

# Dusíkaté deriváty

Rozdělení

Názvosloví


Vznik

Reakce

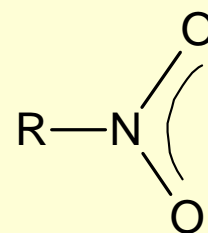
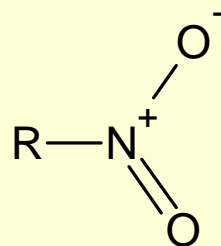
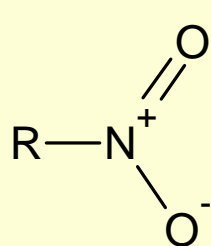
Významné dusíkaté látky



# Dusíkaté deriváty

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

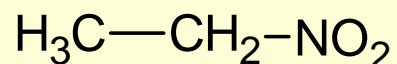
# Nitrosloučeniny



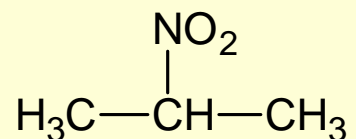
- Ve skutečnosti **delokalizace** jako v benzenu – obě vazby N-O jsou rovnocenné (stejná délka)
- Nejpolárnější organické sloučeniny

# Názvosloví

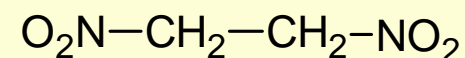
nitroethan



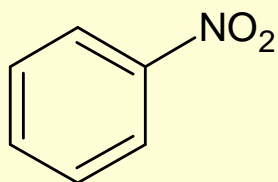
2-nitropropan



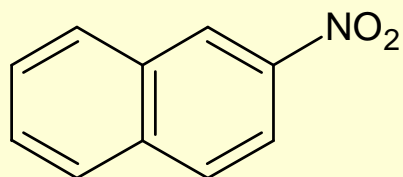
1,2-dinitroethan



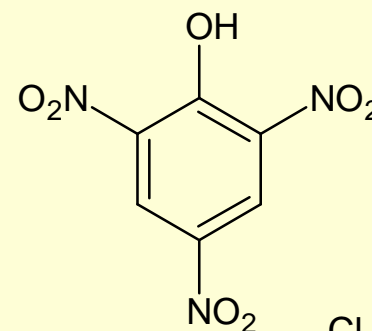
nitrobenzen



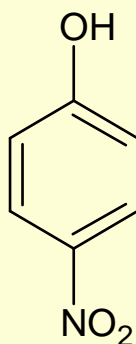
2-nitronaftalen



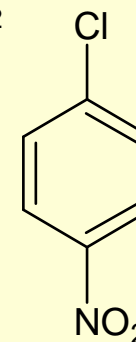
2,4,6-trinitrofenol  
(kys. pikrová)



