

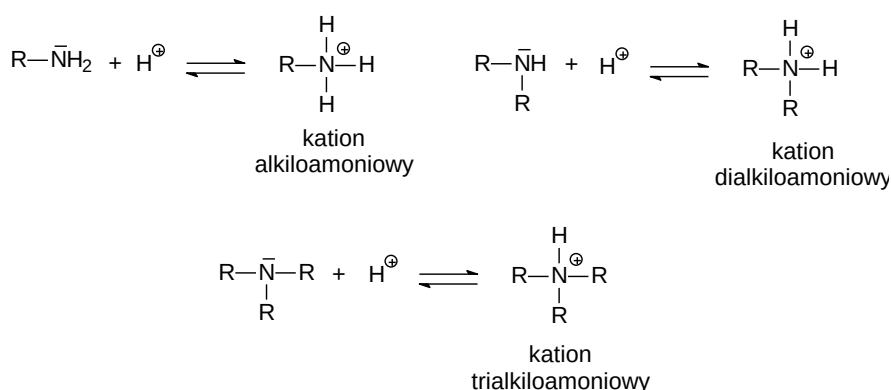
Reakcje charakterystyczne amin i aminokwasów

Maria Jamrozik

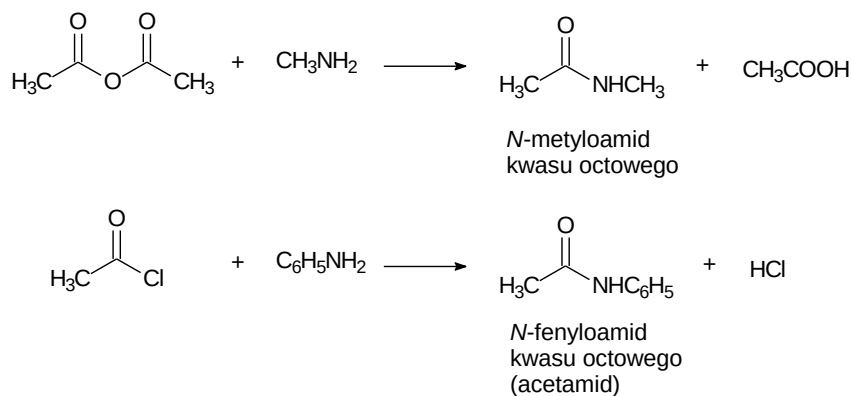
Zastąpienie atomów wodoru w amoniaku grupami alkilowymi lub aryłowymi prowadzi do powstania związków, zawierających jedno, dwa lub trzy wiązania C-N. Związki te nazywamy aminami. Rozróżniamy aminy pierwszorzędowe RNH_2 , drugorzędowe R_2NH i trzeciorzędowe R_3N . Najważniejsze właściwości amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych są zdeterminowane przez reaktywność atomu azotu, który dzięki obecności wolnej pary elektronowej posiada silnie zaznaczone właściwości zasadowe i nukleofilowe.

Do najważniejszych reakcji amin należą :

1. Tworzenie soli z kwasami nieorganicznymi i organicznymi polegające na odwracalnym przyłączeniu protonu do wolnej pary elektronów.



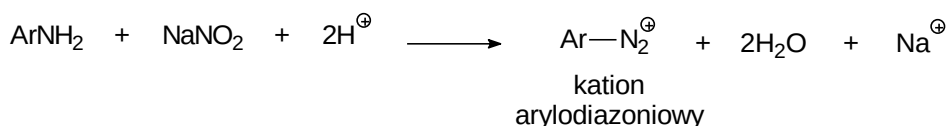
2. Acylowanie pod wpływem reaktywnych pochodnych kwasów (chlorki lub bezwodniki kwasowe)



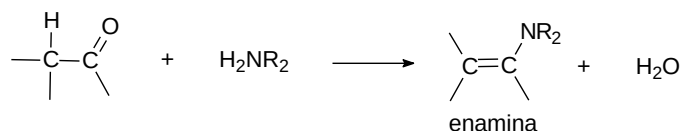
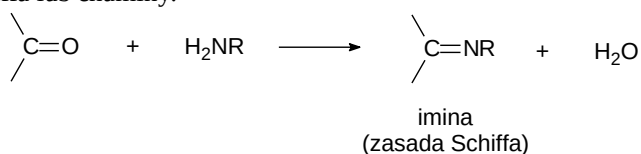
Reakcji acylowania ulegają aminy pierwszo- i drugorzędowe.

