

Základy organické chemie

Jaromír Literák



Aminy

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



amoniak



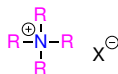
primární
amin



sekundární
amin



terciární
amin

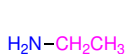


kvarterní
amoniová
sul

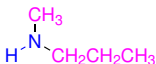
Názvosloví aminů

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

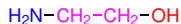
Skupinově-funkční názvosloví – **názvy uhlovodíkových zbytků** + **amin**.



ethanamin
ethylamin

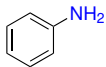


methyl(propyl)amin
N-methylpropanamin

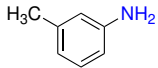


2-aminoethanol

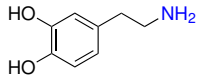
Uplatňuje se i **triviální názvy** aminů.



anilin

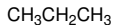


3-methylanilin
m-toluidin

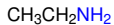


dopamin

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



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



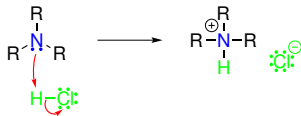
b.v. = $17\text{ }^\circ\text{C}$



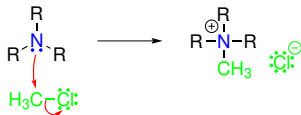
b.v. = $78\text{ }^\circ\text{C}$

Obecná charakteristika **reaktivity aminů**:

bazicitá:



nukleofilita:



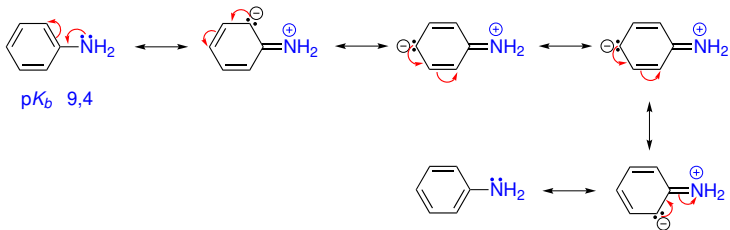
Bazicitu aminů

$$pK_a + pK_b = 14$$

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

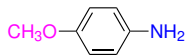
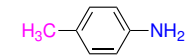
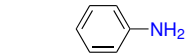
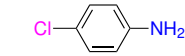
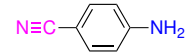
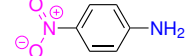
NH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
pK_b 4,75	3,4	3,0	3,2

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

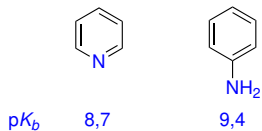


Bazicita aminů

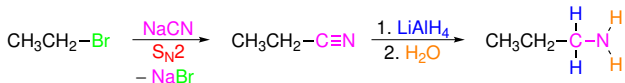
Vliv substituentů na bazicitu:

	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-

Bazicita pyridinu

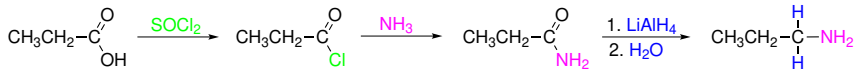


Redukce nitrilů

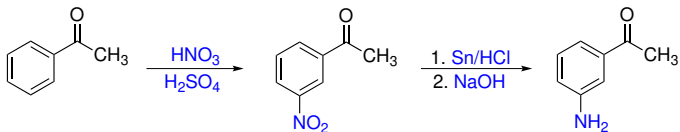
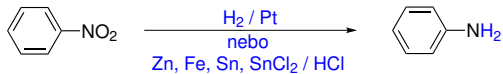


Nukleofilní substitucí lze připravit nitrily pouze z 1° a 2° halogenderivátů.

Redukce amidů

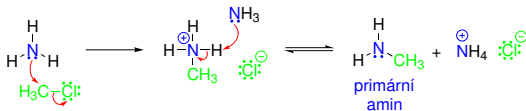


Redukce nitroderivátů

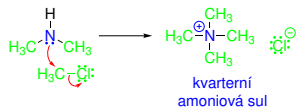
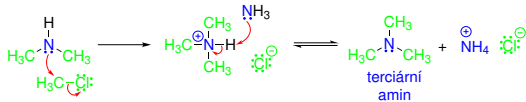
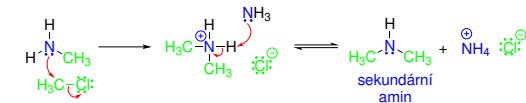


Příprava aminů

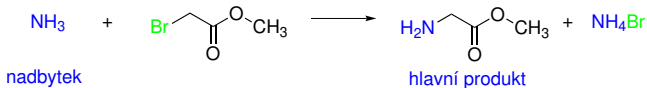
Alkylace amoniaku/nížších aminů



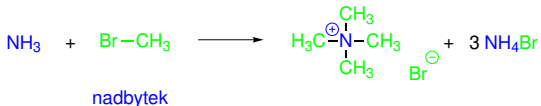
Nebezpečí vícenásobné alkylace.



