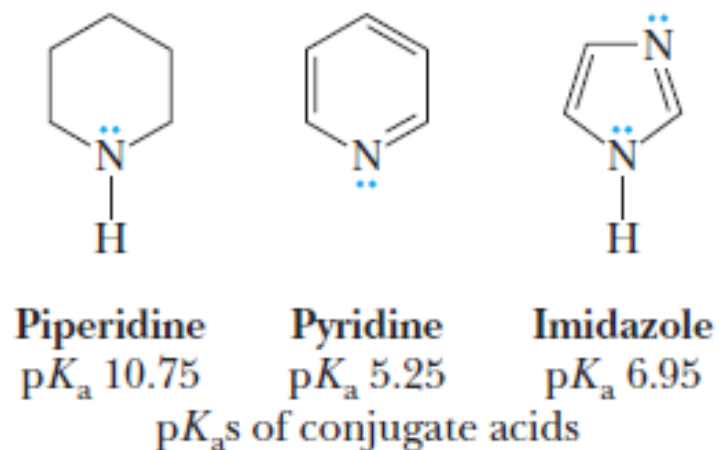


delocalization of the nitrogen lone pair onto
the oxygen atoms of the nitro group

3. Βασικότητα

Ετεροκυκλικές αρωματικές αμίνες

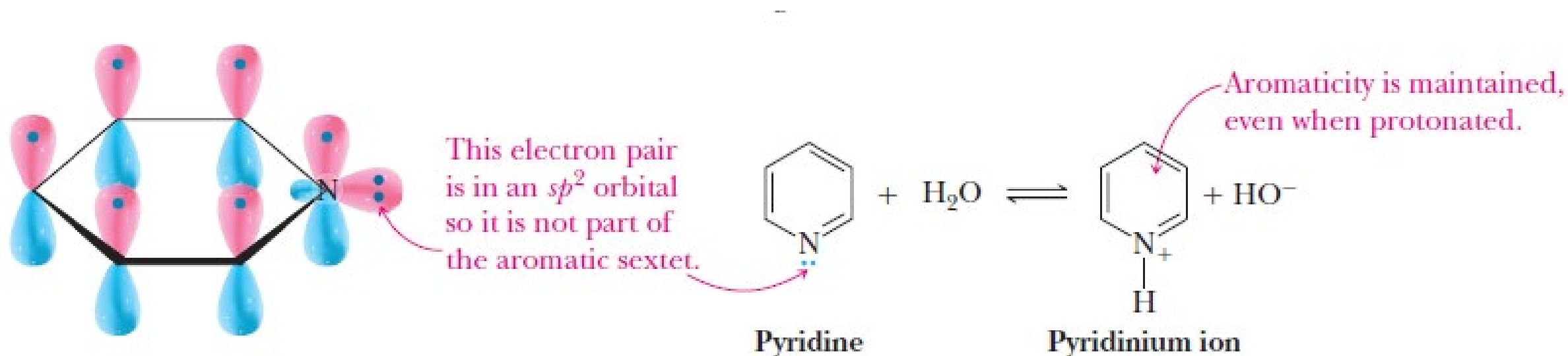
Οι ετεροκυκλικές αρωματικές αμίνες είναι ασθενέστερες βάσεις από τις αλιφατικές ετεροκυκλικές αμίνες. Συγκρίνονται για παράδειγμα οι pK_a των συζυγών οξέων της πιπεριδίνης, της πυριδίνης και του ιμιδαζολίου.



3. Βασικότητα

Ετεροκυκλικές αρωματικές αμίνες

Στην περίπτωση της πυριδίνης, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων δεν είναι μέρος της αρωματικής εξάδας. Βρίσκεται σ' ένα sp^2 υβριδικό τροχιακό στο επίπεδο του δακτυλίου και κάθετο στα έξι $2p$ τροχιακά που περιέχουν την αρωματική εξάδα.



3. Βασικότητα

Ετεροκυκλικές αρωματικές αμίνες

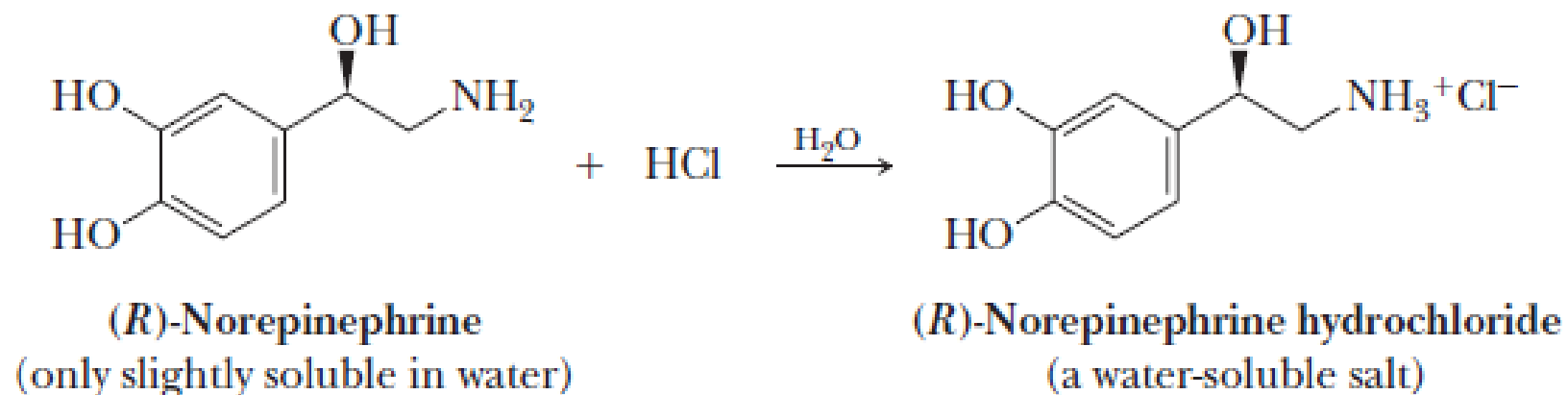
Μεταφορά πρωτονίου από το νερό ή άλλο οξύ στην πυριδίνη δεν εμπλέκει τα ηλεκτρόνια της αρωματικής εξαάδας. Γιατί τότε η πυριδίνη είναι σημαντικά πιο ασθενής βάση απ' ότι οι αλιφατικές αμίνες?

Η απάντηση είναι ότι το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο άζωτο της πυριδίνης βρίσκεται σ' ένα σχετικά ηλεκτραρνητικό sp^2 υβριδικό τροχιακό, ενώ αντιθέτως στις αλιφατικές αμίνες, το μονήρες ζεύγος βρίσκεται σ' ένα sp^3 υβριδικό τροχιακό.

Αυτό το φαινόμενο μειώνει σημαντικά την βασικότητα του ζεύγους ηλεκτρονίων σ' ένα άζωτο υβριδισμένο σε sp^2 , εν συγκρίσει μ' ένα άζωτο υβριδισμένο σε sp^3

4. Αντίδραση με οξέα

Οι αμίνες, είτε υδατοδιαλυτές είτε όχι, αντιδρούν ποσοτικά με ισχυρά οξέα προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών αλάτων, όπως φαίνεται από την αντίδραση της νορεπινεφρίνης με υδατικό HCl προς σχηματισμό χλωριούχου άλατος.



Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7th Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.