3. Reakcje z azotanem (III) sodu wobec mocnego kwasu mineralnego. Szczególne znaczenie ma reakcja azotanu

(III) sodu wobec mocnego kwasu mineralnego z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi, prowadząca do powstawania soli diazoniowych.

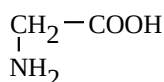


4. Reakcje amin pierwszo- i drugorzędowych z aldehydami i ketonami, w których powstają iminy, dawniej nazywane zasadami Schiffa lub enaminy.

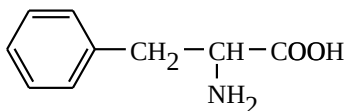


Aminokwasem w ścisłym znaczeniu tego słowa jest każdy związek zawierający w cząsteczce grupę aminową i dowolną grupę kwasową ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$), ale potocznie nazwa ta odnosi się do kwasów aminokarboksylowych z grupą NH_2 w położeniu α względem grupy COOH .

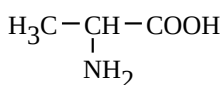
Nomenklatura systematyczna nie jest stosowana do aminokwasów białkowych. Wszystkie aminokwasy występujące w białkach mają nazwy zwyczajowe, które są powszechnie stosowane.



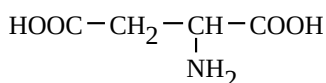
glicyna (Gly)



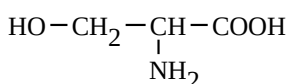
fenylalanina (Phe)



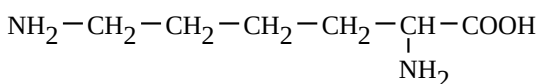
alanina (Ala)



kwas asparaginowy (Asp)

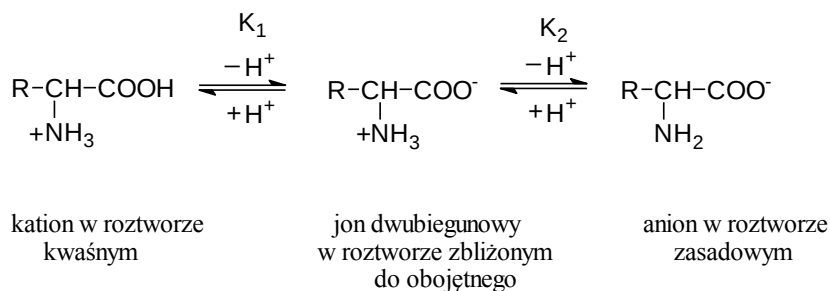


seryna (Ser)



lizyna (Lys)

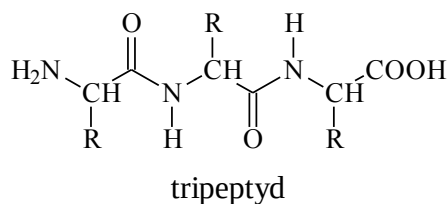
Aminokwasy są typowymi związkami amfoterycznymi, ponieważ z powodu obecności grup aminowych i karboksylowych są jednocześnie kwasami i zasadami. Z badań rentgenograficznych i spektroskopowych wynika, że w stanie stałym aminokwasy istnieją wyłącznie w postaci soli wewnętrznych, powstających w wyniku przeniesienia protonu od kwaśnej grupy COOH do zasadowej grupy NH_2 . Cząsteczki tego rodzaju soli wewnętrznych są nazywane jonami dwubiegunowymi lub obojnaczymi. W wodnych roztworach aminokwasów ustalają się równowagi, w których biorą udział jony obojnacze, kationy i aniony, występujące w stężeniach zależnych od pH roztworu i od budowy aminokwasu. W przypadku aminokwasów zawierających tylko jedną grupę kwasową i jedną grupę zasadową, mamy do czynienia z równowagą trzech form jonowych :



Zgodnie z powyższym zapisem typowe aminokwasy mają dwie stałe dysocjacji K_1 i K_2 . Stała K_1 odpowiada dysocjacji grupy karboksylowej kationu istniejącego w środowisku kwaśnym, a K_2 odnosi się do dysocjacji grupy amonowej jonu dwubiegunowego.