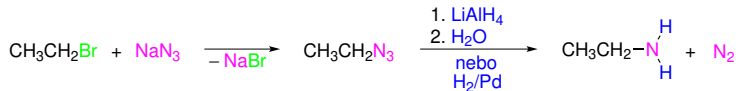
Primární aminy lze připravit použitím **nadbytku** amoniaku.



Kvarternizace aminů – vyčerpávající alkylace nadbytkem alkylačního činidla.



Redukce azidů

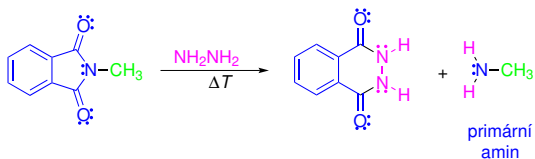
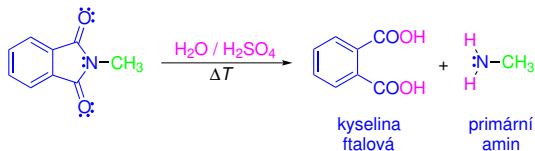
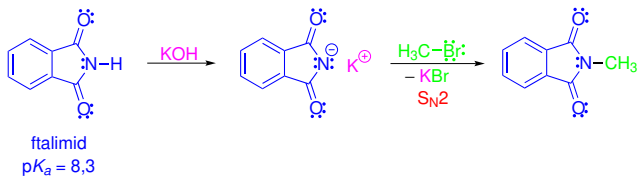


Příprava primárních aminů.

Příprava aminů

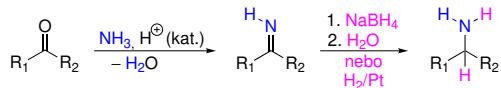
Gabrielova reakce

Příprava primárních a někdy i sekundárních aminů.



Příprava aminů

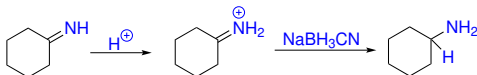
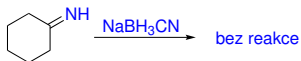
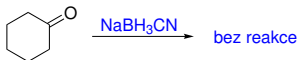
Reduktivní aminace



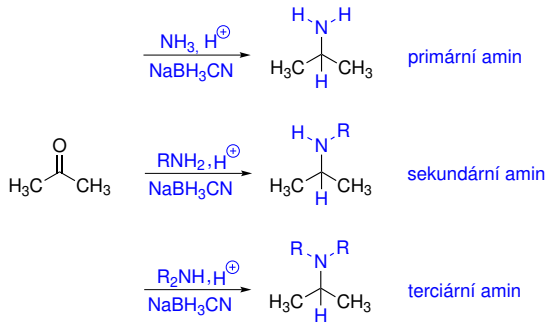
One-pot provedení reductivní aminace.



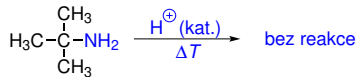
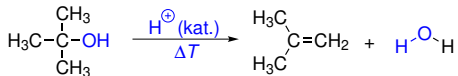
Původ selektivity redukce (imin \times karbonyl):



Reduktivní aminace

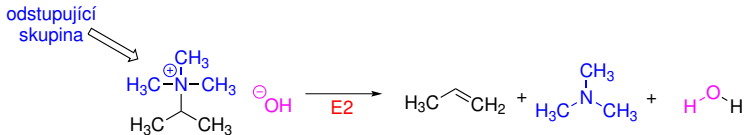


Hofmannovo odbourávání (1851)



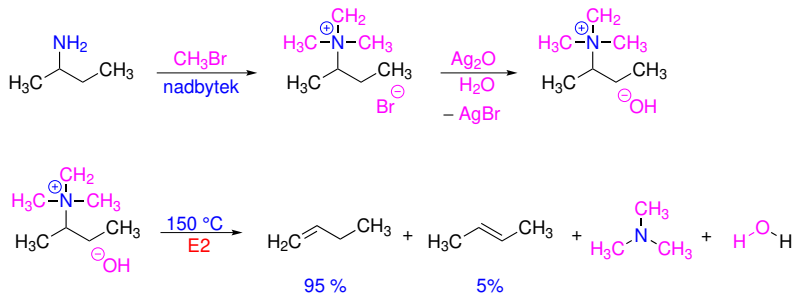
Aminová skupina $-\text{NH}_2$ je špatnou odstupující skupinou.

Hofmannovo odbourávání kvarterních amoniových hydroxidů:

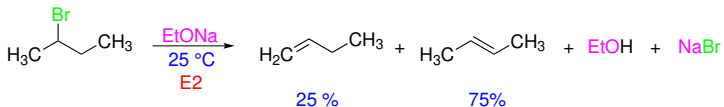


Reakce probíhá jako E2.

