

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

Sloučeniny dusíku

Sloučeniny dusíku

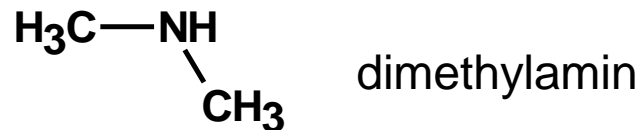
Dusík se často vyskytuje v organických látkách, hlavně v redukované podobě (aminy a jejich deriváty, aminokyseliny, azosloučeniny, ap.). Může vytvářet tři jednoduché vazby, ale také stabilní vazby násobné.

Aminy lze považovat za deriváty amoniaku.

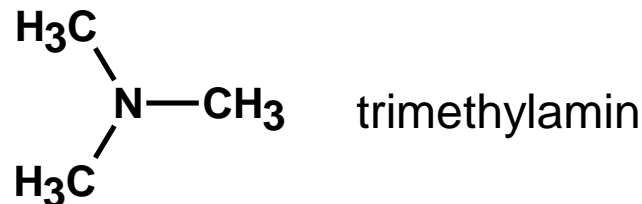
Primární:



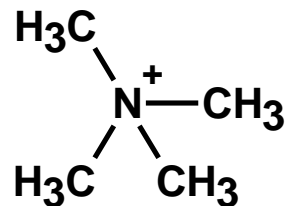
Sekundární:



Terciární:

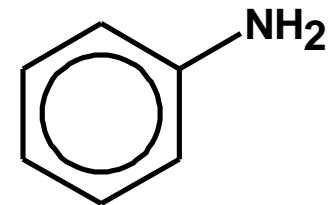


Kvartérní amoniové soli:



tetramethylamonium

Aromatické:

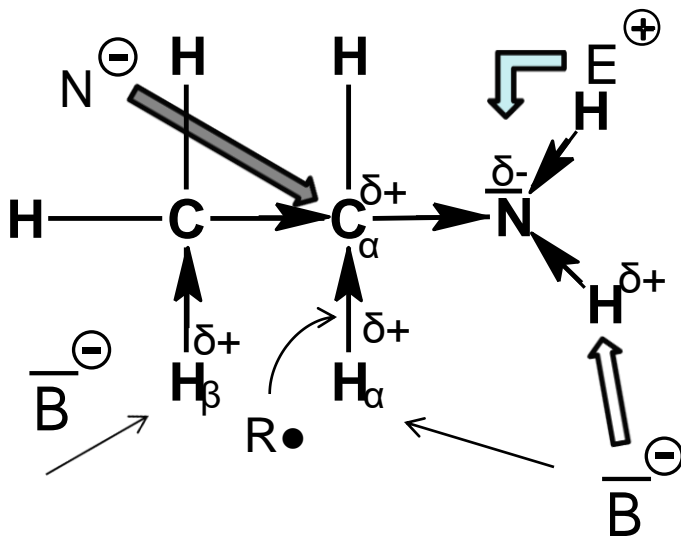


anilín

Alkylaminy

Charakter vazeb a potenciální reakční centra alkylaminů

Aminová skupina je vázána na atom uhlíku, který není součástí aromatického cyklu. **Stabilnější jsou aminy s -NH skupinou vázanou na uhlík sp^3** . Je-li -NH skupina vázána na uhlík s hybridizací sp^2 , je struktura méně stabilní, může vznikat stabilnější iminová skupina (tautomerní **enamin – imin** rovnováha).
Aktuální rozložení elektronové hustoty a možné ataky reagentů:



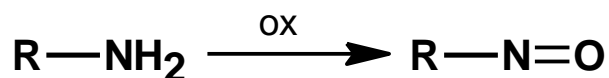
- \bar{B}^{\ominus} Basické napadení N – H, H_{α} , H_{β}
(snadnost v tomto pořadí)
- E^{\oplus} Elektrofilní napadení C – N – H
- N^{\ominus} Nukleofilní napadení C – C_{α} – O
(často s atakem H_{β})
- $R\bullet$ Radikálové, příp. nukleofilní
napadení C – H_{α}