p – nitrofenol

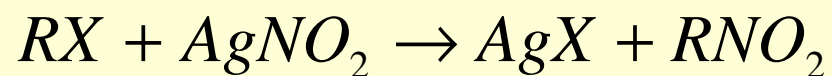


1-chlor-4-nitrobenzen

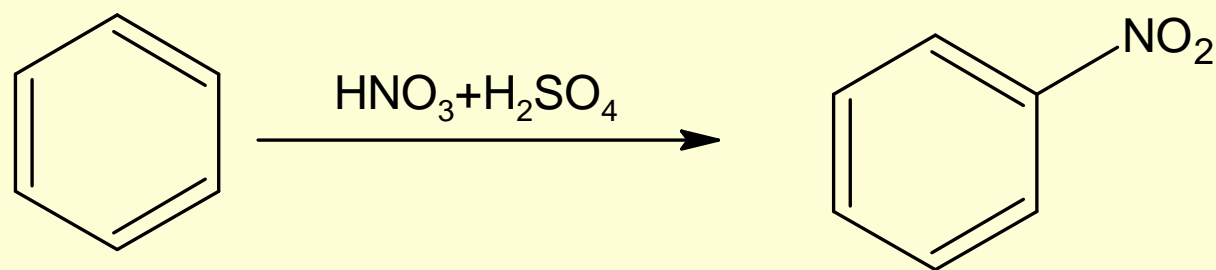


# Vznik nitrosloučenin

## ① Reakcí dusitany

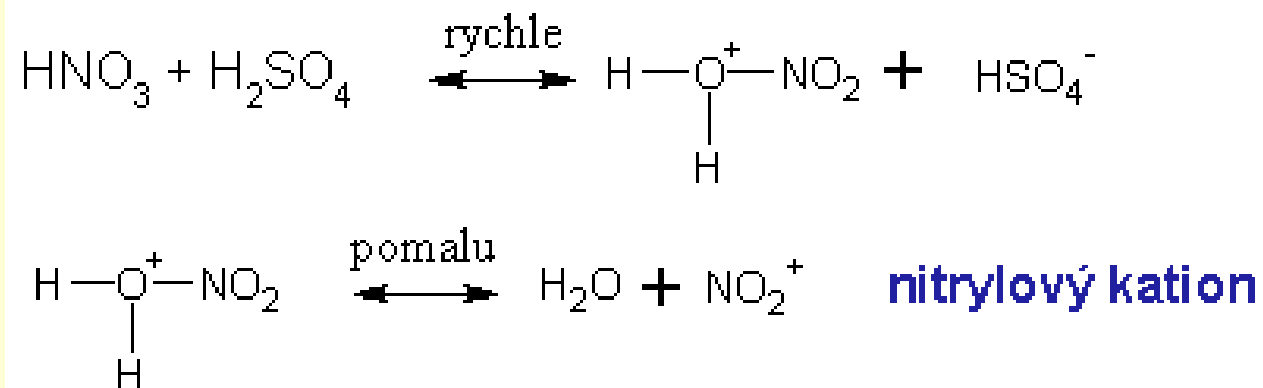


## ② Nitrace arénů - S<sub>E</sub>

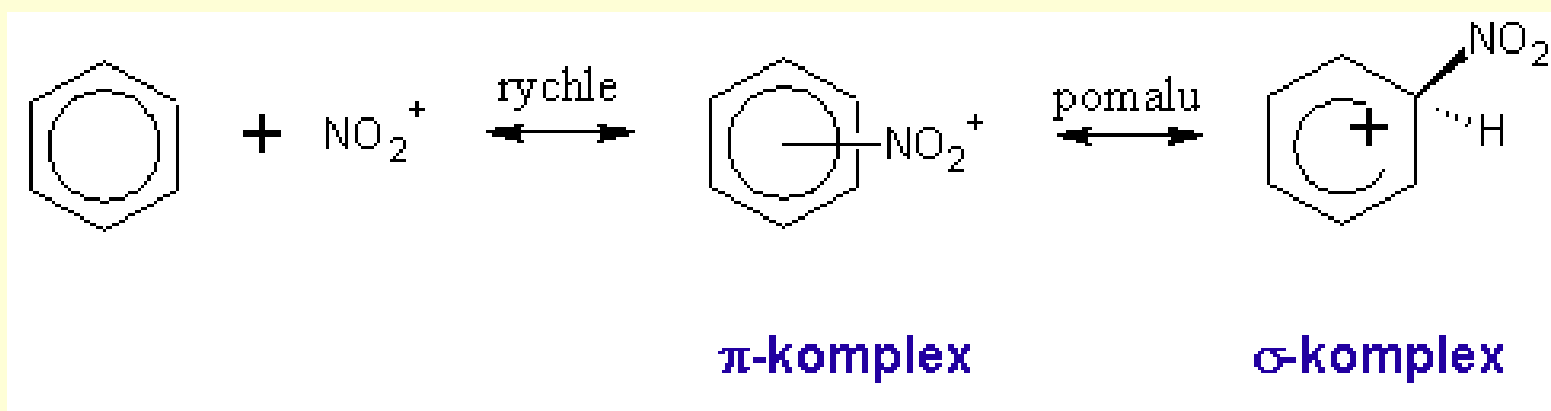


## Mechanismus S<sub>E</sub>:

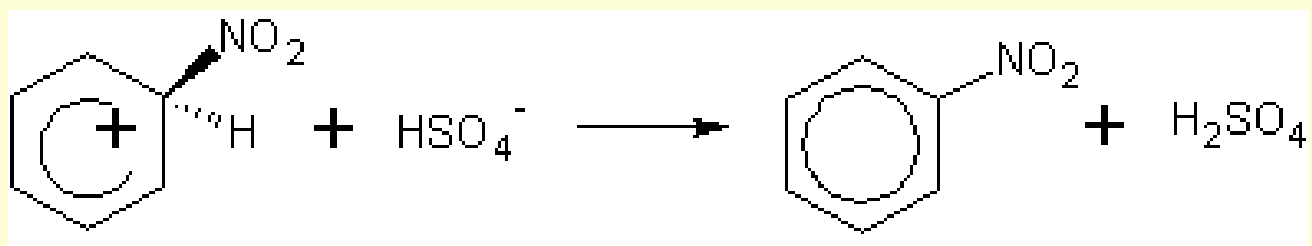
### 1. vznik nitrylového kationtu



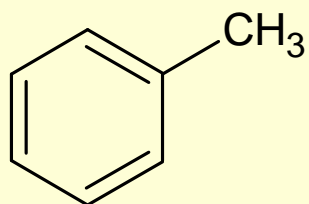
### 2. reakce nitrylového kationtu s benz. jádrem



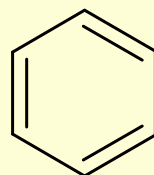
### 3. zánik **S**-komplexu



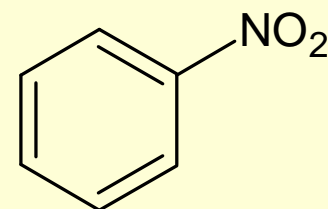
## Poloha dalšího substituentu



>



>



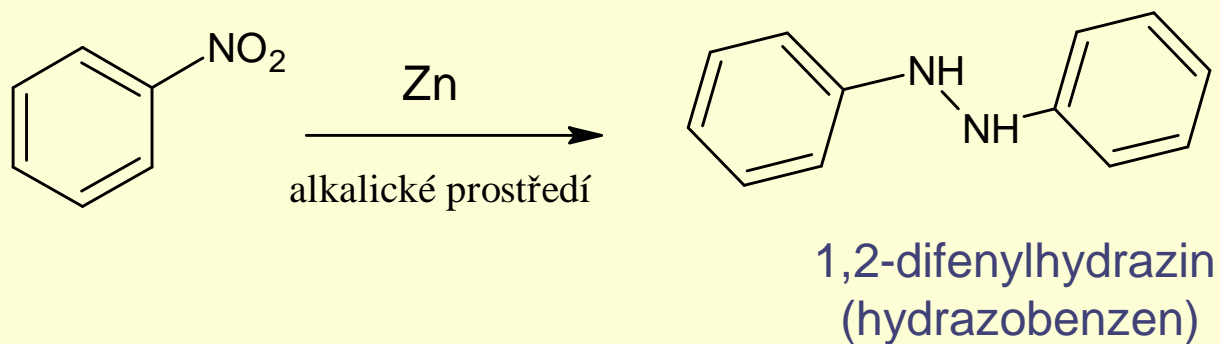
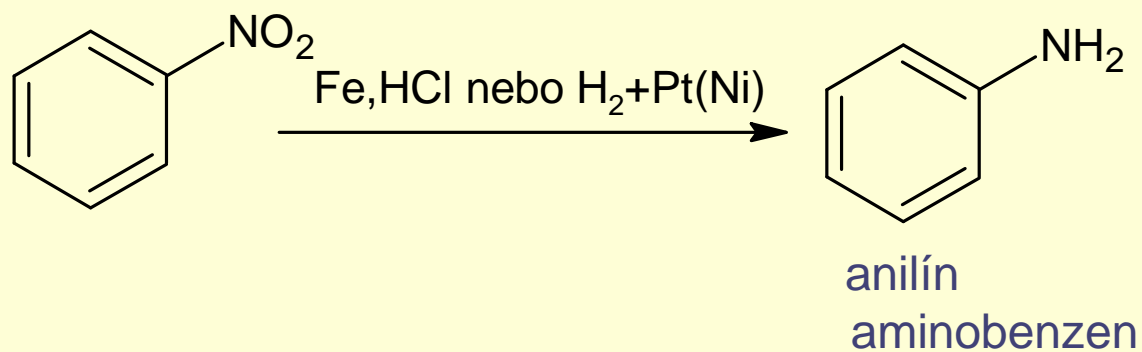
substituenty I. třídy  
urychlují substituci  
+*M*-efekt,  
substituce do *o*-, *p*-

