



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

CHEMIE OBECNÁ

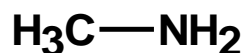
SLOUČENINY DUSÍKU

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.

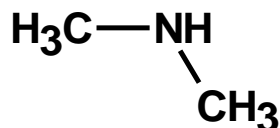
Aminy lze považovat za deriváty amoniaku. Lze je dělit:

Primární:



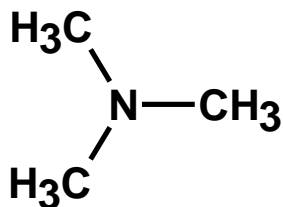
methyamin

Sekundární:



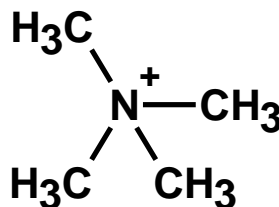
dimethylamin

Terciární:



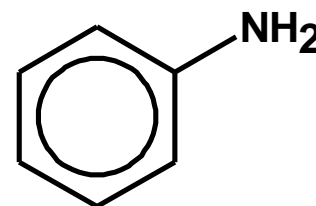
trimethylamin

Kvartérní amoniové soli:



tetramethylamonium

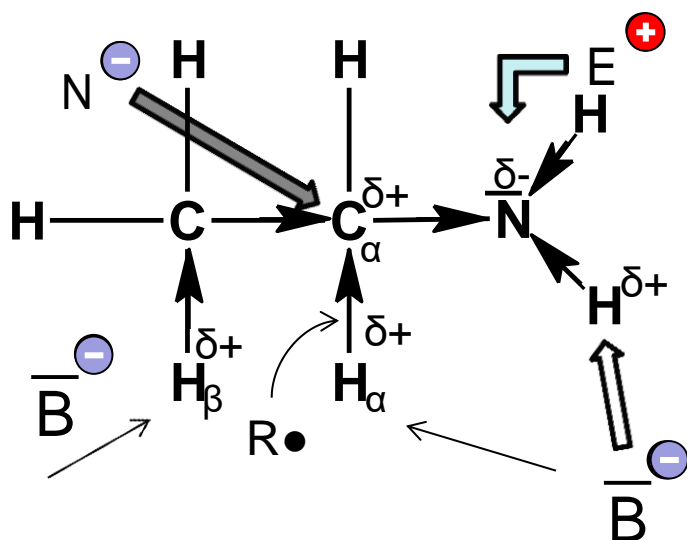
Aromatické:



anilín

Alkylaminy – charakter, reakční centra

- 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

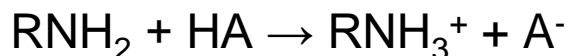


- \overline{B}^- Basické napadení N – H, H_α , H_β (snadnost v tomto pořadí)
- E^+ Elektrofilní napadení C – N – H
- N^- Nukleofilní napadení C – C_α – O (často s atakem H_β)
- R^\bullet Radikálové, příp. nukleofilní napadení C – H_α

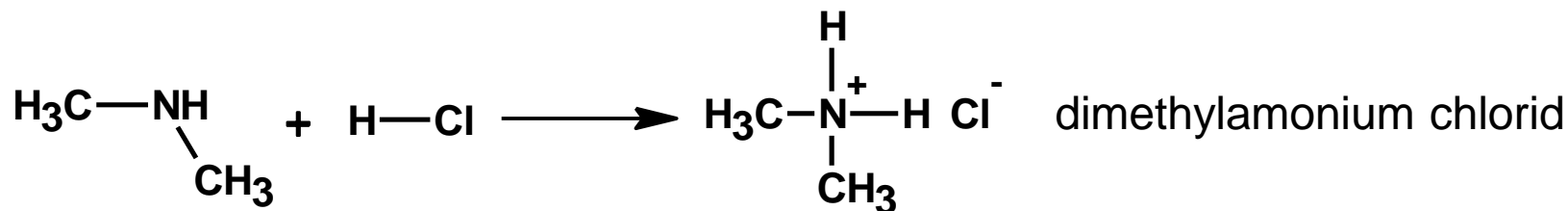
Alkylaminy – acidobasické reakce

□ aminy jako base

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



Vznikají amoniové soli, např.:



Srovnej nukleofilitu aminů – viz dále.