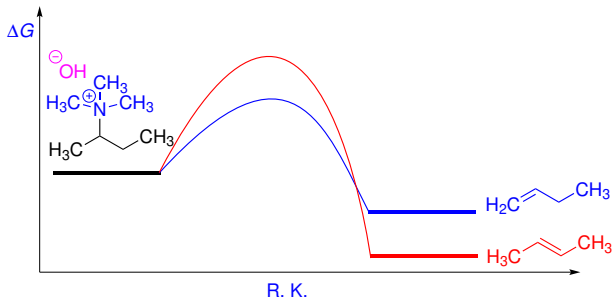
Hofmannovo odbourávání



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

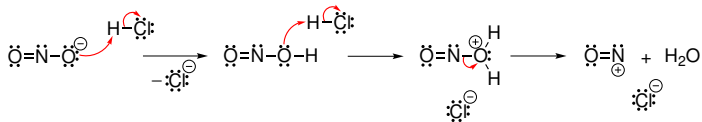


Hofmannovo odbourávání



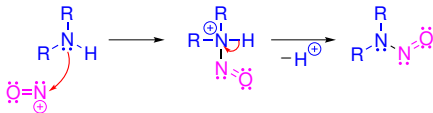
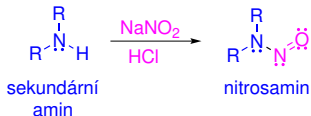
Reakce aminů

Reakce aminů s kyselinou dusitou



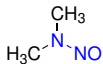
Reakcí s kyselinou dusitou dochází k **nitrosaci**.

Sekundární aminy – karcinogenní nitrosaminy.



Reakce aminů s kyselinou dusitou

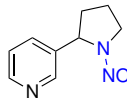
Nitrosaminy



tepelně zpracované
maso, ryby, pivo



smažená slanina

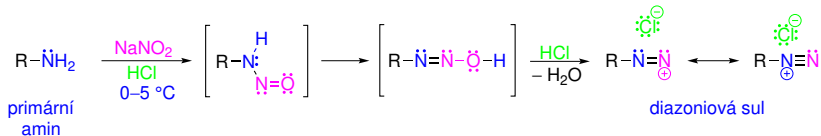


tabákový kouř

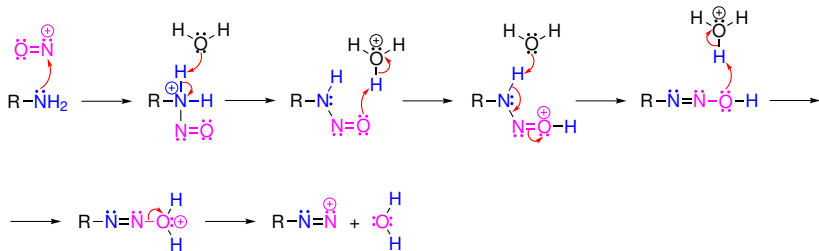
Reakce aminů

Reakce aminů s kyselinou dusitou

Primární aminy – diazoniové soli

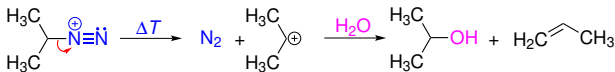
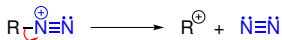


Mechanismus:

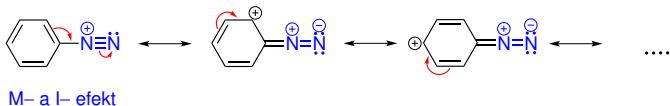


Diazoniové soli

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

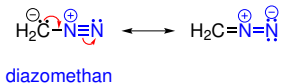


Stabilizace diazoniových solí konjugací – aryldiazoniové soli jsou omezeně stabilní.



$-N_2$ je silně elektronakceptorní skupinou.

Diazoalkany

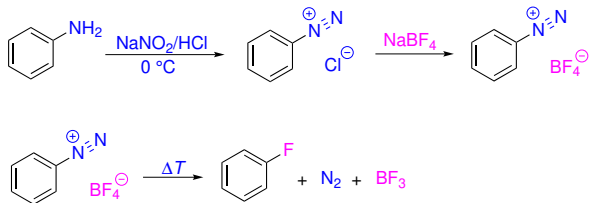


Sandmeyerova reakce

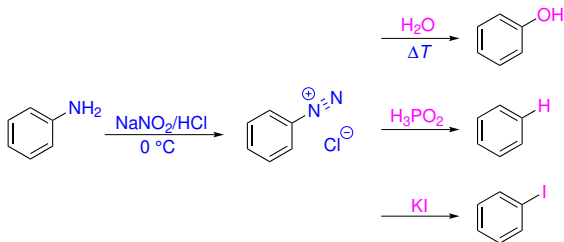


Reakce aminů

Schiemannova reakce



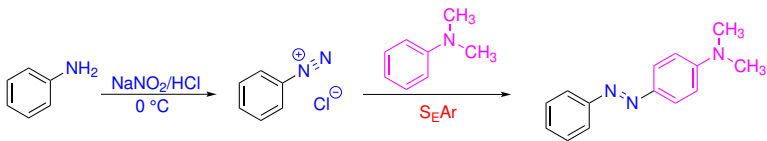
Další přeměny diazoniových solí:



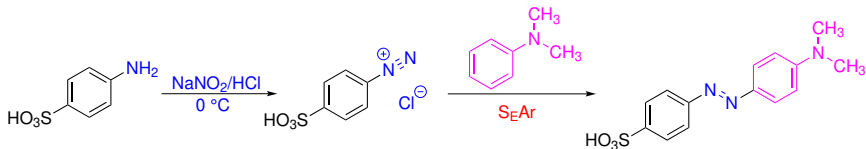
Azokopulační reakce

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

Máslová žluť

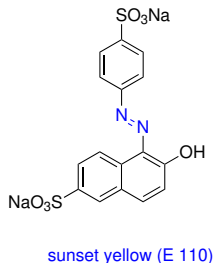
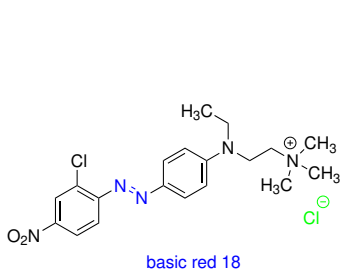
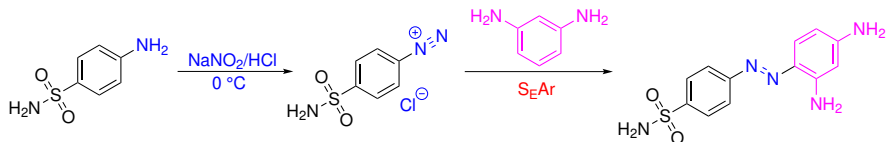


Methyloranž

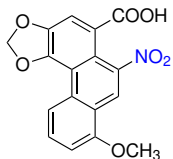


Reakce aminů

Prontosil



Azobarviva – indikátory, barvení textilií a potravinářská barviva.



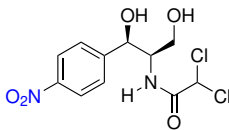
aristolochová kyselina



Aristolochia clematitis

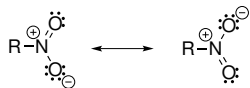
Podražec křovištní

Chloramfenikol

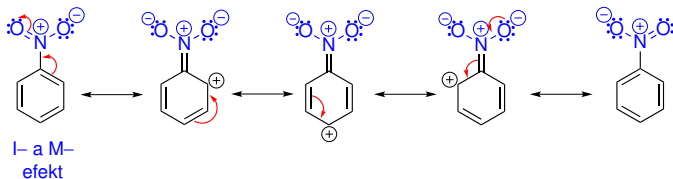


chloramfenikol

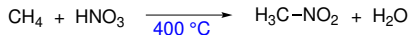
Rezonanční struktury $-\text{NO}_2$ skupiny:



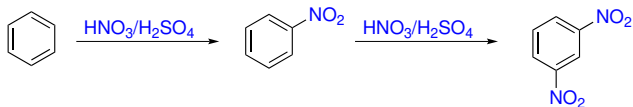
Nitro skupina $-\text{NO}_2$ má **záporný indukční i mezomerní efekt**:



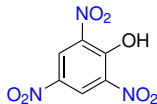
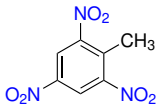
Příprava nitrosloučenin



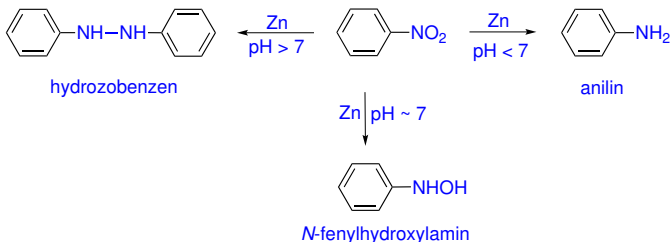
Aromatické nitroderiváty – $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$:

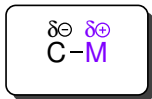


Významné deriváty:



Závislost produktu redukce nitrosloúčenin na pH





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

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

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

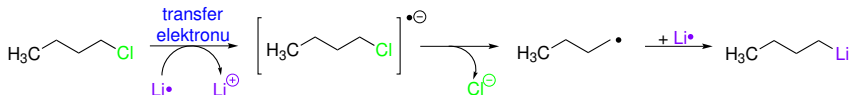
Sloučeniny přechodných kovů jsou charakteristické kovalentním charakterem vazby C–M, kov se může vyskytovat ve **více oxidačních stavech**, mohou fungovat jako **katalyzátory** nejrůznějších reakcí.