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



# Chemické reakce

## ● Redukce - snadno

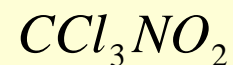


# Významné nitrosloučeniny

- kapaliny, pevné látky
  - příjemná vůně
  - nerozpustné ve vodě
  - toxické
- 
- **nitromethan**  $CH_3NO_2$  } organická  
  **nitroethan**  $CH_3CH_2NO_2$  } rozpouštědla



## ● chlorpikrin

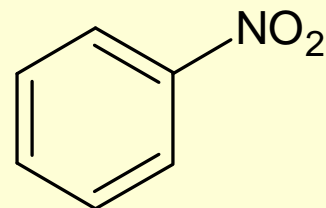



(trichlornitromethan)

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

## ● nitrobenzen

(Mirtanův olej)

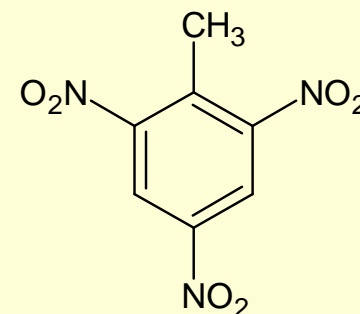


- zápach po hořkých mandlích
  - surovina pro výrobu anilínu a anil. barev, toxický
- 

## ● TNT

(2,4,6-trinitrotoluen, tritol)

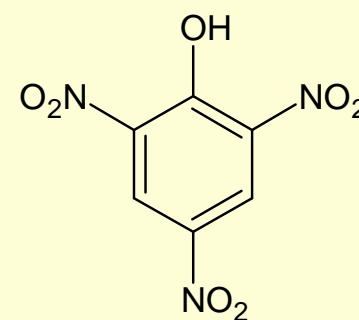
- žlutá krystalická látka
- vysoce citlivá na otřes, trhavina
- na TNT se teoreticky přepočítává účinek ostatních výbušnin a jaderných zbraní



## ● Kyselina pikrová

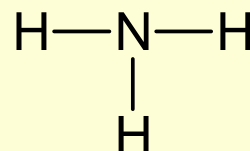
(2,4,6-trinitrofenol)

- žlutá krystalická látka, hořká chuť, trhavina

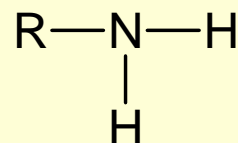


# Aminy

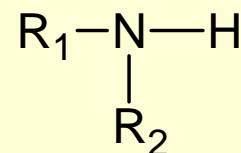
- odvozeny od amoniaku  $\text{NH}_3$



- primární – náhrada 1 vodíku

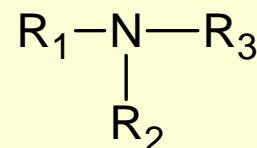


- sekundární – náhrada 2 vodíků



jednoduché –  
stejně R

- terciární – náhrada 3 vodíků



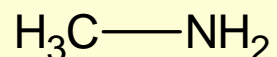
smíšené

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

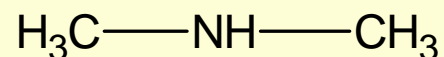
# Názvosloví

- Předpona amino- nebo zakončení -amin

methylamin  
aminomethan

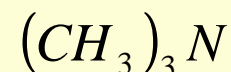


dimethylamin

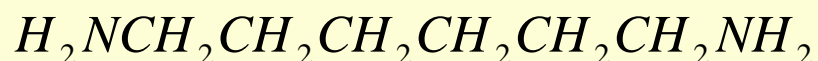


trimethylamin

*vůně slanečků*

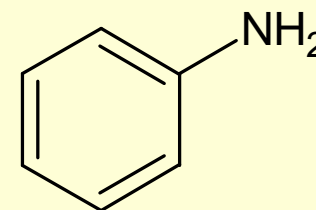


hexamethyldiamin  
hexan-1,6-diamin



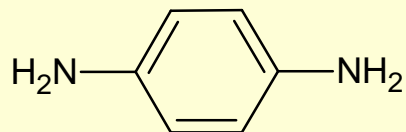
*výroba nylonu (polyamid 6,6)*

anilín  
aminobenzen  
fenylamin

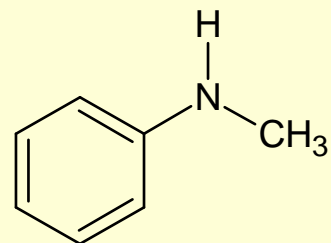


*jedovatý, an. barviva, léčiva,  
plasty*

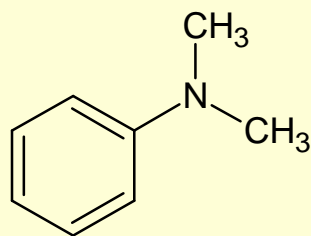
benzen-1,4-diamin



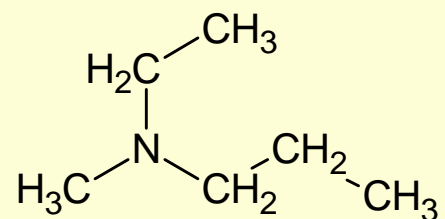
N-methylanilín



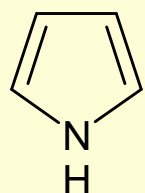
N,N-dimethylanilín  
(výroba methyloranže)