Do pełnego opisu właściwości kwasowo-zasadowych aminokwasów potrzebna jest oprócz wartości K_1 i K_2 , także wielkość pH, przy którym aminokwas istnieje w postaci jonu dwubiegunowego, a stężenia formy kationowej i anionowej są sobie równe. Odpowiednia wartość pH jest nazwana punktem izoelektrycznym aminokwasu i oznaczona jest symbolem pI.

Przemiany aminokwasów można podzielić na reakcje grupy aminowej i karboksylowej. Jako związki dwufunkcyjne, aminokwasy mogą łączyć się ze sobą wiązaniami amidowymi, tworząc produkty zawierające dowolną ilość grup $-CO-NH-$. Powstają peptydy, w których można wyróżnić charakterystyczne ugrupowanie atomów, zwane wiązaniem peptydowym $-CO-NH-$. Przykładem tworzenia takich wiązań jest poniższy tripeptyd.

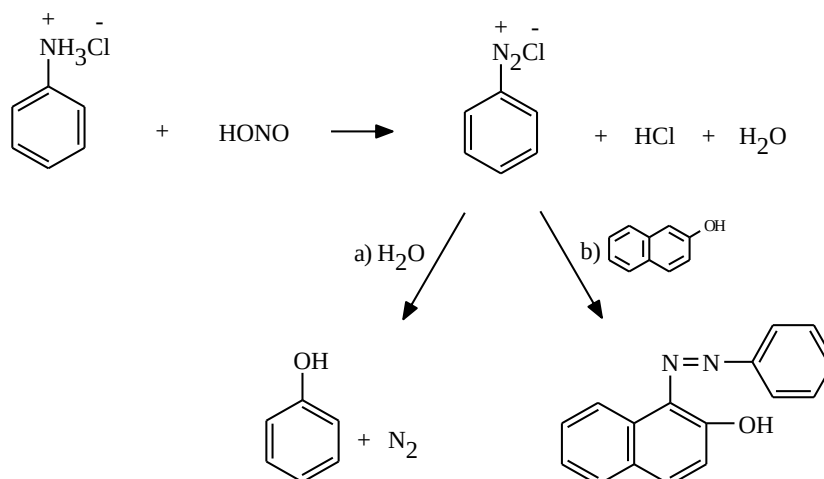


Wykonanie ćwiczenia.

Otrzymałą próbkę aminy zidentyfikować na podstawie:

- Oznaczenia temperatury topnienia dla osadów
- Przeprowadzenia analizy widma IR otrzymanej aminy.
- Reakcji z kwasem azotowym(III).
- Wykonania stałej pochodnej acetylowej lub benzolowej i oznaczenia jej temperatury topnienia.

Aminy pierwszorzędowe aromatyczne. Diazowanie a) termiczny rozkład soli diazoniowej (reakcja zagotowania)
b) sprzęganie.



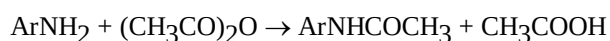
Wykonanie. W zlewce o pojemności 50 cm³ umieszcza się badaną substancję w ilości 0,05-0,5 g i rozpuszcza się w 3 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego, a następnie rozcieńcza się 5 cm³ wody i chłodzi do temperatury 0 °C w zlewce zawierającej niewielką ilość lodu. Potem wstrząsając dodaje się powoli kroplami roztwór 1,0 g azotanu(III) sodu w 5 cm³ wody aż do dodatniej próby z papierkiem jodokrobiowym. Barwa niebieska wskazuje na obecność wolnego kwasu azotowego(III).

- 2-3 cm³ roztworu tak otrzymanej soli diazoniowej wlewa się do probówki i lekko ogrzewa. Obserwuje się wydzielanie pęcherzyków gazu (azot).
- 2-3 cm³ roztworu otrzymanej soli diazoniowej dodaje się do 0,1 g 2-naftolu rozpuszczonego w 2 cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodowego i 5 cm³ wody. Wydzielanie się pomarańczowoczerwonego drobnokrystalicznego osadu wskazuje na obecność pierwszorzędowej aminy aromatycznej.

Wykonanie stałej pochodnej acetylowej lub benzoilowej .

1) Acetylowanie

Aminy pierwszo- i drugorzędowe, łatwo reagują z bezwodnikiem octowym.



