

Organická chemie

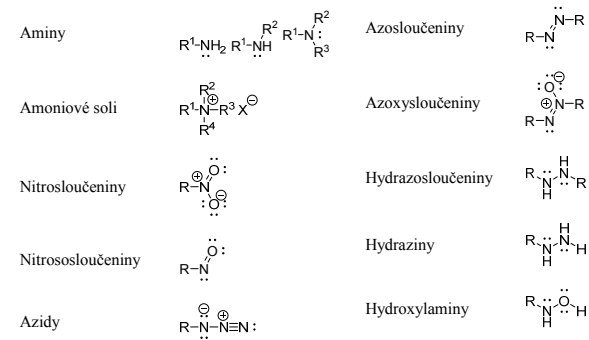
19. Sloučeniny dusíku



Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno

Úvod

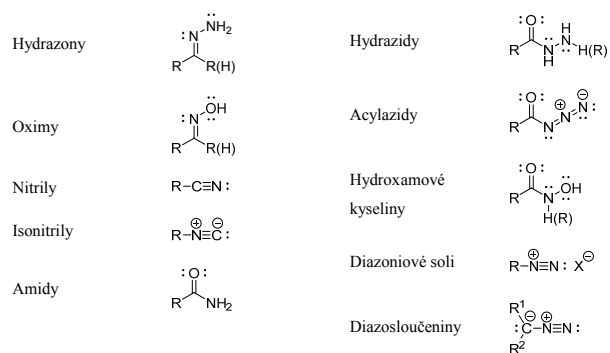


2

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Úvod



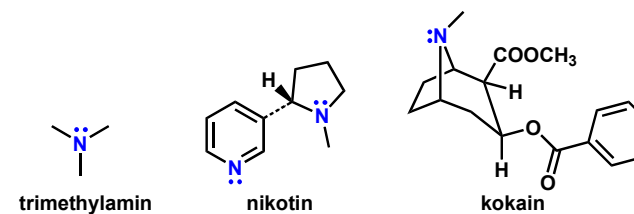
3

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Aminy: Úvod

Výskyt v přírodě



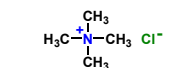
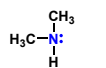
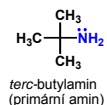
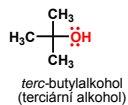
4

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Názvosloví aminů

- primární, sekundární a terciární aminy



- sufix – *amin*

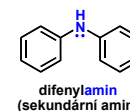
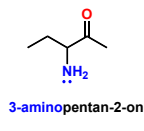
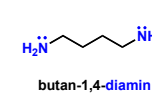
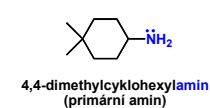
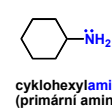
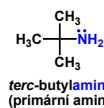
- prefix – *amino-*

5

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Názvosloví aminů

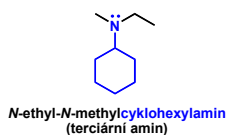
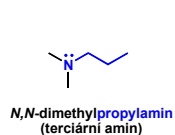


6

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Názvosloví aminů



Heterocyklické aminy

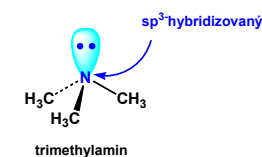


7

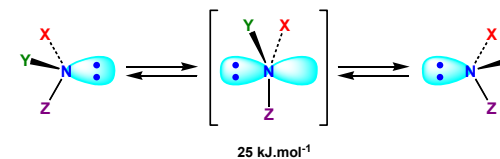
19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Struktura aminů



Rychlá inverze pyramid

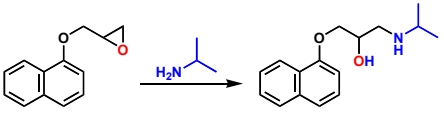


8

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



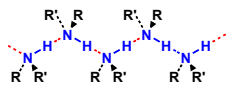
Vlastnosti a zdroje aminů

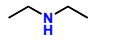


propranolol


$$\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[450\text{ }^\circ\text{C}]{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{NHCH}_3 + \text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$$