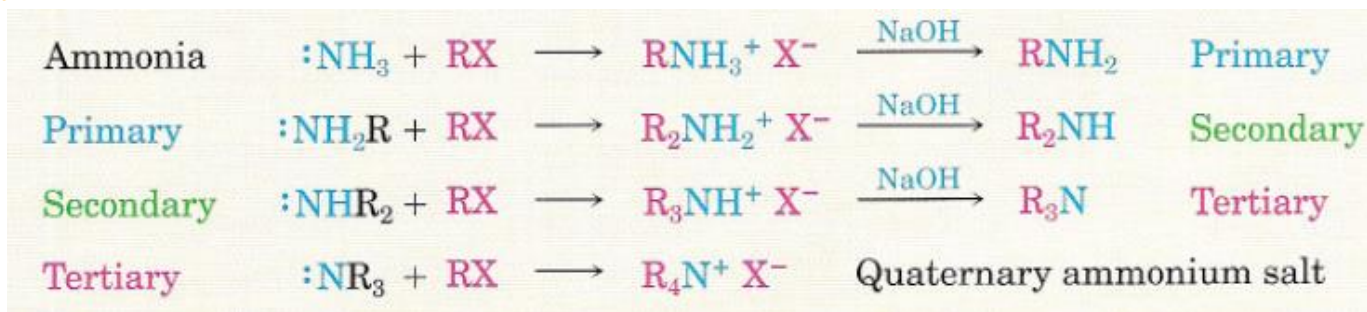
Alkylaminy – basicita

Hodnoty pK_b vybraných aminů

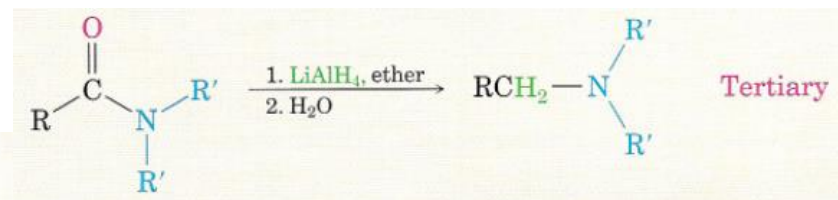
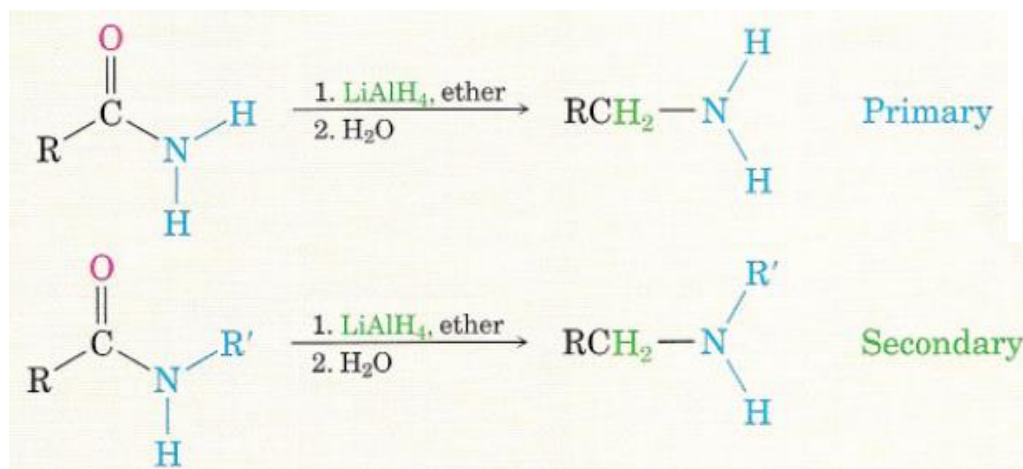
amin	pK_b	amin	pK_b
methyamin CH_3NH_2	3,4	dimethyamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	3,3
ethylamin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	3,2	diethylamin $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	2,9
isopropylamin $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	3,4	trimethyamin $(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$	4,3
<i>terc.</i> 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 – příprava