Wykonanie. 1,0g aminy, umieszczonej w kolbie stożkowej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się do wrzenia w ciągu 15 min. z 4-5 cm³ bezwodnika octowego. Dla amin trudno ulegających acetylowaniu jest wskazane użycie mieszaniny bezwodnik octowy/pirydyna w stosunku objętościowym (1:7). Po oziębieniu mieszaninę produktów wlewa się do około 25 cm³ wody, umieszcza się w łaźni lodowej i dokładnie zobojętnia stałym węglanem sodowym, po czym odsącza się wydzielony osad acetylowej pochodnej na lejku Büchnera. W przypadku stosowania pirydyny, po wlaniu mieszaniny produktów do wody pirydynę zobojętnia się rozcieńczonym kwasem siarkowym przy jednoczesnym chłodzeniu. Odsączony osad przemywa się dokładnie wodą, a następnie krystalizuje z wody lub rozcieńczonego etanolu.

2) Benzoilowanie

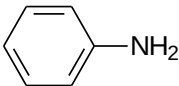
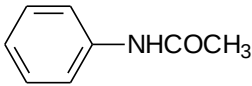
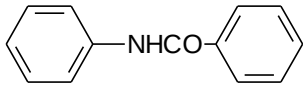
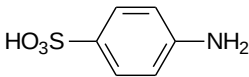
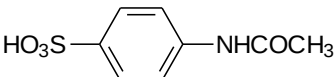
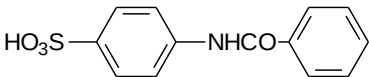
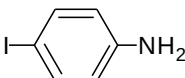
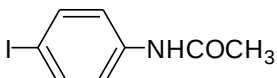
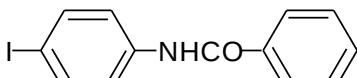
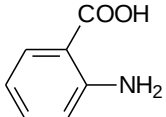
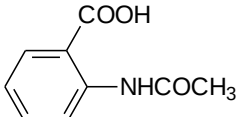
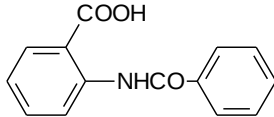
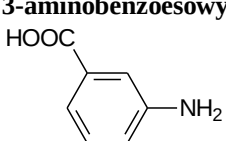
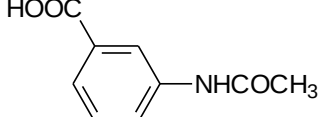
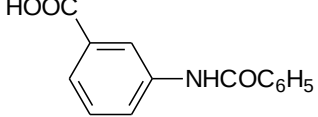
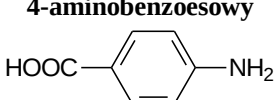
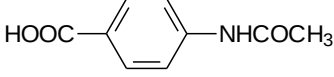
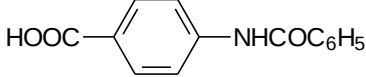
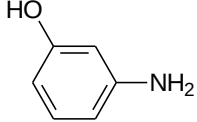
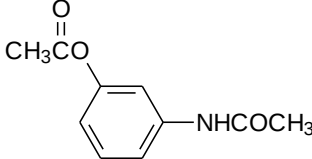
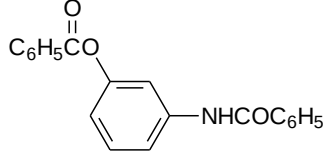


Wykonanie. 0,5 g aminy, 0,5 g chlorku benzoilu i 20 cm³ 5% roztworu wodorotlenku sodu wytrząsa się w zamkniętej kolbie okrągłodennej do zaniku zapachu chlorku benzoilu przez około 20 min. Należy często kontrolować papierkiem wskaźnikowym odczyn roztworu, który powinien być stale zasadowy. Jeżeli nie stwierdza się przebiegu reakcji, należy kolbę zaopatrzyć w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapnia i ogrzać na łaźni wodnej do jej zapoczątkowania. Następnie mieszaninę oziębia się na łaźni lodowej i wstrząsa aż do wydzielenia osadu, po czym osad odsącza się na lejku Büchnera, przemywa wodą i krystalizuje z etanolu.

