

## MO 14 HALOGENERIVÁTY A DUSÍKATÉ DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ

### DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ

- lze je odvodit **náhradou** jednoho nebo více atomů vodíku v molekule uhlovodíku jiným atomem nebo skupinou atomů
- vzniká tzv. charakteristická neboli funkční skupina, která je nositelem charakteristických vlastností derivátu

#### deriváty uhlovodíků

- derivare – odvozovat => **odvozenina**
- sloučeniny, které obsahují ve své molekule kromě atomů C a H i jiné prvky
- vznikají **náhradou vodíku** (prvek) v molekule uhlovodíku => obecné značení R-M (M – atom, či skupina atomů)
- charakteristická funkční skupina**
  - = náhrada vodíku/ů (př.: -OH, -NO<sub>2</sub>, -SH, -NH<sub>2</sub>) v molekule uhlovodíku
  - určuje vlastnosti derivátů uhlovodíků (uhlovodíkový zbytek pochopitelně také)
- výrazné odlišnosti ve vlastnostech lze pozorovat mezi CHS navázanou na aryl -A<sub>R</sub> či alkyl -R

druh uhlovodíkového derivátu	název derivátu	obecný vzorec
halogenové	halogenidy	R-X
dusíkaté	nitrosloučeniny	R-NO <sub>2</sub>
	aminy - primární	R-NH <sub>2</sub>
	- sekundární	R <sub>2</sub> NH
	- terciární	R <sub>3</sub> N
kyslíkaté	hydroxylsloučeniny	R-OH
	ethery	R-O-R
	karbonylové sloučeniny - aldehyd	R-CHO
	- ketony	R <sub>2</sub> CO
	karboxylové kyseliny	R-COOH

#### osnova

- Názvosloví, význam a použití halogenderivátů.
- Příprava halogenderivátů.
- Fyzikální a chemické vlastnosti halogenderivátů.
- Přehled dusíkatých derivátů.
- Nitrosloučeniny.
- Aminy.
- (Organokovové sloučeniny).

### HALOGENERIVÁTY

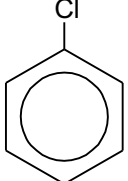
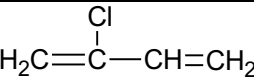
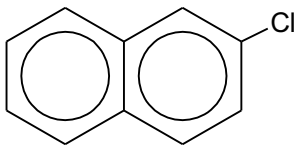
#### charakteristika

- charakteristickou skupinou je atom halogenu (vysoká X, <sup>δ-</sup>) nahrazující nejméně 1 atom H
- nepatří mezi přírodní látky
- jejich výskyt v přírodě je výsledkem lidské činnosti

#### názvosloví

- používají se tři základní typy názvosloví:
  - systematické – podle substitučního principu **HALOGEN + UHLOVODÍK**
  - radikálové – **UHLOVODÍKOVÝ ZBYTEK** (alkyl) + **HALOGENID**
  - triviální

vzorec	1	2	3
CH <sub>3</sub> Cl	chlormethan	methylchlorid	-

CHCl <sub>3</sub>	trichlormethan	-	chloroform
	chlorbenzen	fenylchlorid	-
Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	1,2-dichlorethan	-	-
	2-chlorbuta-1,3-dien	-	chloropren
	2-bromnaftalen	-	-

trichlormethan = chloroform!!!

trichlorethen = trichlorethylen

tribrombenzen

3-chlorcyklopent-1-en!!!

trijodmethan = iodoform

chlorethen = vinylchlorid

chloropren = 2-chlorbuta-1,3-dien

#### izomerie

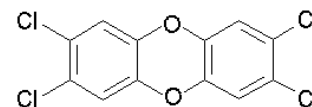
polohová izomerie  
geometrické izomery

**1-chlorpropan a 2-chlorpropan**  
**Z-1,2-dichlorethen a E-1,2-dichlorethen**

#### důkaz halogenů

##### Beilsteinova zkouška

- měděný drát je žhán nad plamenem kahanu, dokud se na něm nevytvoří malá vrstva oxidu měďnatého
- poté je ponořen do preparátu a ještě jednou zahříván nad kahanem
- pokud se plamen vlivem halogenidu měďnatého zbarví do sytě **tyrkysova**, dokázali jsme přítomnost halogenderivátů
- v dnešní době se tento test běžně nevyužívá - jedním z důvodů je možnost uvolnění vysoce jedovatého **dioxinu** chlorného při spalování polychloroarenů



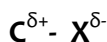
#### fyzikální vlastnosti

- hustoty a teploty varu a tání jsou ve srovnání s uhlovodíky vyšší;  $t_f$  a  $t_v$  **rostou** s rostoucí **M**
- kapalná nebořavá rozpouštědla
- s nízkou  $M_r$  **plyny**, ostatní kapaliny (CHCl<sub>3</sub>) či pevné látky (s více halogenovými atomy - CHI<sub>3</sub>)
- závisí také na typu halogenu a na počtu nahrazených atomů:

sloučenina	teplota varu [°C]	hustota [g cm <sup>-3</sup> ]
CH <sub>3</sub> F	-78	0,882
CH <sub>3</sub> Cl	-24	0,920
CH <sub>3</sub> Br	5	1,732
CH <sub>3</sub> I	42	2,279



- vychází z **polarity vazeb** C-X = vysoký rozdíl elektronegativit → nerovnoměrné rozložení elektronů
- polarita vazby stoupá od I k F



**parciální** (částečný) + a - náboj < 1  
elektronová hustota okolo Cl je větší  
vazba se štěpí **heterolyticky** (→ elektrofilní a nukleofilní část)

- polární vazby mají svůj **dipólový moment** = součin náboje a vzdálenosti těžišť obou elektrických center
- u víceatomových molekul je jejich celkový dipólový moment vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb
- reaktivnost halogenderivátů závisí na **polarizovatelnosti** vazby, tedy typu halogenu: I > Br > Cl > F
  - C-I vazba je nejreaktivnější, neboť je nejlépe polarizovatelná
  - (C-F vazba je nejpolárnější)
- halogenalkany** jsou **reaktivnější** než **halogenalkeny** a **halogenareny** (chlorethan reaguje ochotněji než halogenethen)