alkylace amoniaku



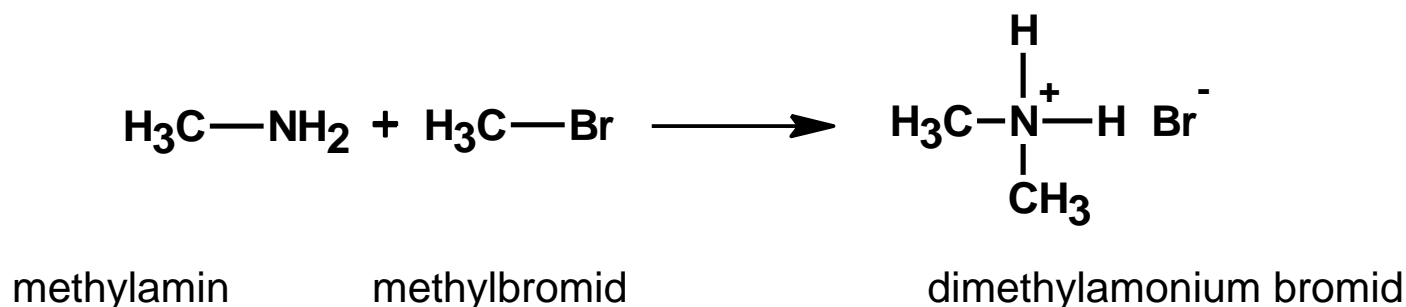
Redukce amidů



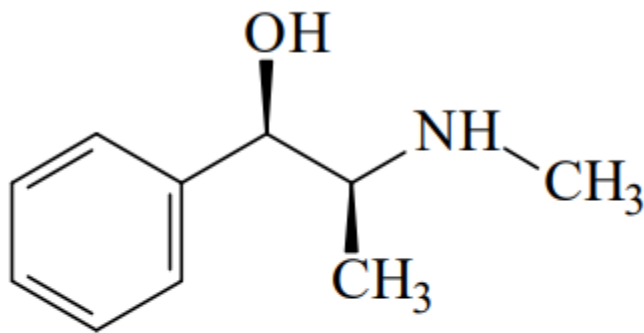
Alkylaminy – reaktivita

□ alkylace alkylaminů

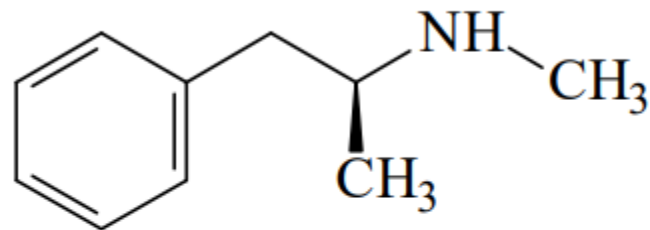
Aminy nejsou jen basické, ale přítomnost volného elektronového páru na atomu dusíku odpovídá i jejich nukleofilitě, resp. aminy mohou být použity jako nukleofilní činidla. Výsledkem jsou N – substituované amoniové soli:



Alkylaminy – psychoaktivní látky



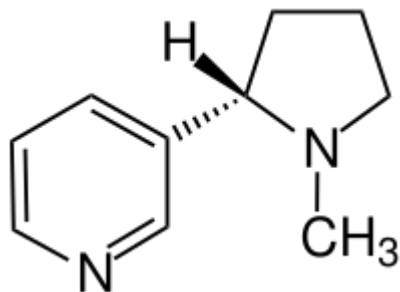
L-(-)-efedrin



methamfetamin

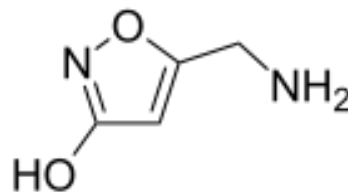
Potlačují únavu a potřebu spánku, zrychluje psychomotorické tempo, očekávaným účinkem je rovněž extrémní euforie a zvýšená sebedůvěra

Alkylaminy – psychoaktivní látky



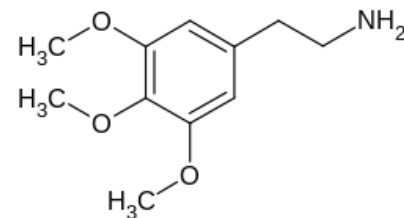
nikotin

vyvolává stav relaxace,
stimuluje myšlení a pozornost
vyvolává extrémně silnou závislost



muscimol

Muchomůrka červená
- navozuje stavy podráždění,
později útlum s pestrými halucinacemi,
který se může vystupňovat až
v komatosní stav



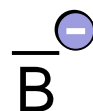
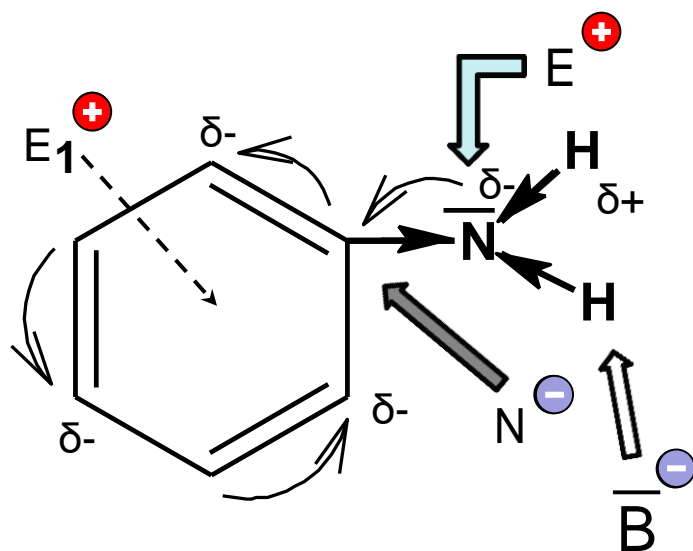
meskalin

Kaktus San Pedro
Halucinogenní 10-12 hod
Poškozuje mozek
Drahý



Arylaminy – charakter, reakční centra

- 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)

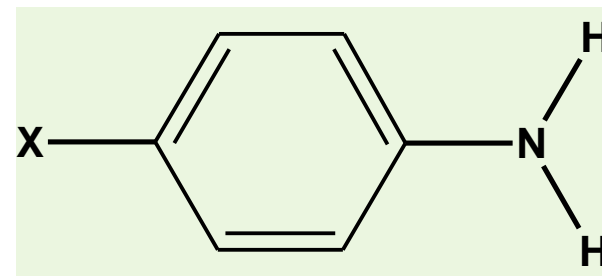


Elektrofilní napadení benzenového jádra

Arylaminy – acidobasické vlastnosti

❑ basicita arylaminů

Arylaminy jsou slabší base 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 basicitu; pokud poskytují elektronovou hustotu na jádro, pak se basicita zvyšuje, v opačném případě snižuje.

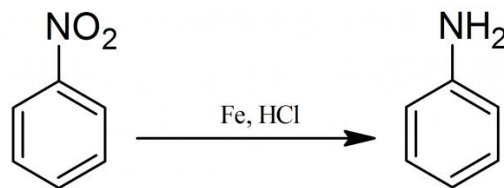
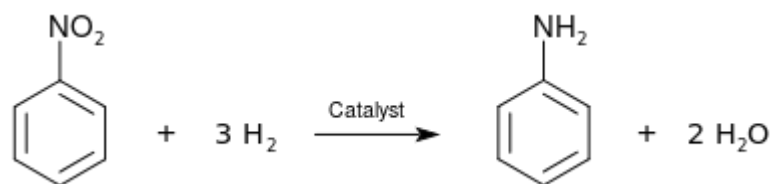


Hodnoty pK_b vybraných aminů ($pK_b(\text{NH}_3) = 4,7$)

amin	pK_b	amin	pK_b
X=H anilin	9,4	X=CF ₃ 4-trifluoromethylanilin	11,5
X=CH ₃ 4-methylanilin	8,7	X=NO ₂ 4-nitroanilin	13,0

Alkylaminy – příprava

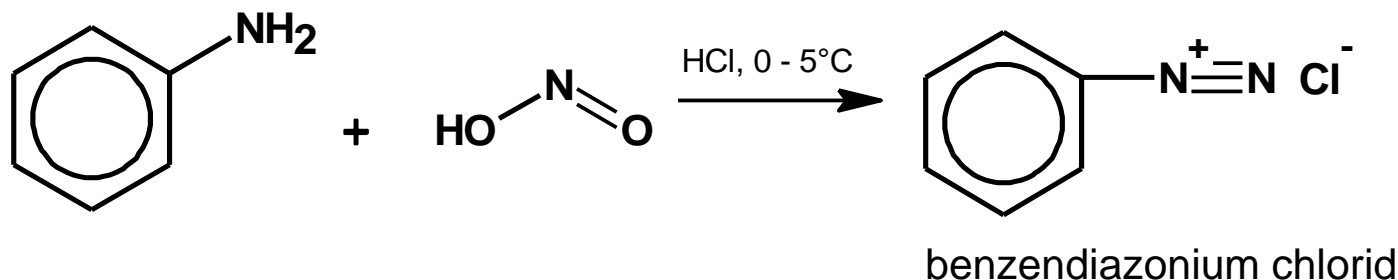
Redukce nitroaromátů



Alkylaminy – reaktivita

☐ reakce s kyselinou dusitou

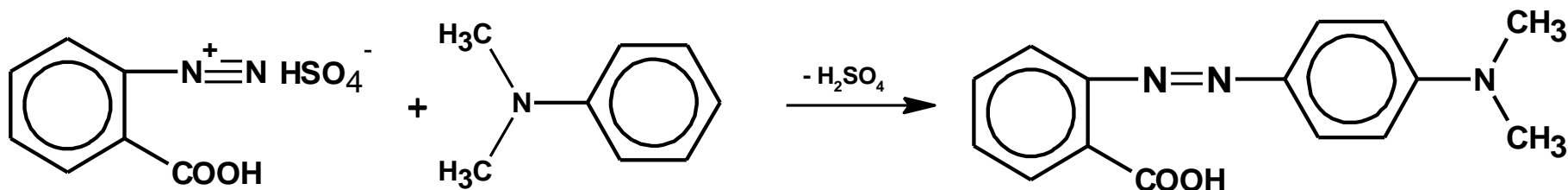
➤ Diazotace je reakce arylaminů za vzniku diazoniové soli:



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.

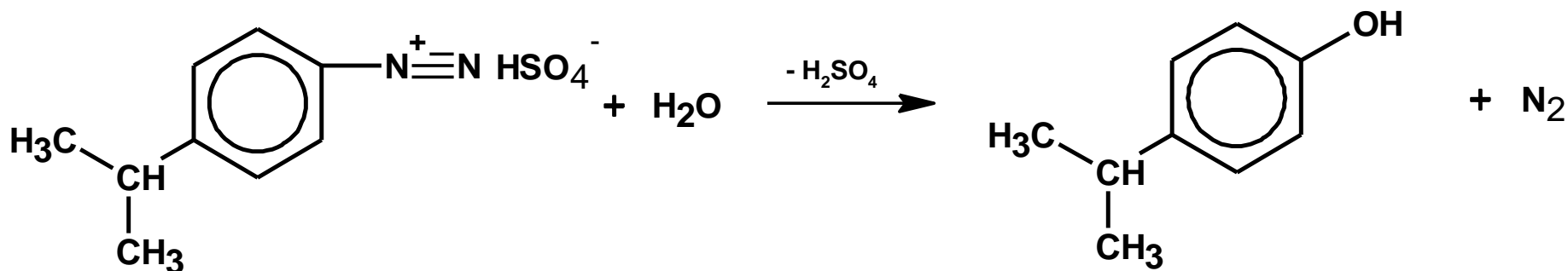
Arylaminy – reakce diazoniových solí

Kopulace



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

Reakce s vodou

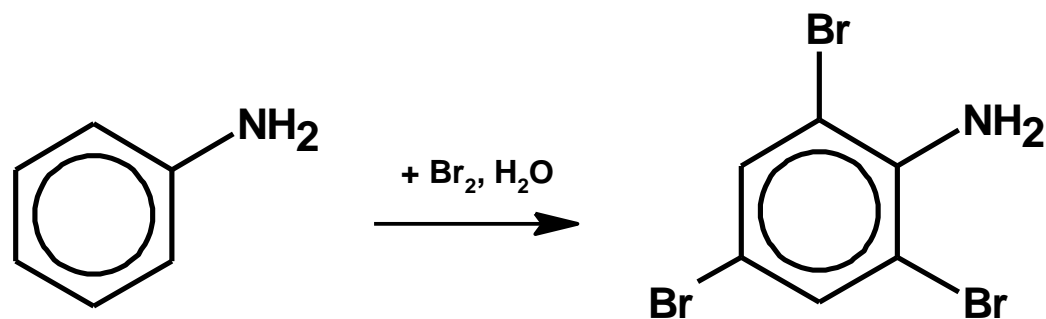


4 - isopropylfenol

Arylaminy – $S_E(\text{Ar})$

□ Elektrofilní substituce na aromatickém jádře

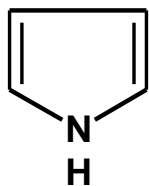
Aminová skupina je substituentem I. řádu (o- a p- dirigující), její přítomnost zvyšuje elektronovou hustotu na aromatickém jádře. To se odráží v hodnotě stabilizační energie, např. u anilinu je 171 kJ/mol (což je oproti benzenu značné navýšení). To znamená, že všechny S_E , které byly možné na benzenu, resp. alkylbenzenu, jsou možné i u arylaminů. Reakční podmínky budou jistě 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.:



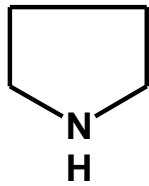
2, 4, 6 - tribromanilin

Dusíkaté heterocykly

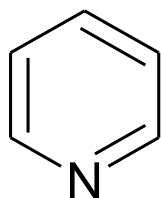
- ❑ Látky obsahující v cyklu (nejčastěji pěti – nebo šestičlenném) jeden nebo více atomů dusíku, často i v kombinaci s jiným heteroatomem (O, S).
- ❑ Z přírodního hlediska jsou to velmi významné látky, neboť jsou součástí nukleových kyselin, alkaloidů, ap).



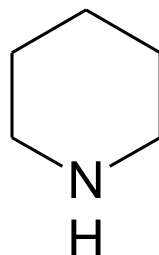
pyrrol



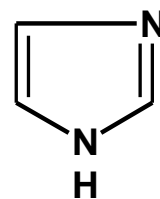
pyrrolidin



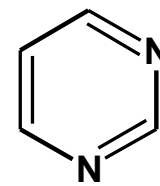
pyridin



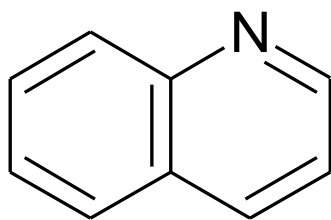
piperidin



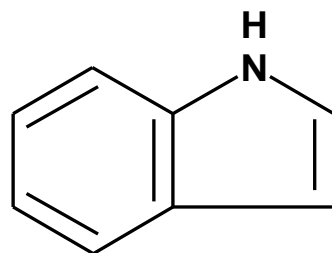
imidazol



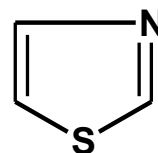
pyrimidin



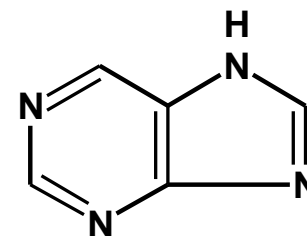
chinolin



indol

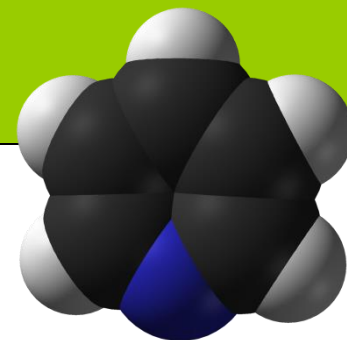


thiazol

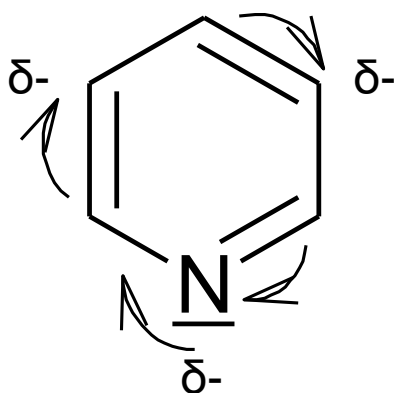


purin

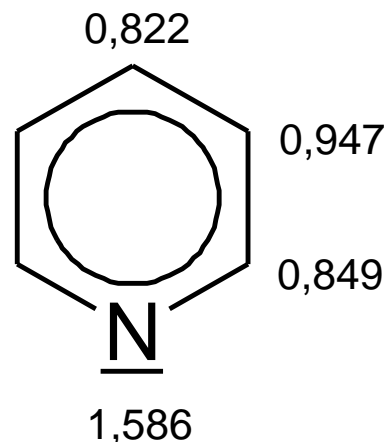
Pyridin – charakteristika



Pyridin je heterocyklická látka, dusíkatý analog benzenu, má s ním obdobnou strukturu (vazebné úhly, délky vazeb). Přítomnost heteroatomu, dusíku, s vyšší elektronegativitou oproti atomu uhlíku, způsobuje nerovnoměrné rozložení elektronové hustoty:



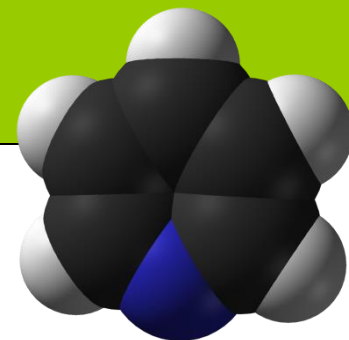
mesomerní efekty



π – elektronová hustota

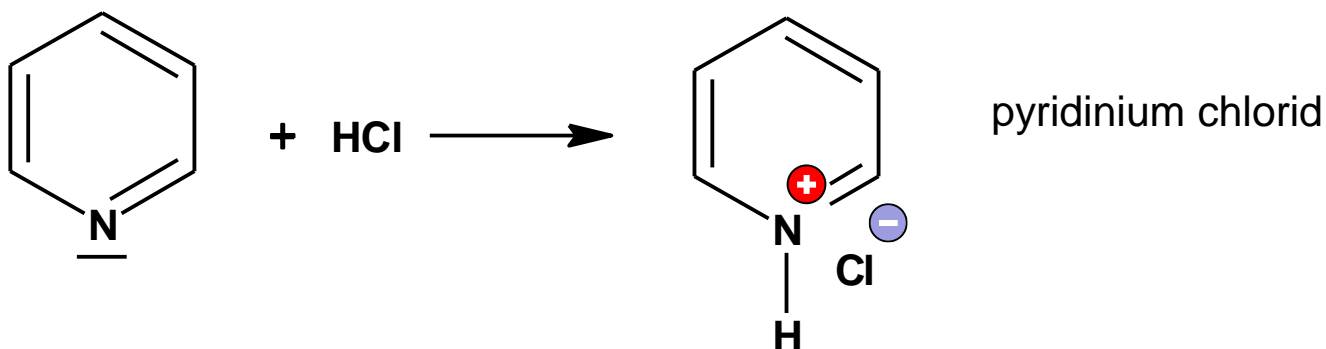
Molekula pyridinu může reagovat nejen s elektrofilními činidly (soupeří atom dusíku a C3), ale i s nukleofilními činidly (soupeří C4 a C2).

Pyridin – acidobasické reakce



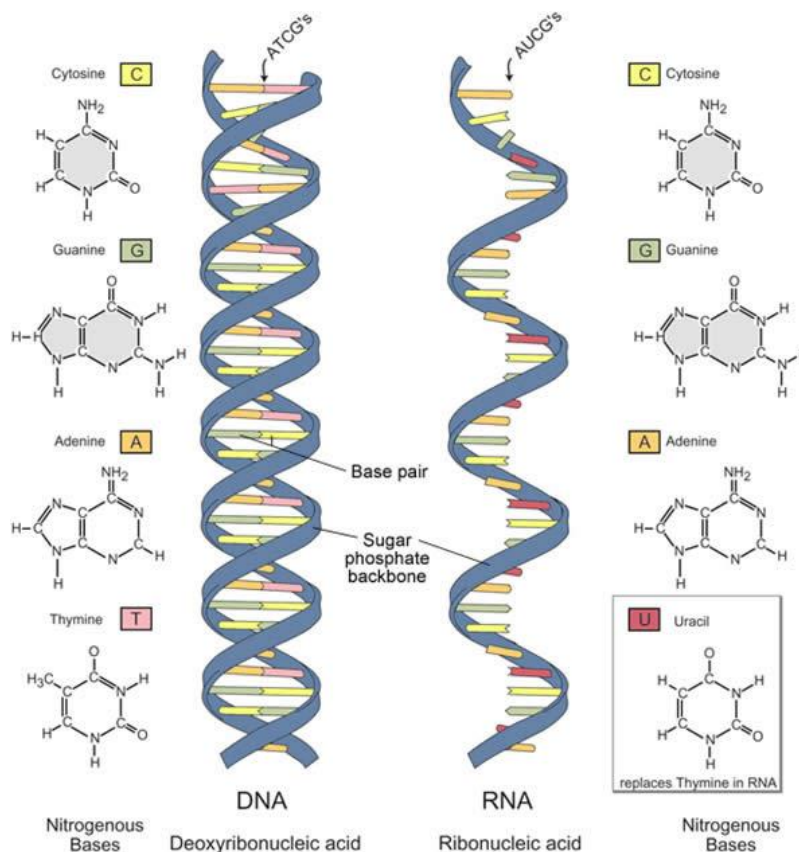
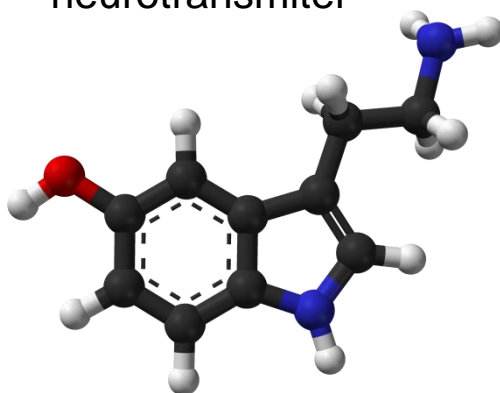
□ basicita pyridinu

Pyridin je relativně basická látka, $pK_b = 8,66$; zdrojem basicity je atom dusíku. Pyridin snadno reaguje s kyselinami, vznikají pyridiniové soli:



Sloučeniny dusíku - využití

serotonin
neurotransmitter



porfyrin
základ hemu

