

# Aminy

**Aminy** můžeme formálně odvodit náhradou jednoho nebo více atomů vodíku v molekule amoniaku za uhlovodíkové zbytky.



amoniak



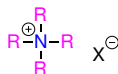
primární  
amin



sekundární  
amin



terciární  
amin

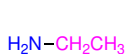


kvarterní  
amoniová  
sul

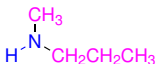
## Názvosloví aminů

Substituční názvosloví – předpona **amino-** nebo přípona **-amin**.

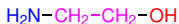
Skupinově-funkční názvosloví – **názvy uhlovodíkových zbytků** + **amin**.



ethanamin  
ethylamin

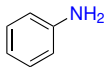


methyl(propyl)amin  
*N*-methylpropanamin

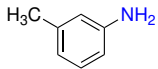


2-aminoethanol

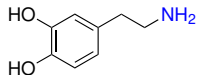
Uplatňuje se i **triviální názvy** aminů.



anilin

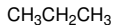


3-methylanilin  
*m*-toluidin

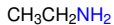


dopamin

Vliv tvorby **vodíkových můstků** na teplotu varu:



b.v. =  $-42\text{ }^\circ\text{C}$



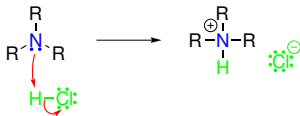
b.v. =  $17\text{ }^\circ\text{C}$



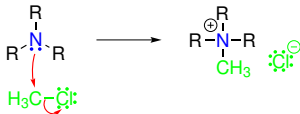
b.v. =  $78\text{ }^\circ\text{C}$

Obecná charakteristika **reakivity aminů**:

bazicita:



nukleofilita:



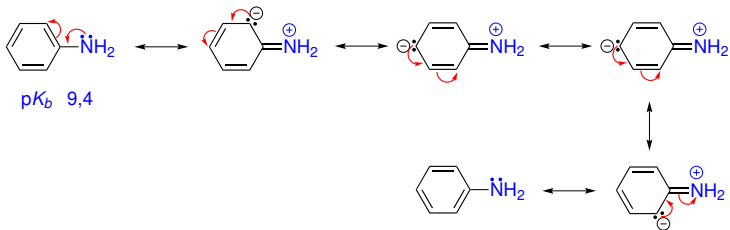
## Bazicita aminů

$$pK_a + pK_b = 14$$

Alifatické aminy – kombinace **vlivu substituentů** a **solvatace**:

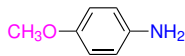
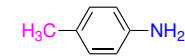
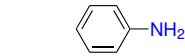
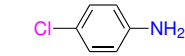
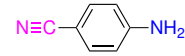
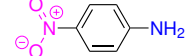
$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
$pK_b$ 4,75	3,4	3,0	3,2

Aromatické aminy jsou výrazně méně bazické následkem **konjugace**:

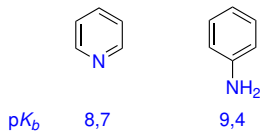


## Bazicitá aminů

Vliv substituentů na bazicitu:

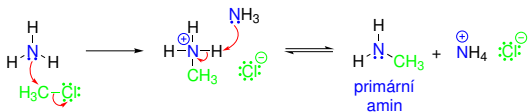
	$pK_b$	efekt substituentu
	8,7	M+, I-
	8,9	I+
	9,4	-
	10,0	M+, I-
	12,3	M-, I-
	13,0	M-, I-

## Bazicitá pyridínu

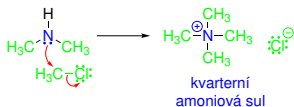
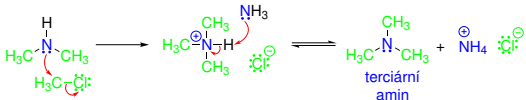
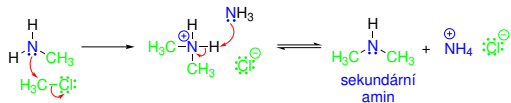


# Příprava aminů

## Alkylace amoniaku/nížších aminů

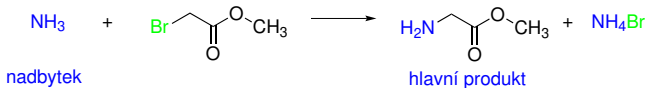


Nebezpečí vícenásobné alkylace.