3) Benzoilowanie w obecności pirydyny



Wykonanie. W kolbie okrągłodennej o poj. 25 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapnia umieszcza się 0,5 g aminy i rozpuszcza w 5 cm³ bezwodnej pirydyny a następnie dodaje kroplami 0.5 cm³ chlorku benzoilu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej w temperaturze 60-70 °C przez 30-40 min. Po ochłodzeniu wlewa się do około 50 cm³ wody, odsącza wydzielony osad na lejku Büchnera, przemywa rozcieńczonym kwasem solnym do zaniku zapachu pirydyny i wreszcie wodą do reakcji obojętnej. Dla oczyszczenia krystalizuje się z etanolu lub z mieszaniny etanol/woda. W niektórych przypadkach dobre wyniki daje krystalizacja z bezwodnych rozpuszczalników, takich jak heksan, cykloheksan, octan etylu.

Amina	T.t.[°C]	T.t.[°C] pochodnej acetylowej	T.t.[°C] pochodnej benzoilowej
Anilina 	-6	114 	163 
Kwas sulfanilowy 	288 z rozkładem	235 - 238 	248 
4-Jodoanilina 	62	183 	222 
Kwas antranilowy 	144 - 146	165 - 167 	183 
Kwas 3-aminobenzoowy 	178 - 180	252 (EtOH) 	252 (H2O) 
Kwas 4-aminobenzoowy 	187 - 189	257 - 258 	284 
3-Aminofenol 	120 - 124	98  148 - 149	152 - 153  169 - 170

Ortofenylenodiamina 	100 - 102	186-188 	285-286

Reakcje grupowe aminokwasów.

Dla otrzymanej próbki aminokwasu wykonać wszystkie opisane poniżej reakcje charakterystyczne, oraz sprawdzić własności otrzymanych produktów.

Aminokwasy typu $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$ są dobrze rozpuszczalne w wodzie, gorzej w alkoholu i praktycznie nierozpuszczalne w odczynnikach niepolarnych. Roztwory wodne aminokwasów mają przeważnie odczyn obojętny. Wszystkie aminokwasy ulegają rozkładowi w temp. 120-300 °C.

1) Reakcja z wodorowęglanem sodu

Do 0,1 g próbki dodaje się 2 cm³ 5% roztworu NaHCO_3 i mieszaninę wstrząsa się energicznie. Banieczki dwutlenku węgla zaczynają wydzielać się dopiero po upływie 2-3 minut (w odróżnieniu od kwasów oraz fenoli).

2) Reakcja z azotanem(III) sodu wobec mocnego kwasu mineralnego

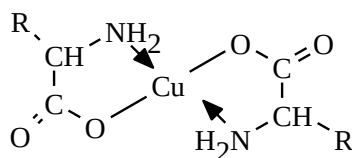
W reakcji z azotanem(III) sodu wobec mocnego kwasu mineralnego wydziela się azot i powstają odpowiednie hydroksykwasy. Próbkę aminokwasu (0,1 g) rozpuszcza się w 2 cm³ 10% roztworu kwasu chlorowodorowego i dodaje się powoli, kroplami, 5% roztwór wodny azotanu (II) sodu. Wydziela się azot.

3) Reakcja izonitrylowa, charakterystyczna dla amin pierwszorzędowych, jest jednocześnie reakcją charakterystyczną na aminokwasy

W próbówce umieszcza się 0,05 g badanej substancji i dodaje kilka kropli chloroformu i 3 cm³ stężonego roztworu wodorotlenku sodu. Roztwór ogrzewa się w płomieniach palnika pod dobrym wyciągiem. W przypadku obecności pierwszorzędowej grupy aminowej powstaje izonitryl o bardzo nieprzyjemnym zapachu (wąchać ostrożnie).

4) Kompleksowe sole aminokwasów z miedzią

Do wodnego roztworu aminokwasu dodaje się kroplami 10% roztwór siarczanu miedzi(II). Mieszanina zabarwia się na kolor ciemnoniebiesko z powodu powstania związku o następującej budowie:



5) Reakcja aminokwasów z ninhydryną

Próbkę aminokwasu (0,1g) rozpuszcza się w 1 cm³ wody destylowanej i dodaje 3 krople 0,3% roztworu wodnego ninhydryny. Charakterystyczne zabarwienie powstaje przeważnie natychmiast, czasem jednak niezbędne jest ogrzanie mieszaniny do wrzenia. Zabarwienie może być niebieskie, fioletowe lub czerwono-fioletowe.

