

Dusíkaté deriváty

Rozdělení

Názvosloví


Vznik

Reakce

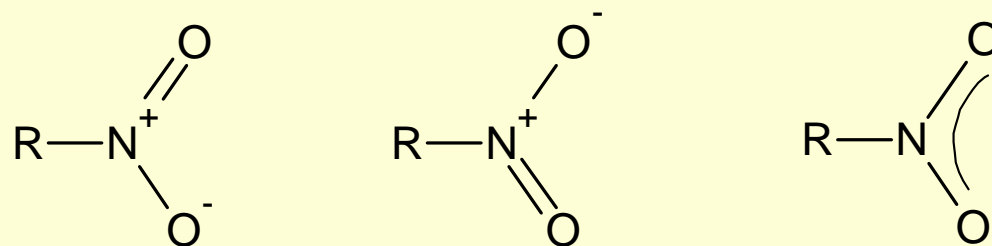
Významné dusíkaté látky



Dusíkaté deriváty

- Nitrosloučeniny
 - Aminy
 - a mnoho dalších – často významné biologické vlastnosti (NK, bílkoviny, alkaloidy)
- 

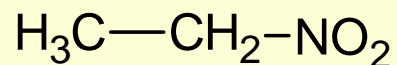
Nitrosloučeniny



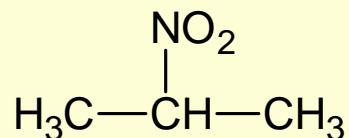
- Ve skutečnosti **delokalizace** jako v benzenu – obě vazby N-O jsou rovnocenné (stejná délka)
- Nejpolarnější organické sloučeniny

Názvosloví

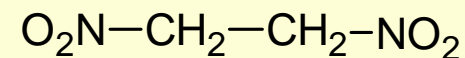
nitroethan



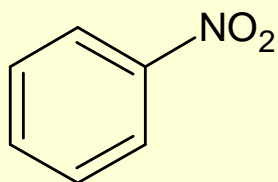
2-nitropropan



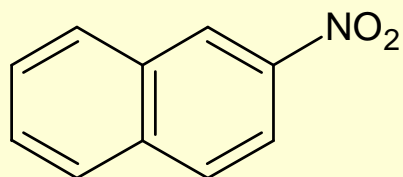
1,2-dinitroethan



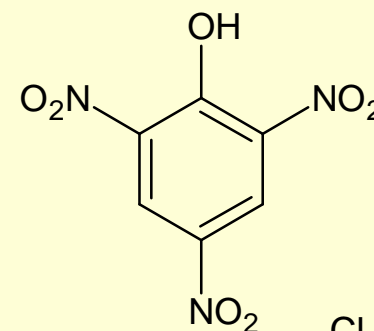
nitrobenzen



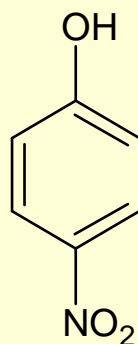
2-nitronaftalen



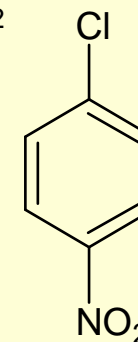
2,4,6-trinitrofenol
(kys. pikrová)



p – nitrofenol

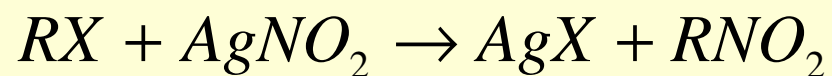


1-chlor-4-nitrobenzen

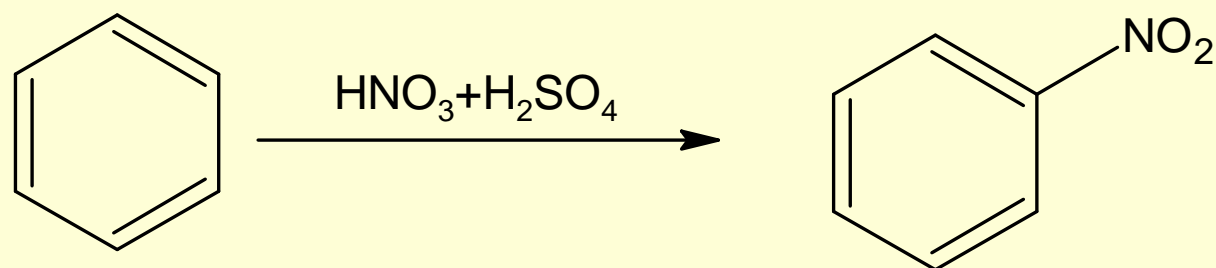


Vznik nitrosloučenin

① Reakcí dusitany

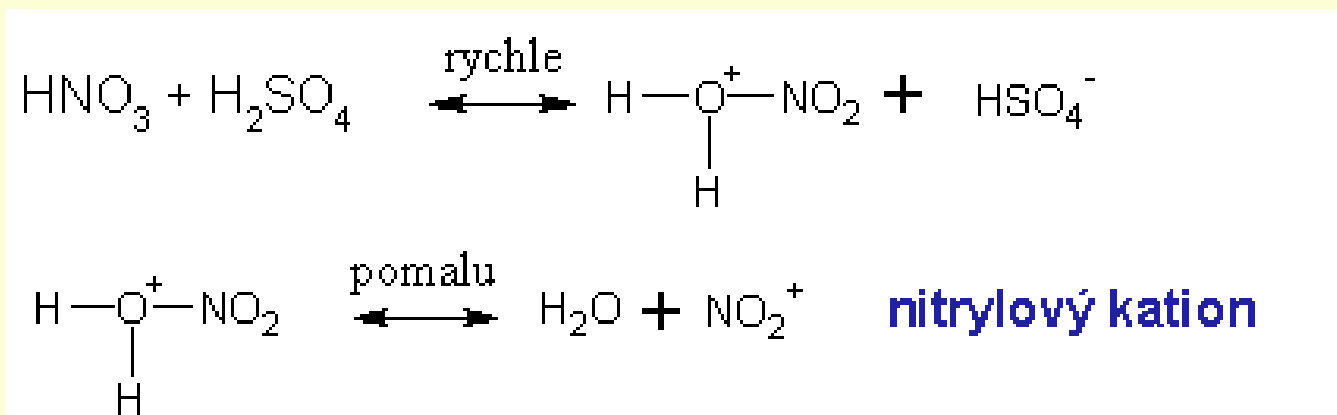


② Nitrace arénů - S_E

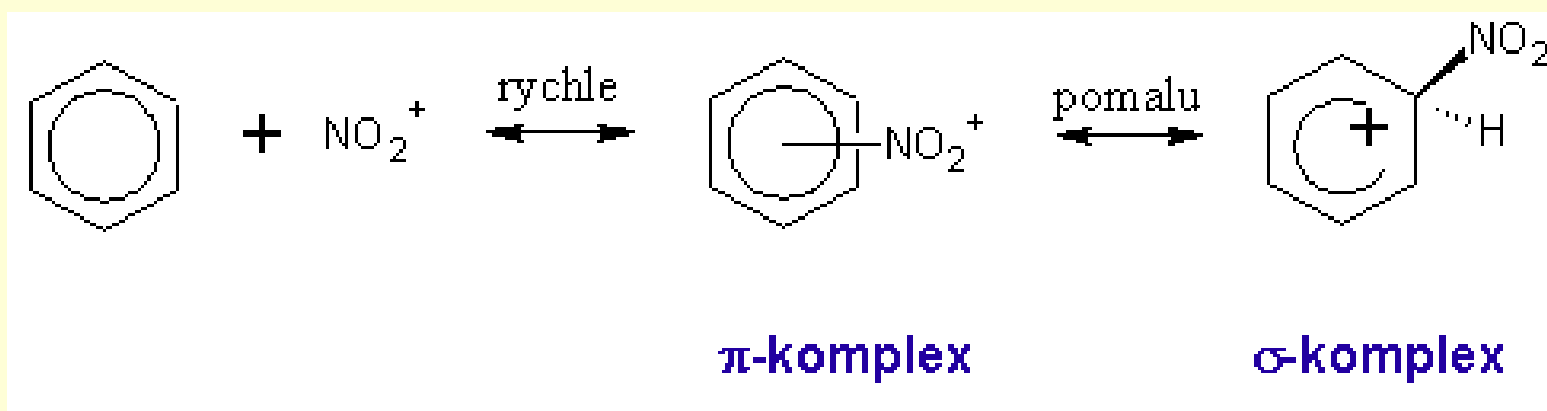


Mechanismus S_E :

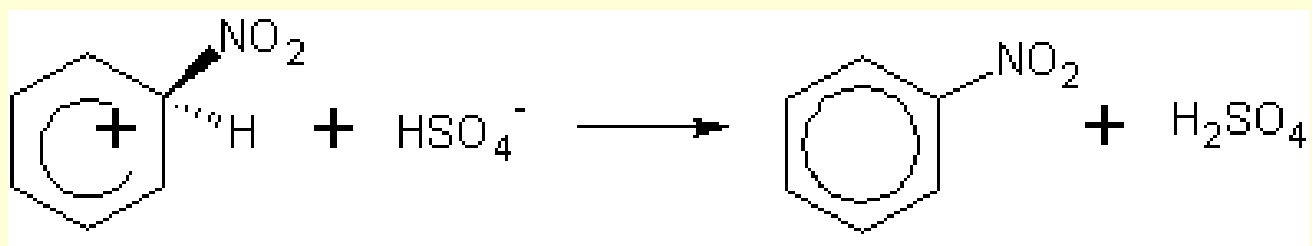
1. vznik nitrylového kationtu



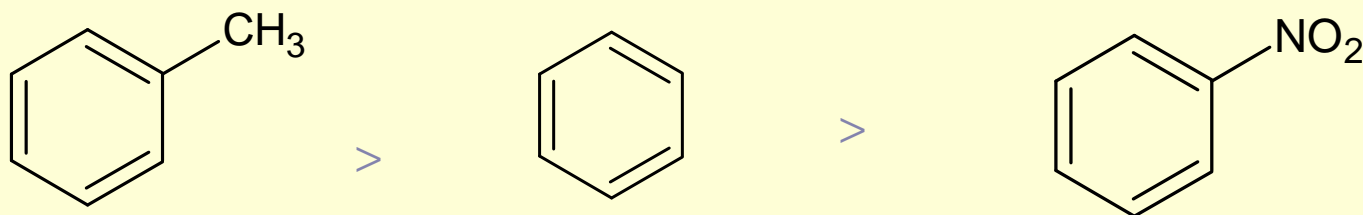
2. reakce nitrylového kationtu s benz. jádrem



3. zánik σ -komplexu



Poloha dalšího substituentu

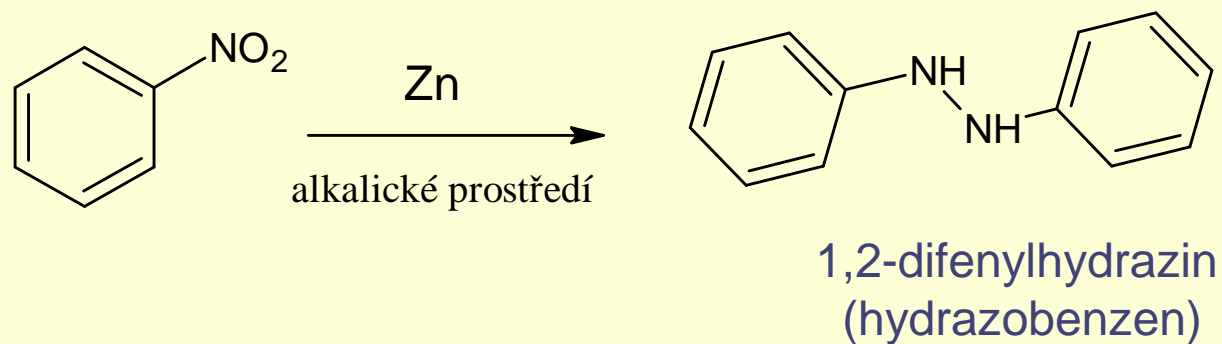
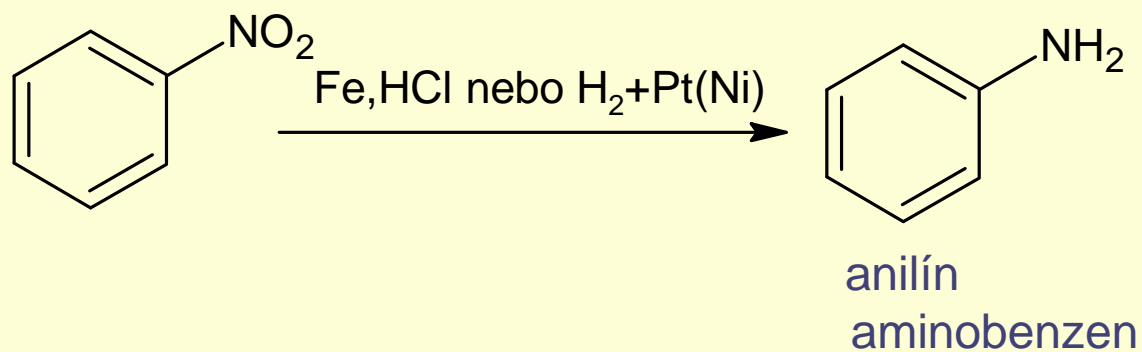


substituenty I. třídy
urychlují substituci
+*M*-efekt,
substituce do *o*-, *p*-

substituenty II. třídy
zhoršují substituci
-*I* a -*M*-efekt,
substituce do *m*-

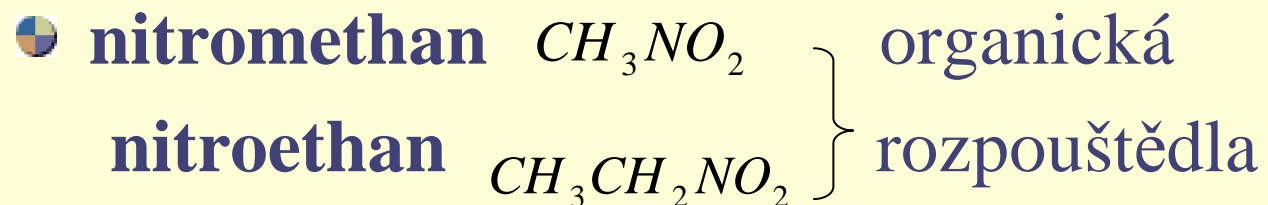
Chemické reakce

● Redukce - snadno

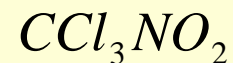


Významné nitrosloučeniny

- kapaliny, pevné látky
- příjemná vůně
- nerozpustné ve vodě
- toxické



● chlorpikrin

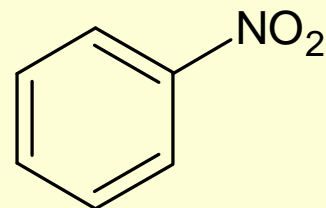


(trichlornitromethan)

- kapalina ostrého zápachu, dráždí sliznice
- insekticid, fungicid (moření obilí), za 1sv. BOL

● nitrobenzen

(Mirtanův olej)

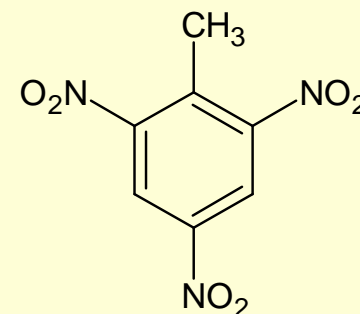


- zápach po hořkých mandlích
- surovina pro výrobu anilínu a anil. barev, toxický

● TNT

(2,4,6-trinitrotoluen, tritol)

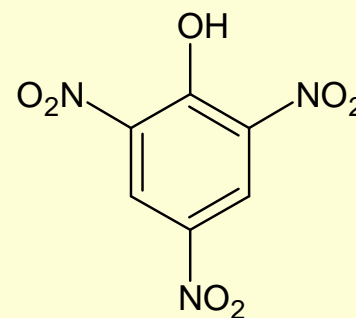
- žlutá krystalická látka
- vysoce citlivá na otřes, trhavina
- na TNT se teoreticky přepočítává účinek ostatních výbušnin a jaderných zbraní



● Kyselina pikrová

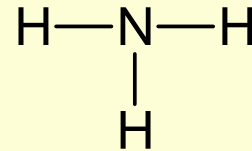
(2,4,6-trinitrofenol)

- žlutá krystalická látka, hořká chuť, trhavina

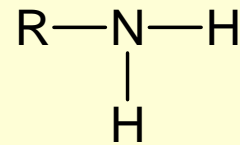


Aminy

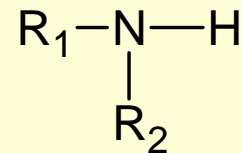
- odvozeny od amoniaku NH_3



- primární – náhrada 1 vodíku

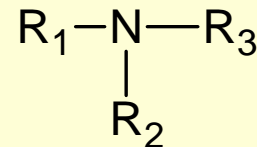


- sekundární – náhrada 2 vodíků



jednoduché –
stejně R

- terciární – náhrada 3 vodíků



smíšené

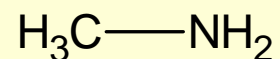
- kvartérní amoniové soli $[\text{R}_4\text{N}]^+ \text{X}^-$

Názvosloví

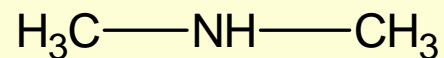
Předpona amino- nebo zakončení -amin

methylamin

aminomethan

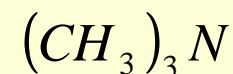


dimethylamin



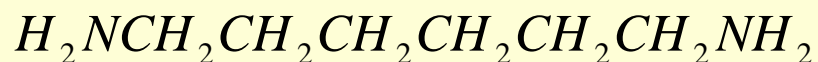
trimethylamin

vůně slanečků



hexamethyldiamin

hexan-1,6-diamin

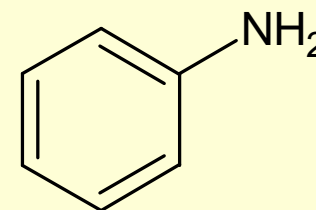


výroba nylonu (polyamid 6,6)

anilín

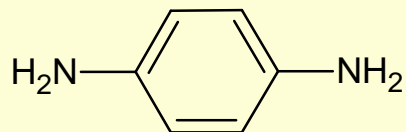
aminobenzen

fenylamin

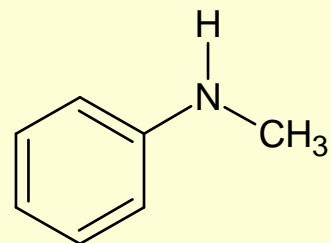


*jedovatý, an. barviva, léčiva,
plasty*

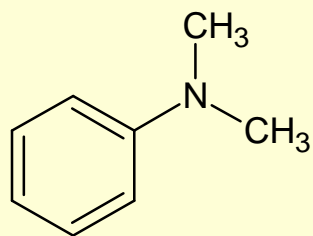
benzen-1,4-diamin



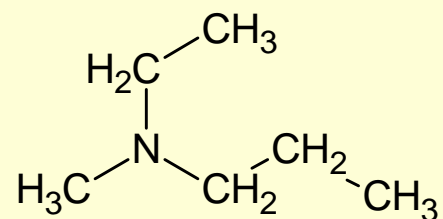
N-methylanilín



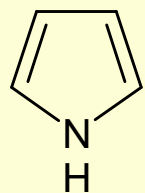
N,N-dimethylanilín
(výroba methyloranže)



ethyl(methyl)propylamin

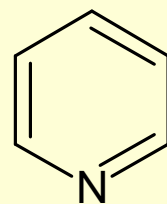


pyrrol



*součást hemoglobinu
a chlorofylu*

pyridin



*v černouhelném
dehtu a alkaloidech
(jedovaté)*

Chemické vlastnosti

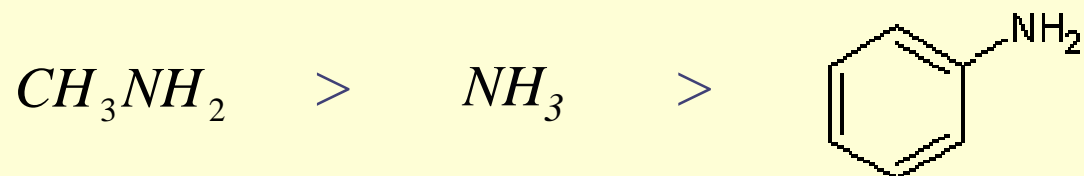
- nejnižší – plyny se zápachem amoniaku
- střední – zapáchající kapaliny
- vyšší – tuhé bez zápachu

- N je trojvazný s volným el. párem \Rightarrow zásadité vlastnosti \Rightarrow schopen vázat proton H^+

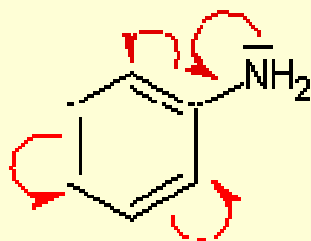
- **bazicita** sekundární amin > primární amin > terciární amin > NH_3

- $CH_3^+ \rightarrow ^-NH_2 \Rightarrow$ ještě zásaditější než NH_3 (zvýrazněno +I efektem alkylové skupiny),
+I větší u sekundárních \Rightarrow silnější zásada než primární,
terciární \downarrow bazické – prostorové uspořádání (malá přístupnost atomu dusíku)

● Bazicita aromatických aminů:



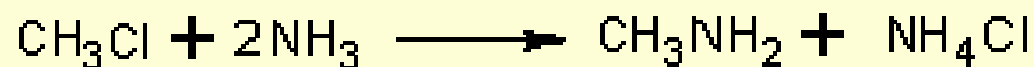
U anilínu se projevuje +M-efekt, volný el. pár na N je vtahován do jádra \Rightarrow úbytek bazicity a posílení o-, p- polohy pro substituce (týká se volných el. párů a π elektronů)



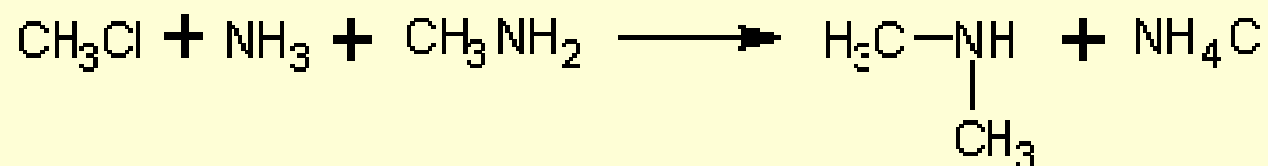
Bazicita je ale dostatečná pro reakce se silnými kyselinami a tvorbu solí

Příprava aminů

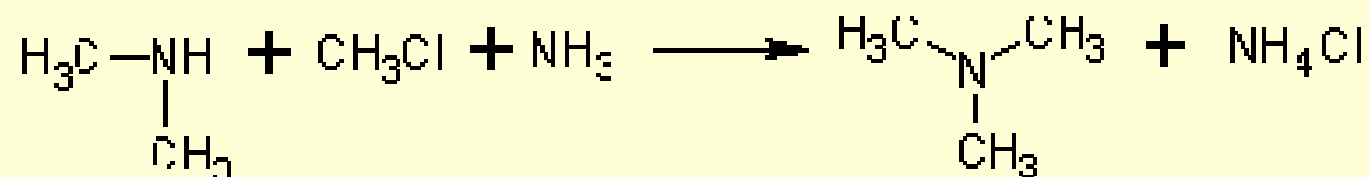
① Reakce alkylhalogenidů s roztokem amoniaku



primární

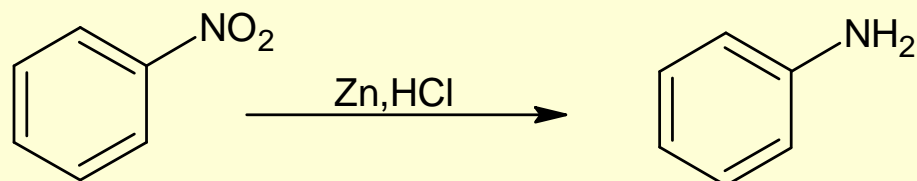


sekundární



terciární

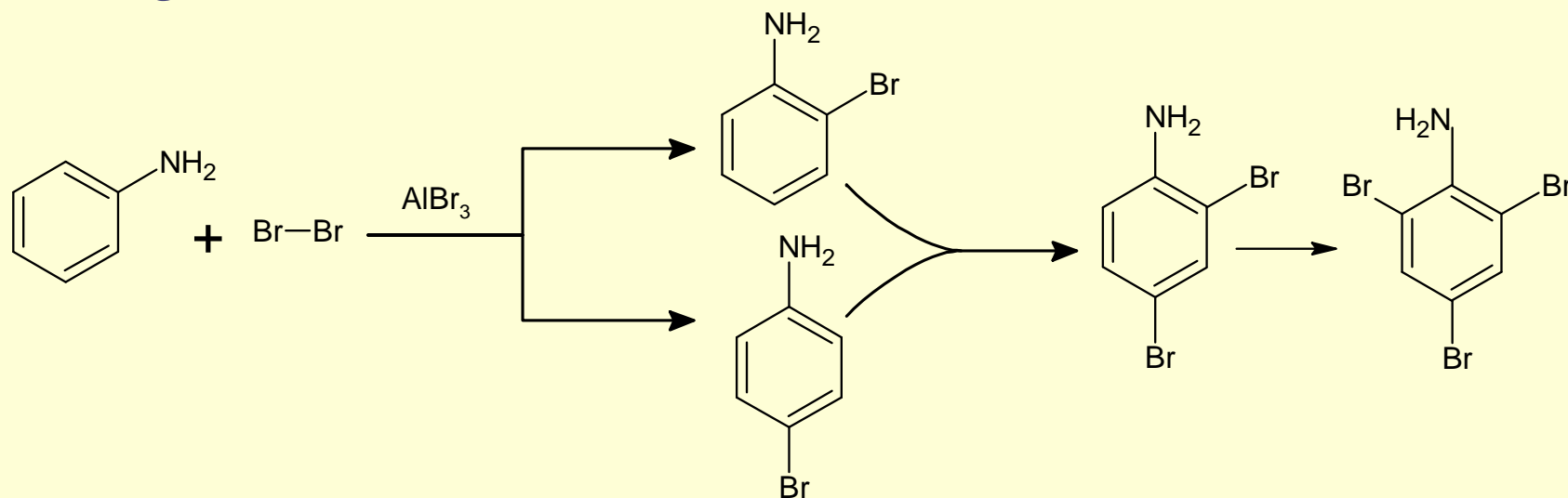
② Redukce nitrosloučenin



Chemické reakce

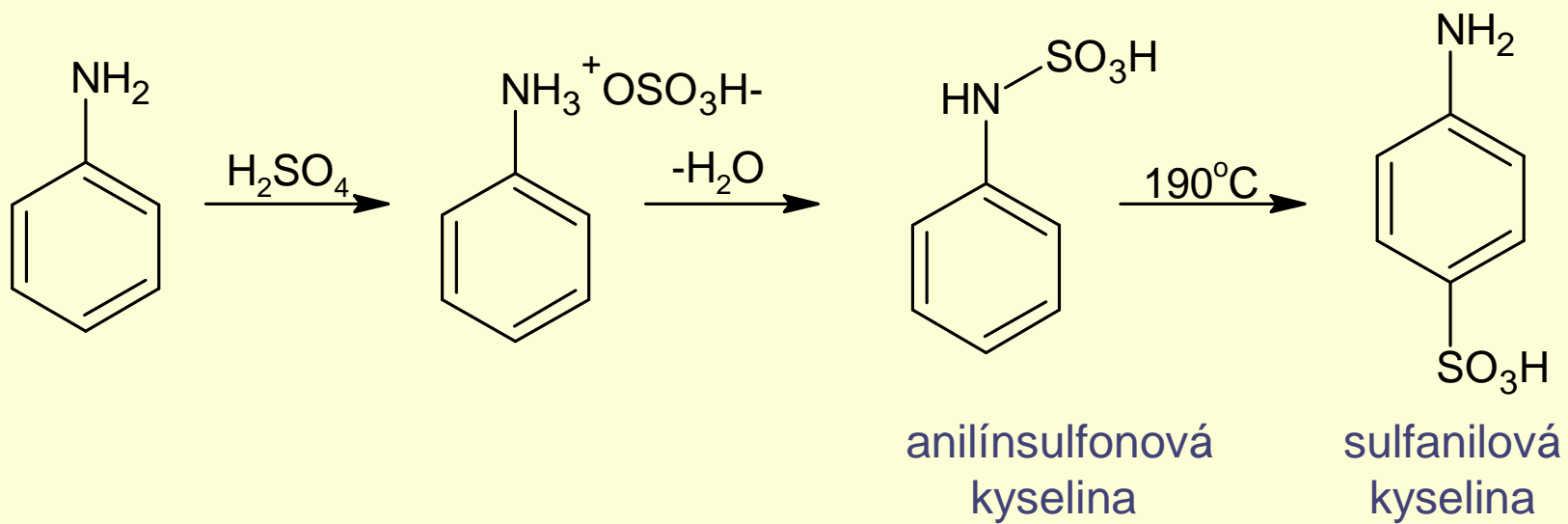
Elektrofilní substituce

● Halogenace – velmi snadno až do 3. stupně



- probíhá velice snadno již za laboratorní teploty (aminoskupina je jeden z nejsilnějších substituentů 1. třídy)

● Sulfonace – použití ekvimolárního množství H_2SO_4

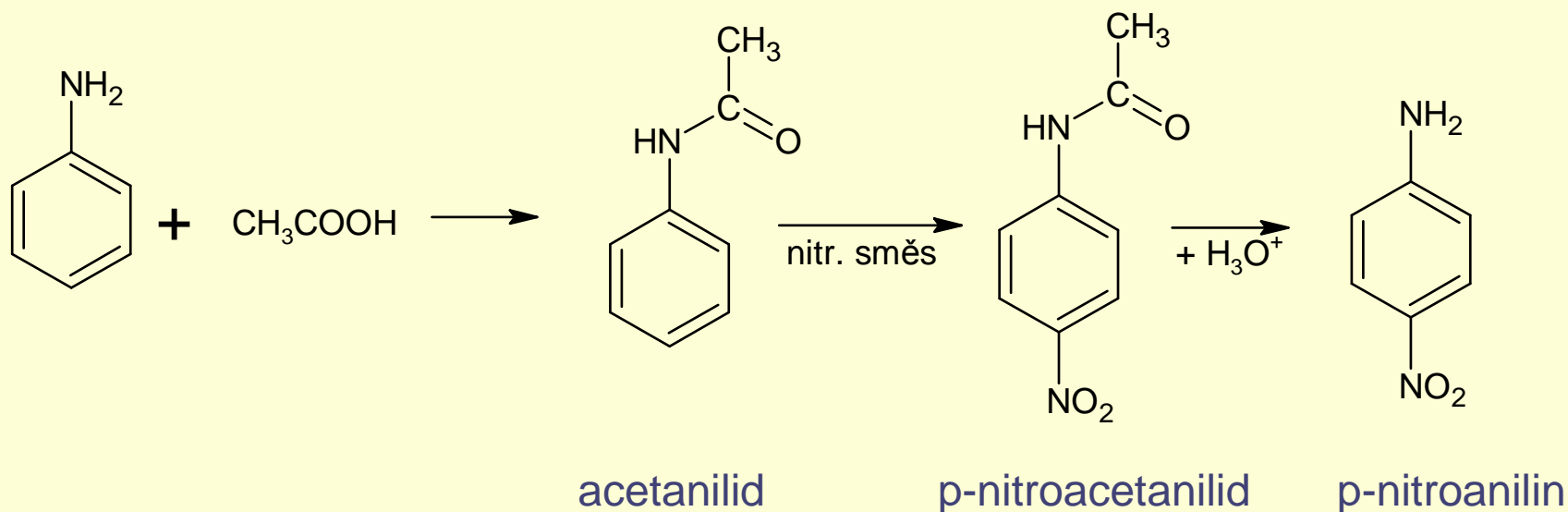


● Nitrace

- neprobíhá přímo (nitrační směs má silné oxidační účinky)

a) Do polohy *para*-

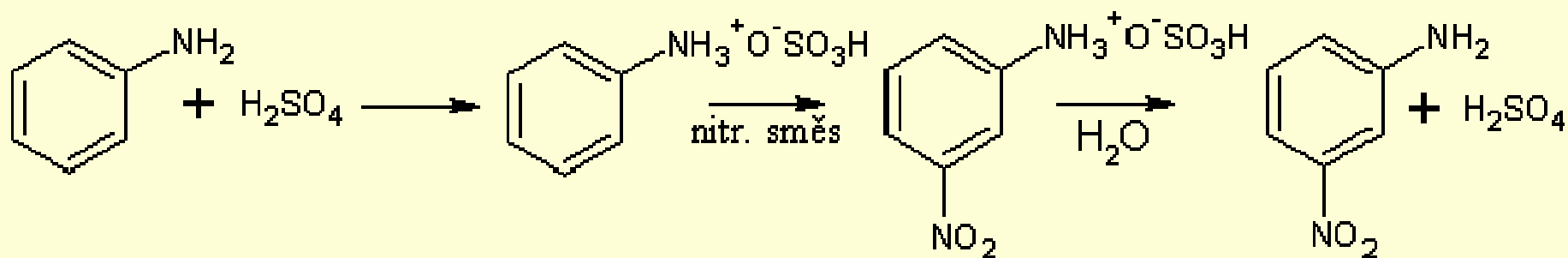
- nutné chránit skupinu NH_2 acetylací (po nitraci se acetyl odhydrolyzuje)



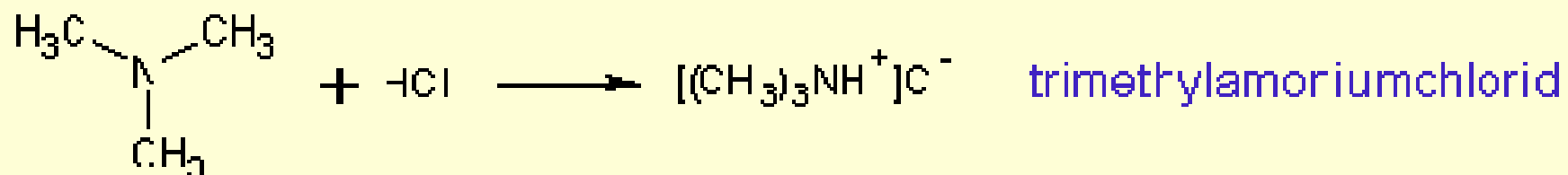
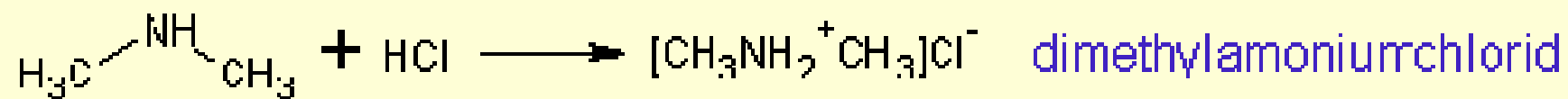
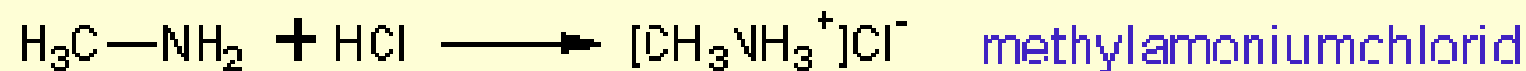
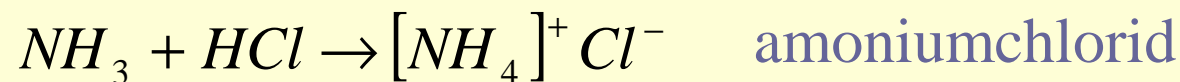
b) Do polohy *meta*-

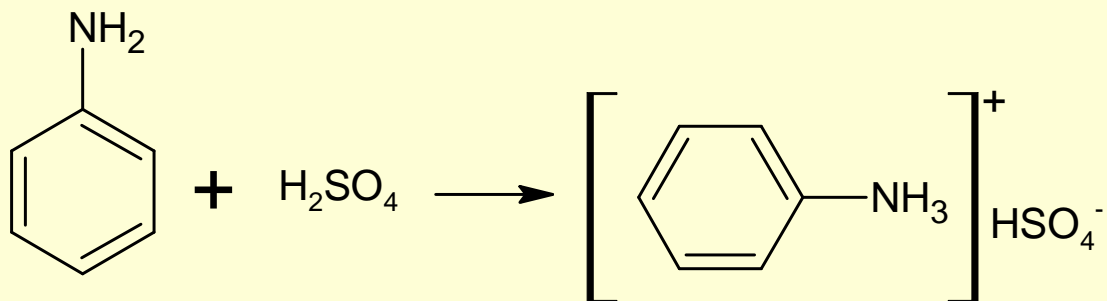
- v přebytku konc. H_2SO_4

- vzniká hydrogensíran anilinu – změna na substituent 2. třídy!

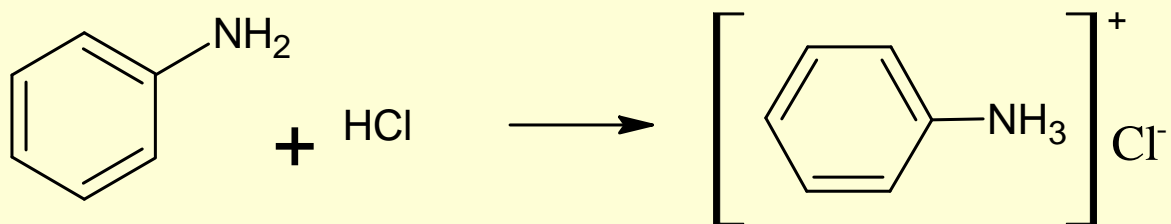


● Tvorba amoniových solí



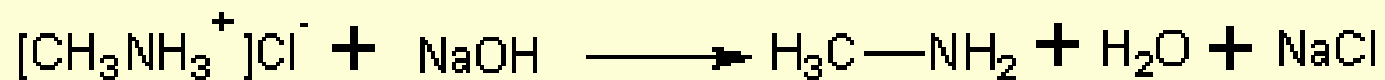


zásada kyselina anilinium-hydrogensulfát



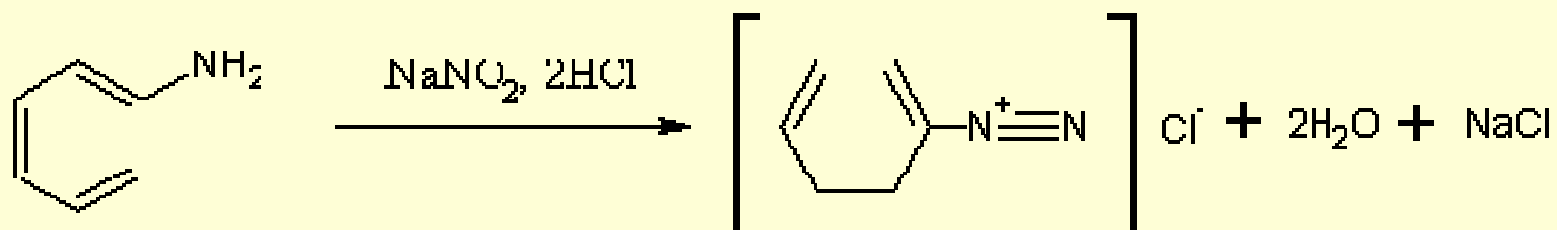
anilinium-chlorid

- Účinkem hydroxidů se uvolňuje amin



● Diazotace

- reakce primárních aromatických aminů s dusitanem alkalického kovu v přebytku kyseliny chlorovodíkové nebo sírové
- vznikají diazoniové soli

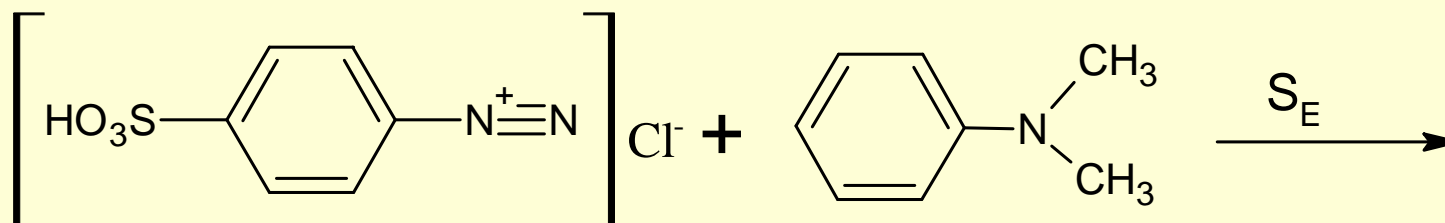


benzendiazoniumchlorid

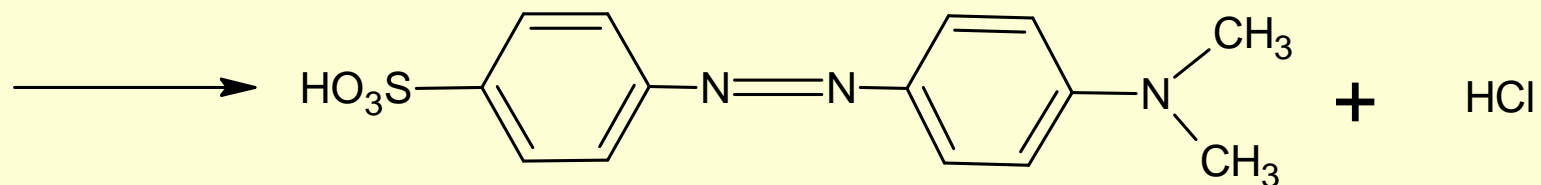
● **diazoniové soli**

- nestálé, reaktivní \Rightarrow reakce s aminy a fenoly = *kopulace* (vznik azobarviv); přednostně probíhá kopulace do polohy *para*-
Kopulace fenolů – ve slabě alk. prostředí
aminů – ve slabě kys. prostředí

Kopulace



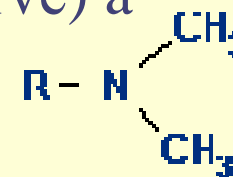
4-sulfobenzendiazoniumchlorid N,N - dimethylanilin



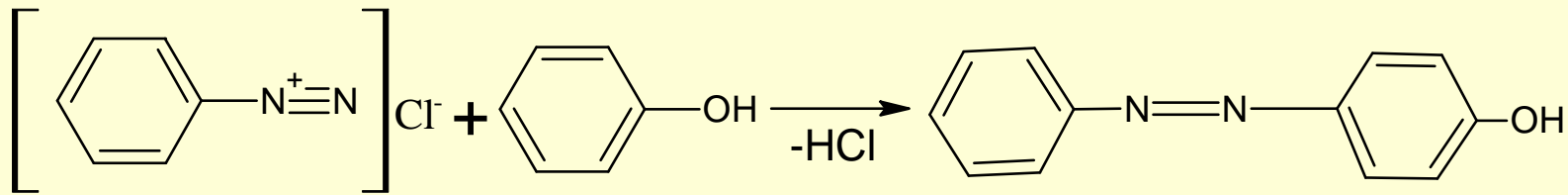
Methyloranž (indikátor) \longrightarrow H^+ oranžový
 \searrow
 OH^- žlutý

● Barevnost

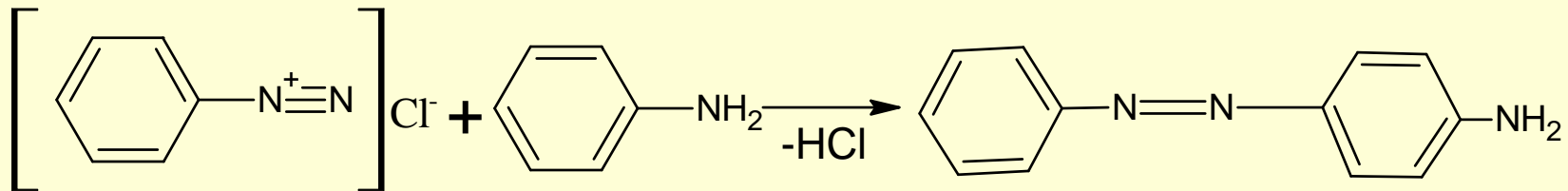
u azobarviv způsobena $-N=N-$ (chromofor) skupinou (pohlcuje se část světla, odrážené světlo se jeví v doplňkové barvě) a přítomností skupin: *auxochromní skupiny* $OH, NH_2,$



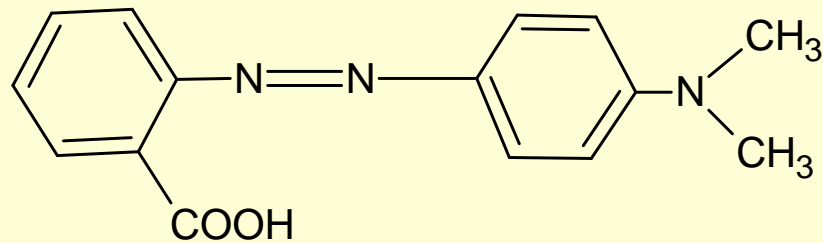
- látky obsahující pouze $-N=N-$ jsou barevné, ale nemusí být barviva (např. červený azobenzen)
- barvivy jsou, je-li přítomna auxochromní skupina



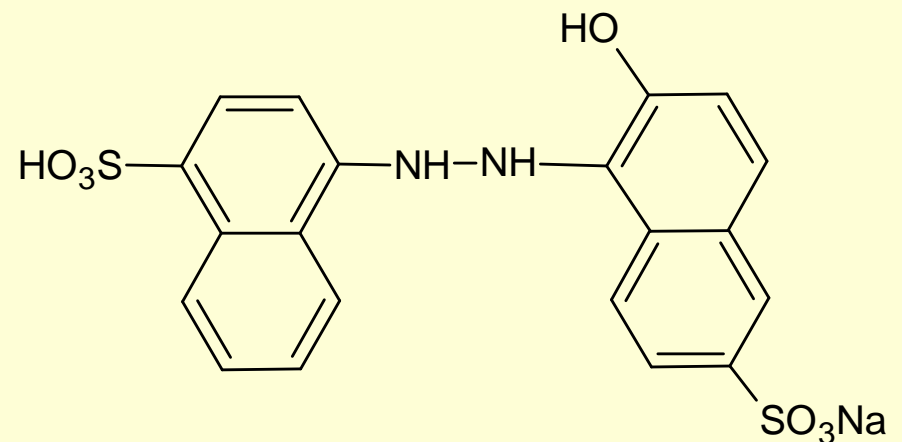
p-hydroxyazobenzen



p-aminoazobenzen



methylčerveň
acidobazický indikátor

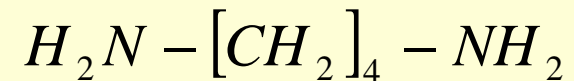


červeň pro barvení potravin
(limonády, likéry, pudinky)

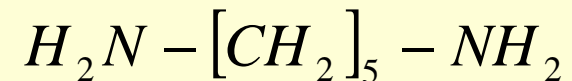
Významné aminy

- **methylamin**
 - **dimethylamin**
 - **trimethylamin**
- vznikají rozkladem bílkovin (nepříjemný zápach)
- obsaženy ve slanečkovém láku
- k přípravě některých léků

● **Putrescin** (butan-1,4-diamin)



● **Kadaverin** (pentan-1,5-diamin)

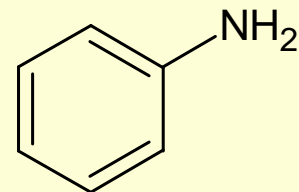


- vznikají při hnití masa a rozkladem některých aminokyselin
- „mrtvolné jedy“ – PTOMAINY, stejně toxické jako NH_3

anilín

- součást černouhelného dehtu
- olejovitá kapalina těžší než voda
- výroba barviv, léčiv, plastů

- toxický (požití, inhalace, vstup kůží)
- způsobují cyanózu - projevuje se zmodráním konečků prstů a ušních boltců (nedostatečné okysličení krve)



mění *hemoglobin* Fe^{2+} → *methemoglobin* Fe^{3+}
(umožňuje transport O_2) (neumožňuje transport O_2)

- smrtelná dávka 1g (účinek zmírněn ethanolem)

● **benzidin**

- způsobuje rakovinu močového měchýře
- dříve nejvíce používán při výrobě barviv, dnes zakázán
- v lékařství – ověření přítomnosti krve ve stolici