### polarita vazby

- stoupá se stoupající elektronegativitou od jodu k fluoru

### polarizovatelnost vazby!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

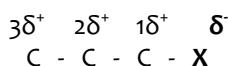
- vychýlení** vazebného **elektronového** páru ( $\sigma$  elektronů) z **původní polohy** – vazba se snadno rozštěpí (účinkem činidla, s kterým substrát reaguje)
- stoupá od fluoru k jódu = *opačně než polarita vazby*
  - atom jódu je nejobjemnější
  - elektrony jsou poutány nejslaběji (díky nižší elneg. jódu)
- polarizovatelnost** vazby C-X **ovlivňuje** její reaktivnost **více** než **polarita** => **nejreaktivnější** je uhlovodík obs. atom **jódu** !!!!!
- ovlivňuje **reaktivnost více než samotný indukční efekt**

### zánik vazby halogenderivátů

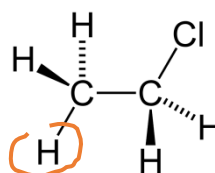
- vazba zaniká při reakcích **heterolyticky** = el. pár se přesune k jednomu z vazebných partnerů (k -X, vyšší elneg.)

### indukční efekt

- I-efekt**
- posun  $\sigma$  elektronů** (elektronů jednoduchých vazeb – porovnejte s M-efektem = posun  $\pi$  elektronů (benzenové jádro))
- polární charakter - polarita - vazby se přenáší i na sousední **vazby  $\sigma$**  → **snižování elektronové hustoty** na dalších atomech C - až po **3. C atom** (s rostoucí vzdáleností od halogenu se účinek -I ef. snižuje)



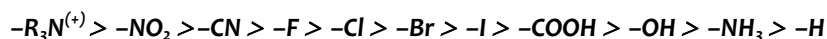
$1\delta^+ > 2\delta^+ > 3\delta^+$   
(u eliminace:



kyselý atom H je vyznačen)

-I-efekt =

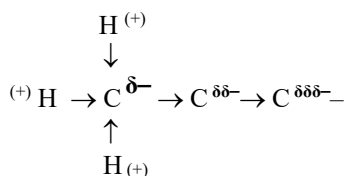
- substituent vyvolal ve svém sousedství **snižování elektronové** hustoty díky své **vysoké elektronegativitě** – vyšší než C
- vazba atomu uhlíku s prvkem s vysokou elektronegativitou – halogen, kyslík, dusík
- **-OH, -X, -SH** (merkaptoskupina) a další:



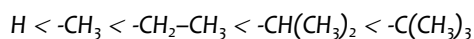
- je **častější**
- praktickým uplatněním je eliminace – vedle substituce při reakci  $NaOH + CH_3CH_2I$

**+I-efekt =**

- substituent vyvolal ve svém sousedství **zvýšování elektronové** hustoty díky své nižší elektronegativitě – nižší než C
- částice (prvek nebo skupina), která způsobuje polaritu vazby, působí na  **$\sigma$  elektrony** sousední vazby tak, že je od sebe odpuzuje



- velikost tohoto posunu rovněž klesá s rostoucí vzdáleností od skupiny  $-CH_3$
- kladný indukční efekt **+I** způsobují ty atomy či skupiny, které elektrony **odpuzují**
- jsou to hlavně **methyl, ethyl, izopropyl**:

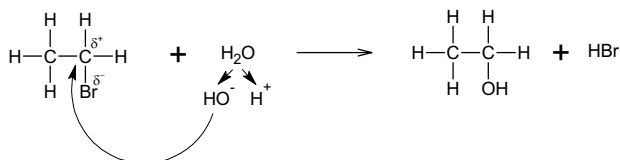


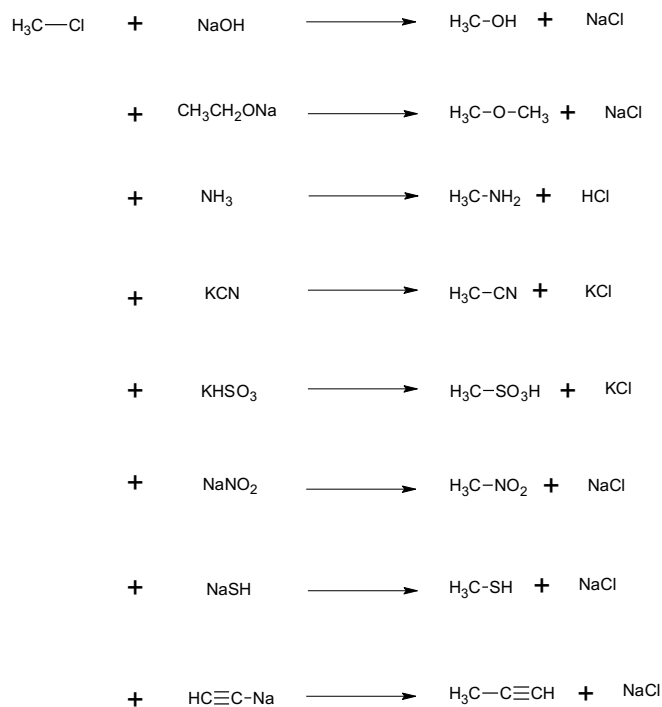
reakce:

- typickou reakcí je **substituce nukleofilní  $S_N$**  a **eliminace E**
- mohou probíhat **současně** (čím je činidlo silnější zásada  $\Rightarrow$  vyšší podíl E)