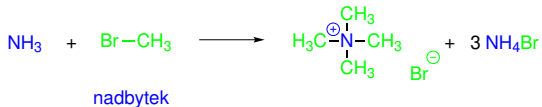


# Příprava aminů

Primární aminy lze připravit použitím **nadbytku** amoniaku.



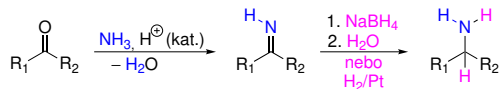
**Kvarternizace aminů** – vyčerpávající alkylace nadbytkem alkylačního činidla.



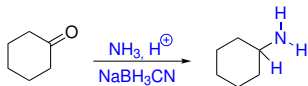


# Příprava aminů

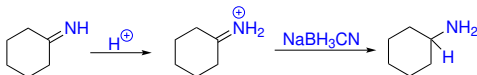
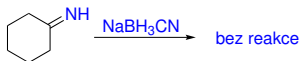
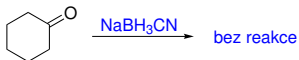
## Reduktivní aminace



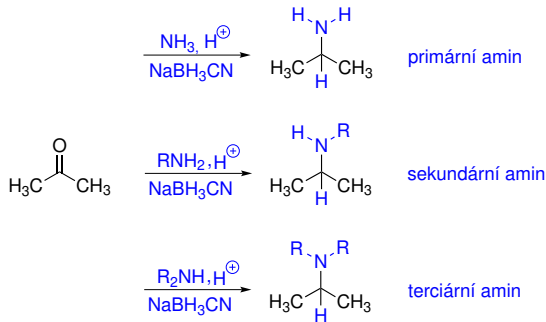
One-pot provedení reductivní aminace.



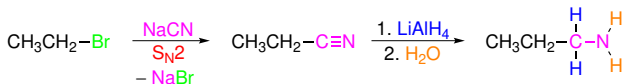
Původ selektivity redukce (imin × karbonyl):



## Reduktivní aminace

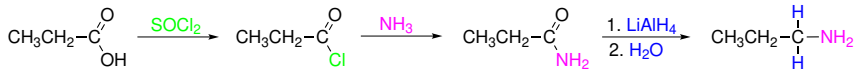


## Redukce nitrilů



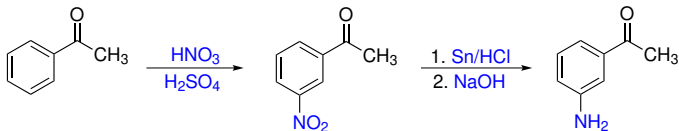
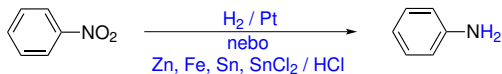
Nukleofilní substitucí lze připravit nitrily pouze z 1° a 2° halogenderivátů.