- intermolekulární vodíkové vazby






diethylamin, $M_r = 73,1$
t.v. $56,3\text{ }^\circ\text{C}$



pentan, $M_r = 72,1$
t.v. $36,1\text{ }^\circ\text{C}$

9

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

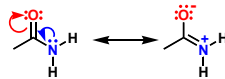


Bazicitá aminů

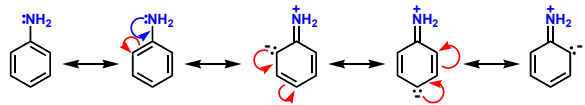
Bazické vlastnosti

$$\text{:N:} + \text{H-A} \rightleftharpoons \text{:N-H} + \text{:A}^-$$

Aminy x amidy




Aromatické aminy

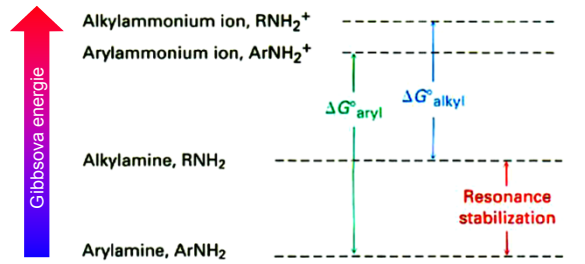


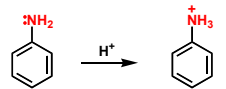
10

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie




Bazicitá substituovaných arylaminů





11

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



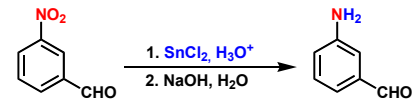
Syntéza aminů

$$\text{RX} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{RCN} \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{LiAlH}_4, \text{ ether}} \text{RCH}_2\text{NH}_2$$

primární amin

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow[2. \text{NH}_3]{1. \text{SOCl}_2} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{LiAlH}_4, \text{ ether}} \text{RCH}_2\text{NH}_2$$