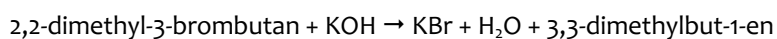
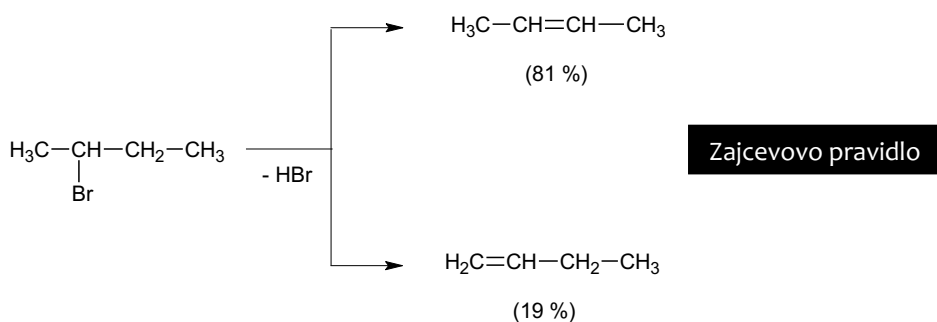
**$S_N$  substituce nukleofilní**

mechanismus reakce:





### 1) eliminace E

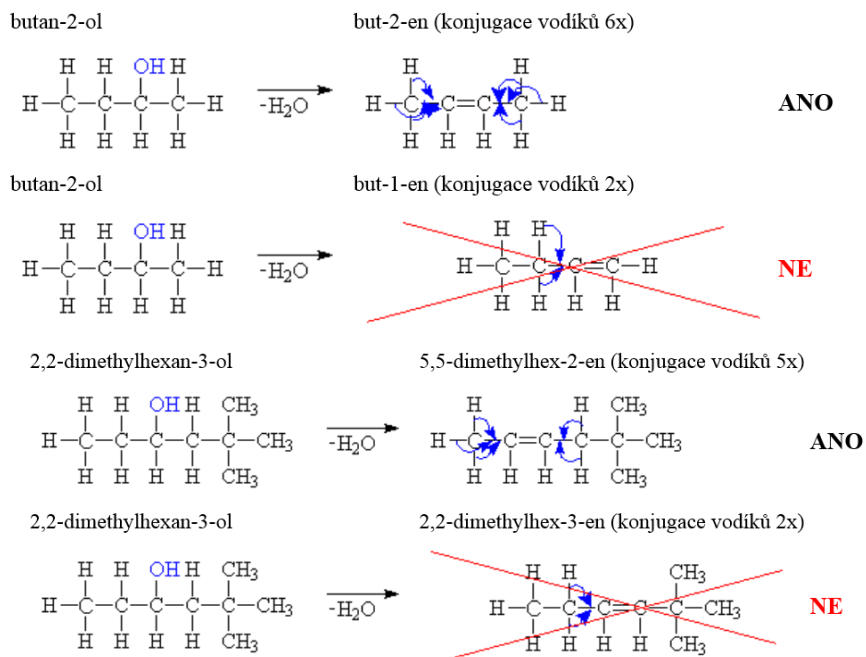


rekční schéma:

### Zajcevovo pravidlo!!!!

- uplatňuje se v případě **eliminací** reakce
- **vodík se odštěpí z atomu uhlíku, který nese vodíkových atomů méně!!!!!!**
- sousední atomy uhlíku se substituentem se musí **lišit v počtu navázaných atomů vodíku**
- přednostně vznikají takové alkeny, které na dvojně vazbě obsahují **více alkylových zbytků**

**Zajcevovo pravidlo**  
(vysvětleno na dehydrataci alkoholů; viz též MO 12)



př.: 2-chlorbutan + KOH → 71% but-2-en + 29% but-1-en

(poměr vzniklých produktů závisí na reakčních podmínkách: druh hydroxidu, struktura halogenderivátu)

## 2) *substituce nukleofilní S<sub>N</sub>*

2-brom-3-methylbutan + KOH → KBr + 3-methylbutan-2-ol

reakční schéma:

### S<sub>N1</sub>

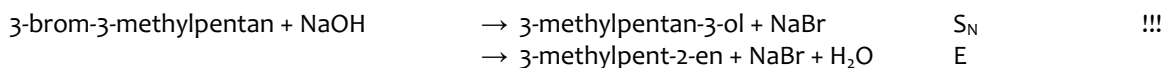
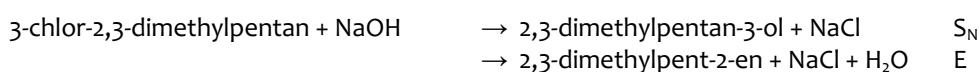
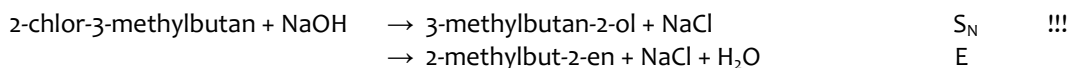
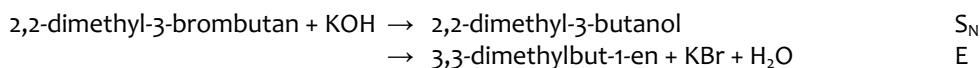
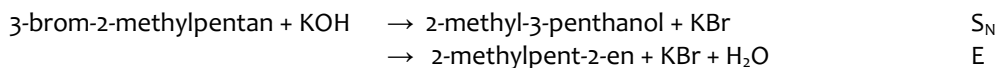
- **monomolekulární** substituce nukleofilní = na aktivovaném komplexu se podílí **1 částice**
- typická pro **terciární** halogenderiváty (příklad):
- koncentrace OH<sup>-</sup> ji neovlivňuje
- probíhá za vzniku **karbokationtu** - nejprve dojde k odtržení halogenu a k vzniku karbokationtu
- na karbokationt se váže nukleofil:

### S<sub>N2</sub>

- **bimolekulární** substituce nukleofilní = na aktivovaném komplexu se podílí **2 částice**, jež se musí **srazit**
- je častější jako meziprodukt se vytvoří **aktivovaný komplex** - tedy energeticky velmi bohatá sloučenina
- probíhá u primárních halogenderivátů
- AK - zatímco halogen odstupuje, už se přesně z druhé strany navazuje nukleofil