## Redukce amidů

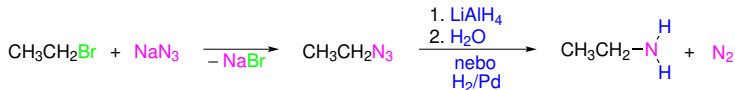


# Příprava aminů

## Redukce nitroderivátů



## Redukce azidů

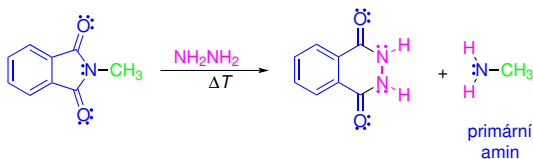
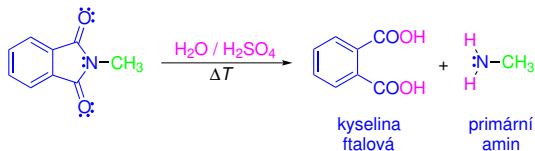
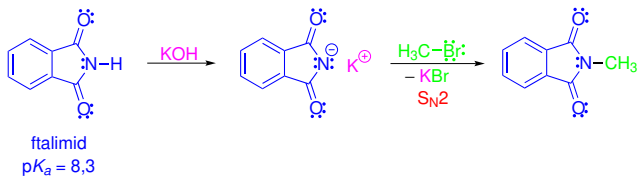


Příprava primárních aminů.

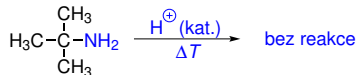
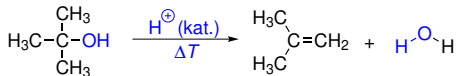
# Příprava aminů

## Gabrielova reakce

Příprava primárních a někdy i sekundárních aminů.

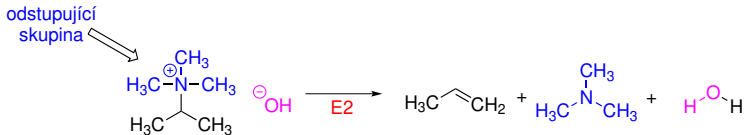


## Hofmannovo odbourávání (1851)



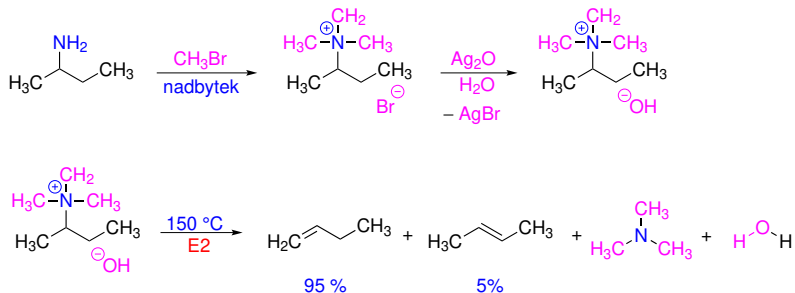
Aminová skupina  $-\text{NH}_2$  je špatnou odstupující skupinou.

Hofmannovo odbourávání kvarterních amoniových hydroxidů:

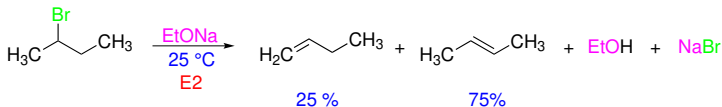


Reakce probíhá jako E2.

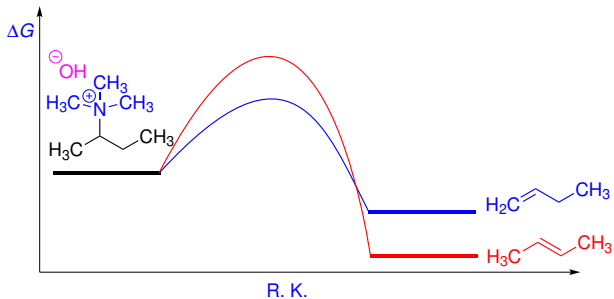
## Hofmannovo odbourávání



Stericky náročná odstupující skupina – Hofmannova reakce vede ke vzniku alkenů s méně substituovanou dvojnou vazbou.