primární amin

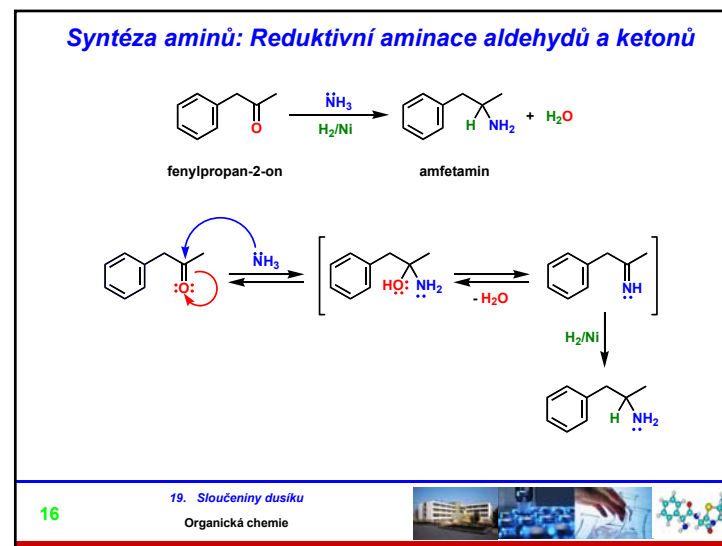
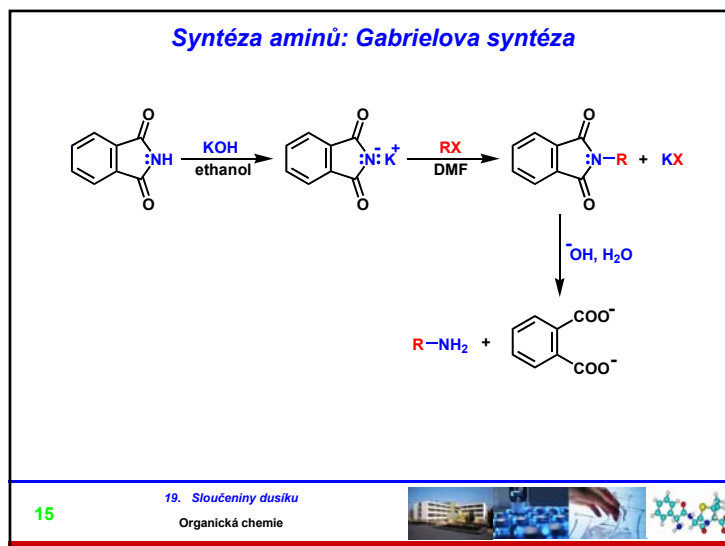
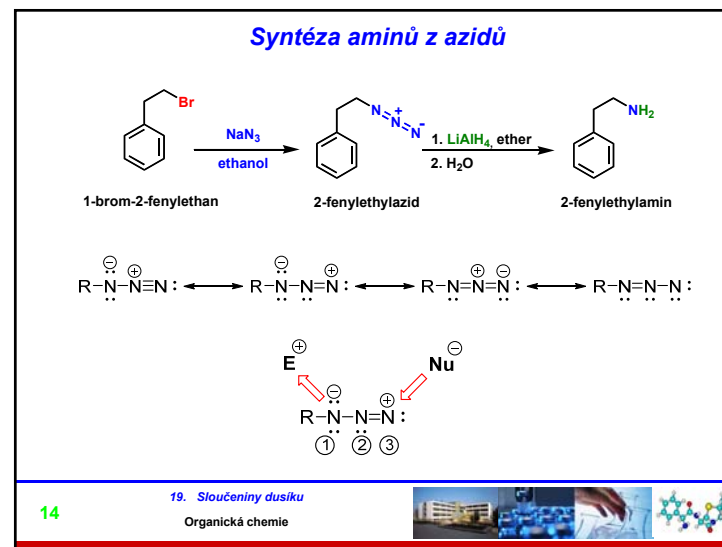
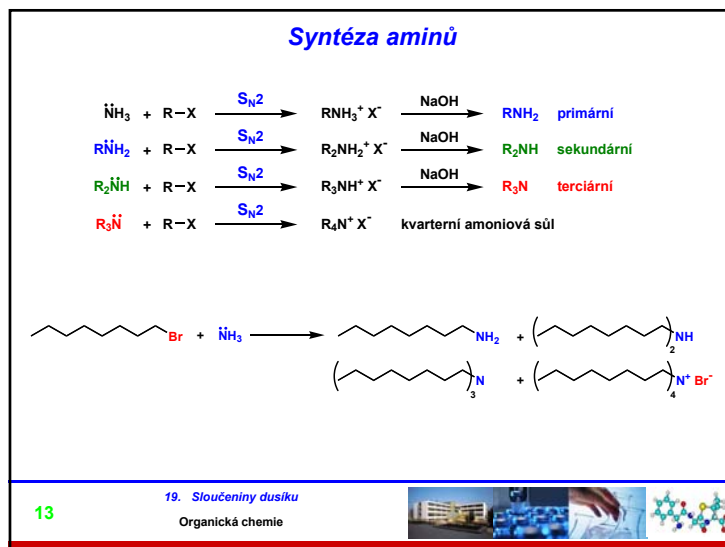


$\text{H}_2, \text{Pd/C (Pt, Raney Ni)}$

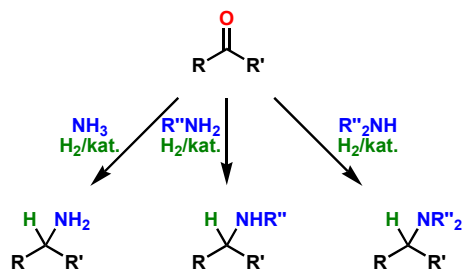
12

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie





Syntéza aminů: Reduktivní aminace aldehydů a ketonů



17

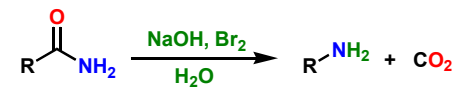
19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



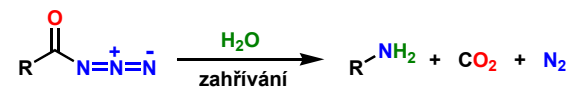
Syntéza aminů:

Hofmannovo, Curtiovo a Lossenovo odbourávání

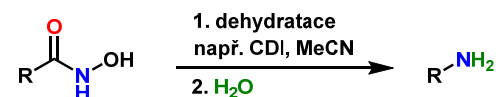
Hofmannovo odbourávání



Curtiovo odbourávání



Lossenovo odbourávání



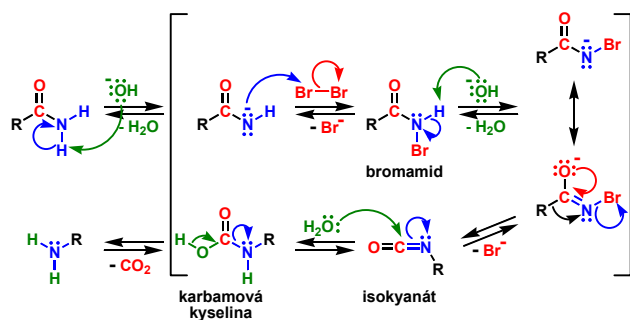
18

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Syntéza aminů: Hofmannovo, Curtiovo a Lossenovo odbourávání

Hofmannovo odbourávání



19

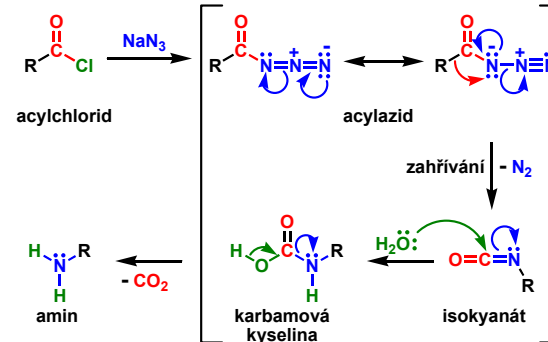
19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Syntéza aminů:

Hofmannovo, Curtiovo a Lossenovo odbourávání

Curtiovo odbourávání



20

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Syntéza aminů:
Hofmannovo, Curtiovo a Lossenovo odbourávání

Lossenovo odbourávání

1. dehydratace
např. CDI, MeCN
2. H₂O

isokyanát

karbamová kyselina

amin

CDI

21

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

Reakce aminů: Alkylace a acylace

acylchlorid + NH₃ → amid + HCl

acylchlorid + R'NH₂ → amid + HCl

acylchlorid + R'₂NH → amid + HCl

22

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

Reakce aminů: Amoniové soli - Hofmannova eliminace

- kvarterní amoniová sůl

hexylamin + CH₃I → hexyl(trimethyl)amonium-jodid

hex-1-en

Ag₂O, H₂O
zahřívání

E2

HO⁻

23

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

Reakce aminů: Amoniové soli - Hofmannova eliminace

- proti Zajcevovu pravidlu

více bráněný

méně bráněný

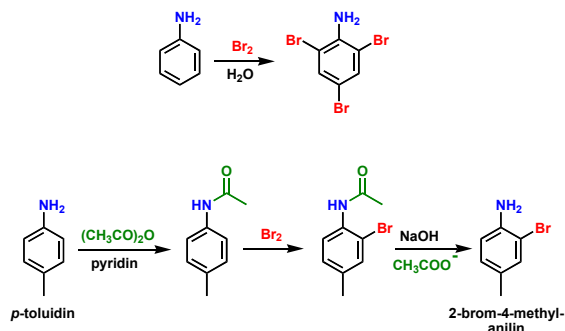
(1-methylbutyl)trimethylamonium-hydroxid

pent-1-en (94 %) + pent-2-en (6 %)

24

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

Reakce arylaminů: Elektrofílní aromatická substituce

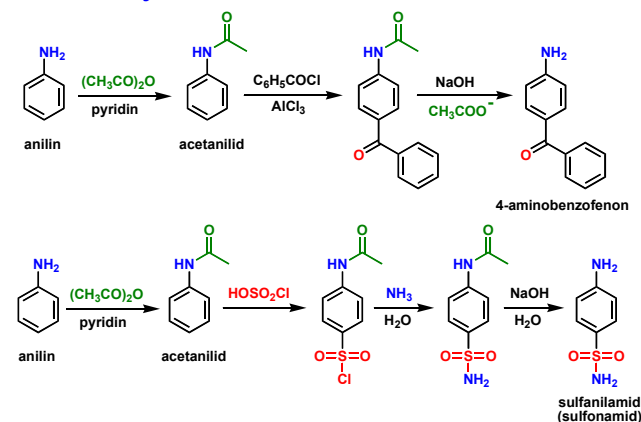


25

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Elektrofílní aromatická substituce



