

Deriváty uhlovodíků

Milan Haminger Bigy Brno 2015

Deriváty uhlovodíků jsou organické sloučeniny, které obsahují kromě atomů uhlíku a vodíku ještě atomy jiných prvků, např. kyslík, síru, dusík(O,S,N), halogen(X). Odvodíme je náhradou jednoho nebo více atomů vodíku charakteristickou-funkční skupinou.

Charakteristická (funkční) skupina

- **Charakteristická skupina** (někdy též *funkční skupina*) je atom nebo skupina atomů nahrazující v molekule uhlovodíků jeden či více vodíkových atomů. Tímto nahrazením dostáváme z uhlovodíků-**deriváty uhlovodíků**.
- Charakteristické skupiny určují fyzikální i chemické vlastnosti derivátů uhlovodíků.

Charakteristická skupina	Název derivátu	Příklad
-hal (-F, -Cl, -Br, -I)	halogenderiváty	CH ₃ -Br brommethan-methylbromid
-NH ₂	aminy	CH ₃ -NH ₂ methylamin-methanamin
-NO ₂	nitrosloučeniny	CH ₃ -NO ₂ nitromethan
-SO ₃ H	sulfonové kyseliny	CH ₃ -SO ₃ H methansulfonová kyselina
-O-	ethery	CH ₃ -O-CH ₃ dimethylether
-OH	alkoholy, fenoly	CH ₃ OH methanol C ₆ H ₅ OH fenol
-S-	sulfidy	CH ₃ -S-CH ₃ dimethylsulfid
-SH	thioly	CH ₃ -SH methanthiol

Názvosloví derivátů uhlovodíků

- Charakteristické skupiny mají **prioritu** při výběru hlavního řetězce a při jeho číslování:
- **aminy < hydroxysloučeniny < ketony < aldehydy < sulfonové kyseliny < karboxylové kyseliny**
- Atomy uhlíku uhlíkatého skeletu se číslují tak, aby nejnižší čísla měly ty, na které se vážou charakteristické skupiny. Je-li v molekule několik charakteristických skupin, které můžeme vyjadřovat předponou nebo koncovkou, musí být v názvu vyjádřena koncovkou jen jedna z nich; ostatní se vyznačí předponou. Koncovkou vyjádřená charakteristická skupina se stává hlavní skupinou a atomy uhlíku řetězce se číslují tak, aby číslo pro tuto skupinu bylo co nejnižší.

Postup při tvorbě názvu

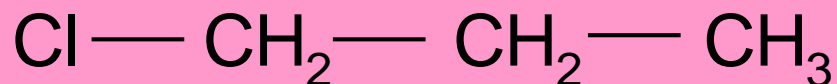
1. určení hlavní charakteristické skupiny, která bude vyjádřena koncovkou
2. určení hlavního řetězce, který musí obsahovat
 - a) největší počet charakteristických skupin,
 - b) největší počet násobných vazeb,
 - c) největší počet uhlíkových atomů v závislosti na podmínkách a) a b),
3. očíslování atomů uhlíku hlavního řetězce tak, aby hlavní skupina měla co nejnižší číslo,
4. pojmenování hlavního řetězce, hlavní skupiny a ostatních substituentů,
5. vytvoření úplného názvu sloučeniny z čísel, předpon odpovídajících substituentům, kmene odpovídajícího hlavnímu řetězci, koncovek označujících typ základního uhlovodíku a nakonec název hlavní skupiny.

Halogenderiváty uhlovodíků

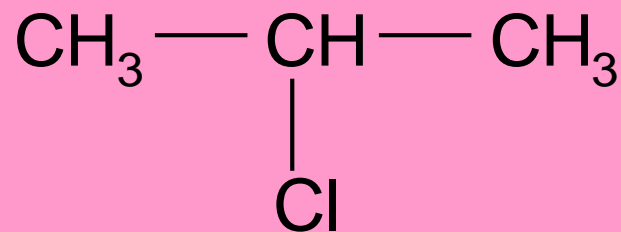
- Halogenderiváty se odvozují náhradou jednoho nebo více atomů vodíku, vázaného na atom uhlíku uhlovodíkového řetězce, atomem halogenu.

Názvosloví halogenderivátů

- Předpona fluor-, chlor-, brom-, jod- + název uhlovodíku, od kterého je halogenderivát odvozen.
- Podle potřeby vyjádříme polohu halogenu v molekule derivátu číslicí :



1-chlorpropan



2-chlorpropan

U jednoduchých derivátů můžeme používat i radikálově funkční (dvojsložkové) názvy, např. methylchlorid, propylbromid.

