

ORGANSKA JEDINJENJA SA SUMPOROM

Jedinjenja kod kojih je sumpor direktno vezan za ugljenik, to jest jedinjenja sa vezom C-S

SUMPOR

osobine

- Sumpor se nalazi u VI grupi periodnog sistema odmah ispod kiseonika
- Gradi organska jedinjenja koja su analogna kiseoničnim jedinjenjima
- Sumpor je manje elektronegativan od kiseonika
- Sumpor sa ugljenikom ne gradi dvostruku vezu ($C=S$) kao kiseonik ($C=O$)

Diagram showing the periodic table with Group 16 (VI grupa) elements highlighted in a red box. The elements listed are:

- Kiseonik (Oxygen): Atomic number 8, symbol O
- Sumpor (Sulfur): Atomic number 16, symbol S
- Selen (Selenium): Atomic number 34, symbol Se
- Telur (Tellurium): Atomic number 52, symbol Te
- Polonijum (Polonium): Atomic number 84, symbol Po

	O	S
Atomski broj	8	16
Atomska masa	15,9	32,1
Moguća oksidaciona stanja	-2; -1	-2; +2; +4; +6
Elektronegativnost	3,5	2,5

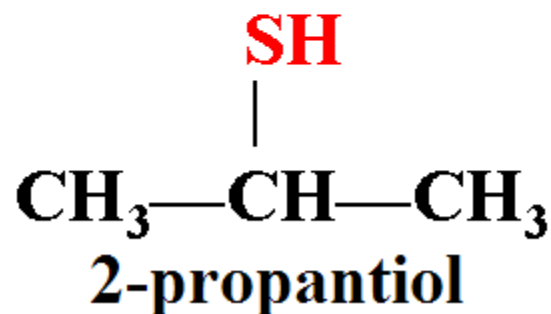
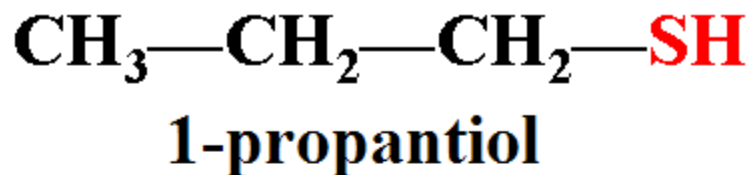
Pregled najvažnijih klasa organskih jedinjenja sa sumporom sa funkcionalnim grupama

Funkcionalna grupa		Klasa jedinjenja	
Struktura	Naziv	Opšta formula	Naziv
—S—H	tiolna (merkapt)	R-S-H	Tioli, tioalkoholi
—S—	sulfidna	R-S-R	Sulfidi (tioetri)
—S—S—	disulfidna	R-S-S-R	disulfidi
$\begin{array}{c} \ominus \\ \text{O} \\ \\ \text{—S}^{\oplus}\text{—} \end{array}$		R-SO-R	sulfoksidi
$\begin{array}{c} \ominus \\ \text{O} \\ \\ \text{—S}^{\oplus}\text{—} \\ \\ \oplus \\ \text{O} \\ \\ \ominus \end{array}$		R-SO ₂ -R	sulfoni
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—S—O—H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	sulfonska	R-SO ₂ OH (R-SO ₃ H)	Sulfonske kiseline

Tioli

tioalkoholi, merkaptani

- Organska jedinjenja koja imaju –SH grupu
- IUPAC nomenklatura – **ALKANTIOLI**
- Na naziv ugljovodonika (najduži niz koji sadrži –SH grupu) doda se sufiks **tiol**
- Položaj –SH grupe se označava brojevima



Tioli

fizičke osobine

- Tačke ključanja tiola su znatno niže od odgovarajućih alkohola jer sumpor ne gradi vodonične veze.
- Tioli su manje rastvorljivi u vodi od alkohola (rastvorljivost C_2H_5SH u vodi je $1,5 \text{ g/ } 100 \text{ cm}^3$ na 25°C) jer sumpor ne gradi vodonične veze sa vodom.
- Isparljivi merkaptani imaju veoma neugodan miris (može se osetiti jedna zapremina metantiola u 50 milijardi zapremina vazduha).
- Koriste se za odorizaciju prirodnog gasa.
- Viši tioli (sa više od 9 C atoma) imaju prijatan miris.
- Niži tioli su toksični.