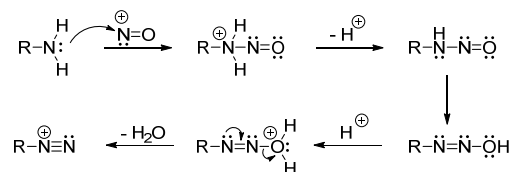
26

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

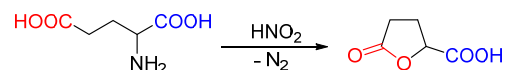


Reakce aminů s kyselinou dusitou

Primární aminy – s kyselinou dusitou – diazoniové soli – **diazotace**
- reakce elektrofilního **nitrosaniového iontu** s nukleofilním dusíkem aminu



- **alifatické diazoniové soli** jsou **nestálé** a ihned eliminují molekulu dusíku za vzniku **karbokationtu**, který dále reaguje s přítomným nukleofilem, nebo dochází k přesmyku na stabilnější karbokation, případně dochází k eliminaci



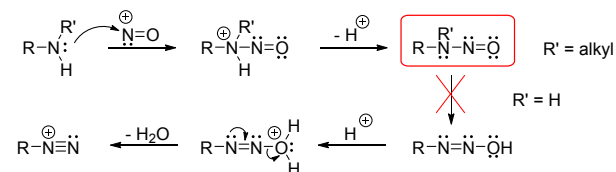
27

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce aminů s kyselinou dusitou

Sekundární aminy – s kyselinou dusitou – **N-nitrosaminy**



Terciární aminy – s kyselinou dusitou – **nereagují**

Primární aromatické aminy – s kyselinou dusitou – **arendiazoniové soli** - **diazotace**

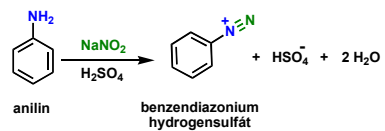
28

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie

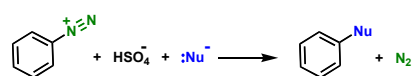


Reakce arylaminů: Diazoniové soli – Sandmeyerova reakce

Primární aromatické amíny – s kyselinou dusitou – arendiazoniové soli - diazotace



- nukleofilní substituce

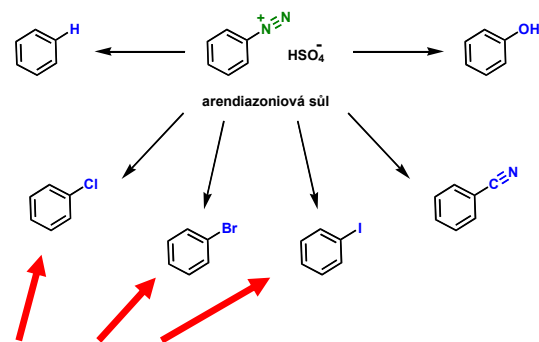


29

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Diazoniové soli – Sandmeyerova reakce



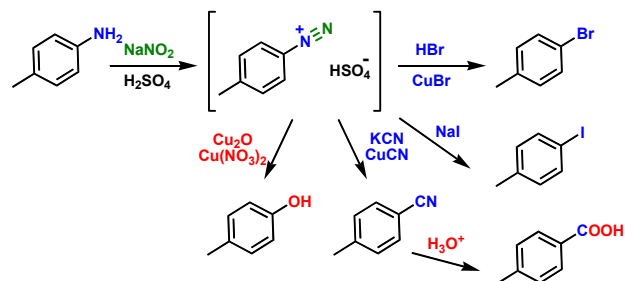
Sandmeyerova reakce – katalyzovány mědnými halogenidy

30

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Diazoniové soli – Sandmeyerova reakce