#### zástupci

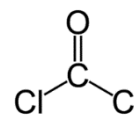
- halogenderiváty jsou často výchozími látkami pro přípravu dalších organických sloučenin
- používají se k zavedení omylových zbytků do molekul jiných sloučenin – **alkylační činidla**

#### chlormethan

- plyn, připravuje z methanu nebo methanolu
- používá se jako methylační činidlo

#### trichlormethan (chloroform)

- bezbarvá, těkavá kapalina charakteristického nasládlého zápachu
- dříve se používal k vyvolání narkózy (nepoužívá se – kancerogen)
- rozpuštědlo
- na světle a při hoření se rozkládá na vysoce toxický fosgen
- $CHCl_3 + O_2 \rightarrow 2 COCl_2 + 2 HCl$

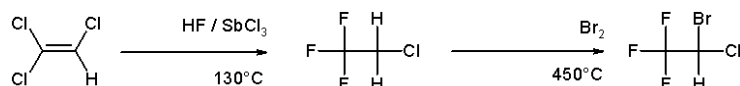


#### tetrachlormethan (chlorid uhličitý)

- bezbarvá toxická kapalina
- výborné rozpuštědlo

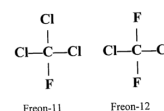
#### halothan

- 2-brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan
- narkotikum



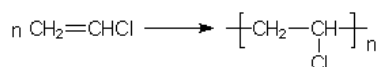
### freony

- fluorované a chlorované uhlovodíky ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$  – dichlordifluormethan)
- velmi vhodné jako hnací plyny do sprejů (propelenty) a chladicí kapaliny
- např. freon 114 = 1,2-dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan
- dnes jejich používání zakázáno (likvidace ozonové vrstvy)



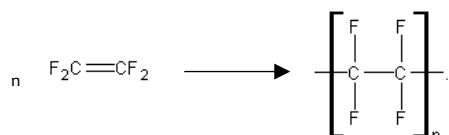
### chlorethen (vinylchlorid)

- surovina pro výrobu polyvinylchloridu (PVC)
- vyrábí se z acetylenu či vinylchloridu: !!!



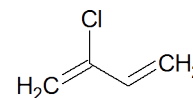
### tetrafluorethen

- surovina pro výrobu polytetrafluorethylenu (PTFE, Teflon), který je vysoce chemicky i tepelně odolný (žárovzdorný – pánve); membrány outdoorového oblečení



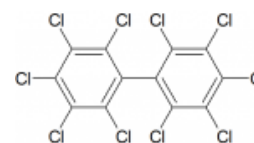
### chloropren (obch. název Neopren)

- 2-chlorbuta-1,3-dien
- teplotně i chemicky odolná látka
- používají se k výrobě **chloroprenových kaučuků**



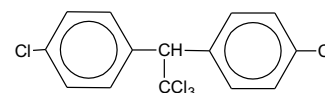
### polychlorované bifenyly

- používali se jako mimořádně účinné insekticidy, hydraulické kapaliny, na zlepšení odolnosti barev, jako změkčovadlo do plastů
- později se zjistilo, že se v přírodě neodbourávají a hromadí se v organismech (kumulativní toxin), kde mohou vyvolávat genetické změny



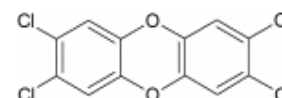
### DDT

- 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
- (DichlorDifenylTrichlormethylmethan – systematicky chybný název)
- zakázán
- objeven švýcarem P. H. Müllerem v roce 1939



### dioxiny

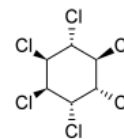
- prudké karcinogenní toxiny
- uvolňují se při spalování komunálního odpadu nebo třeba i listů za nedostatečného přístupu kyslíku a za nízkých teplot (nižší než 1000°C)



- př.: 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin

### HCH

- (prostorový izomer 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu =  $\gamma$ -izomer) – insekticid



## DUSÍKATÉ DERIVÁTY

- vazba C-N
  - atom N je **3 vazný** (v případě, že nenese náboj) (excitovaný stav není možný – nemá d-orbital)
  - atom N max. 4 vazný (donor-akceptorová vazba) – amonný kation

### dělení

#### 1) nitrosloúčeniny

- obsahují jednovaznou funkční skupinu  $-\text{NO}_2$  = **nitroskupina** (-Mefekt na benzen. jádře)
- $\text{R}-\text{NO}_2$

#### 2) aminy

- vznikají nahrazením atomu/ů vodíku/ů v molekule amoniaku uhlovodíkovými zbytky
  - primární  $\text{R}-\text{NH}_2$  (př. anilin – fenylamin) (+Mef. na b. j.)
  - sekundární  $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$  (př. dimethylamin)
  - terciární  $\text{R}-\text{N}(\text{R})-\text{R}$  (př. trifenylamin)

#### 3) diazoniové sloučeniny

- $[\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{N}] \text{X}^-$

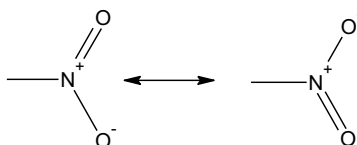
#### 4) azosloúčeniny

- $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{R}_2$

- některé mají významné biologické vlastnosti: **aminokyseliny** ( $\Rightarrow$  bílkoviny), **nukleové kyseliny** ( $\Rightarrow$  dusíkaté báze), **alkaloidy**

## NITROSLUČENINY

- obsahují jednovaznou funkční skupinu  $-\text{NO}_2$  = **nitroskupina**
- $\text{R}-\text{NO}_2$
- odvozeny od **kyseliny dusičné** (nitrosloúčeniny od kyseliny dusité)
- struktura nitroskupiny lze vyjádřit rezonančními strukturami:



- nerovnoměrné rozložení elektronových hustot způsobuje vysokou polaritu vazeb  $\text{N}=\text{O}$  a  $\text{C}-\text{N}$ , a tím celé části molekuly, kde se nitroskupina vyskytuje