Alkylaminy - reaktivita

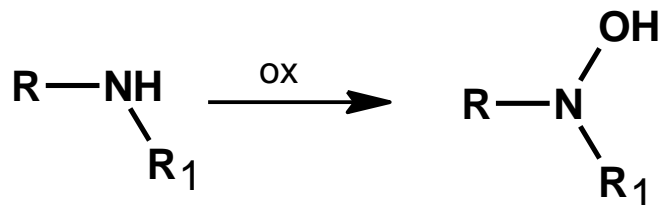
Redoxní reakce

- oxidace aminů

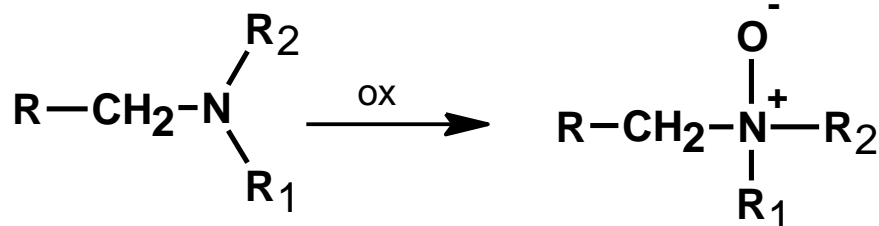
Oxidace aminů probíhá na atomu dusíku. Primární aminy poskytují nitrosolátky, sekundární deriváty hydroxylaminu, terciární aminoxidy:



nitrososloučenina



derivát
hydroxylaminu



aminoxid

Alkylaminy - reaktivita

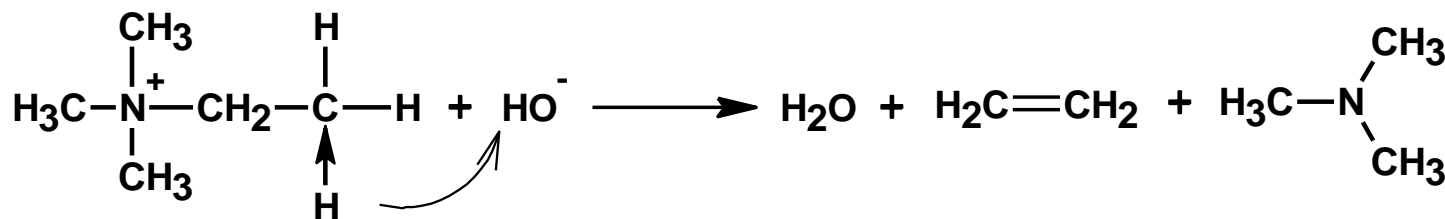
Acidobazické reakce

- aminy jako kyseliny

Vodík skupiny N – H v molekule aminu je vázán polární vazbou a může být oštěpen jako proton (ion H^+). Jsou to však, podobně jako amoniak, **velmi slabé kyseliny**.



Kvarterní amoniové soli se v silně bazickém prostředí chovají jako C – kyseliny, **odštěpují vodíkový kation z C_β** , nastává eliminace za vzniku alkenů:



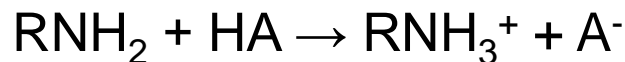
N,N,N-trimethylamonium ethylamin

trimethylamin

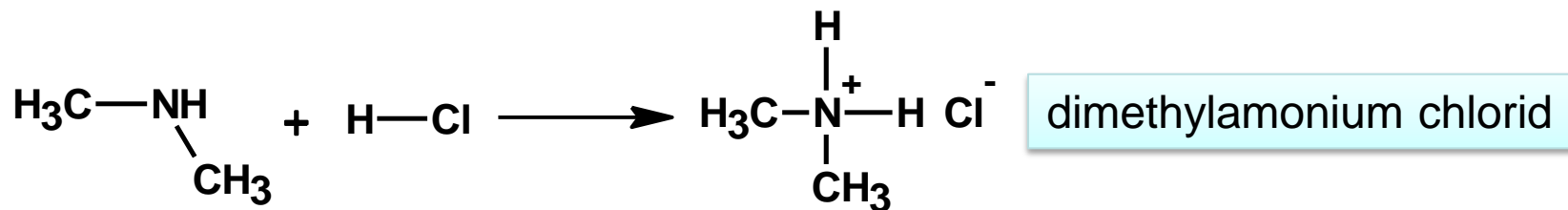
Alkylaminy - reaktivita

- aminy jako báze

V kyselém prostředí může být dusík NH_2 skupiny **snadno protonován** (volný elektronový pár na dusíku!), **amin se chová jako báze**. Reakce je u primárních a sekundárních alkylaminů relativně málo ovlivněna alkylem, u terciárních aminů je omezena přístupností volného, páru na atomu dusíku (stérická zábrana). Pokud se jedná o substituovaný alkyl, ovlivnění může být velké. Nesubstituované alkylaminy jsou mírně silnější báze než amoniak.



Vznikají amoniové soli, např.:



Alkylaminy - basicita

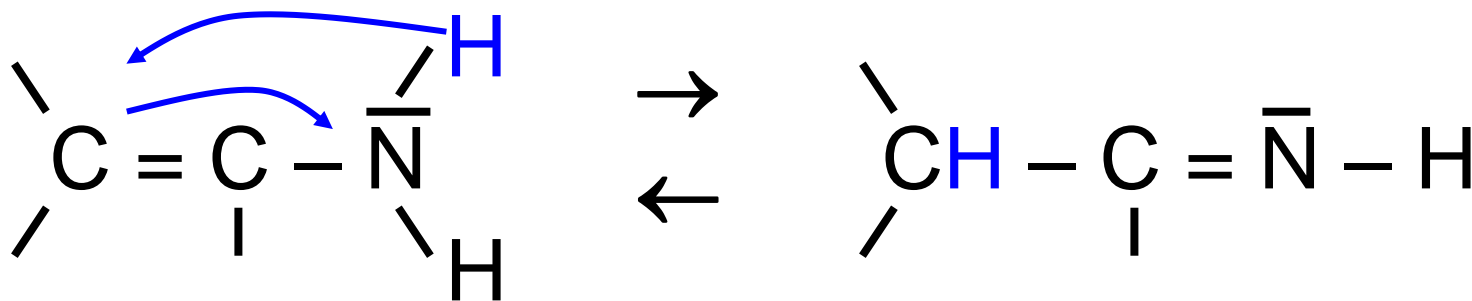
Hodnoty pK_b vybraných aminů ($pK_b(\text{NH}_3) = 4,7$)

amin	pK_b	amin	pK_b
methylamin CH_3NH_2	3,4	dimethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	3,3
ethylamin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	3,2	diethylamin $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	2,9
isopropylamin $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	3,4	trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$	4,3
<i>terc.</i> butylamin $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	3,6	triethylamin $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	3,2
2-fluorethylamin $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	5,2	F působí značným –I efektem	
<i>Amoniak</i> NH_3	4,7	<i>pro srovnání</i>	

Alkylaminy - reaktivita

- enamin - imin tautomerie

Sloučeniny obsahující aminovou skupinu na uhlíku nesoucím dvojnou vazbu (sp^2) mohou podléhat enamin – imin tautomerii:



enamin

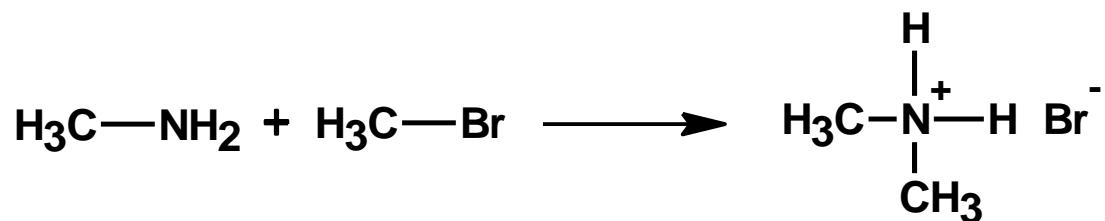
imin

Alkylaminy - reaktivita

Ostatní reakce

- alkylace alkylaminů

Aminy nejsou jen bazické, ale přítomnost volného elektronového páru na atomu dusíku odpovídá i jejich nukleofilitě, resp. aminy mohou být **použity jako nukleofilní činidla**. Výsledkem jsou N-substituované amoniové soli:



methylamin

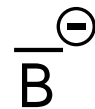
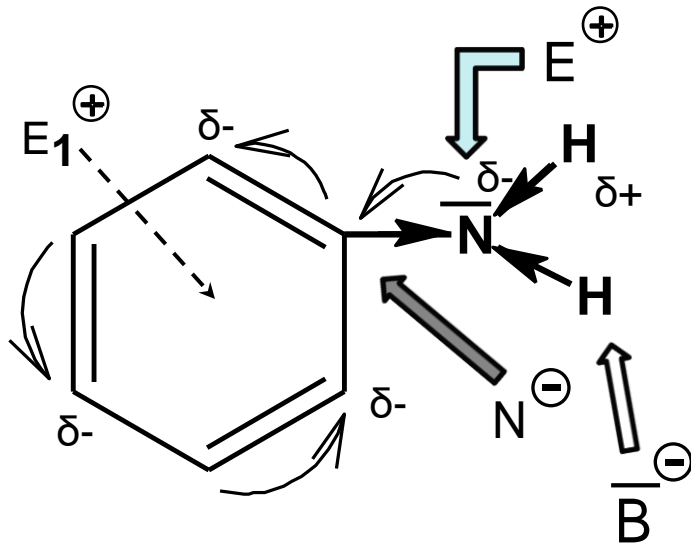
methylbromid

dimethylamonium bromid

Arylaminy

Charakter vazeb a potenciální reakční centra arylaminů

Aminová skupina je vázána na atom uhlíku, který je součástí aromatického cyklu, tedy na uhlík sp^2 . Aktuální rozložení elektronové hustoty a možné ataky reagentů na anilinu:



Basické napadení N – H



Elektrofilní napadení C – N – H



Nukleofilní napadení C – N
(netypické)



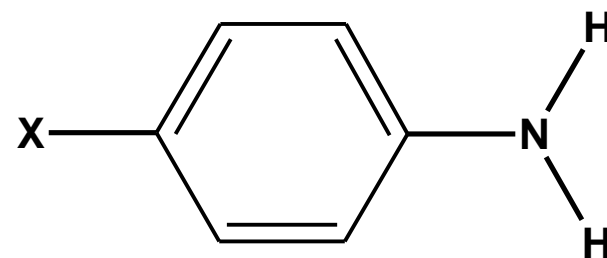
Elektrofilní napadení benzenového jádra

Arylaminy - reaktivita

Acidobazické reakce

- bazicita arylaminů

Arylaminy jsou slabší báze než alkylaminy. Příčinu je třeba vidět v zapojení volného elektronového páru do konjugace s benzenovým jádrem (+M) a tudíž zmenšení aktuální elektronové hustoty na atomu dusíku. Další substituenty, zvláště v poloze p-, ovlivňují bazicitu; pokud poskytují elektronovou hustotu na jádro, pak se bazicita zvyšuje, v opačném případě snižuje.



Hodnoty pK_b vybraných aminů ($pK_b(\text{NH}_3) = 4,7$)

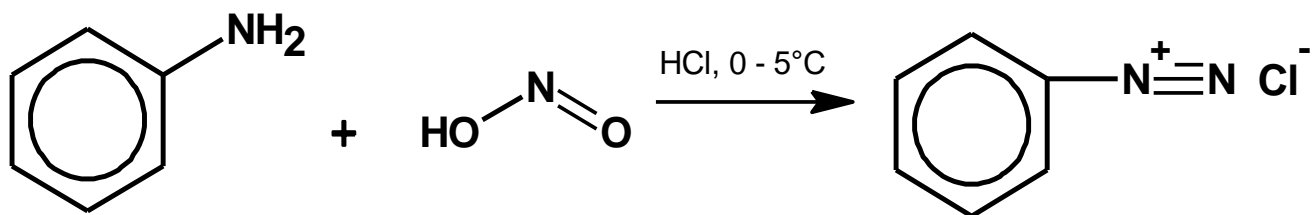
amin	pK_b	amin	pK_b
X=H anilin	9,4	X=NO ₂ 4-nitroanilin	13,0
X=CH ₃ 4-methylanilin	8,7		

