

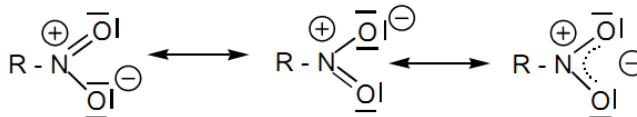
DUSÍKATÉ DERIVÁTY UHLĽOVODÍKOV

- deriváty uhl'ovodíkov, ktoré vo svojej molekule obsahujú väzbu C-N
- delíme ich na nitrozlúčeniny a amíny

NITROZLÚČENINY

CHARAKTERISTIKA

- deriváty uhl'ovodíkov, ktoré majú namiesto atómu H naviazanú na atóm C jednoväzbovú **nitroskupinu** **-NO₂**
- **štruktúra nitroskupiny:**
 - N je v OZ trojväzbový
 - O je v OZ dvojväzbový



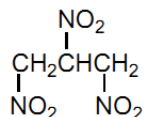
⇒ záporný náboj nie je lokalizovaný len na 1 atóm O, ale oba atómy O sú rovnocenné a záporný náboj je medzi nimi rovnomerne rozložený a obe väzby N-O sú tiež rovnocenné – niečo medzi jednoduchou a dvojitou väzbou (rovnako dlhé s rovnakou energiou, všetky atómy ležia v jednej rovine)

⇒ nitroskupina vykazuje silný **-I-efekt** a silný **-M-efekt** (nitrozlúčeniny majú polárny charakter)

ROZDELENIE

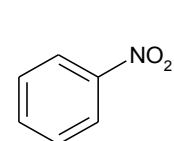
- podľa toho, na akom atóme C je nitroskupina naviazaná:

alifatické nitrozlúčeniny - napr. CH3-NO2
nitrometán

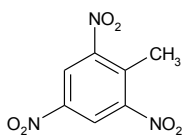


1,2,3-trinitropropán

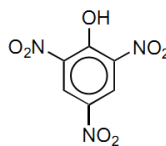
aromatické nitrozlúčeniny – napr. nitrobenzén



nitrobenzen



2,4,6-trinitrotoluen



2,4,6-trinitrofenol
(kyselina pikrová)

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

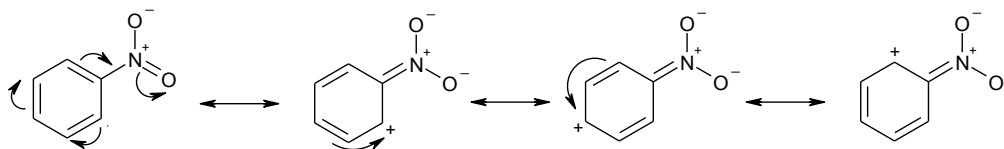
- prevažne sú to **kvapalné** látky – nitrometán, nitrobenzén alebo látky s **pevným** skupenstvom napríklad TNT
- nerozpustné vo vode
- časť z nich je jedovatá
- majú typickú arómu

CHEMICKÉ VLASTNOSTI – sú určené charakterom nitroskupiny

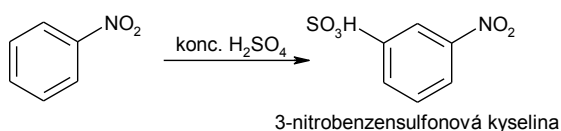
- **-NO₂ skupina patrí k najsilnejším elektrónakceptorovým substituentom** = vyznačuje sa -I-efektom aj -M-efektom
- nitroderiváty sú veľmi reaktívne

aromatické nitroderiváty - vplyv -NO₂ skupiny na benzénové jadro

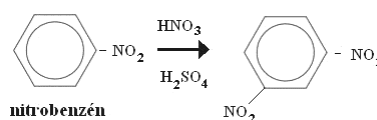
- znižuje elektrónovú hustotu v benzéne = má dezaktivačné účinky
- S_E na nitrobenzéne prebieha ťažšie ako na benzéne



⇒ **elektrofilné substitúcie** – NO₂ sk. vstup ďalšieho substituenta pri S_E orientuje do polohy meta:



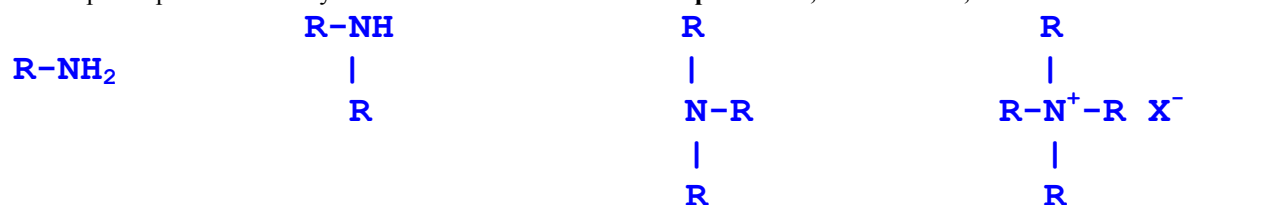
3-nitrobenzensulfonová kyselina



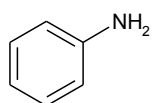
m - dinitrobenzén

AMÍNY**CHARAKTERISTIKA a ROZDELENIE**

- sú to deriváty uhl'ovodíkov, ktoré môžeme formálne odvodiť od amoniaku (azánu) NH_3 nahradením jedného, dvoch alebo troch atómov vodíka alkylom alebo arylom
- podľa počtu nahradených vodíkov v NH_3 ich delíme na: **primárne**, **sekundárne**, **terciárne**:

**primárne**

- napr. metylamín
anilín

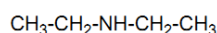


fenylamin
anilín

CH_3-NH_2
metylamin

sekundárne

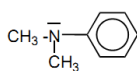
- napr. dimetylamín
etyl(metyl)amín



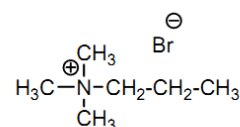
dietylamín

terciárne

- napr. trimetylamín
dietyl(metyl)amí



N,N-dimetylanilín

kvartérne amóniové soli

trimetylpropylamónium bromid

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

- najnižšie sú plynné látky amoniakového zápachu, rozpustné vo vode (tvorba vodíkových väzieb medzi molekulami amínu a vody), - so zvyšujúcim sa počtom atómov C v molekule klesá ich rozpustnosť vo vode
- stredné sú kvapaliny nepríjemného zápachu
- vyššie sú pevné látky bez zápachu

CHEMICKÉ VLASTNOSTI – určuje ich prítomnosť aminoskupiny

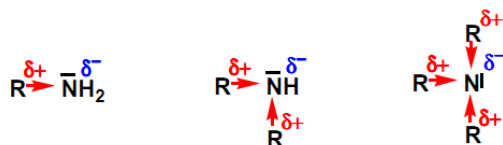
acidobázické vlastnosti amínov = zásaditosť amínov - sú ovplyvnené štruktúrou amínu – najmä charakterom a počtom uhl'ovodíkových zvyškov viazaných na dusík - alkylové skupiny = spôsobujú zvýšenie elektrónovej hustoty na N (+I-efekt alkylových skupín)

- aminoskupina $-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ - obsahuje na N voľný elektrónový pár → amíny **majú zásaditý a nukleofilný charakter**

U alifatických amínov stúpa bázicita s pribúdajúcim počtom alkylových skupín.

Primárne amíny sú zásaditejšie než amoniak, podľa počtu alkylových skupín by mal byť najsilnejšou zásadou terciárny amín, ale priestorový efekt alkylov spôsobuje, že terciárne amíny sú menej zásadité ako sekundárne amíny (prístup k voľnému elektrónovému páru je bránený prítomnosťou 3 alkylových zvyškov) → **najsilnejšími zásadami sú sekundárne amíny**

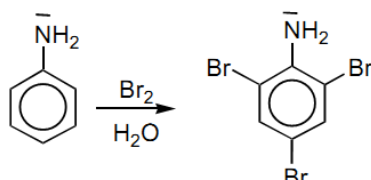
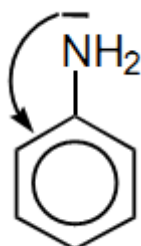
Zásaditosť rastie v poradí:



primárny amín < sekundárny amín > terciárny amín

aromatické amíny

- sú menej zásadité ako alifatické (lebo voľný elektrónový pár na N sa zapája do konjugácie s benzénovým jadrom (-NH₂ skupina má +M-efekt) = aminoskupina zvyšuje elektrónovú hustotu na benzénovom jadre = aktivuje ho, pri elektrofilných substitúciách S_E orientuje vstup ďalšieho substituenta do polohy **orto** a **para** (S_E prebieha u rýchlejšie ako pri benzéne)



- Zásaditosť aromatických amínov je tiež dosť výrazne ovplyvňovaná prítomnosťou ďalších substituentov na benzénovom jadre – elektrondonorné substituenty zásaditosť amínov zvyšujú a elektrónakceptorné substituenty ju znižujú.

- terciárne amíny reagujú s alkyhalogenidmi za vzniku **kvartérnych amóniových solí** – (obdoba amónneho katiónu)
 - na atóme N sú naviazané 4 alkylové/arylové skupiny
 - sú to iónové zlúčeniny = atóm N má kladný náboj a ich súčasťou je aj anión

Reakcie amínov - voľný elektrónový pár na N spôsobuje, že amíny v reakciách pôsobia ako nukleofilné činidlá
amín = nukleofilné činidlo

▲ reakcie amínov s kyselinami



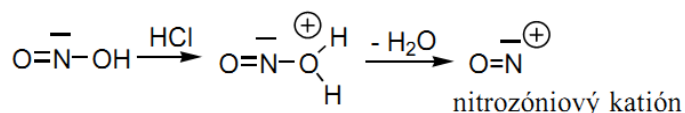
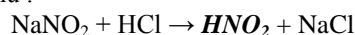
▲ reakcie amínov s molekulami elektrofilných činidiel



- vzniknuté amóniové soli sa v alkalickom prostredí rozkladajú na amíny
- touto reakciou sa z primárnych amínov pripravujú sekundárne a zo sekundárnych terciárne amíny

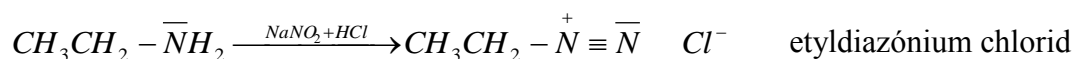
➤ Diazotácia

- aminoskupina sa v amínoch nedá priamo substituovať, amíny ale reagujú s kyselinou dusitou, ktorá vzniká z dusitanu sodného v prostredí kyseliny chlorovodíkovej - dehydratáciou vzniká nitrozóniový katión, ktorý reaguje s voľným elektrónovým párom amínu :



- kyselina dusitá reaguje v kyslom prostredí so všetkými typmi amínov, pričom typ produktu závisí na povahe amínu – primárny, sekundárny či terciárny amín + alifatický alebo aromatický.

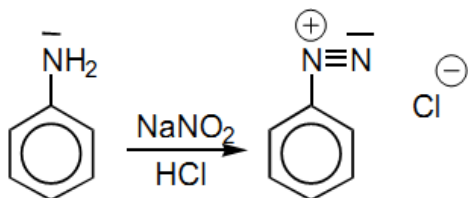
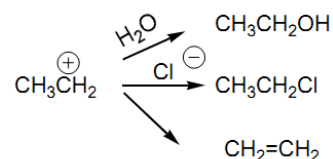
❖ primárne amíny + kys. dusitá → diazóniové soli



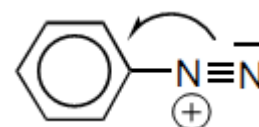
Vzniknutá alifatická diazóniová soľ je nestála – ľahko sa odštiepuje molekula dusíka N_2 za



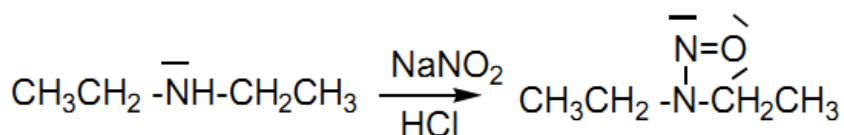
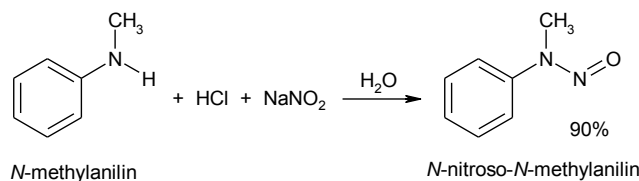
- môže sa naň naviazať nukleofil / alebo vznikne alkén



Aromatické diazóniové soli sú o niečo stálejšia ako alifatické – spôsobuje to konjugácia trojitej väzby s aromatickým jadrom



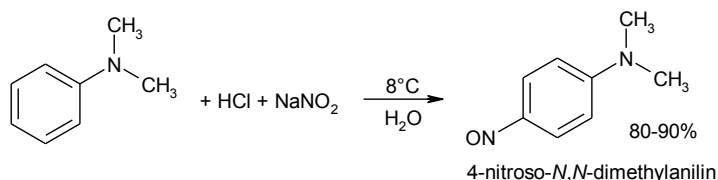
❖ **sekundárne amíny + kys. dusitá** → **N-nitrózoamín** (N znamená, že nitrózoskupina - NO je viazaná na dusíku)



N-nitrózoamíny sú pokladané za veľmi silné karcinogény – tie, ktoré môžu byť prítomné v množstve potravín, najmä vo výrobkoch spracovávaných dusitanom sodným – používaným ako rýchlosol' pri výrobe údenín, či ako dezinfekčný prostriedok pri spracovaní mäsa.

Veľa sekundárnych amínov sa nachádza v živých organizmoch → a preto vyššie uvedená reakcia môže prebiehať, ak sa v životnom prostredí nachádzajú dusitany. → Preto sa ich používanie obmedzuje (v minulosti sa používali ako umelé hnojivá a aj ako konzervačné látky na mäso a mäsové výrobky – dusitan spôsobí, že mäso si uchováva sviežu ružovočervenú farbu a dlhý čas vyzerá ako čerstvé).

terciárne amíny + kys. dusitá → **N-nitrózoamónne soli**

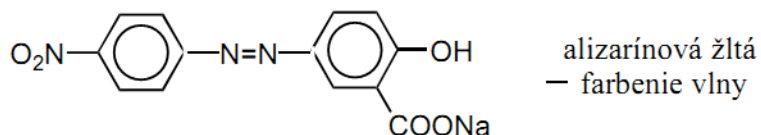
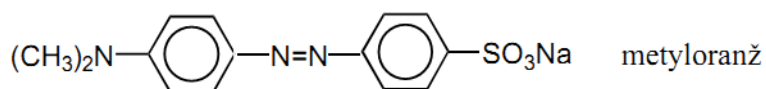
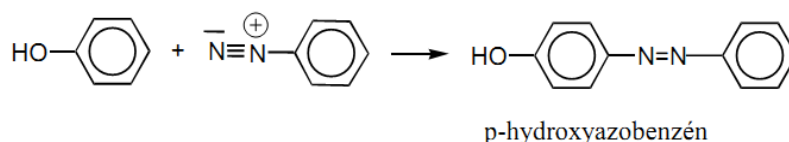


➤ **Kopulácia**

DIAZÓNIOVÁ SOĽ + ARÉN s +M-efektom → **DIAZÉNY** (azozlúčeniny - azofarbivá)

napr. *fenol*

- diazóniové soli (diazóniový kation) sú slabé elektrofilné častice = reagujú s arom. zlúčeninami, ktoré majú na benzéne silný elektrondonorný substituent (t.j. majú silno aktivované benzén. jadro)
- diazóniová soľ sa jako elektrofil naviaže do polohy para vzhľadom na donorný substituent
- vznikajú azozlúčeniny = mnohé z nich slúžia ako farbivá alebo indikátory , *napr.* metyloranž, alizarínová žltá (farbenie vlny), p-hydroxyazobenzén (aj farbivá v potravinárstve – niektoré sú podozrivé z karcinogénnych účinkov)



PREHEAD a POUŽITIE

metylamín $\text{CH}_3\text{-NH}_2$

- plynná látka
- vzniká rozkladom bielkovín (uvoľňuje sa napr. pri tepelnej úprave rýb = spôsobuje nepríjemný zápach, ktorý sa odstráni pokvapkaním rybacieho mäsa citrónom alebo octom – metylamín zreaguje s organickou kyselinou citrónovou alebo octovou na amóniovú soľ, ktorá sa neodfarbuje a nezapácha)

hexametylendiamín $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$

- pevná látka, je dôležitou surovinou pri výrobe syntetických vlákien

anilín $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$

- jedovatá kvapalina žltkastej farby, na vzduchu červená a tmavne
- používa sa ako surovina pri príprave rôznych aromatických zlúčenín, napr. sulfónamidov = liečivá

PRÍRODNÉ AMÍNY

adrenalín, acetylcholín

alkaloidy (strychnín, chinín, konín, nikotín, kokain, morfin)

- medzi primárne amíny patria napr.:
 - neurotransmitery **dopamín** a **serotonín**
 - alkaloid kaktusu (*Lophophora Williamsii*) **meskalín**
 - alkaloid muchotrávky červenej (*Amanita muscaria*) **muscimol**
 - syntetická povzbudzujúca droga **amfetamín**
- medzi terciárne amíny patria napr.:
 - alkaloid tabaku **nikotín**
 - alkaloid snežienky **galanthamín**
- medzi kvartérne amóniové soli patrí napr.:
 - **acetylcholín** - prenáša nervový vzruch medzi jednotlivými nervovými bunkami v tzv. synapsiach