Metody přípravy organokovů

Reakce kovu s organickým halogenidem

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

Oxidativní adice:

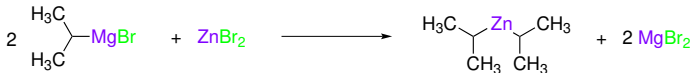
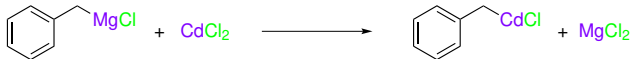


Metody přípravy organokovů

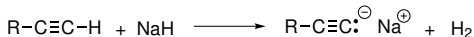
Transmetalace

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

Vychází ze snadno připravitelných sloučenin Mg, Li. Hnací silou reakce je vznik stabilního halogenidu elektropozitivního kovu (LiX, MgX₂):



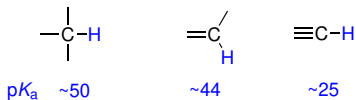
Deprotonace kyselých C–H vazeb



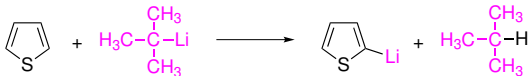
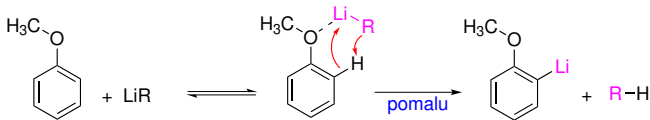
Metody přípravy organokovů

Deprotonace kyselých C–H vazeb

Schůdné jen u dostatečně kyselých atomů vodíku.



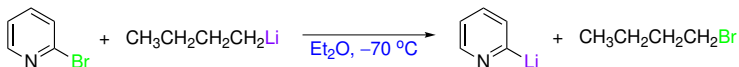
Variantou reakce je *ortho*-metalace (lithiace), která dovoluje deprotonovat málo kyselé $C_{sp^2}-\text{H}$ a $C_{sp^3}-\text{H}$ vazby díky komplexaci Li blízkými skupinami jako $-\text{N}(\text{R})_2$ nebo $-\text{OR}$:



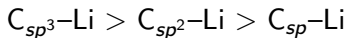
Výměna lithia za halogen



Reakce probíhá pouze v případě, že vzniká **slabší báze**.



Pořadí bazicity:



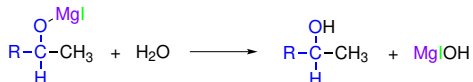
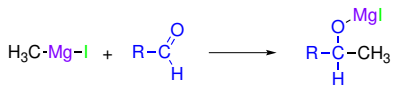
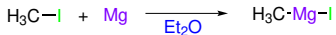
Organokovy nepřechodných kovů jsou **nekompatibilní** s určitými funkčními skupinami, se kterými reagují:



Victor Grignard (1871–1935)

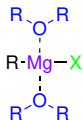


Grignard (1900):

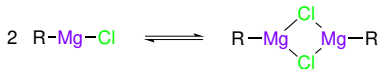


Vlastnosti organokovových sloučenin nepřechodných kovů

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



Organokovy v závislosti na rozpouštědle **agregují**:

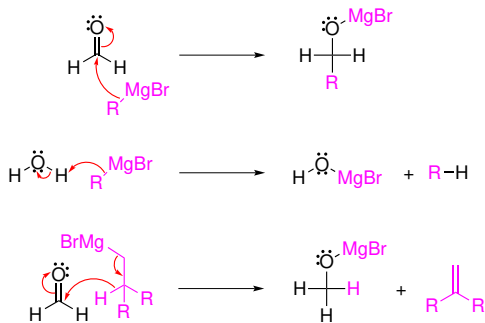


CH_3Li v Et_2O – tetramer
v THF – tetramer

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ v hexanu – hexamer
v THF – tetramer + dimer

Vlastnosti organokovových sloučenin nepřechodných kovů

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



Lithné sloučeniny poskytují méně enolizačních a redukčních reakcí než sloučeniny RMgX (Grignardova činidla).

Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

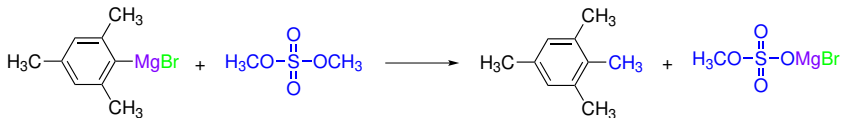
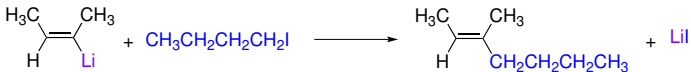
Reakce s kyselinami



Reakce s alkyhalogenidy a alkylačními činidly

Dochází k **nukleofilním substitucím**, často mechanismem $\text{S}_{\text{N}}2$.