### názvosloví

systematické substituční  
předpona **nitro-** + **uhlovdík**

pište vzorce:

nitromethan

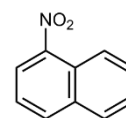
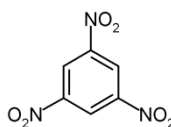
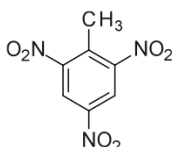
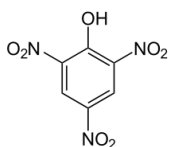
2-nitropropan

2-nitronaftalen

nitrobenzen

paranitrotoluen

pojmenujte sloučeniny:



struktura

- $-\text{NO}_2$  skupina vyvolává na benzenovém jádře **-Mefekt** = odebírá benzenovému jádru elektrony a tím řídí substituci do polohy **meta**
- uvnitř skupiny probíhá na  $\pi$  vazbách **+Mefekt**
- vyvolává na  $\sigma$  vazbách **-Iefekt** (indukční efekt)

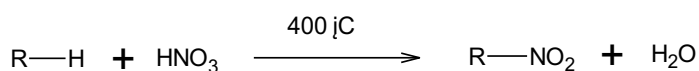
fyzikální vlastnosti

- většinou bezbarvé nebo nažloutlé **kapaliny** slabého zápachu
- nitroderiváty benzenu a jeho homologů jsou **žluté** kapaliny nebo krystalické látky hořkomandlového zápachu
- aromatické nitroderiváty jsou **toxické**
- jsou nerozpustné ve vodě, dobře se **rozpouští v organických rozpouštědlech** (benzen, aceton ad.)

příprava

## 1. alifatické nitrosločeniny

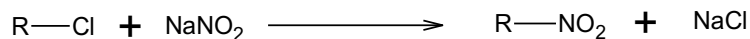
a) nitrace alkanů ( $S_R$ )<sup>1</sup>



příprava nitromethanu:!!!

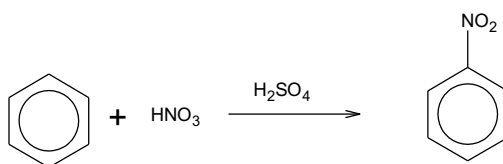
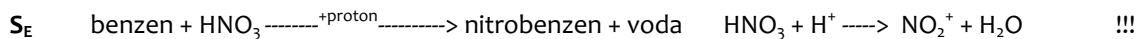
<sup>1</sup> Teplota 400 °C je teplota krakování – při této teplotě dochází i k rozštěpení uhlíkatého řetězce. Pak tedy vzniká směs nitrouhlovdíků (1-nitropropan, nitroethan, nitromethan).

b) z halogenderivátů<sup>2</sup> (S<sub>N</sub>)



## 2. aromatické nitrosoučineny (S<sub>E</sub>)

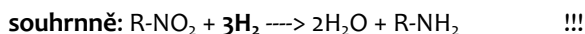
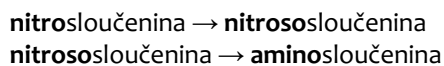
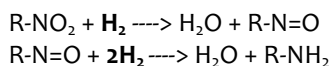
- nitrací pomocí **nitrační směsi** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HNO<sub>3</sub> v poměru 2 : 1,5)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je **hygrokopická** = váže na sebe molekuly vody a tím posouvá reakci ve **směru produktů**



chemické vlastnosti

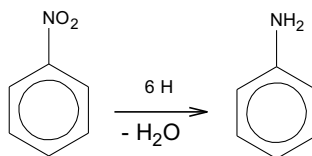
### redukce

- z reakcí má největší význam **redukce!!!**, kdy se z nitroskupiny odstraní jeden nebo oba kyslíkové atomy, především u aromatických aminů



### a) redukce v kyselém prostředí<sup>3</sup>

- provádí se působením železa, cínu nebo zinku v prostředí kyseliny chlorovodíkové<sup>4</sup> - příprava **aminů**    !!!



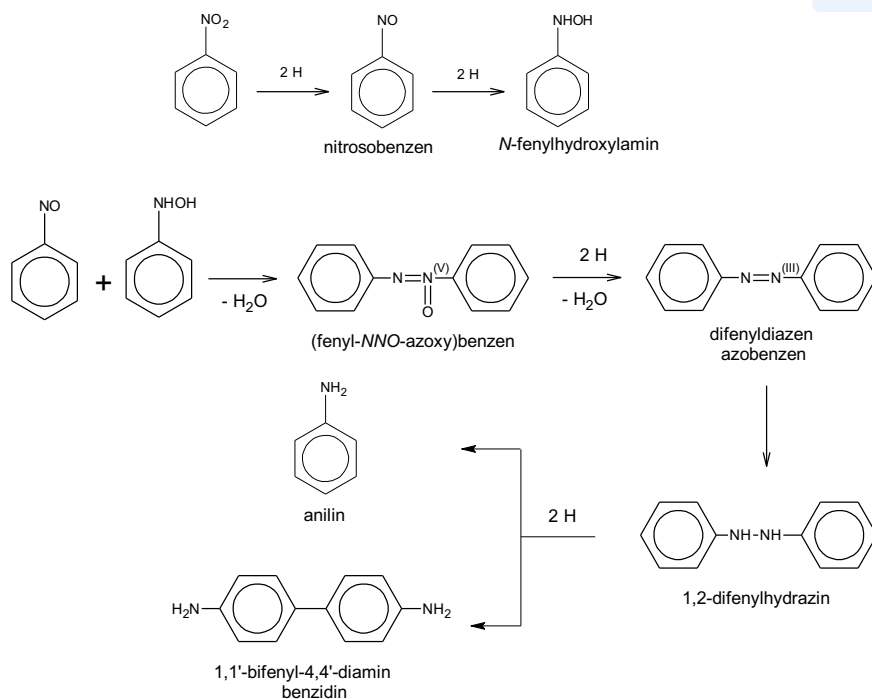
### b) redukce v zásaditém prostředí

- provádí se působením zinku a hydroxidu sodného → **nitrososoučineniny**

<sup>2</sup> Jako vedlejší produkt vzniká ester kyseliny dusité R-O-NO, reakce proto není příliš výhodná.