Arylaminy - reaktivita

Ostatní reakce

- reakce s kyselinou dusitou

Arylaminy podléhají diazotaci, vznikají diazoniové soli:

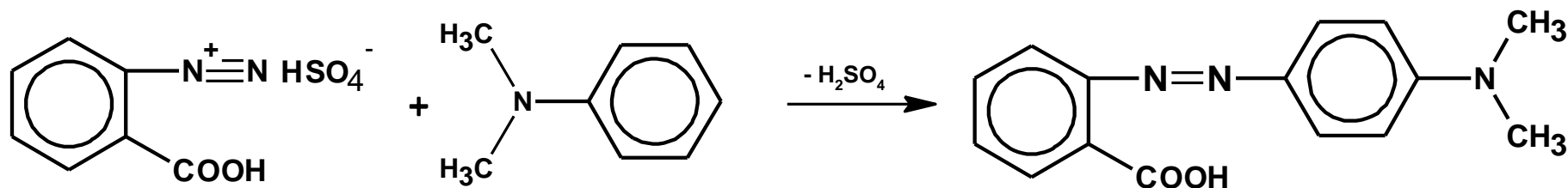


benzondiazonium chlorid

Aryldiazoniové soli jsou sice stálejší než alkyldiazoniové soli, jejich značná reaktivita však přetrvává. **Reakce s aromatickými aminy nebo fenoly** (kopulace, dusík zůstává v organické látce) **poskytuje azobarviva**. S nukleofilními činidly nastává rozklad, např. reakcí s vodou vznikají fenoly, přičemž se uvolní elementární dusík.

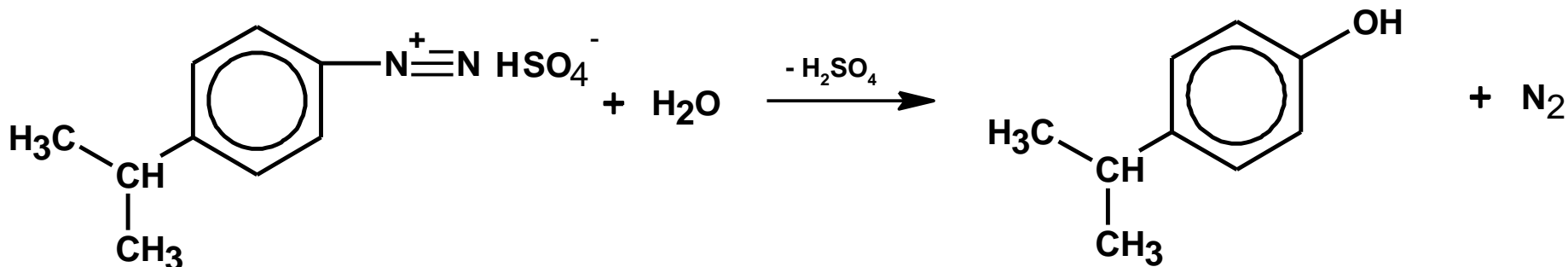
Arylaminy - reaktivita

Kopulace



4'-(N,N-dimethylamino)azobenzen-2-karboxylová kyselina
(methylčerveň)

Reakce s vodou

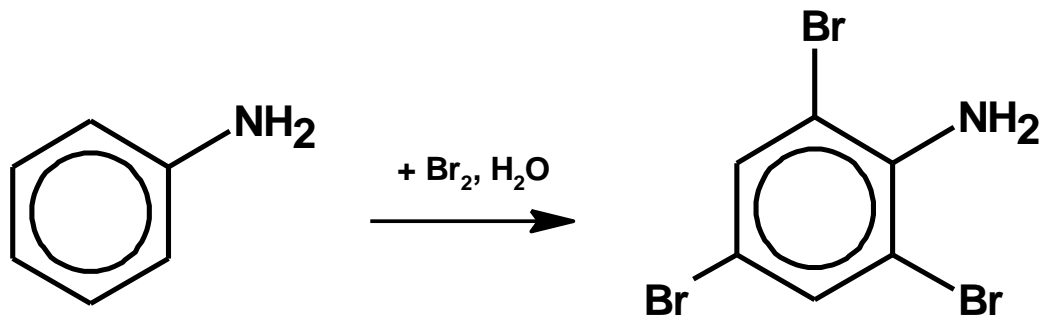


4-isopropylfenol

Arylaminy - reaktivita

Elektrofilní substituce (S_E) na aromatickém jádře

Aminová skupina je substituentem I. řádu (*o*- a *p*-dirigující), její přítomnost zvyšuje elektronovou hustotu na aromatickém jádře. Všechny S_E , které byly možné na benzenu, resp. alkylbenzenu, jsou možné i u arylaminů. Reakční podmínky budou mírnější, reakce bude uskutečnitelná i se slabšími elektrofilními reagenty. Tendence k $S_E(\text{Ar})$ je tak velká, že reakce většinou probíhá až na trideriváty. To platí nejen pro skupinu NH_2 , ale i NHR , resp. NR_2 . Např.:



2,4,6-tribromanilin

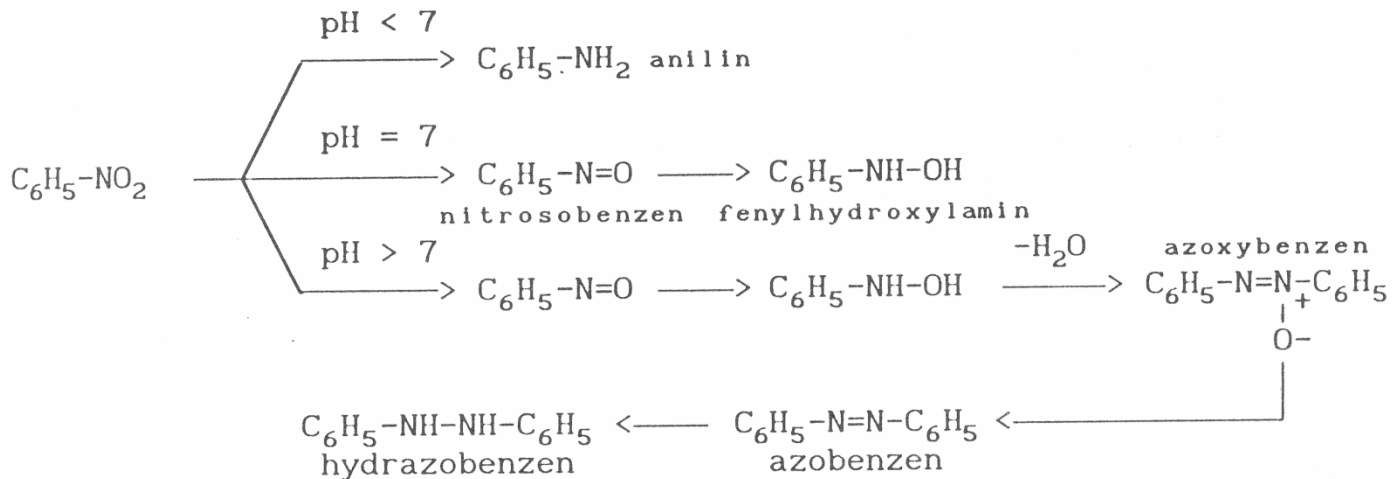
Nitrosloučeniny

-NO₂ elektroakceptorní skupina

Elektrofilní substituce na aromatickém jádře. Nitroskupina (*m*-dirigující).

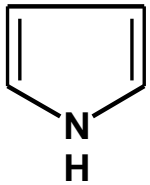
Redukce

závisí na pH reakčního prostředí (Fe, Zn, Sn, SnCl₂, FeSO₄)

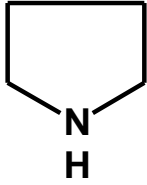


Dusíkaté heterocykly

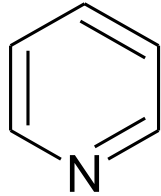
Dusíkaté heterocykly jsou látky obsahující v cyklu (nejčastěji pěti – nebo šestičlenném) jeden nebo více atomů dusíku, často i v kombinaci s jiným heteroatomem (O, S). Z přírodního hlediska jsou to velmi významné látky, neboť jsou součástí nukleových kyselin, alkaloidů, ap).



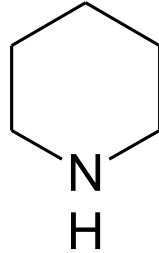
pyrrol



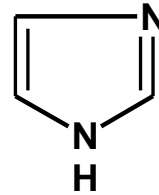
pyrrolidin



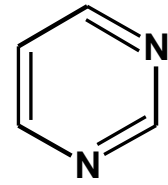
pyridin



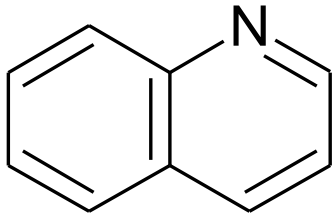
piperidin



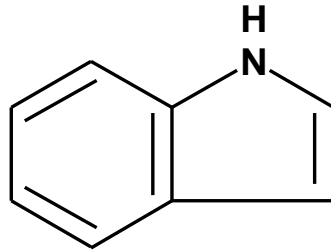
imidazol



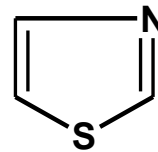
pyrimidin



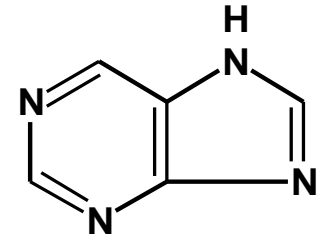
chinolin



indol



thiazol

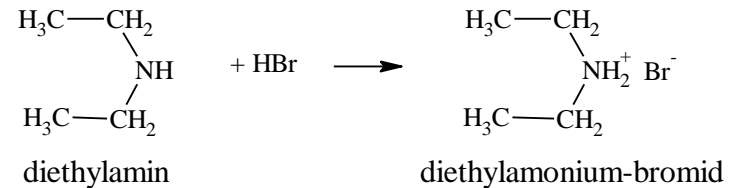


purin

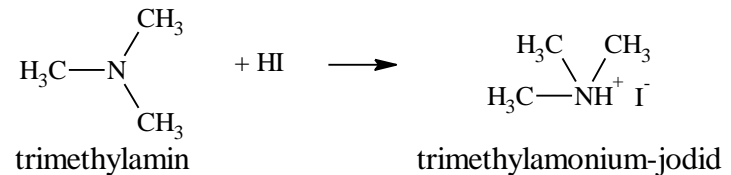
Opakování

A) zásaditost aminů

diethylamin + kyselina bromovodíková

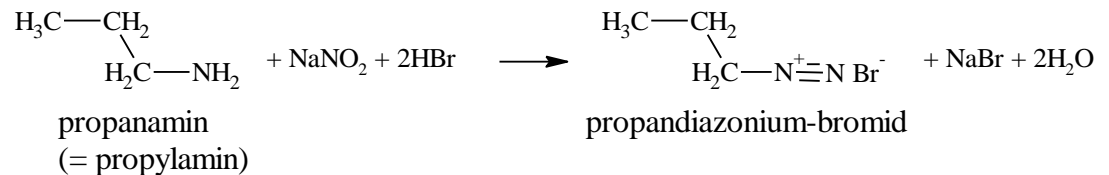


trimethylamin + kyselina jodovodíková

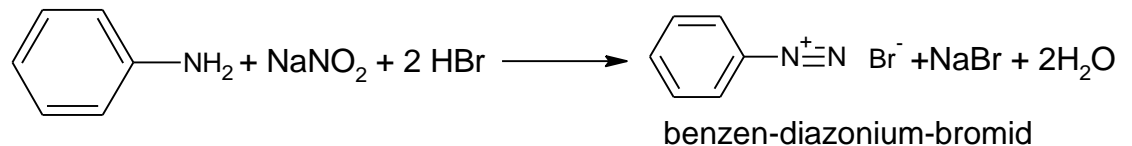


B) diazotace

propanamin + dusitan sodný + 2 moly kyseliny bromovodíkové



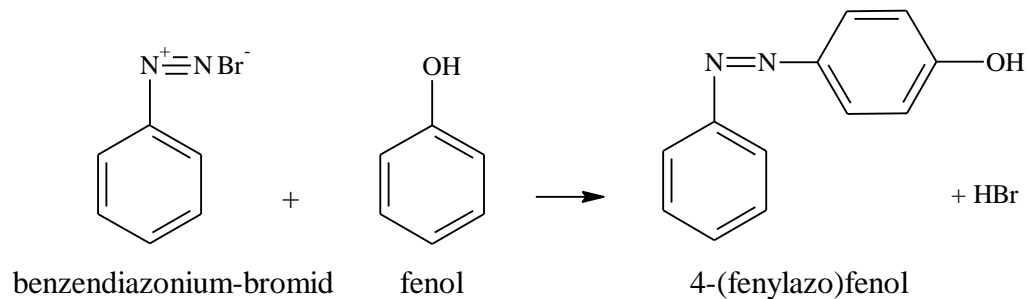
anilin + dusitan sodný + 2 moly kyseliny bromovodíkové



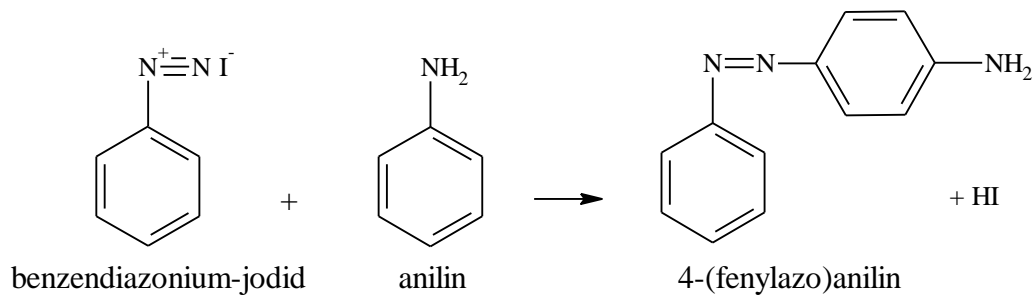
Opakování

C) kopulace

benzediazonium-bromid + fenol



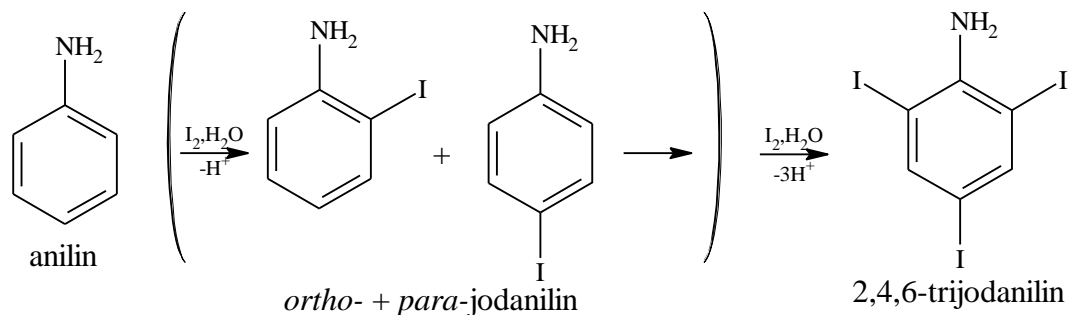
benzediazonium-jodid + anilin



Opakování

D) elektrofilní substituce na aromatickém jádře

anilin + jod + voda



Další důležité reakce: oxidace aminů, redukce nitrosloučenin