ethyl(methyl)propylamin

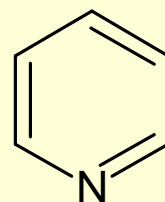


pyrrol



*součást hemoglobinu  
a chlorofylu*

pyridin



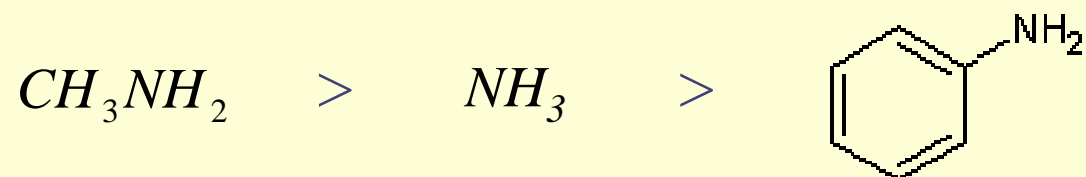
*v černouhelném  
dehtu a alkaloidch  
(jedovaté)*

# Chemické vlastnosti

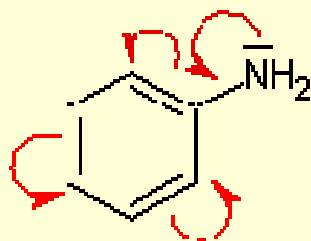
- nejnižší – plyny se zápachem amoniaku
- střední – zapáchající kapaliny
- vyšší – tuhé bez zápachu
- N je trojvazný s volným el. párem  $\Rightarrow$  zásadité vlastnosti  $\Rightarrow$  schopen vázat proton  $H^+$
- **bazicita** sekundární amin  $>$  primární amin  $>$  terciární amin  $> NH_3$
- $CH_3^+ \rightarrow ^-NH_2 \Rightarrow$  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:



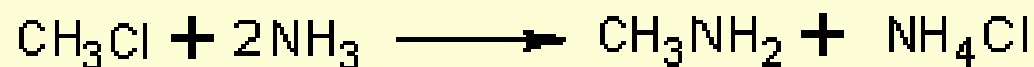
U anilínu se projevuje +M-efekt, volný el. pár na N je vtahován do jádra  $\Rightarrow$  úbytek bazicity a posílení o-, p- polohy pro substituce (týká se volných el. párů a  $\pi$  elektronů)



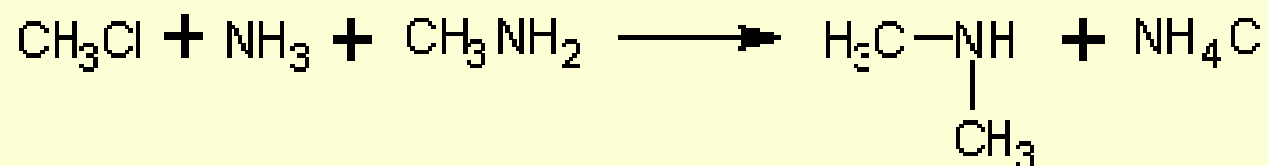
Bazicita je ale dostatečná pro reakce se silnými kyselinami a tvorbu solí

# Příprava aminů

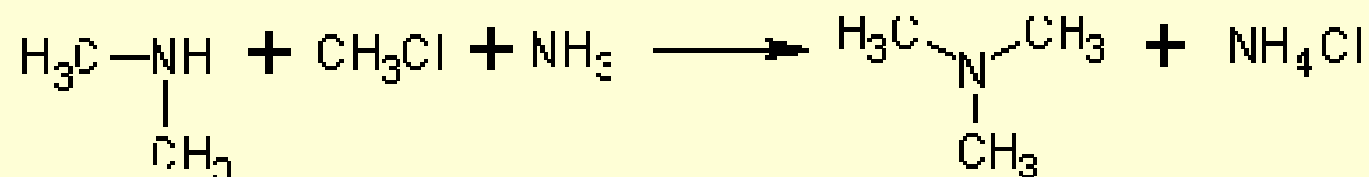
## ① Reakce alkylhalogenidů s roztokem amoniaku



*primární*

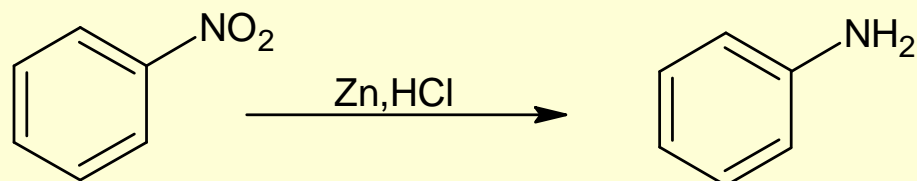


*sekundární*



*terciární*

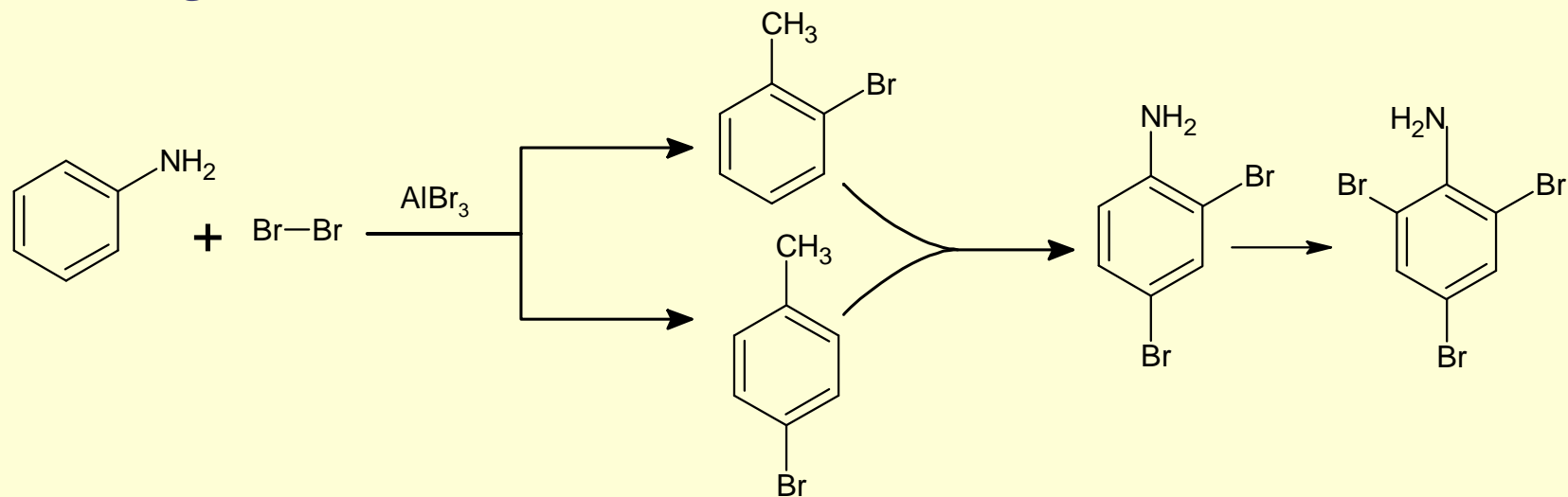
## ② Redukce nitrosloučenin



# Chemické reakce

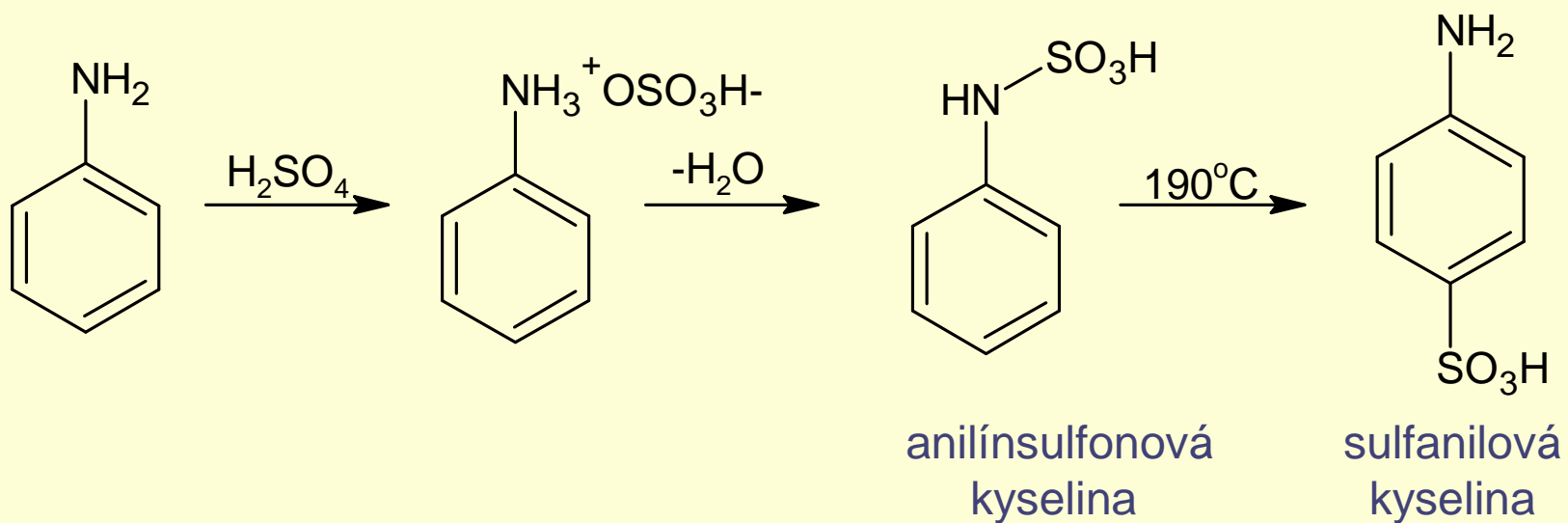
## Elektrofilní substituce

● 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$

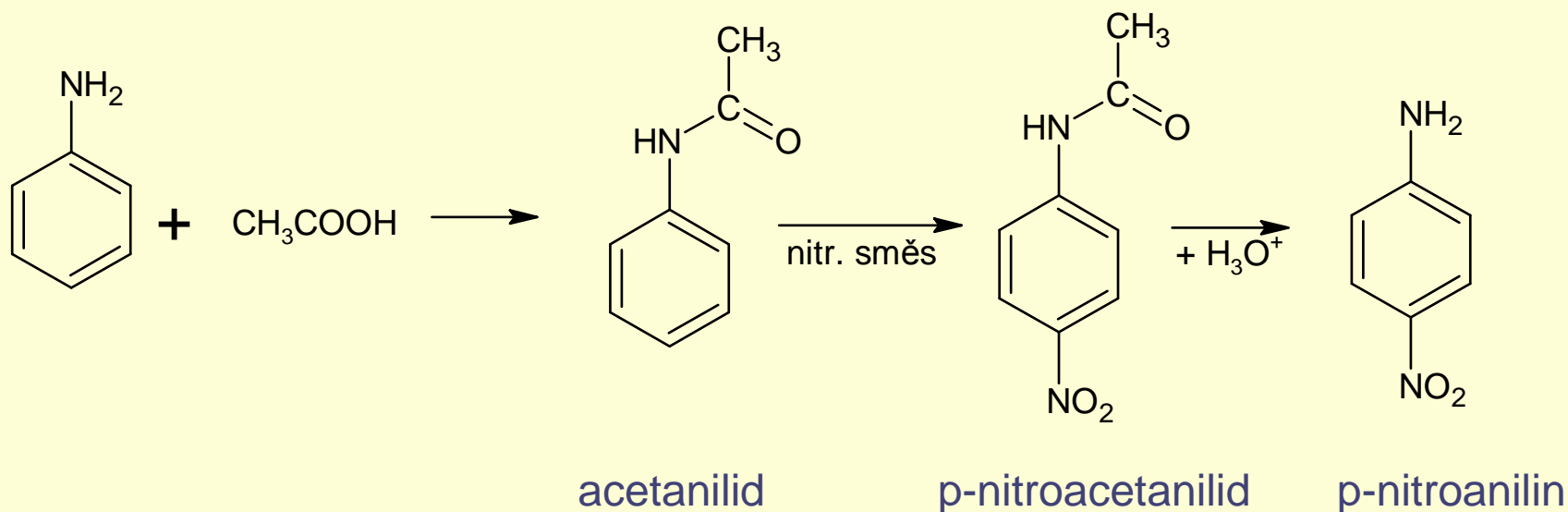


## Nitrace

- neprobíhá přímo (nitrační směs má silné oxidační účinky)

a) Do polohy *para*-

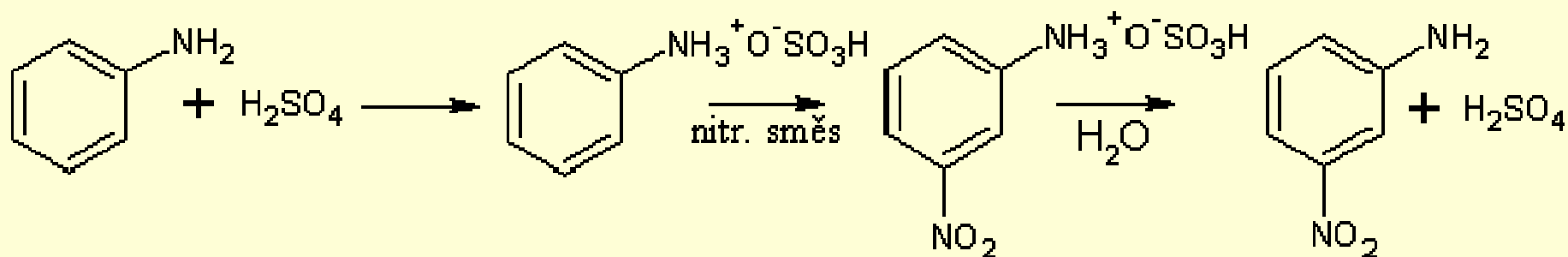
- nutné chránit skupinu  $\text{NH}_2$  acetylací (po nitraci se acetyl odhydrolyzuje)



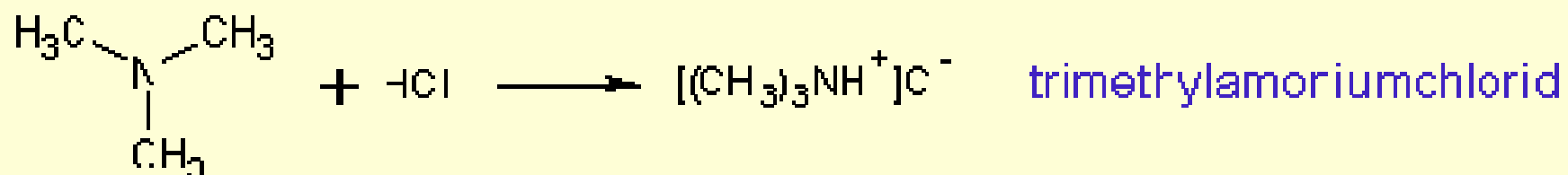
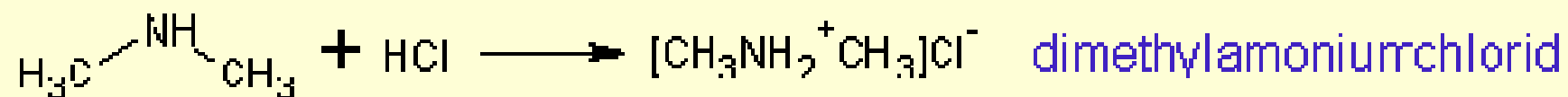
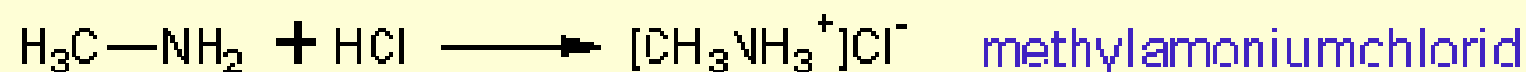
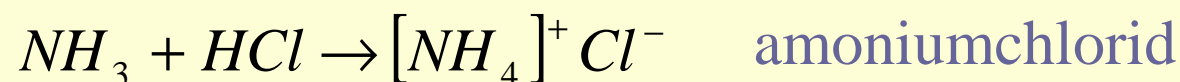
b) Do polohy *meta*-

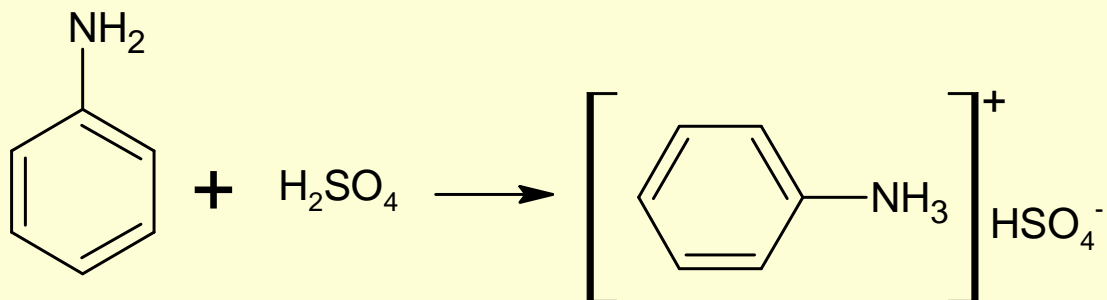
- v přebytku konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

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

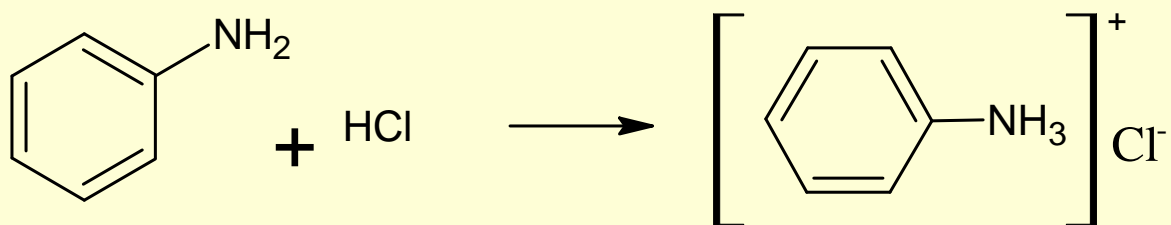


## ● Tvorba amoniových solí



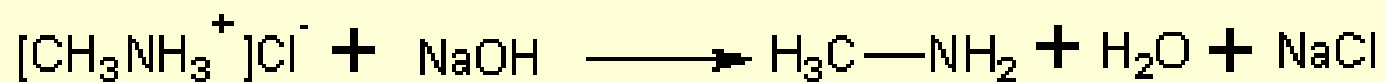


zásada      kyselina      anilinium-hydrogensulfát



anilinium-chlorid

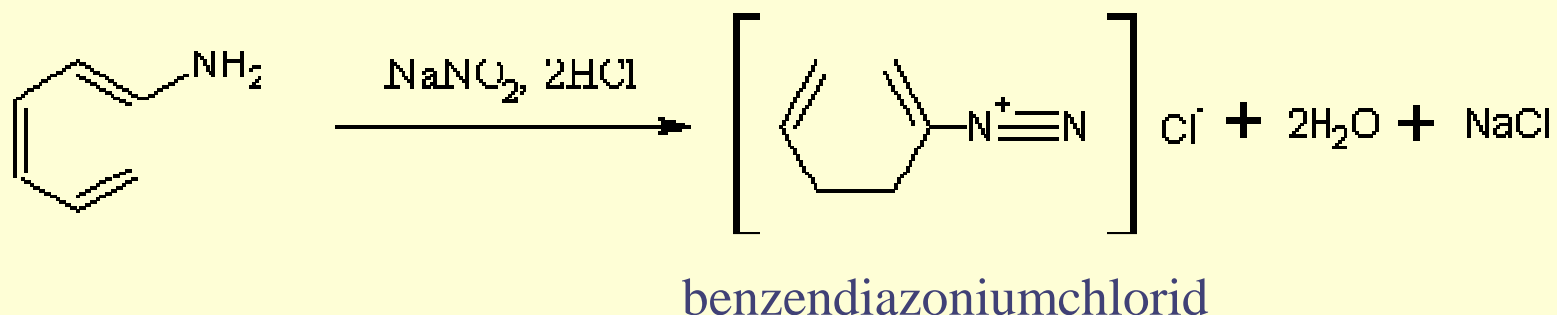
- Účinkem hydroxidů se uvolňuje amin





## ● Diazotace

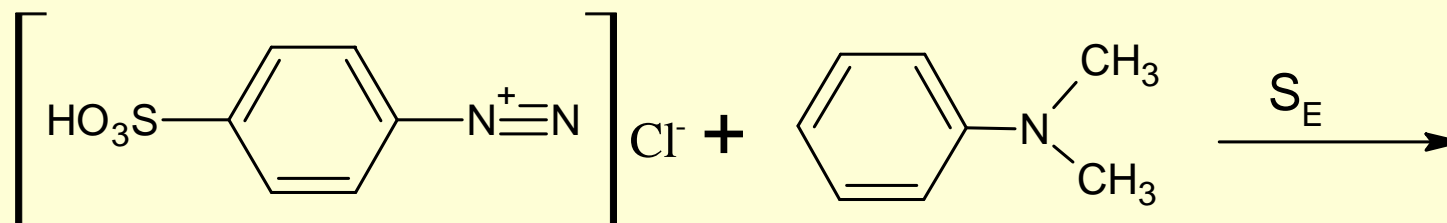
- reakce primárních aromatických aminů s dusitanem alkalického kovu v přebytku kyseliny chlorovodíkové nebo sírové
- vznikají diazoniové soli



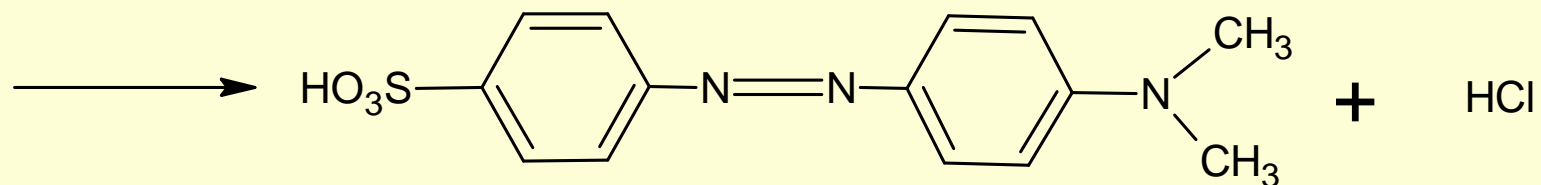
## ● **diazoniové soli**

- 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



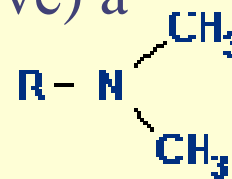
4-sulfobenzendiazoniumchlorid    N,N - dimethylanilin



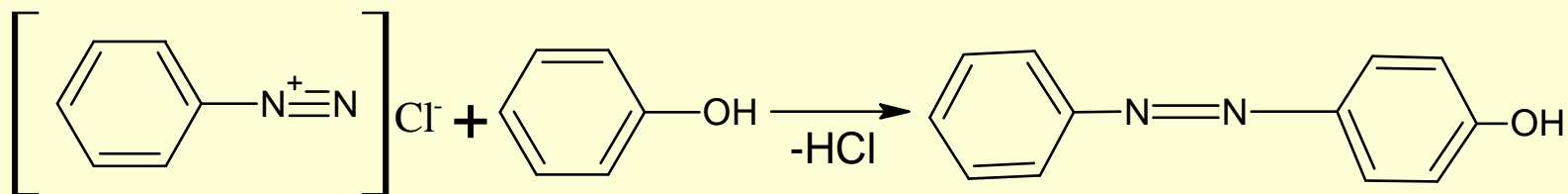
Methyloranž (indikátor)  $\longrightarrow$   $\text{H}^+$  oranžový  
 $\searrow$   $\text{OH}^-$  žlutý

## ● Barevnost

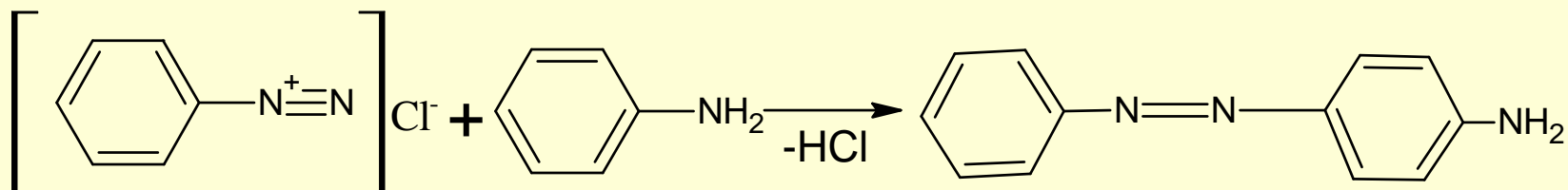
u azobarviv způsobena  $-N=N-$  (chromofor) skupinou (pohlcuje se část světla, odrážené světlo se jeví v doplňkové barvě) a přítomností skupin: *auxochromní skupiny*  $OH$ ,  $NH_2$ ,



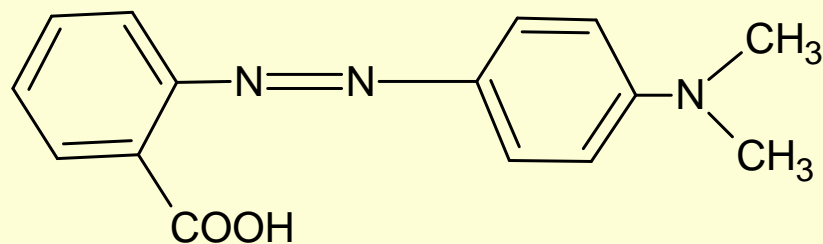
- látky obsahující pouze  $-N=N-$  jsou barevné, ale nemusí být barviva (např. červený azobenzen)
- barvivy jsou, je-li přítomna auxochromní skupina



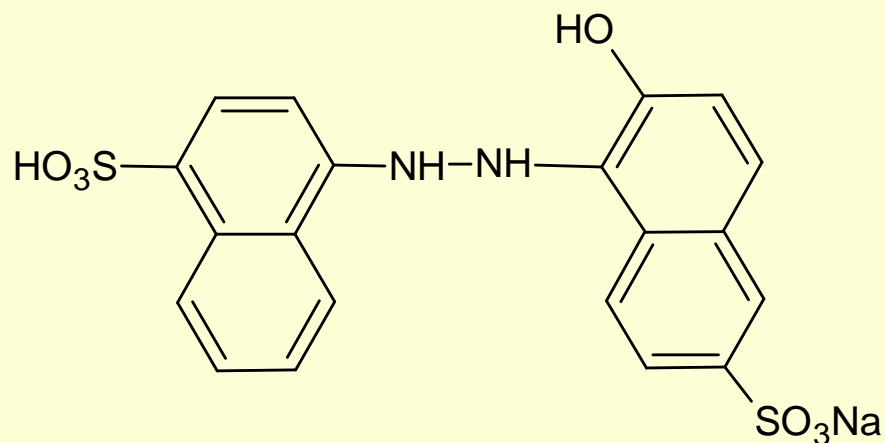
p-hydroxyazobenzen



p-aminoazobenzen



methylčerveň  
acidobazický indikátor

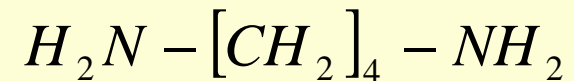


červeň pro barvení potravin  
(limonády, likéry, pudinky)

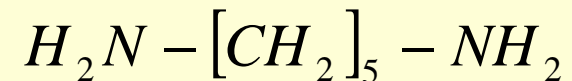
# Významné aminy

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

- **Putrescin** (butan-1,4-diamin)



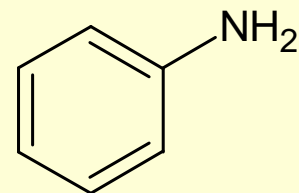
- **Kadaverin** (pentan-1,5-diamin)



- 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