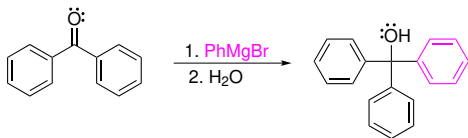
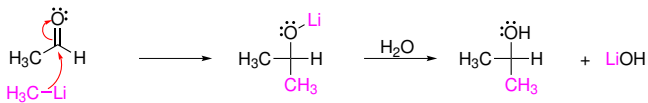
RLi reagují s alkylačními činidly lépe než RMgX :



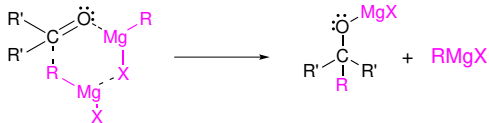
Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

Reakce s aldehydy a ketony

Vznikají příslušné alkoholy:



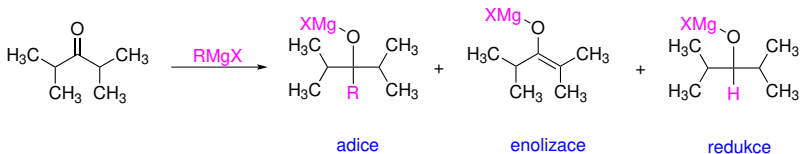
Reakce Grignardových činidel probíhá s největší pravděpodobností přes **šestičlenný tranzitní stav** za spoluúčasti dvou molekul organokovů:



Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

Reakce s aldehydy a ketony

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

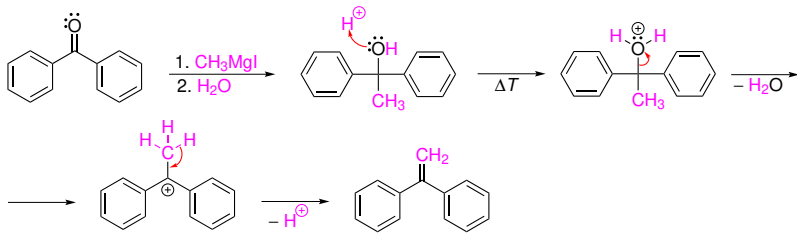


Grignardovo činidlo	Rozdělení produktů / %		
	adice	enolizace	redukcce
CH ₃ MgX	95	0	0
(CH ₃) ₃ CMgX	0	35	65
(CH ₃) ₃ CCH ₂ MgX	0	90	0

Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

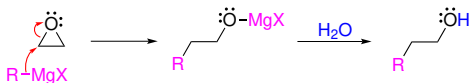
Reakce s aldehydy a ketony

Terciární alkoholy mohou snadno při zpracování reakční směsi dehydratovat za vzniku alkenů:



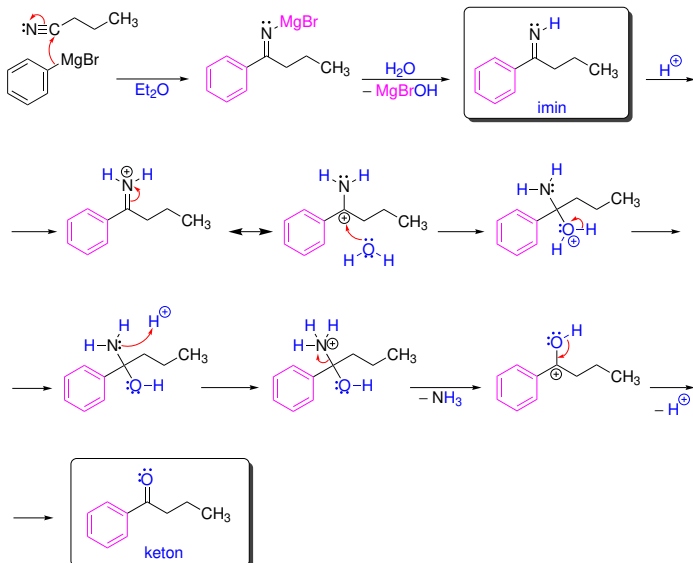
Reakce s epoxidy

Reakcí vznikají alkoholy:



Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

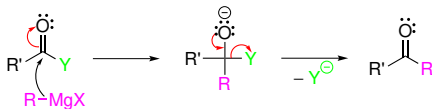
Reakce Grignardových činidel s nitrily



Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

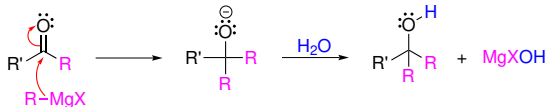
Reakce organokovů s estery a halogenidy karboxylových kyselin

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



kde Y = alkoxy nebo aryloxy nebo halogen

- 2 Adice organokovu na karbonyl za vzniku alkoholátu, který reakcí s H₂O uvolní alkohol.



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

Reakce organokovových sloučenin nepřechodných kovů

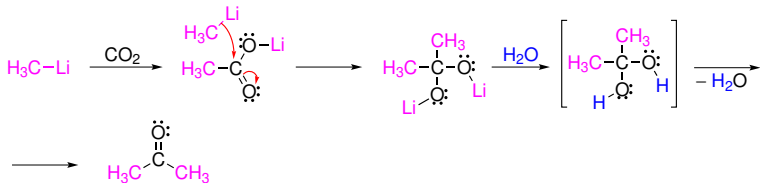
Reakce organokovů s oxidem uhličitým

Zde se objevuje **největší rozdíl** v reaktivitě mezi RLi a RMgX.