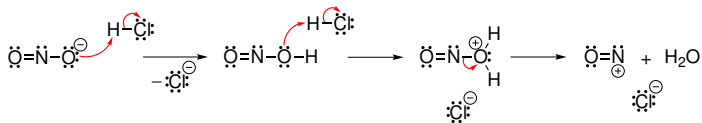
## Hofmannovo odbourávání





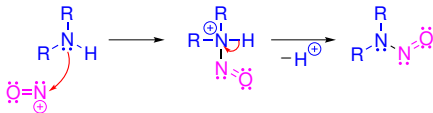
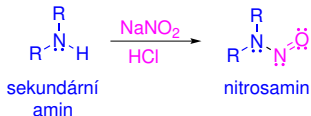
# Reakce aminů

## Reakce aminů s kyselinou dusitou



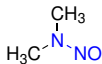
Reakcí s kyselinou dusitou dochází k **nitrosaci**.

**Sekundární aminy** – karcinogenní nitrosaminy.



## Reakce aminů s kyselinou dusitou

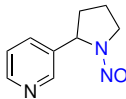
### Nitrosaminy



tepelně zpracované  
maso, ryby, pivo



smažená slanina

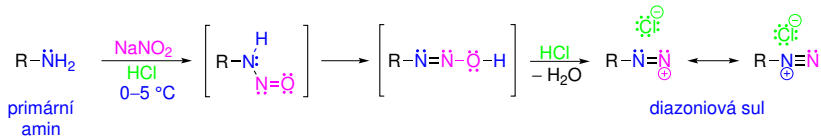


tabákový kouř

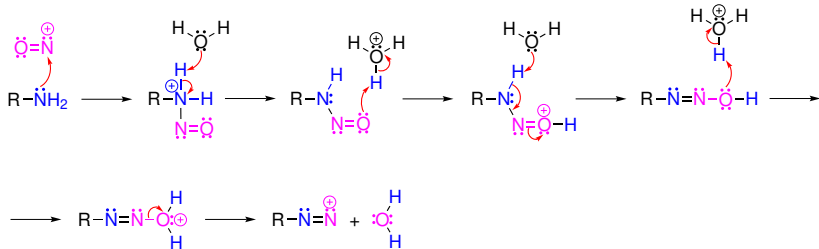
# Reakce aminů

## Reakce aminů s kyselinou dusitou

### Primární aminy – diazoniové soli



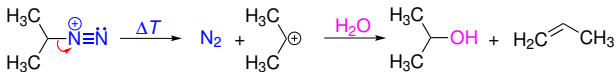
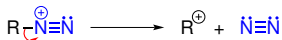
### Mechanismus:



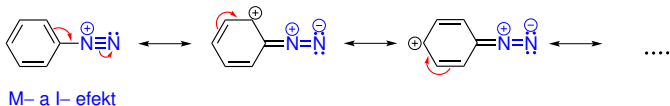
# Reakce aminů

## Diazoniové soli

Diazoniové soli jsou nestabilní,  $-N_2$  je velmi dobrou odstupující skupinou.



Stabilizace diazoniových solí konjugací – aryldiazoniové soli jsou omezeně stabilní.

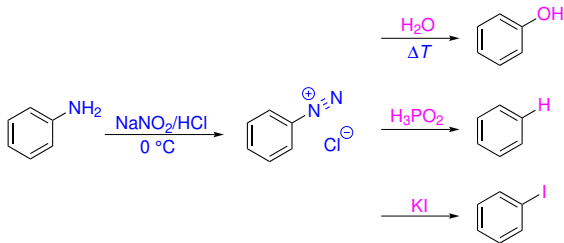


$-N_2$  je silně elektronakceptorní skupinou.

## Sandmeyerova reakce



## Další přeměny diazoniových solí:

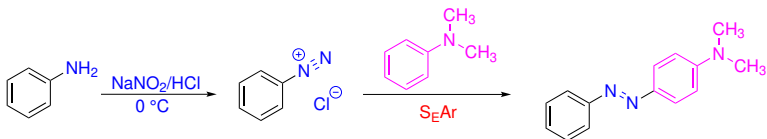


# Reakce aminů

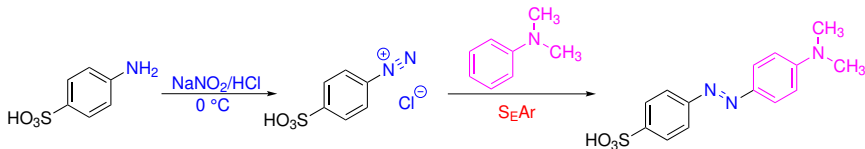
## Azokopulační reakce

Diazoniové soli jsou **slabé elektrofil** – mohou poskytnout  $S_EAr$  s aromáty bohatými na elektronovou hustotu ( $-OH$ ,  $O^-$  nebo  $-NR_2$ ).

Máslová žluť

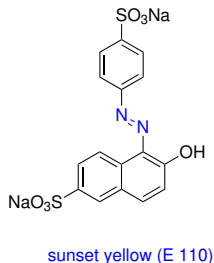
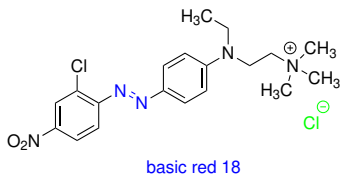
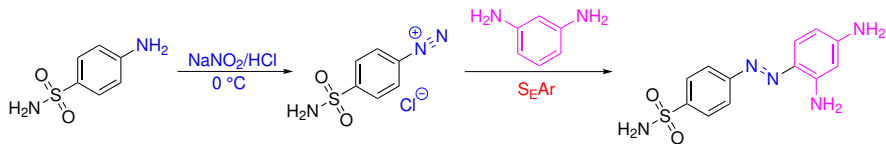


## Methyloranž



# Reakce aminů

## Prontosil

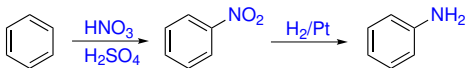


Azobarviva – indikátory, barvení textilií a potravinářská barviva.

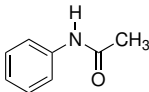
# Významné aminy

## Anilin

Výroba:



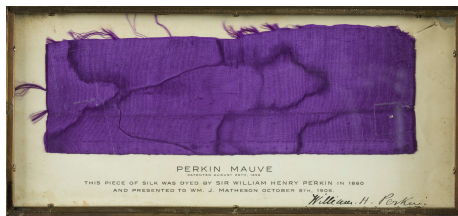
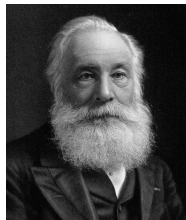
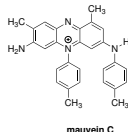
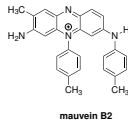
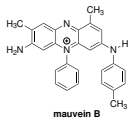
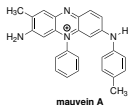
- Kapalina.
- Výroba azobarviv, léčiv, anilinová barviva.





# Anilinová barviva

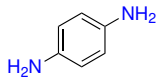
1856 – William Henry Perkin připravil mauveín, první z tzv. anilinových barviv.



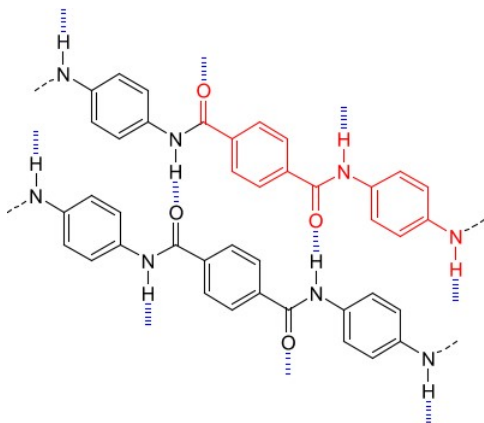
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4330143>

# Významné aminy

## p-Fenylendiamin



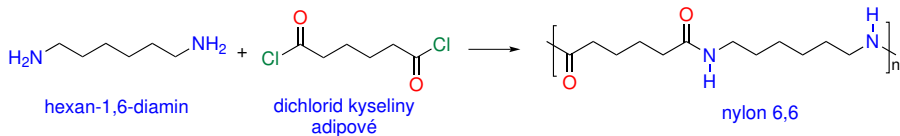
Výroba kevlaru:



# Významné aminy

## Hexan-1,6-diamin (hexamethyldiamin)

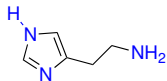
Surovina pro výrobu nylonu 6.6

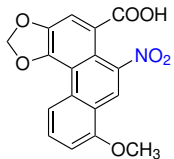


**Amantadin** – antivirotikum.



**Histamin** vzniká dekarboxylací histidinu. Původce projevů alergické reakce (kopřivka).





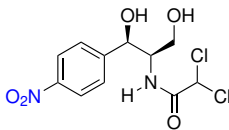
aristolochová kyselina



*Aristolochia clematitis*

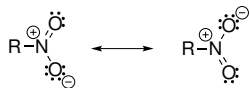
Podražec křovištní

## Chloramfenikol

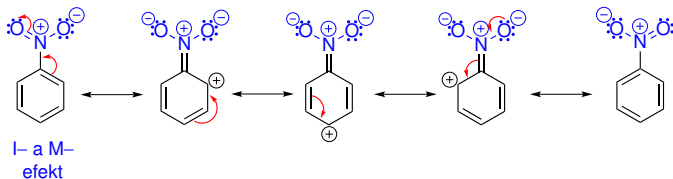


chloramfenikol

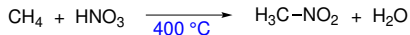
Rezonanční struktury  $-\text{NO}_2$  skupiny:



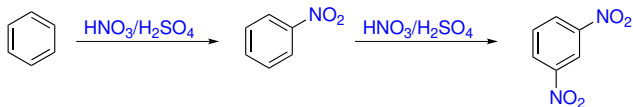
Nitro skupina  $-\text{NO}_2$  má **záporný indukční i mezomerní efekt**:



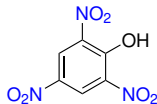
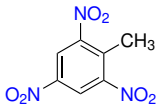
## Příprava nitrosloučenin

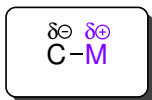


## Aromatické nitroderiváty – $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ :



## Významné deriváty:





Vazba C–M má částečně **iontový charakter**, reaktivita roste s polaritou vazby.

Prvek	Li	Mg	Ti	Al	Cu	Si	Sn	B	C
<b>Elektronegativita</b>	0,97	1,2	1,3	1,5	1,7	1,7	1,7	2,0	2,5
<b>% iontové vazby</b>	43	35	30	22	12	12	11	6	

**Sloučeniny nepřechodných kovů** jsou velice reaktivní, mohou vystupovat jako **báze**, **nukleofily** a občas také **redukční činidla**.

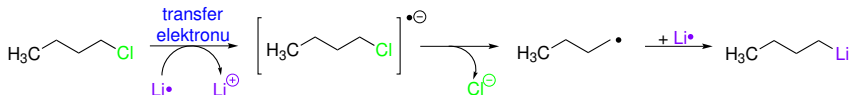
**Sloučeniny přechodných kovů** jsou charakteristické kovalentním charakterem vazby C–M, kov se může vyskytovat ve **více oxidačních stavech**, mohou fungovat jako **katalyzátory** nejrůznějších reakcí.

# Metody přípravy organokovů

## Reakce kovů s organickým halogenidem

Redukce alkyl-, alkenyl- nebo arylhalogenidů na povrchu kovu.  
Možné v případě elektropozitivních kovů jako Na, Li, Mg, Zn.

Oxidativní adice:



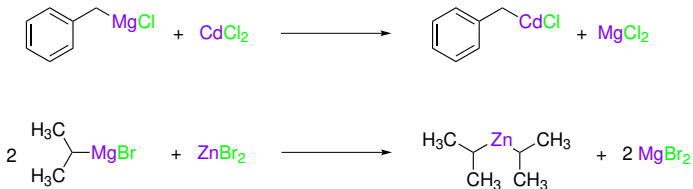


# Metody přípravy organokovů

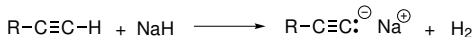
## Transmetalace

Vhodná pro přípravu zvláště sloučenin **přechodných kovů**.

Vychází ze snadno připravených sloučenin Mg, Li. Hnací silou reakce je vznik stabilního halogenidu elektropozitivního kovu (LiX, MgX<sub>2</sub>):

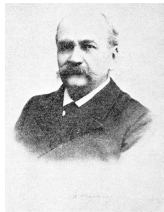


## Deprotonace kyselých C–H vazeb

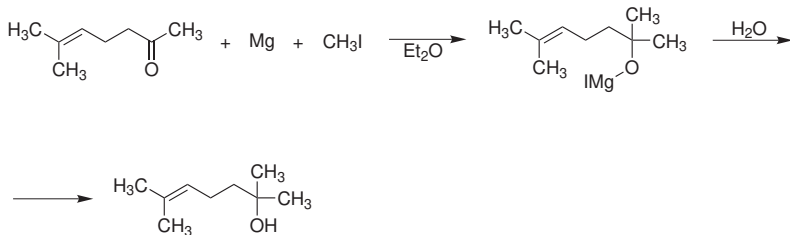


# Grignardova činidla

## Philippe A. Barbier (1848–1922)



Barbier (1899):

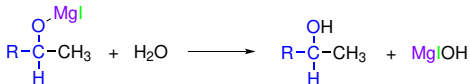
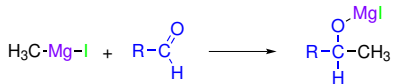
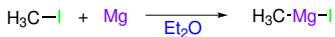


# Grignardova činidla

## Victor Grignard (1871–1935)



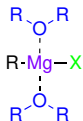
Grignard (1900):



Rheinholdt, H.: „Fifty years of the Grignard reaction“, *J. Chem. Educ.*, 1950, 27 (9), p. 476. (DOI: [10.1021/ed027p476](https://doi.org/10.1021/ed027p476))

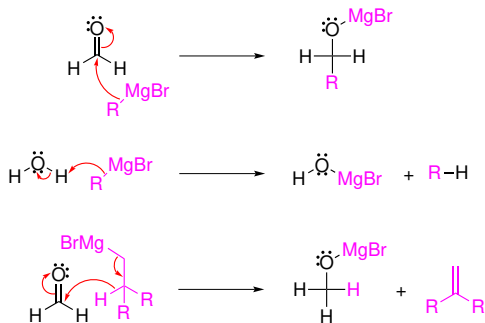
# Vlastnosti organokovových sloučenin nepřechodných kovů

Rovnováha mezi různými **organohořčnatými sloučeninami** v roztoku, pro stabilitu sloučenin  $\text{RMgX}$  je důležitá **komplexace s ethery** nebo **terciárními aminy** (Lewisova kyselina–Lewisova báze):



# Vlastnosti organokovových sloučenin nepřechodných kovů

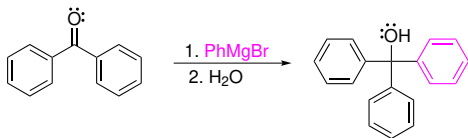
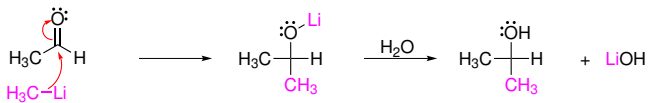
Tyto sloučeniny jsou velice reaktivní, mohou vystupovat jako **nukleofily**, **báze** a občas také **redukční činidla**:



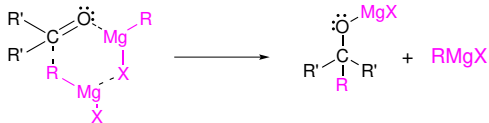
# Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

## Reakce s aldehydy a ketony

Vznikají příslušné alkoholy:



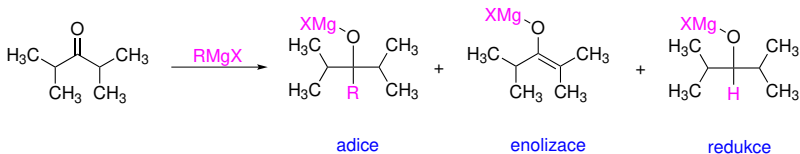
Reakce Grignardových činidel probíhá s největší pravděpodobností přes **šestičlenný tranzitní stav** za spoluúčasti dvou molekul organokovů:



# Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

## Reakce s aldehydy a ketony

Nukleofilní adice organokovu může být doprovázena **enolizací** (deprotonací C–H vazby) a **redukcí**:

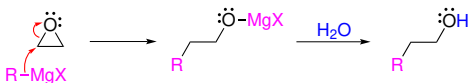


Grignardovo činidlo	Rozdělení produktů / %		
	adice	enolizace	redukce
CH <sub>3</sub> MgX	95	0	0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CMgX	0	35	65
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> MgX	0	90	0

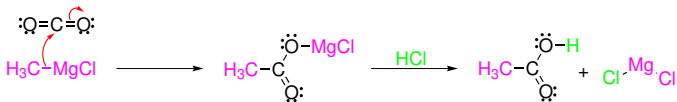
# Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

## Reakce s epoxidy

Reakcí vznikají alkoholy:



## Reakce Grignardových činidel s oxidem uhličitým

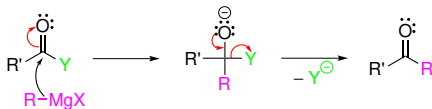




# Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

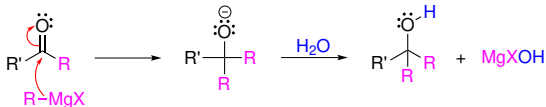
## Reakce organokovů s estery a halogenidy karboxylových kyselin

- 1 Substituce odstupující skupiny probíhající adičně-elimináčním mechanismem za vzniku ketonu (nebo aldehydu).



kde Y = alkoxy nebo aryloxy nebo halogen

- 2 Adice organokovu na karbonyl za vzniku alkoholátu, který reakcí s H<sub>2</sub>O uvolní alkohol.

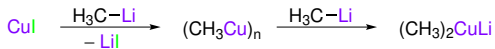


Reakci obvykle nelze zastavit ve stádiu aldehydu nebo ketonu nastavením poměru 1:1, lze je však připravit užitím přebytku esteru nebo halogenidu.

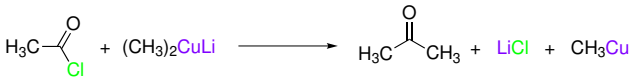
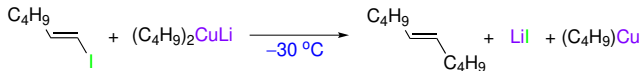
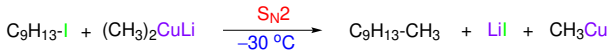
# Sloučeniny přechodných kovů

## Gilmanova činidla

Organokupráty  $R_2CuLi$  a  $R_2CuMgX$  lze připravit reakcí  $CuI$  nebo  $CuBr$  s organohořčnatými nebo organolithnými sloučeninami v poměru 1:2 v etheru za nízké teploty.



Sloučeniny se svěřily jako **dobré nukleofily** – jsou málo bazické a **měkké nukleofily**. Organokupráty jsou schopny substituovat halogeny i na  $sp^2$  uhlících:



# Adice nukleofilů na $\alpha,\beta$ -nenасыčené karbonylové sloučeniny