<sup>3</sup> Bechampova reakce

<sup>4</sup> Kyselina chlorovodíková se během reakce regeneruje, proto činí její potřeba pouze 3% stechiometrického množství: Fe + 2 HCl → FeCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>



### c) redukce katalytická

- redukce nitrobenzenu plynným vodíkem na měděném katalyzátoru
- dnes jediná průmyslová metoda výroby **anilinu**

### elektrofilní substituce $S_E$ – do II. stupně

- nitroskupina, coby substituent II. řádu, řídí vstup dalších substituentů do poloh **meta**
- snadnost  $S_E$  klesá v řadě: toluen > benzen > nitrobenzen
- viz MO

zapište reakční schéma:

a) chlorace nitrobenzenu:

b) nitrace nitrobenzenu:

zástupci:

### nitroalkany

- v praxi se používají jako rozpouštědla, zejména nitromethan, nitroethan a 2-nitropropan

### nitrobenzen

- hořlavá nažloutlá kapalina vonící po hořkých mandlích, vysoce toxický
- připravuje se nitrací benzenu, používá se k přípravě **anilinu**, benzidinu, výbušnin
- rozpouštědlo

**2,4,6-trinitrotoluen (TNT)**

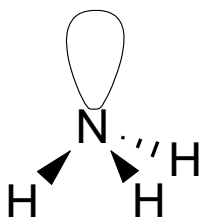
- žlutá krystalická látka
- důležitá vojenská trhavina

**2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová)**

- žlutá krystalická látka, rozpustná ve vodě
- důležitá vojenská trhavina
- její soli – pikráty – se používají jako iniciační výbušniny

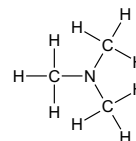
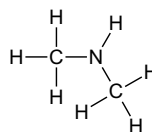
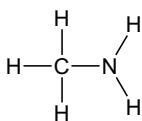
AMINY

- nejdůležitější sloučeniny dusíku
- lze je považovat za deriváty **amoniaku**, kterému se podobají svou strukturou



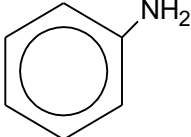
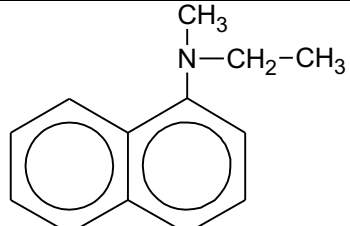
- odvozují se od **amoniaku** náhradou 1 – 3 atomů vodíku uhlovodíkovými zbytky

- **primární** – methylamin
- **sekundární** – dimethylamin
- **terciární** – trimethylamin



*názvosloví*

1. systematické – UHLOVODÍK + -AMIN
2. radikálové – UHLOVODÍKOVÉ ZBYTKY + -AMIN
3. triviální

vzorec	1	2	3
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	methanamin	methylamin	
	benzenamin	fenylamin	anilin
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	ethan-1,2-diamin		
		N-ethyl-N-methylanilin!!!	
	N-ethyl-N-methylnaftalen-1-amin	N-ethyl-N-methyl-N-(1-naftyl)amin	

pište vzorce:

4-nitroanilin (aminoskupina nadřazena nitroskupině):

o-diaminobenzen – o-fenylenamin:

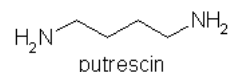
fenylmethylamin – N-methylanilin:

hexamethyldiamin (nylon 6 6):

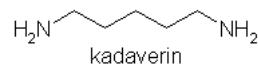
ethyl(methyl)amin:

aminosloučeniny s 2 aminoskupinami:

**putrescin** (mrtvolný toxin)



**kadaverin** (mrtvolný toxin)



struktura

- dusík **aminoskupiny** má volný **elektronový pár** – donor elektronů → donorakceptorová vazba (koordinálně kovalentní) => **zásaditý** charakter + **nukleofilní** charakter aminoskupiny

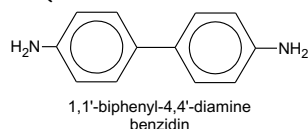
vliv aminoskupiny

- I efekt** (týká se  $\sigma$  vazeb) – atom dusíku má vysokou elektronegativitu a proto odebírá elektrony řetězci
- +M efekt** (týká se  $\pi$  vazeb) – na *benzenu* – skupina zapojuje svůj volný elektronový pár do cyklu a tak řídí *substituci* do polohy **orto** a **para**

- vlivem volného elektronového páru dochází k **deformaci tetraedrického uspořádání** (vazebné úhly jsou menší než  $109^{\circ}28'$ )

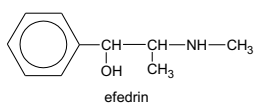
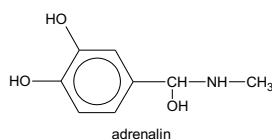
fyzikální vlastnosti

- nižší aminy plyny a **kapaliny** nepříjemného zápachu
- vyšší aminy tuhé látky bez zápachu
- jsou příčinou **zápachu** při rozkladu organismů (především butan-1,4-diamin – **putrescin** a pentan-1,5-diamin – **kadaverin**) – vznikají rozkladem **aminokyselin**
- aromatické aminy jsou toxické, často karcinogenní (mohou se vstřebávat i pokožkou), např.



- řada aminů má **fyzilogické** účinky, např.