Adice organokovu na CO₂ poskytuje **sůl karboxylové kyseliny**:



V případě alkyl- a aryllithia se reakce nezastavuje ve stadiu soli a dochází k adici druhého ekvivalentu organokovu → **keton**:

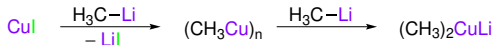


Reakce organokovových sloučenin přechodných kovů

Organokovové sloučeniny přechodných kovů se podobně jako sloučeniny nepřechodných kovů **rozkládají vlhkostí** a jsou **oxidovány kyslíkem**.
Obvykle se připravují **nepřimo transmetalací** ze snadno připravitelných organolithných nebo hořečnatých sloučenin.



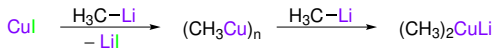
Obecně ale platí, že jsou **méně reaktivní** – jsou to **slabší báze** a **lepší nukleofily**.



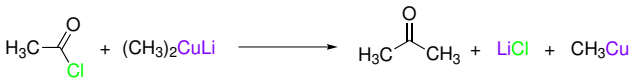
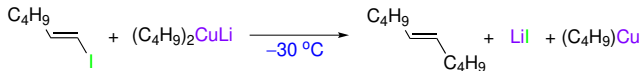
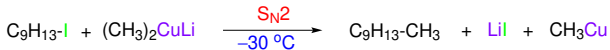
Sloučeniny přechodných kovů

Gilmanova činidla

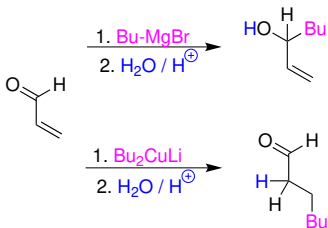
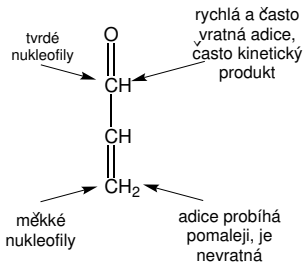
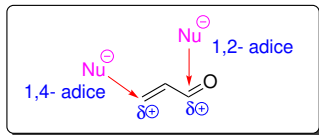
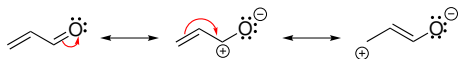
Organokupráty R_2CuLi a R_2CuMgX lze připravit reakcí CuI nebo $CuBr$ s organohořčnatými nebo organolithnými sloučeninami v poměru 1:2 v etheru za nízké teploty.



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

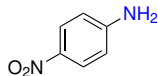
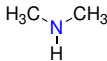
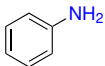
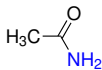


Adice nukleofilů na α,β -nenасыčené karbonylové sloučeniny



Příklad č. 1

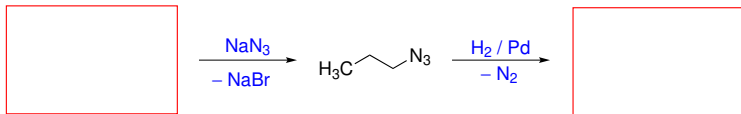
Následující sloučeniny seřadte podle jejich bazicity:



Řešení:

Příklad č. 2

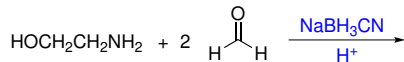
Doplňte výchozí látku a produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 3

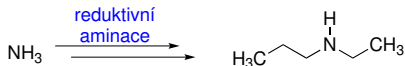
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 4

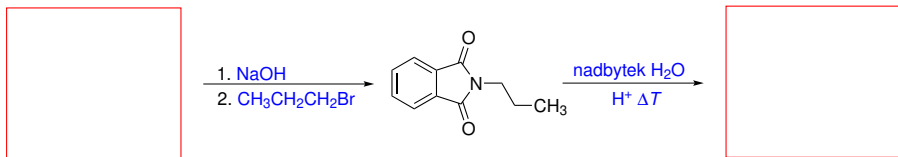
Máte za úkol připravit reaktivní aminací ethyl(propyl)amin. Jako zdroj dusíku bude sloužit amoniak. Navrhněte karbonylové sloučeniny, které k přípravě budete potřebovat.



Řešení:

Příklad č. 5

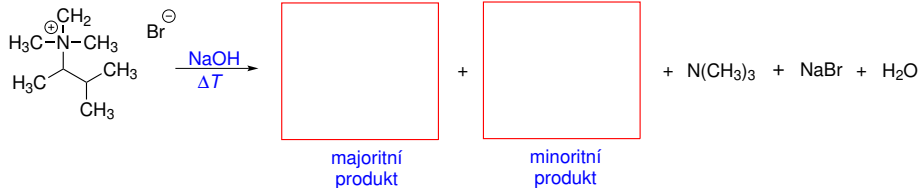
Doplňte meziproduct a konečný produkt následující sekvence reakcí:



Řešení:

Příklad č. 6

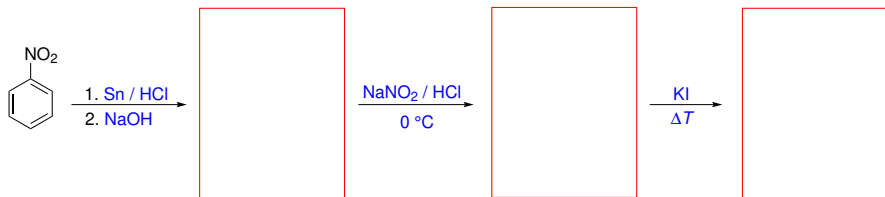
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 7

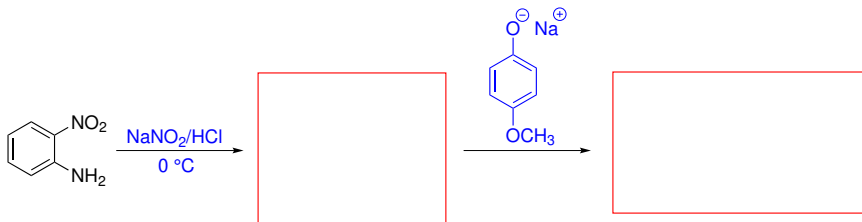
Doplňte meziprodukt a konečný produkt následující sekvence reakcí:



Řešení:

Příklad č. 8

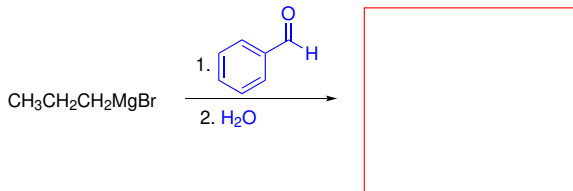
Doplňte meziproduct a konečný produkt následující sekvence reakcí:



Řešení:

Příklad č. 9

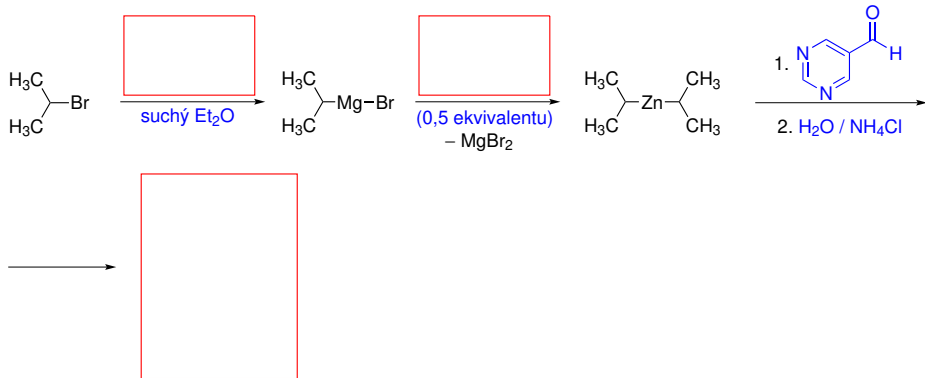
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 10

Doplňte činidla a konečný produkt následující sekvence reakcí:

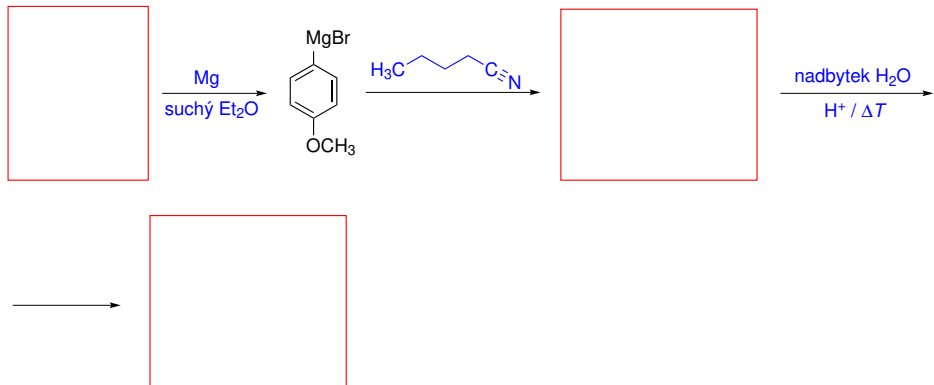


Příklad č. 10

Řešení:

Příklad č. 11

Doplňte meziprodukt a konečný produkt následující sekvence reakcí:

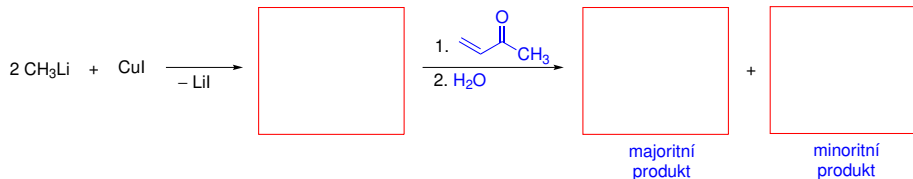


Příklad č. 11

Řešení:

Příklad č. 12

Doplňte meziproduct a konečný produkty následující sekvence reakcí:



Řešení: