

Dusíkaté deriváty

Obsahují vazbu C—N

*neutrální dusík je většinou max. čtyřvazný

Nitrosloučeniny

Obsahují jednovaznou skupinu **NO₂**

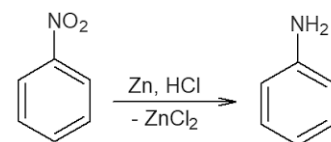
Vlastnosti:

- Alifatické- bezbarvé, páchnoucí, nažloutlé kapaliny (např. nitromethan)
- Aromatické- hořkomandlový zápach- kapaliny (např. nitrobenzen) nebo krystalické látky (např. TNT)
- Nerozpustné ve vodě
- Typický zápach, většinou jedovaté

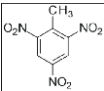
Vazba- vzhledem k polaritě v NO₂ skupině se polarita přenáší i na sloučeninu

Reakce:

- Redukce- nitroskupinu lze redukovat až na aminoskupinu (účinkem kovu a kyseliny, nebo vodíkem a katalyzátorem)



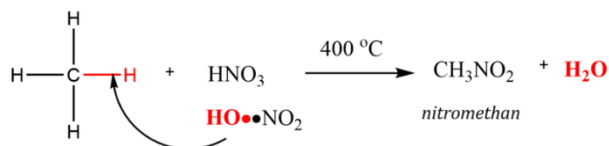
Zástupci:

- Nitrobenzen  - nažloutlá olejovitá kapalina mandlové vůně, jedovatý- rozpouštědlo- redukcí na anilin
- TNT = 2,4,6-trinitrotoluen  - pevná látka, výbušná¹, jedovatá
- Kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol)- žlutá krystalická látka, trhavina- k identifikaci organických zásad → tvoří s nimi krystalické soli s ostrými body tání

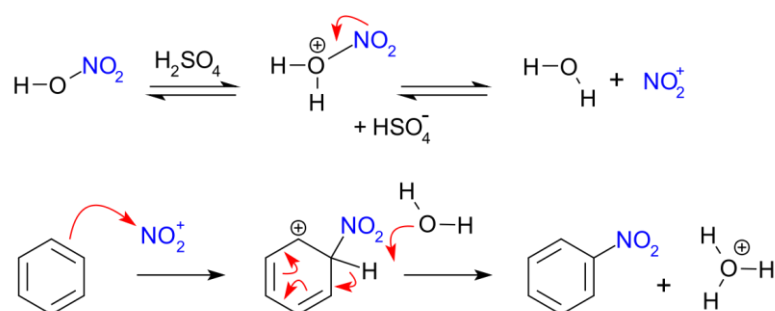
Výroba

Substituce:

- (Cyklo)alkany- radikálová- zahřívání s ředěnou HNO₃
 - Delší řetězce → štěpení na směs kratších nitroalkanů
- Areny- elektrofilní (kation NO₂⁺)- nitrační směsí (H₂SO₄ + HNO₃)



¹ 1 tuna TNT=4200MJ



-NO₂ skupina je substituent II. třídy (-I a -M efekt) → snížení elektronové hustoty jádra → další nitrace je obtížnější:

- Trinitrotoluen má methylovou skupinu s +I efektem → trinitrobenzen lze prakticky získat jenom díky odstranění methylové skupiny TNT
- Naftalen se nitruje snadněji ← díky α-polohám (viz Areny)
- Fenoly- -OH skupina usnadňuje nitraci (I. třída) → orto- a para- nitrofenoly²

Aminy

Substituce vodíku v molekule amoniaku za uhlovodíkové zbytky → aminoskupina (substituent I. třídy):

- R-NH₂ → primární aminy (*methylamin*)
- R₂-NH → sekundární aminy (*dimethylamin*)
- R₃-N → terciální aminy (*trimethylamin*)

*Kvarterní amoniové sloučeniny  - vznikají alkylací terciálních aminů

Vazba:

- Volný elektronový pár na dusíku →:
 - Zásaditý charakter (schopnost přijmout H⁺) → H₂O → OH⁻ → vodné roztoky reagují s kyselinami → amoniové soli
 - Nukleofilní charakter (donor elektronů)
- **-I efekt** → zvýšená elektronová hustota na dusíku → alifatické aminy jsou silnější báze než amoniak³
- **+M efekt** - dochází ke konjugaci volného elektronového páru dusíku a π-elektronů → na skeletu se zvýší elektronová hustota → snížení schopnosti dusíku přijmout H⁺ → aminoareny jsou slabší báze než amoniak

Vlastnosti:

- Nejnižší aminy- plyny, zápach po amoniaku/rybách, rozpustné ve vodě (vodíkové vazby)

² Para-nitrofenoly lze oddělit destilací → vyšší teplota varu (para- poloha umožňuje intermolekulární vodíkové můstky)

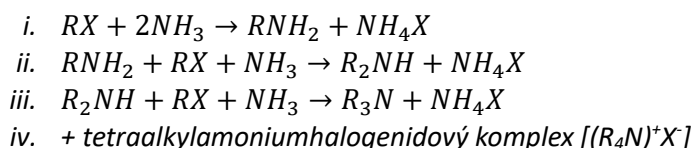
³ To platí pro primární a sekundární aminy, terciální jsou slabé, jelikož chybí prostor pro navázání H⁺

- Vyšší alifatické a aromatické aminy- kapaliny, rozpustnost ve vodě klesá
- Naftalenové a vyšší kondenzované aminy- pevné, krystalické, bez zápachu
- Často jedovaté, některé fyziologické účinky (adrenalin, léčiva)

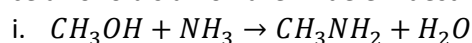
Výroba

a) Alifatické aminy

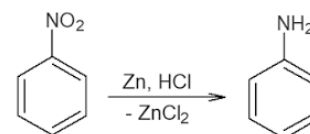
- a. Reakce alkylhalogenidu s amoniakem → primární, sekundární, terciální aminy- obtížné dělení



- b. Reakce alkoholů s amoniakem- dělení destilací

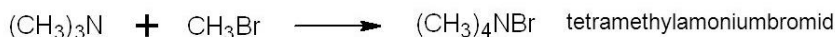
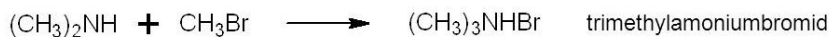
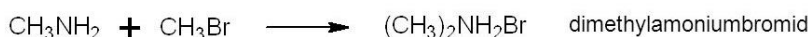


b) Aromatické aminy- redukcí nitrosloúčenin / katalytická hydrogenace

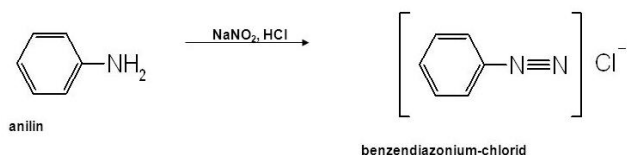


Reakce

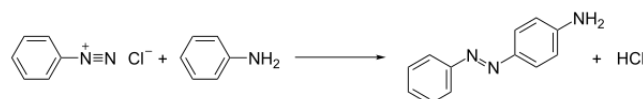
- Neutralizace → amoniové soli
- Reakce s alkylhalogenidy:



- Diazotace (nitrosace)- reakce primárního aromatického aminu s dusitanem alkalického kovu za přítomnosti silné kyseliny → diazoniové soli (2 vzájemně vázané dusíky)



- Kopulace- reakce diazoniové soli s fenolem/anilinem → azobarviva (syntetické barvy- zvl. methyloranž, methylčerveně)⁴

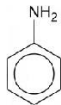


- Substituce aromatických aminů- aminoskupina je jeden z nejsilnějších substituentů I. třídy → elektrofilní substituce (ortho, para) i při pokojové teplotě

⁴ Skupina –N=N– je chromaforem= pohlcuje některé vlnové délky

Zástupci

- 1,6-hexandiamin [$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$]- výroba polyamidů (PA)- nylon



- Anilin - olejovitá kapalina, jedovatá- výroba polyuretanů (PU- izolační pěny v autech a lednicích), urychluje vulkanizaci, výroba barviv a léčiv
 - Oxiduje železo v hemoglobinu (Fe^{+2}) na Fe^{+3}
- Bifenyldiamin- dříve výroba barev- způsobuje rakovinu močového měchýře a slinivky