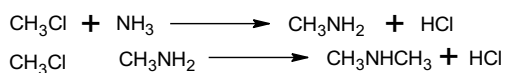




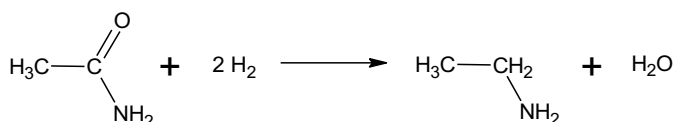
## příprava

### 1. alifatické aminy

#### a) z halogenderivátů

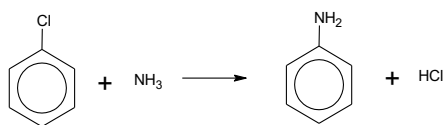


#### b) redukcí amidů

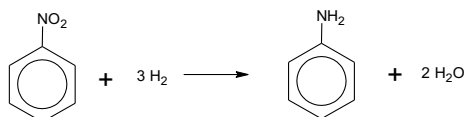


### 2. aromatické aminy

#### a) z halogenderivátů



#### b) redukcí nitrosoučenin

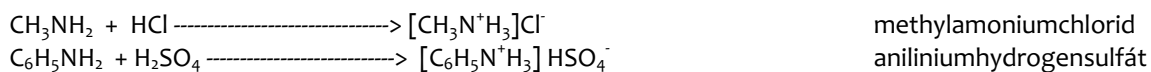


## chemické vlastnosti

- vazba **C-N** je **pevná**, proto je malá pravděpodobnost jejího zániku
- na tom dusíku je přítomný **volný elektronový pár** – proto mají aminy **nukleofilní** a **zásadité** vlastnosti

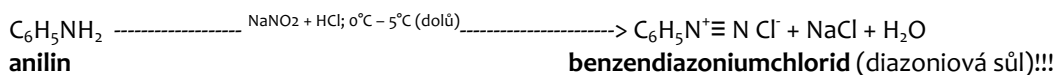
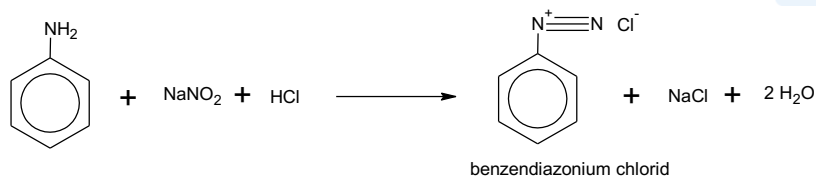
### 1. reakce s kyselinami

- reakcí s kyselinami vznikají **amoniové** sole



### 2. reakce s kyselinou dusitou $\text{HNO}_2$

- protože je kyselina dusitá nestálá, používá se směs **alkalického dusitanu** a **kyseliny chlorovodíkové**,  $0^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}$
- nejdůležitější je reakce aromatických aminů  $\rightarrow$  **diazotace** - vznik diazoniových solí



- dle této reakce – s  $\text{HNO}_2$  – lze identifikovat jednotlivé typy aminů

- a) **primární amin +  $\text{HNO}_2$**  -----> **alkohol + dusík + voda**  
 b) **sekundární amin +  $\text{HNO}_2$**  -----> **nitrosoamin**

- dimethylamin -----  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}; 0^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C} (\text{dolů})$  -----> dimethylnitrosamin
- **nitrosaminy**: karcinogenní, do těla z ovzduší, kosmetiky, **potravin** (masné, uzeniny)

- c) **terciární aminy +  $\text{HNO}_2$**  -----> **nereagují**

### 3. substituce elektrofilní $S_E$

chlorace anilínu ( $\text{AlCl}_3$ ):

zástupci

#### anilin

- toxická olejovitá nažloutlá kapalina, vlivem oxidace se na vzduchu mění červeně až hnědě (vznik chinonů)
- výroba barviv, léčiv, plastů ad.
- vstřebává se i přes pokožku
- anilínové barvy; léčiva; katalyzátory; plasty; antioxidační činidlo
- způsobuje **c y a n ó z u** – zmodrání konečků prstů, ušních boltců
- působí přeměnu hemoglobinu ( $\text{Fe}^{2+}$  - transport  $\text{O}_2$ ) v methemoglobin ( $\text{Fe}^{3+}$ )
- anilín a aromáty => **methemoglobinémie** (onemocnění)

#### hexan-1,6-diamin

- krystalická látka používaná k výrobě polyamidových vláken

#### difenylaminy

– vznikají při hnití bílkovin a používají se při výrobě barviv

#### 1,6-hexamethylendiamin

– surovina pro výrobu polyamidu 6,6 – nylon + kyselina adipová

#### 2-naftylamin

– látka s velmi vysokým karcinogenním účinkem

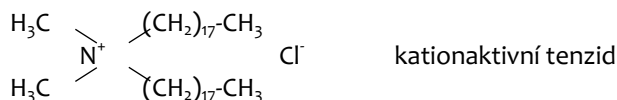
#### p-fenylendiamin

– složka fotografických vývojek

#### benzidin

– způsobuje rakovinu močového měchýře  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{N}$

**tenzidy** (kvartérní amóniové soli) – složky pracích a čisticích prostředků **snížující povrchové napětí vody**



k **aminům** patří i některé **heterocykly**

- sloučeniny, které mají v cyklu kromě C i jiný atom tzv. **heteroatom** (N, S)

**pyrrol** (5cyklus) a **pyridin** (6cyklus) – jeden z atomů cyklu je N

- 1) **pyrrol** – odvozuji se od něj přírodní barviva – chlorofyl a hemoglobin
- 2) **pyridin** – obsažen v černouhelném dehtu; základ některých alkaloidů

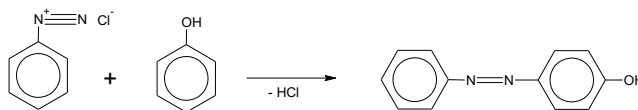
### DIAZONIOVÉ SOLE

- **nestálé** a značně **reaktivní**
- skupina  $-N \equiv N^+ X^-$  X je kationt silné anorganické kyseliny: **Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**
- využití v organické **syntéze**
- názvy diaziniových solí – vsuvka diazonium
- geometrická izomerie – **anti-** a **syn- azobenzen**