Výroba halogenderivátů

Především substituční a adiční reakce:

1. Radikálová substituce (S_R) u alkanů
2. Elektrofilní substituce (S_E) u arenů
3. Adiční reakce - halogenace nebo hydrohalogenace alkenů, alkynů

Vlastnosti halogenderivátů

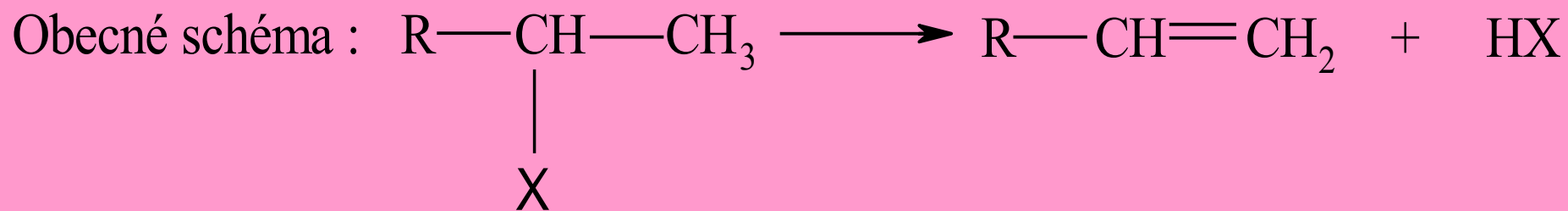
- Halogenderiváty nejsou rozpustné ve vodě, dobře se mísí s kapalnými uhlovodíky a rozpouštějí tuky, jsou výborná organická rozpouštědla, odmašťovací prostředky.
- Charakteristické reakce halogenderivátů jsou **substituce nukleofilní a eliminace.**

• Substituce nukleofilní :



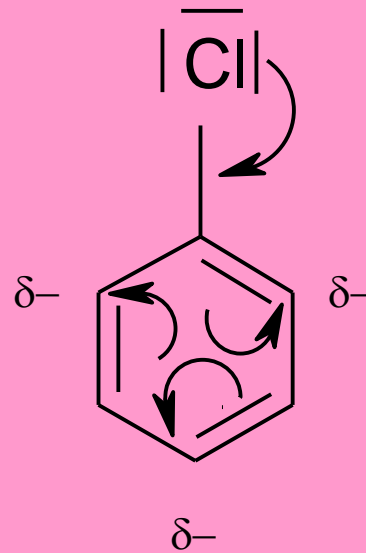
Protože vazba v molekule halogenderivátu je polární, halogen nese zlomkový záporný náboj, jedná se o náhradu záporné částice, aniontu, aniontem. Je to tedy **substituce nukleofilní (S_N)**. Substituce nukleofilní má význam např. při přípravě alkoholů, thiolů, etherů, k alkylacím pomocí alkylbromidů a alkyljodidů (viz např. příprava aminů).

- **Eliminace** :



Substituce elektrofilní (S_E) u aromatických halogenderivátů:

- Halogen je substituent 1. třídy, další S_E na aromatickém jádře probíhá přednostně do poloh *ortho*- nebo *para*-.



Vlastnosti a použití nejdůležitějších halogenderivátů

- **Chlormethan** (methylchlorid) CH_3Cl je plyn, t.v. $-24\text{ }^\circ\text{C}$. Používá se jako náplň do chladících zařízení nebo jako methylační činidlo (vnášení methylu do molekuly) při organických syntézách.
- **Trichlormethan (chloroform)** CHCl_3 je těžká nehořlavá kapalina, t.v. $61\text{ }^\circ\text{C}$. Rozpouštědlo tuků, olejů a pryskyřic s narkotickým účinkem. Jako inhalační anestetikum ve zdravotnictví se již nepoužívá pro toxické účinky.

- **Trijodmethan (jodoform) CHI_3** je tuhá práškovitá látka typického zápachu s antiseptickým účinkem, ve zdravotnictví je nahrazen jinými organickými sloučeninami jodu (např. jodpolyvidonem).
- **Tetrachlormethan (chlorid uhličitý) CCl_4** - těžká nehořlavá kapalina. Je sice výborné nepolární rozpouštědlo, pro svou vysokou toxicitu (poškozuje zvláště játra) však jako rozpouštědlo v ČR nesmí být používán. I od jeho použití jako náplně hasících přístrojů bylo upuštěno. Jako nežádoucí příměs se může nacházet výjimečně v podobných rozpouštědlech.
- **Chlorethan $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$** (ethylchlorid, ethylis chloridum, kelén) je velmi těkavá kapalina, t.v. $12\text{ }^\circ\text{C}$. Ve zdravotnictví se používá zkapalněný k povrchovému znecitlivění kůže (lokální anestezii) zchlazením, způsobeným jeho rychlým odpařováním.

- **Halotan** (2-brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, halothan) **CF₃-CHBrCl** a některé jemu podobné deriváty jsou těkavé kapaliny, dnes ve zdravotnictví nejužívanější anestetika k inhalační narkóze.
- **Vinylchlorid** (chlorethen) **CH₂=CHCl** je plyn a významná surovina. Polymerací se z něj vyrábí *polyvinylchlorid* (PVC, igelit, novodur), při jehož likvidaci mohou vznikat látky znečišťující životní prostředí.
- **Trichlorethen** (trichlorethylen, trichlor) **CCl₂=CHCl** a **tetrachlorethen** (perchlor) **CCl₂=CCl₂** jsou dnes nejčastěji používaná rozpouštědla k odmašťování nebo chemickému čištění. Jako mnoho jiných halogenderivátů působí na centrální nervový systém a dráždivě na kůži, nevyvolávají však poškození jater a ledvin.

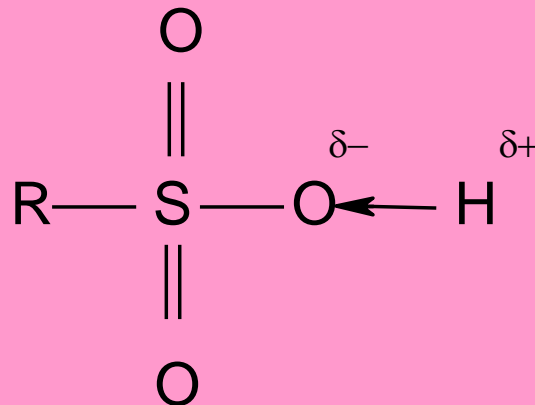
- **Tertrafluorethen** (perfluorethylen) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ je surovinou, jejíž polymerací vzniká neobyčejně odolná plastická látka *teflon*.
- **Chlorfluoralkany** různého složení (označované jako CFC nebo **freony**, např. CCl_2F_2) jsou nehořlavé, nejedovaté a chemicky dosti inertní snadno zkapalnitelné plyny nebo těkavé kapaliny. Používaly se jistou dobu běžně jako náplně chladicích zařízení nebo „nosné plyny“ do sprejů. Zjistilo se, že po difuzi do vyšších vrstev atmosféry účinkem záření uvolňují aktivní atomový chlor a rozkládají ochrannou ozonovou vrstvu. Mezinárodními dohodami se výroba těchto látek prudce omezuje a nahrazují se jinými méně ekologicky škodlivými sloučeninami.

- **Chlorbenzen C_6H_5Cl** je kapalina, surovina k výrobě fenolu.
- **Hexachlorcyklohexan $C_6H_6Cl_6$** je pevná látka. Jeden z jeho stereoizomerů (γ -izomer, lindan, **gamexan**) je účinným insekticidem. Podobně jako u jeho předchůdce **DDT** (1,1-bis(4-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethanu) byla zjištěna nežádoucí kumulace v živé přírodě a přechází se proto k používání méně škodlivých sloučenin.

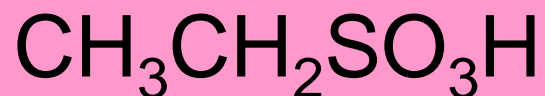
Sulfonové kyseliny

- Sulfonové kyseliny se odvozují od kyseliny sírové náhradou jedné hydroxylové skupiny alkylem nebo arylem, atom síry se váže přímo na uhlík.

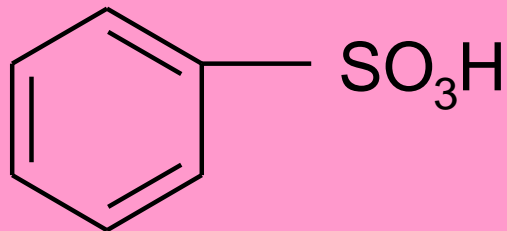
Obecný vzorec je $R - SO_3H$.



Názvosloví sulfonových kyselin



ethansulfonová kyselina



benzensulfonová kyselina

Příprava sulfonových kyselin

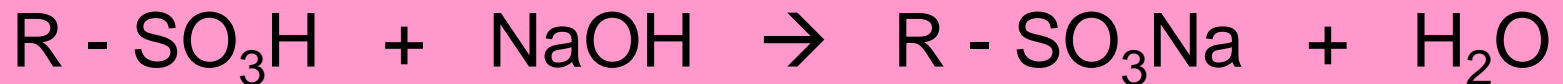
- Alifatické – sulfochlorace (S_R)
- Aromatické – sulfonace (S_E)

Vlastnosti sulfonových kyselin

- Sulfonové kyseliny obsahují jednu hydroxylovou skupinu -OH, jsou silné kyseliny, ve vodě úplně disociují :

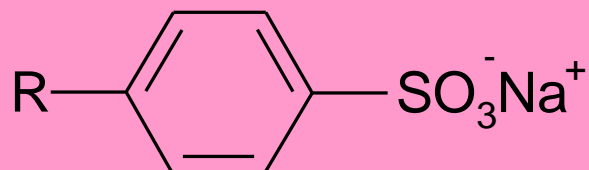


Reakcí sulfonových kyselin se zásadami vznikají soli sulfonových kyselin.

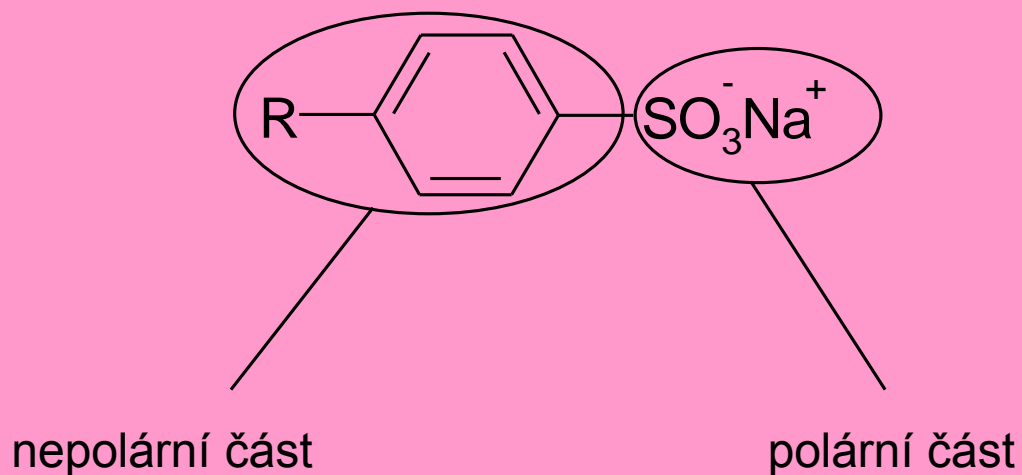


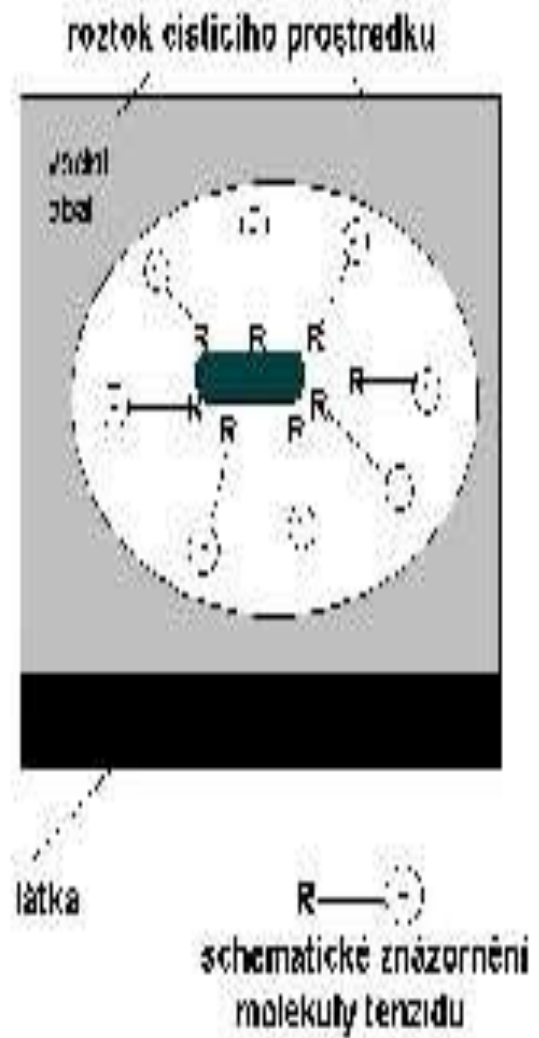
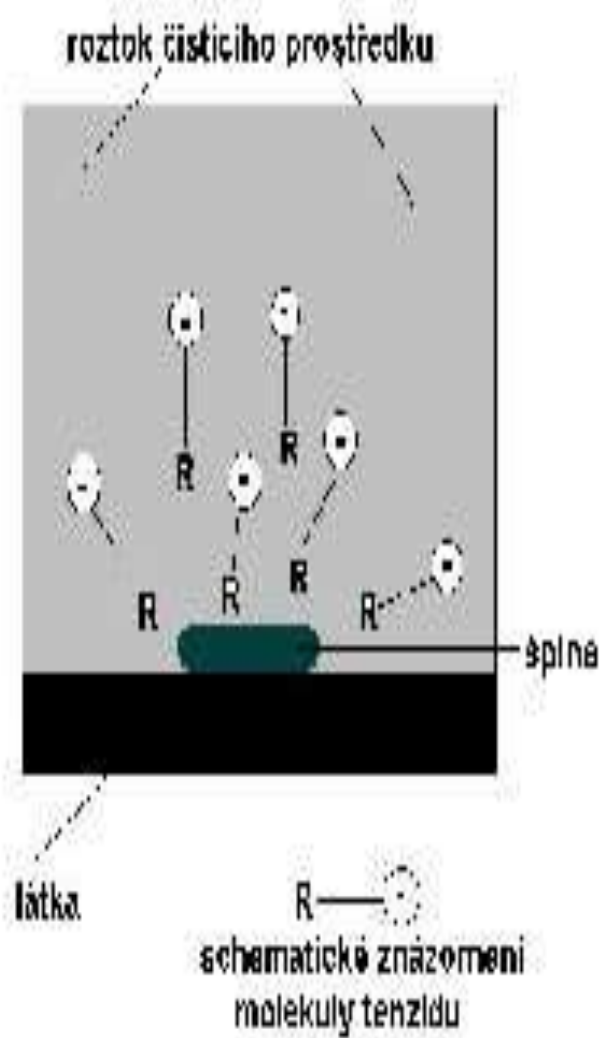
- Pokud je alken nebo aren, na který je sulfonová skupina navázaná, dosti objemný, sloučenina snižuje povrchové napětí vodných roztoků, má vlastnosti **tenzidu** (detergentu, surfaktantu). Používají se jako prací nebo čisticí prostředky.

K významným tenzidům patří parasubstituované sodné soli kyseliny benzensulfonové :

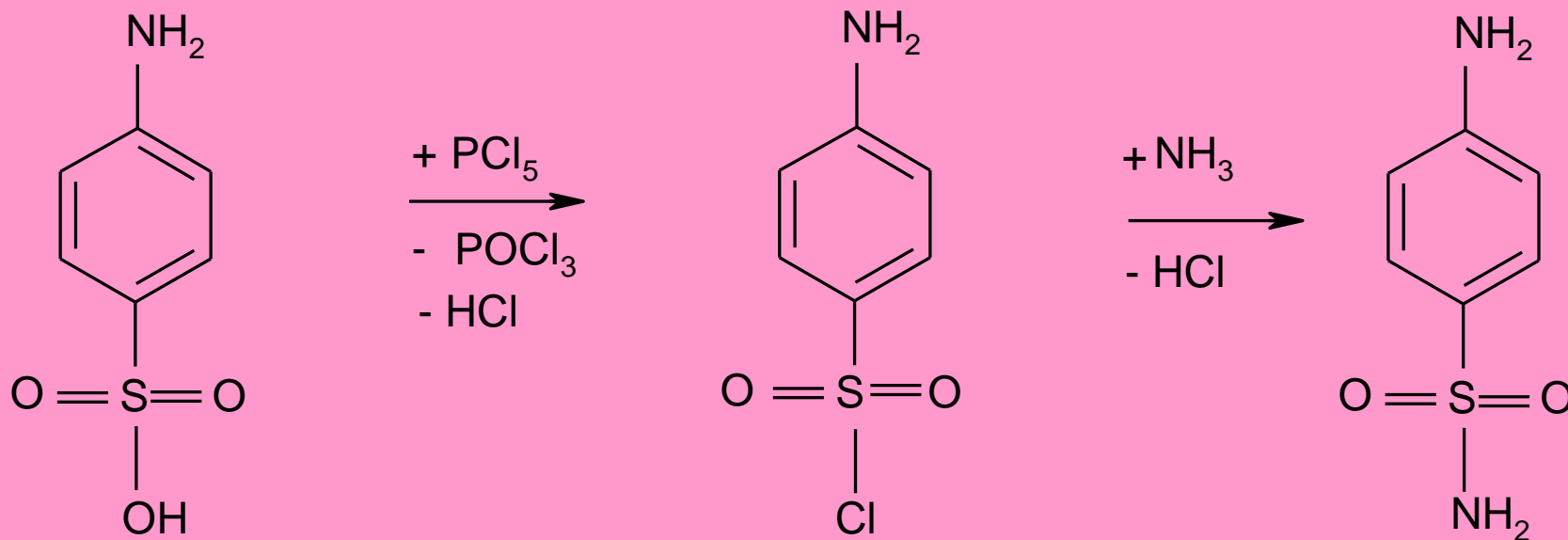


- Mechanismus čisticího účinku tenzidu můžeme odvodit ze struktury sloučeniny. Molekula tenzidu má dvě části : polární a nepolární.





- Amidy sulfonových kyselin - **sulfonamidy**
- odvozujeme od sulfonových kyselin
náhradou hydroxylové skupiny -OH ve
skupině -SO₃H aminoskupinou -NH₂ :



- Náhradou atomu vodíku ve skupině $-NH_2$ sulfanilamidu odvozujeme významná **chemoterapeutika**, např. sulfathiazol:

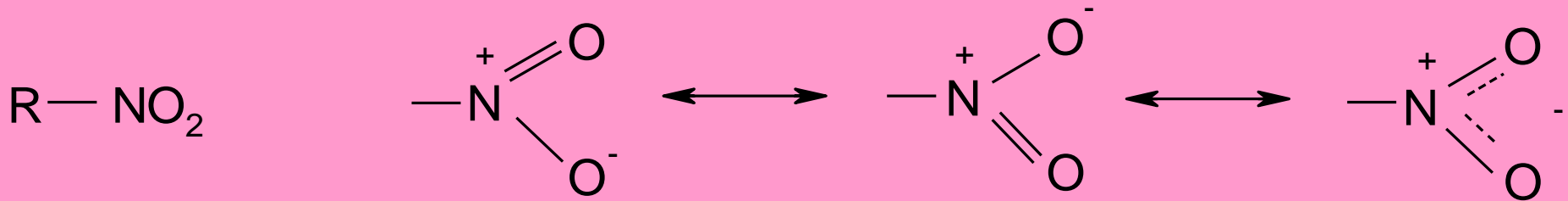


Dusíkaté deriváty uhlovodíků

- Dusíkaté deriváty uhlovodíků jsou organické sloučeniny, které mají atom dusíku vázaný na atomu uhlíku. Obsahují v molekulách jednoduchou vazbu C - N.

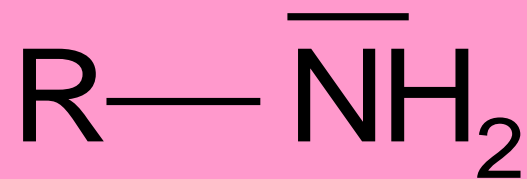
Rozdělení dusíkatých derivátů

- Rozlišujeme dva základní typy - **nitrosloučeniny** a **aminy**.
- **Nitrosloučeniny** mají atom vodíku nahrazen skupinou $-\text{NO}_2$



- **Aminy** jsou sloučeniny odvozené od amoniaku náhradou jednoho nebo více atomů vodíku uhlovodíkovými zbytky. Podle toho, kolik atomů vodíku v molekule amoniaku nahradíme uhlovodíkovým zbytkem, rozdělujeme aminy na:
 - primární, sekundární, terciární aminy

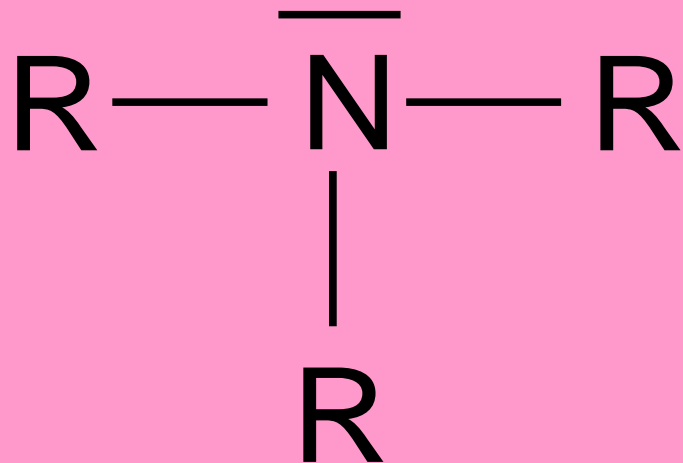
primární aminy



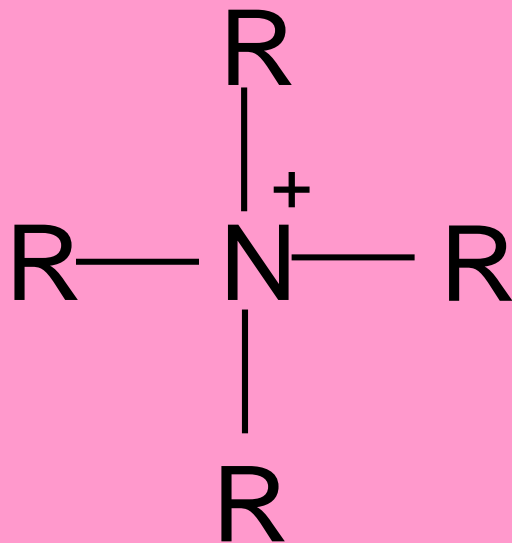
sekundární aminy



terciární aminy



Zvláštním typem aminů jsou tzv. **kvarterní amoniové soli** (hydroxidy).
Zde se váže další uhlovodíkový zbytek na volný elektronový pár atomu dusíku



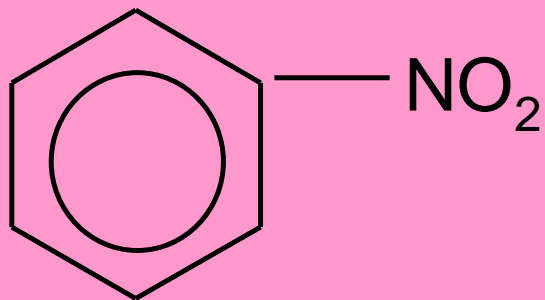
Názvosloví nitrosloučenin a aminů

- Názvosloví dusíkatých derivátů se řídí tímto principem :
- **nitroskupina je vždy** uváděna jako **předpona** v názvu sloučeniny, kdežto **aminoskupina jako hlavní charakteristická skupina** je vyjádřena zakončením **-amin** (není-li hlavní skupinou, uvádí se jako předpona).

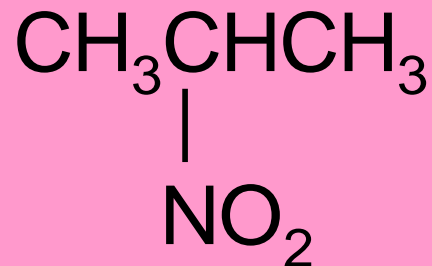
- **Nitrosloučeniny** : poloha - **předpona nitro** + **název uhlovodíku** :



nitromethan

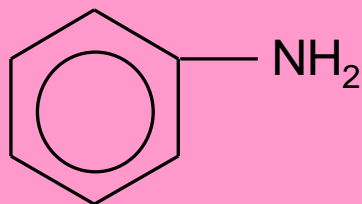
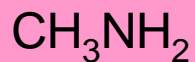


nitrobenzen

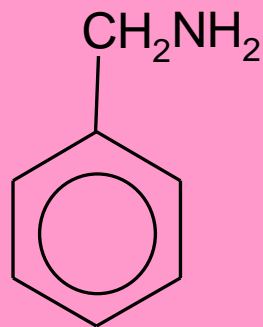


2-nitropropan

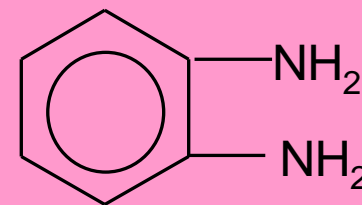
- **Aminy** : U primárních aminů tvoříme název z názvu **uhlovodíkového zbytku** a **zakončení -amin**:



methylamin fenylamin (anilin)



benzylamin

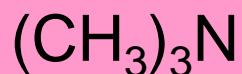


o-fenylendiamin

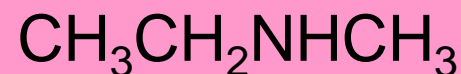
- U sekundárních a terciárních aminů je tvořen z názvů uhlovodíkových zbytků a ze zakončení amin :



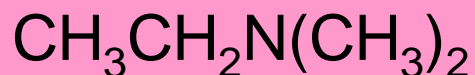
dimethylamin



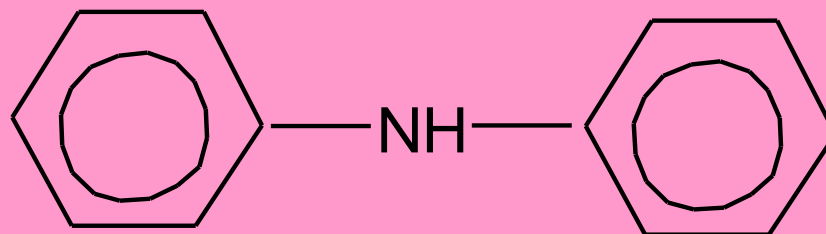
trimethylamin



N-methylethylamin



N,N-dimethylethylamin



difenylamin

- Soli primárních, sekundárních a terciárních aminů se pojmenovávají jako substituované amonné soli :



methylamoniumchlorid, chlorid methylamonný

- Názvy kvartérních amoniových solí tvoříme vyjádřením počtu uhlovodíkových zbytků a připojením zakončení amonium, případně ještě přidáme název aniontu :