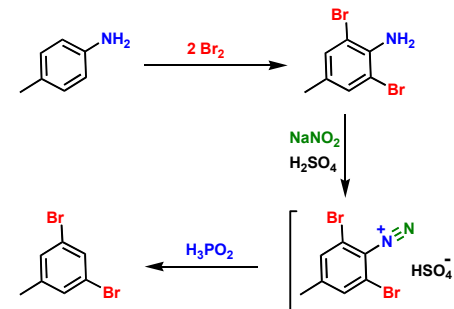


31

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Diazoniové soli – Sandmeyerova reakce



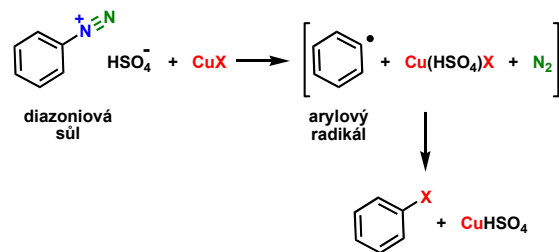
32

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Diazoniové soli – Sandmeyerova reakce

mechanismus

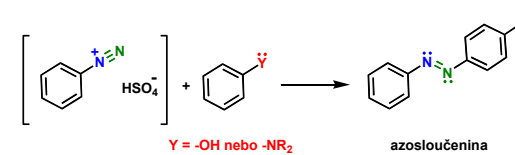


33

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Kopulační reakce diazoniových solí



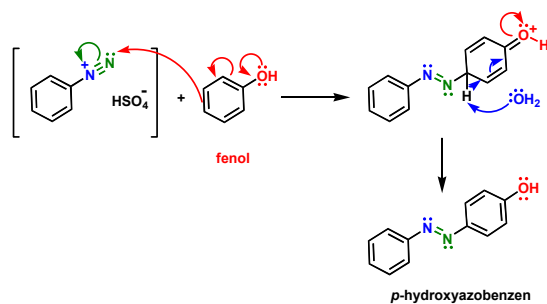
34

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Kopulační reakce diazoniových solí

mechanismus

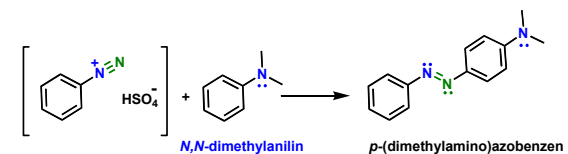


35

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Reakce arylaminů: Kopulační reakce diazoniových solí



36

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Tetraalkylamoniové soli jako katalyzátory fázového přenosu

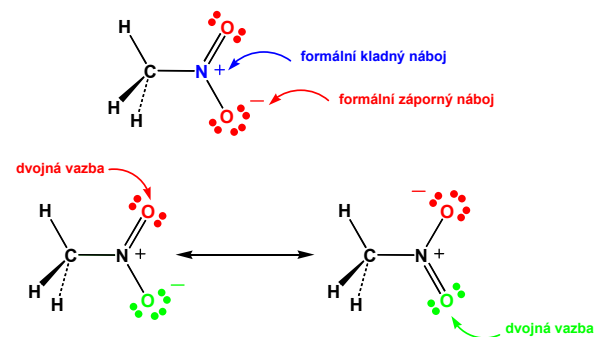
Samostudium – str. 921 - 922

37

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Nitrosoučineny

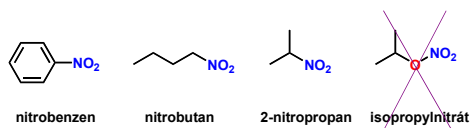


38

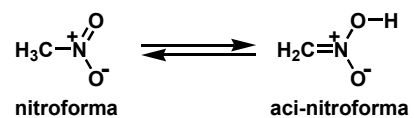
19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Nitrosoučineny



- kyselé α -vodíky



- nitroalkany – reakce podobné karbonylovým sloučeninám (aldolizace, ...)

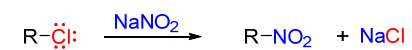
39

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



Nitrosoučineny – příprava

- nitroalkany:
 - nitrací alkanů
 - reakcí halogenalkanů s dusitanem



- Aromatické nitrosoučineny – nitrací $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$

40

19. Sloučeniny dusíku
Organická chemie