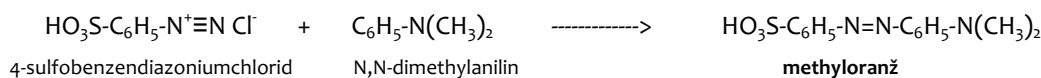
*důležité reakce diazoniových solí:*

#### a) kopulace

- reakce s fenoly nebo aromatickými aminy
- vznikají azosloučeniny - ty se používají jako **azobarviva**

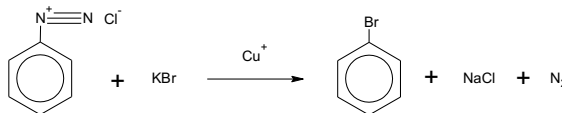


př. výroba methyloranže (acidobazický indikátor)



#### b) Sandmayerovy reakce

- využíváme je v případě, že chceme **zavádět funkční skupiny** na benzenové jádro do místa, které **odporuje** pravidlům o **substituentech** (Hollemanovo pravidlo)
- katalyzátorem jsou **měďné soli**
- probíhají jako substituce nukleofilní **S<sub>N</sub>**



příklady syntéz:

##### příprava 1,3-dibrombenzenu

- klasickým postupem lze připravit pouze 1,2- nebo 1,4-dibrombenzen
- nitrace benzenu → substituce bromu → redukce → diazotace → Sandmayerova reakce

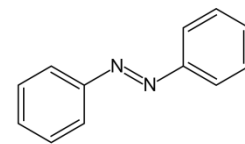
##### příprava benzen-1,4-disulfované kyseliny

- nitrace benzenu → redukce → sulfonace → diazotace → Sandmayerova reakce

### AZOSLOUČENINY

př.: **azobarviva**

- **syntetická barviva**
- rozpustné v nepolárních rozpouštědlech
- strukturní základ **azobenzen**  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  !!!
- methyloranž, methylčerveň, dimethylmodř
- některá azobarviva - methyloranž, methylčerveň - **acidobazické** indikátory
- **methyloranž**: v kyselém prostředí je oranžové, v zásaditém (alkalickém) prostředí je žluté



#### barevnost organických sloučenin

- v molekule je přítomna skupina zvaná **chromofor** (řec. chromos = barevný)
- **chromofor absorbuje** z bezbarvého světla některou ze složek a odražené světlo se jeví jako **doplňková barva**
- *př.:* absorbuje-li sloučenina **modrou složku spektra**, jeví se jako **žlutá** (doplňková barva)
- chromofor azobarviv je skupina **-N=N-**

### ORGANOKOVOVÉ SLOUČENINY

- uhlovodíky obsahující ve svých molekulách vazbu **C-kov**
- vazba mezi C a kovem je polární a vyvolává **+I efekt**

#### názvosloví

butyllithium	$CH_3CH_2CH_2CH_2Li$
fenylmagnesiumbromid	$C_6H_5MgBr$
dimethylrtuť	$(CH_3)_2Hg$
tetraethylolovo (t.e.plumban)	$(C_2H_5)_4Pb$

#### vlastnosti

- prudce toxické, samozápalné (dimethylrtuť)
- značně **reaktivní** => důležitá výchozí látka **organických syntéz**



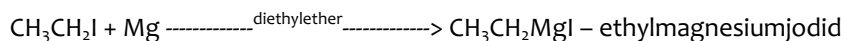
- pro organické syntézy jsou nejdůležitější **organolithné** a **organohořečnaté** sloučeniny
- **organohořečnaté** sloučeniny se nazývají **G r i g n a r d o v y** [griňárovy] **sloučeniny** (Gs) obecně **RMgX**

#### názvosloví

- methylmagnesiumchlorid  $CH_3MgCl$
- ethylmagnesiumjodid  $CH_3CH_2MgI$

#### příprava Gs:

**halogenderivát + Mg** v prostředí **bezvodého etheru** - tím se zabrání reakci Gs s vodou za vzniku alkoholu



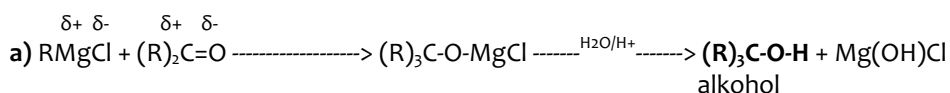
sloučeniny

- a) **tetraethylolovo** – prudce jedovatá sloučenina, jež se používala jako antidetonační přísada do benzínu (dnes bezolovnaté benzíny)
- b) **trialkylhliníky** – př.: *triisobutylhliník* – používají se spolu s chloridy titanu jako katalyzátory k nízkotlaké polymeraci alkenů – tzv. **Zieglerovy [cíglerovy] katalyzátory**
- c) **organocínicité sloučeniny** – hubí plísně (přípravek Lastanox)
- d) organické sloučeniny **arsenu** – léky; bojové chemické látky (lewisit  $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ )
- e) **organokřemičité sloučeniny** – obsahují v molekulách vazbu C-Si = tzv. **polysiloxany - silikony**; polymerní sloučeniny obsahují ve své molekule opakující se jednotku  $[-\text{Si-O-}]_n$  – Si je 4 vazný

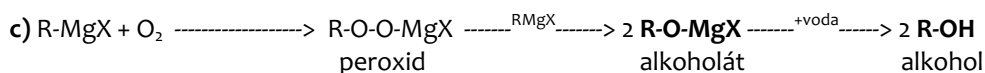
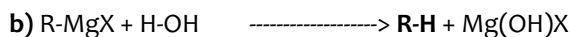
**silikony** jsou *hydrofobní*, tepelně stálé; **použití** – nátěrové hmoty, mazací oleje, karoserie, elektroizolační materiál

- f) **organofosforečné sloučeniny** – prudce jedovaté látky; insekticidy (Parathion, Malathion)

reakce **Gs**:



strukturně:



CV: Napište rovnice reakce butyllithia s a) vodou a s b) chlormethanem: !!!

a)

b)