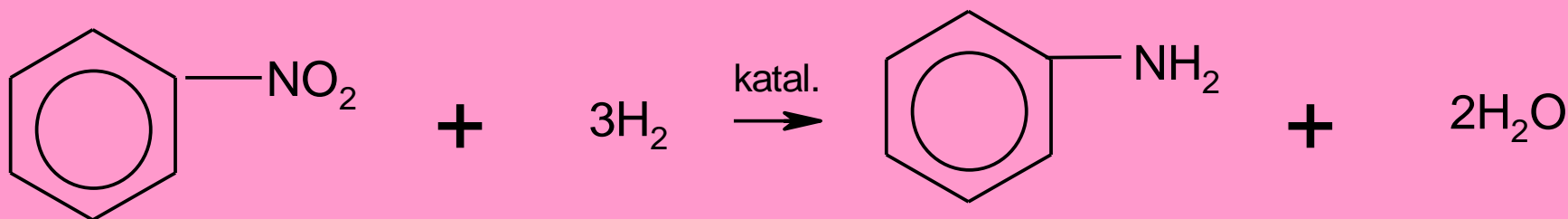
tetramethylamonium chlorid,
chlorid tetramethylamonný

Příprava dusíkatých derivátů

- **Alifatické nitrosloučeniny** se vyrábějí nitrací (S_R) alifatických uhlovodíků
- **Aromatické nitrosloučeniny** vyrobíme substitučními reakcemi, nitracemi (S_E)
- **Alifatické aminy** se připravují substitučními reakcemi (S_N)



- **Aromatické aminy** vyrábíme nejčastěji redukcí nitrosloučenin



Vlastnosti dusíkatých derivátů

- Nitrosloučeniny jsou nerozpustné ve vodě, dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Z chemických vlastností je nejdůležitější, že z nich lze redukcí připravit aminy. Nitroskupina *aromatických* sloučenin má záporný mezomerní efekt, další SE řídí do polohy *meta*-. Aromatické nitrosloučeniny jsou velmi **toxické** pro krevní elementy, zejména červené krvinky. Oxidují železo v hemoglobinu, který se mění na *methemoglobin*. Tím je omezen přenos kyslíku krví, je urychlen rozpad červených krvinek. Kromě toho mohou utlumit i syntézu hemu.

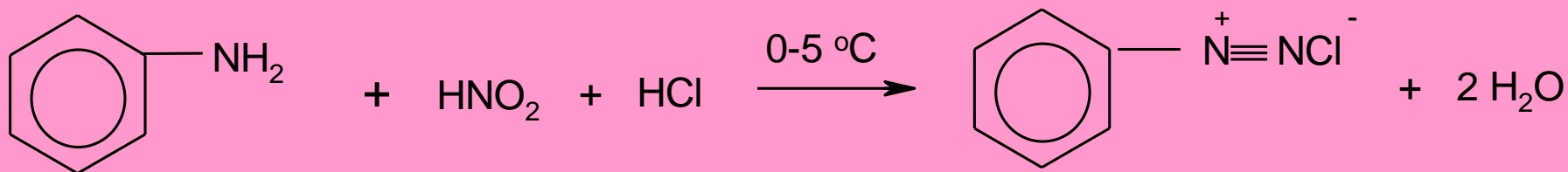
- **Aminy** můžeme pokládat za deriváty amoniaku. *Nižší alifatické aminy* jsou plyny nebo kapaliny nepříjemně zapáchající po amoniaku nebo rybách. Rozpouštějí se ve vodě, vznikají při hnilobném rozkladu bílkovin.
- Tak jako amoniak jsou všechny aminy **slabě bazické**, od kyselin přijímají vodíkový iont za vzniku alkylamoniových nebo arylamoniových solí. Volný elektronový pár atomu dusíku v aminoskupině váže koordinační vazbou vodíkový iont, vzniká **amoniový iont**.

- **Alkylací** primárních aminů vznikají sekundární aminy, terciární aminy až kvartérní amonné sloučeniny (tetraalkylamonné ionty).
- S karboxylovými kyselinami poskytují **amidy**

- *Aromatické aminy* mají vázanu aminoskupinu přímo na aromatický kruh. Jsou podstatně méně zásadité.
- Aminová skupina má kladný mezomerní efekt, další SE řídí do poloh *ortho* a *para*.
- Aromatické aminy jsou stejně jako aromatické nitrosloučeniny **toxické**, jsou krevními jedy poškozujícími krevní barvivo a vyvolávajícími hemolýzu - předčasný zánik červených krvinek.

Diazotace

- Významnou reakcí aromatických aminů je jejich reakce s kyselinou dusitou. Za nízké teploty (0-5 °C) a v silně kyselém prostředí vznikají **diazoniové soli**, reakce se nazývá **diazotace**.



- Diazoniové soli se chovají jako **elektrofilní činidla**. Jsou velmi reaktivní, reagují s aromatickými aminy nebo s fenoly a poskytují **azosloučeniny**. Uvedená reakce se nazývá **kopulace** diazoniových solí. Je základem výroby syntetických barviv.
- Např. kopulací p-sulfobenzendiazoniumchloridu s N,N-dimethylanilinem vzniká známý acidobázický indikátor methylovaně: 