Jedinjenje	Tačka ključanja ($^\circ\text{C}$)
CH_3OH	65
CH_3SH	6
C_2H_5OH	78
C_2H_5SH	37

Tioli

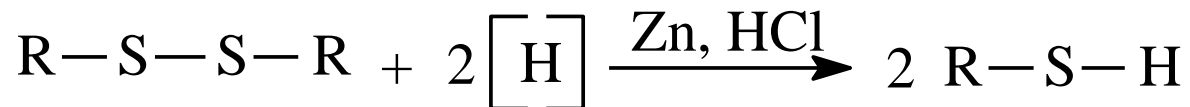
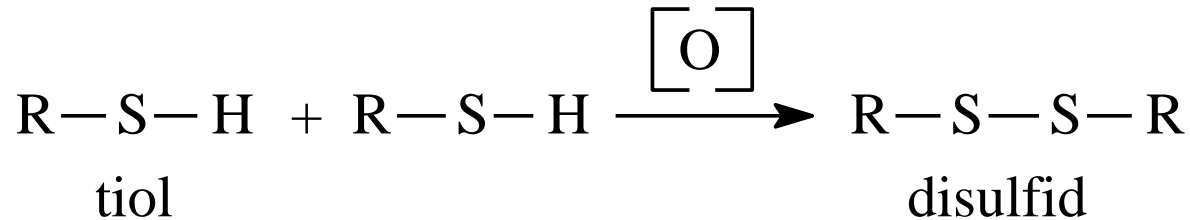
hemijske osobine: kiselost i laka oksidacija

- Tioli su kiseliji od alkohola i u vodenim rastvorima daju proton vodi:
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Reaguju sa vodenim rastvorima jakih baza dajući soli:
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- Soli teških metala (Pb, Hg, Cu, Cd i Ag) su nerastvorne vodi. Ime merkaptan (lat. *mercurium captans*, oteta živa) potiče od lakoće stvaranja nerastvornih živinih soli.

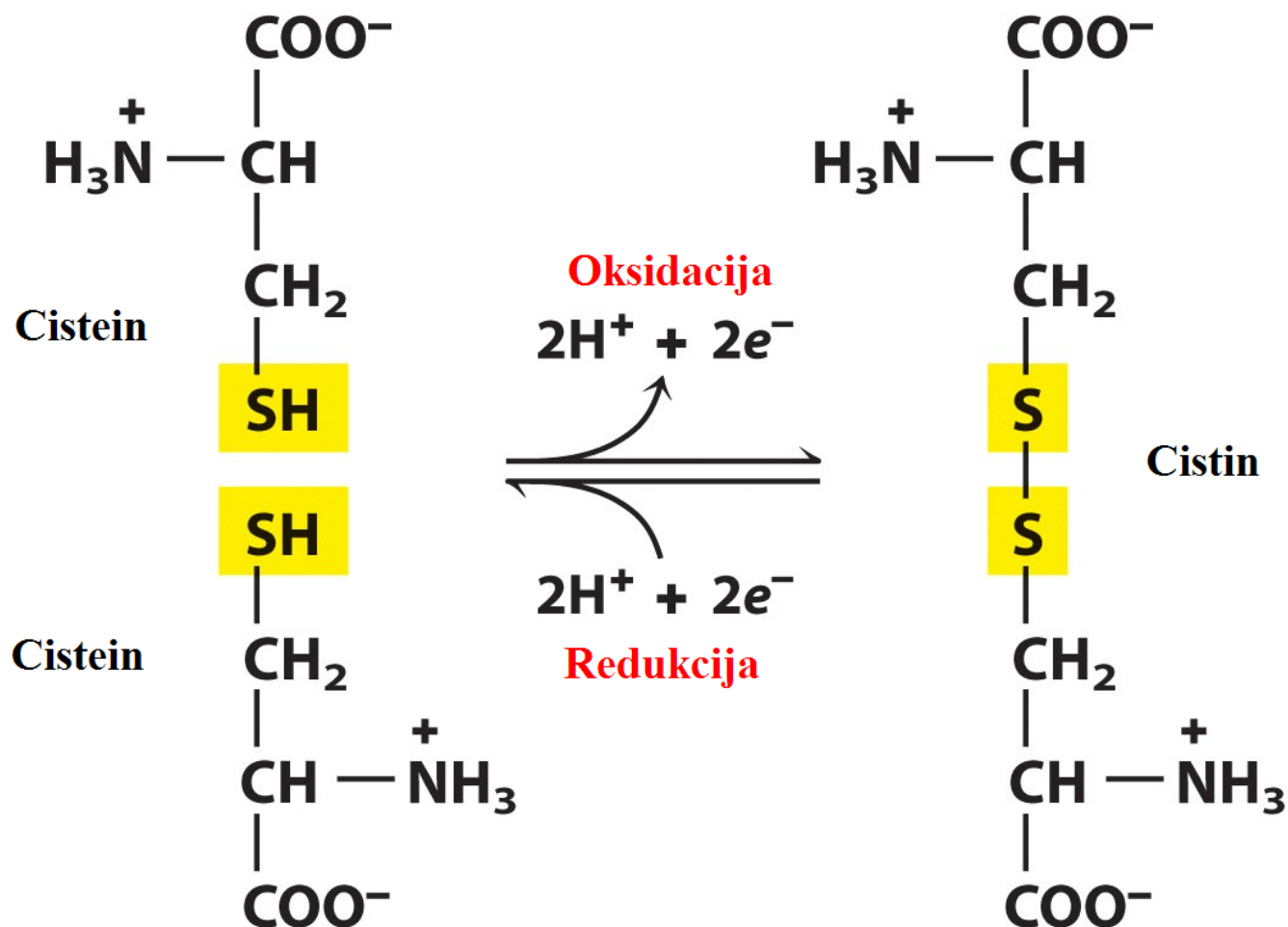
Tioli

hemijske osobine: laka oksidacija

- Tioli se lako oksiduju do disulfida dejstvom blagih oksidacionih sredstava (jod, kiseonik iz vazduha...)
- Primenom blagih redukcionih sredstava (npr. Zn u HCl) disulfidi se lako redukuju do tiola

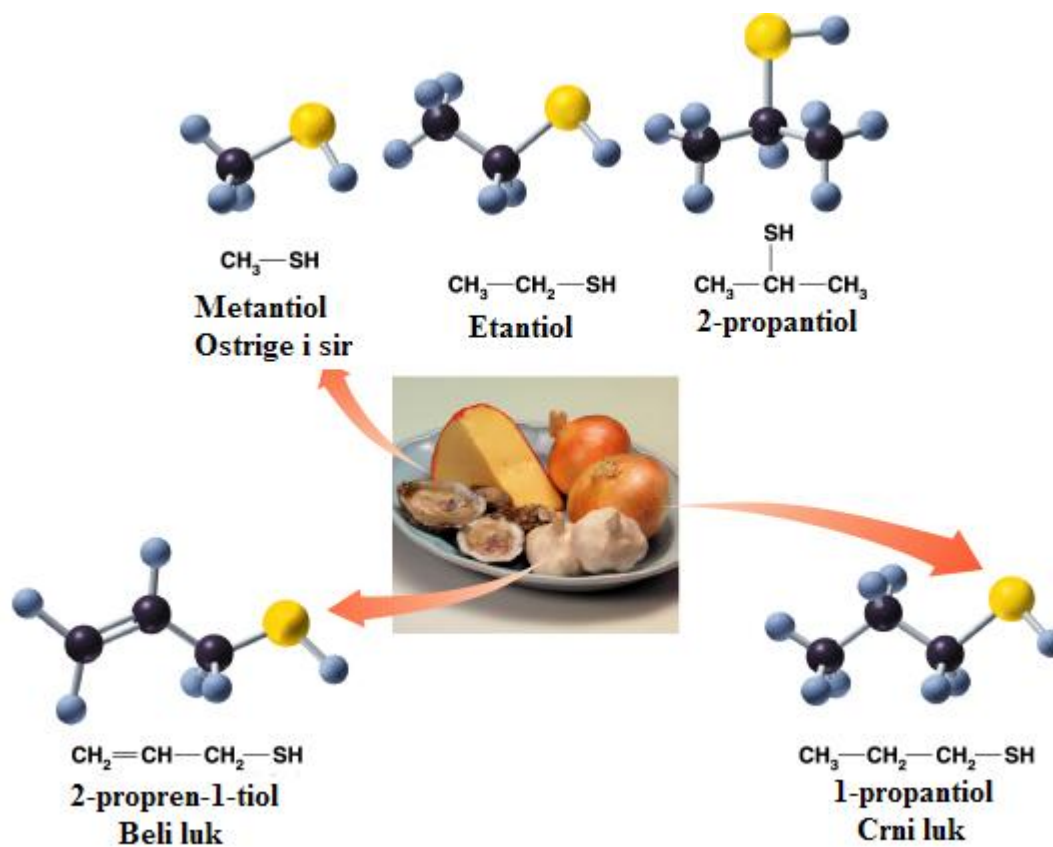


Ostaci cisteina obezbeđuju strukturnu stabilnost proteina stvaranjem intramolekulskih i intermolekulskih disulfidnih veza

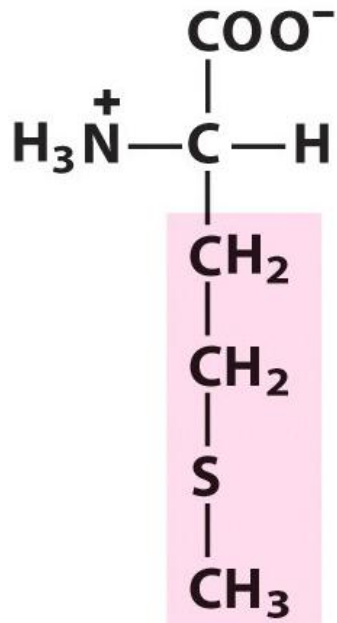


Tioli

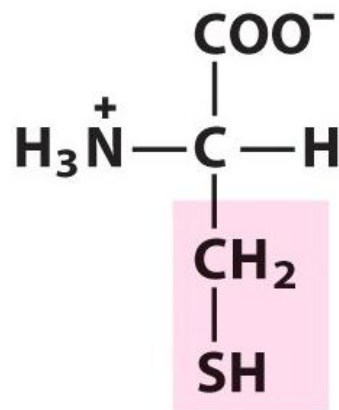
nalaženje u prirodi



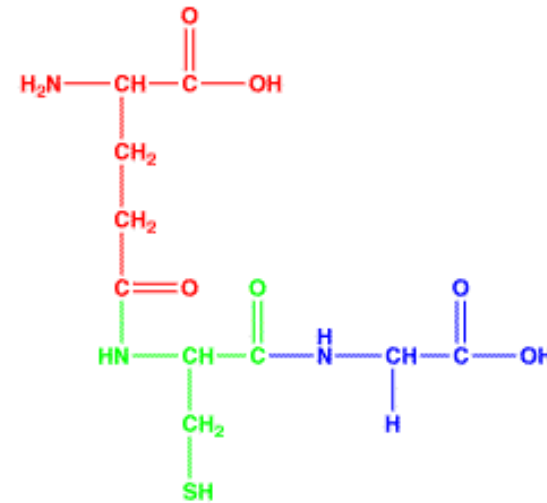
Biomolekuli sa sumporom



Metionin

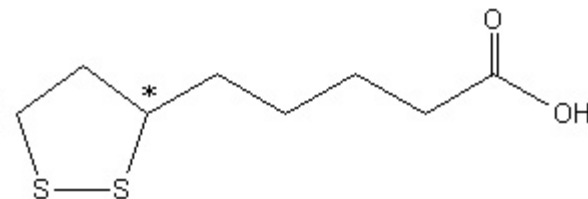


Cistein

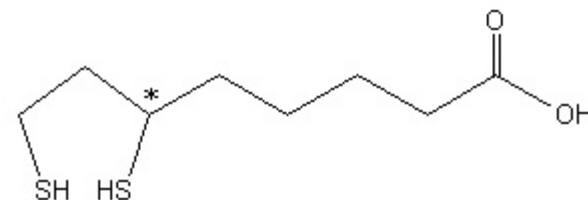


Glutation

gama-glutamil-cisteinil-glicin

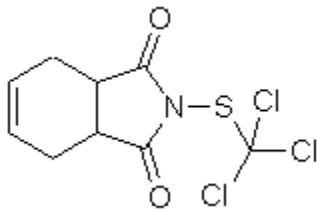


Lipoinska kiselina - oksidovana

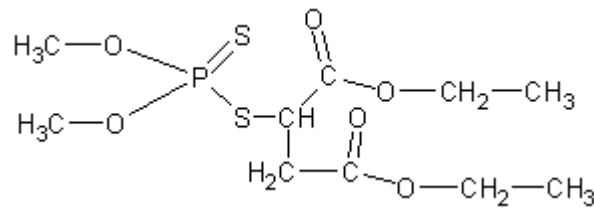


Dihidrolipoinska kiselina - redukovana

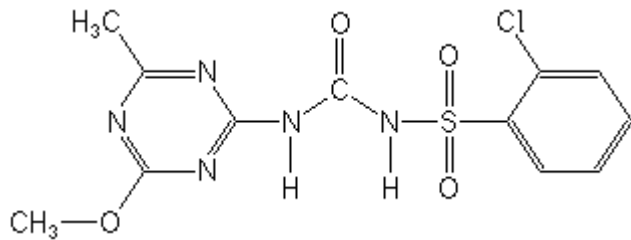
Organska jedinjenja sa sumporom pesticidi



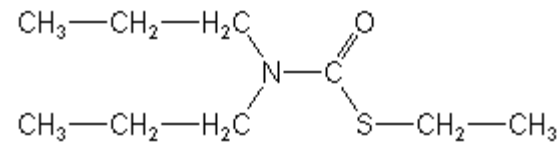
Kaptan



Malation



Sulfonilurea - herbicid

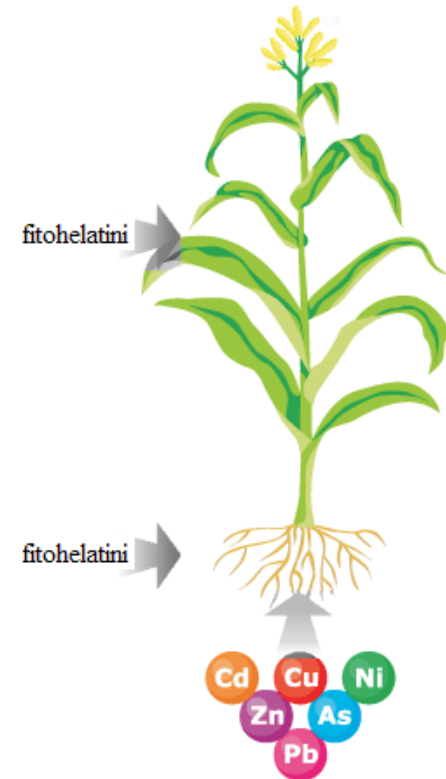
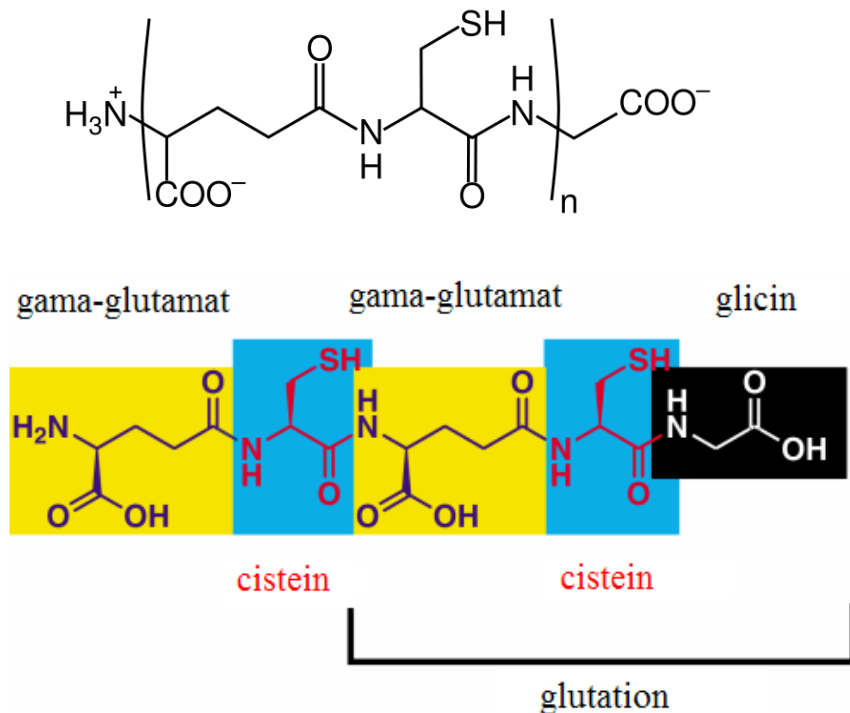


Tiokarbamat - herbicid

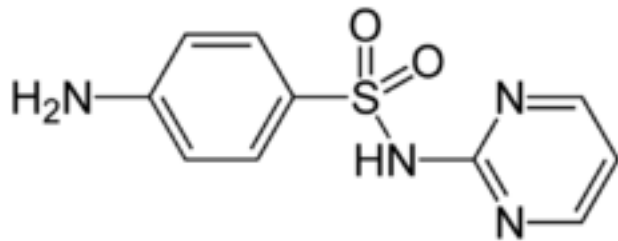
Fitohelatini i metalotioneini

Oligomeri glutationa

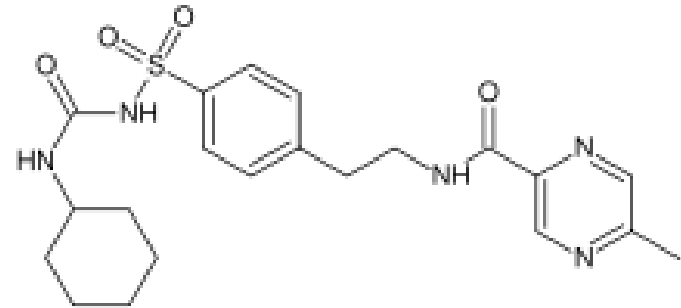
Uloga – dekoksidifikacija teških metala (Cd, Hg, Pb...) kod biljaka i životinja



Organska jedinjenja sa sumporom lekovi

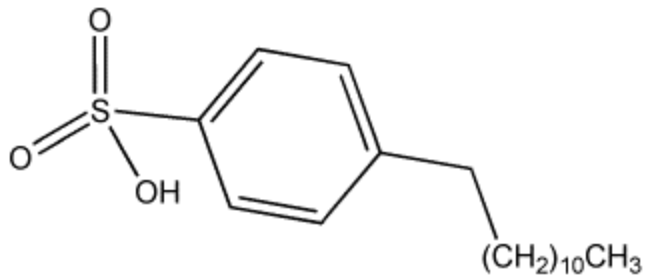


Sulfodiazin
sulfonamidski antibiotik



Glipzid
lek za dijabetes
grupa sulfonilureje

Organska jedinjenja sa sumporom deterdženti



Dodecil benzensulfonska kiselina



ORGANSKA JEDINJENJA SA AZOTOM

jedinjenja gde je ostvarena direktna veza
ugljenik-azot (C-N veza)

Nitro jedinjenja

Amini

AZOT

5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	--------------------------

Azot : $1s^2 2s^2 2p^3$

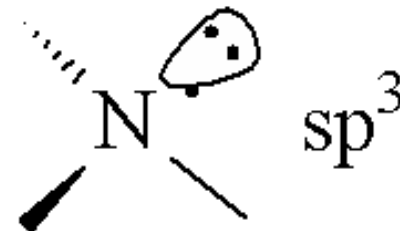
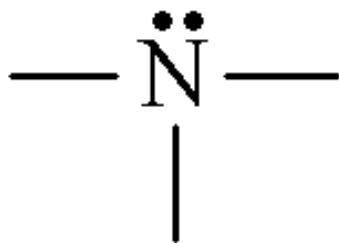
• ima **7** elektrona :

⇒ **5** valentnih

⇒ treba još **3** e do okteta (8)

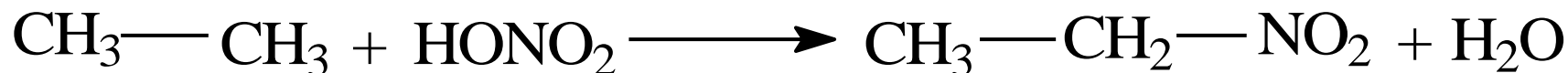
⇒ obrazuje **3** kovalentne veze

IMA 1 SLOBODAN ELEKTRONSKI PAR



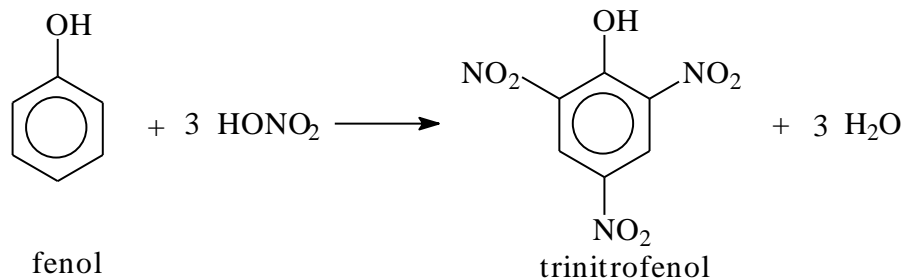
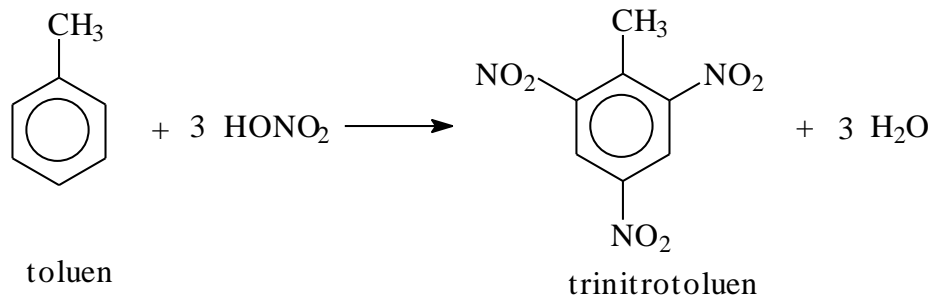
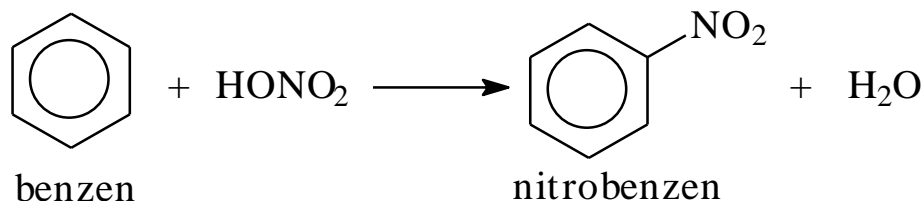
Nitro jedinjenja

- Funkcionalna grupa nitro jedinjenja je $-\text{NO}_2$ grupa
- Opšta formula nitro jedinjenja je R-NO_2 gde R može biti ostatak bilo alifatičnog ili aromatičnog ugljovodonika.
- Alifatnična nitro jedinjenja nemaju neki veći praktični značaj.

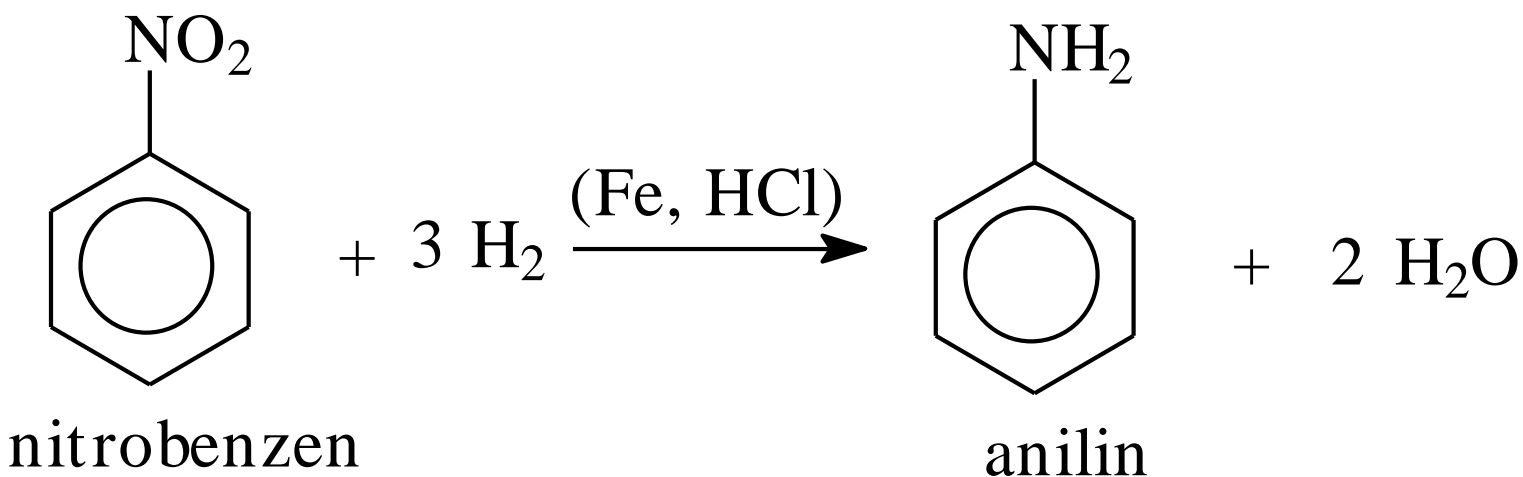


Aromatična nitrojedinjenja

Lako se dobijaju reakcijom aromatične elektrofilne supstitucije – reakcija nitrovanja



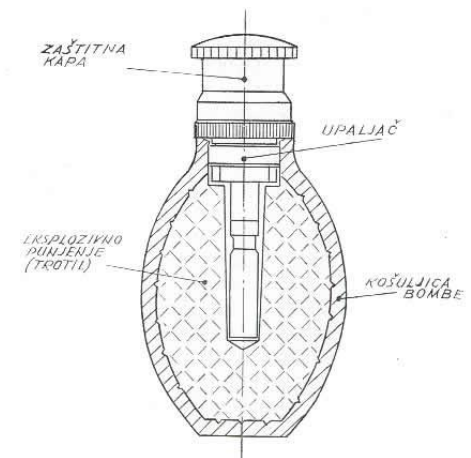
Redukcijom nitrobenzena nastaje anilin



Trinitrotoluen

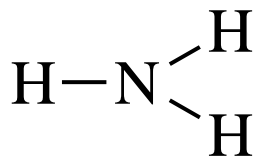
TROTIL

- Žuta, čvrsta supstanca
- Topi se na 80 °C
- Najčešći eksploziv za vojnu i industrijsku upotrebu
- Koristi se u smeši sa drugim eksplozivima (Amatol – TNT i NH_4NO_3)
- Reakcija razlaganja pri eksploziji:
- $2 \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{CO} + 7 \text{C}$
- Reakcija je egzotermna ali ima visoku E_a
- Zbog nastajanja ugljenika eksplozije su čađave

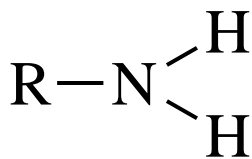


Amini

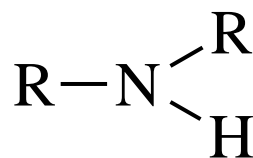
- mogu se smatrati derivatima amonijaka
- dele na primarne, sekundarne i tercijerne u zavisnosti od broja vodonikovih atoma u amonijaku koji su zamenjeni alkil ili aril grupama
- Alifatični i aromatični amini prema karakteru R



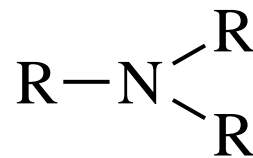
amonijak



primarni
amin



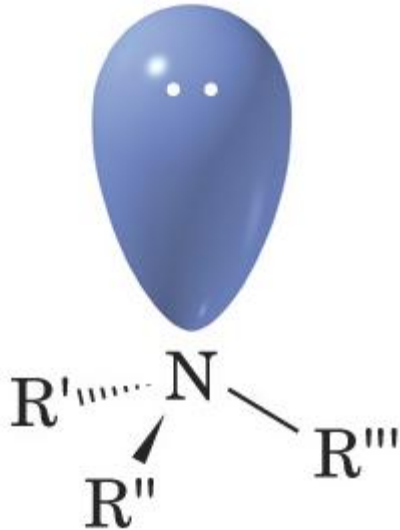
sekundarni
amin



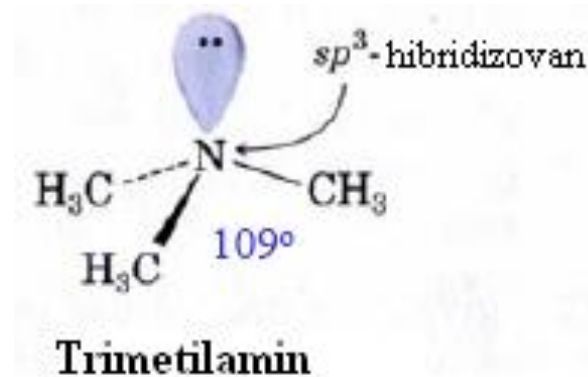
tercijerni
amin

Struktura amina

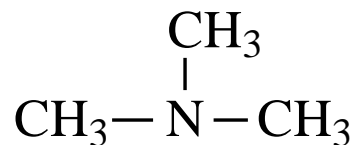
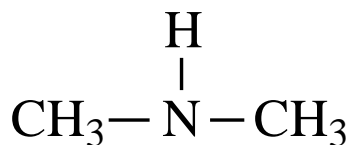
- Tri grupe i slobodni elektronski par na azotu imaju tetraedarski raspored.



Struktura amina

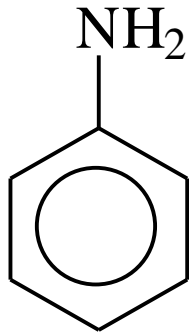


Amini su alkilamini ili alkanamini



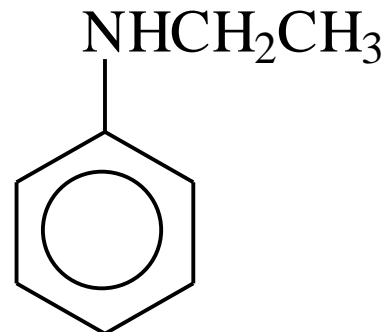
Kao alkil- amini	Metil-amin	Dimetil-amin	Trimetil-amin	2-heksil-amin
IUPAC	metanamin	N-meilmetanamin	N,N-dimetilmetanamin	2-heksanamin

Aromatični amini se imenuju kao derivati benzenamina (anilina)



benzenamin

anilin



N-etilbenzenamin

N-etilanilin

Osobine amina

- Prva tri člana homologog niza amina (sadrže do tri C atoma) su vodorastvorni gasovi sa mirisom na amonijak ili ribu.
- Amini koji sadrže od 3 do 11 C atoma su tečnosti a viši homolozi su čvrste supstance.

Vodonična veza kod amina

- Polarna N-H veza omogućava građenje vodonične veze kod primarnih i sekundarnih amina ali ne i kod tercijernih
- Međutim, N-H veza kod amina nije tako polarna kao O-H veza kod alkohola

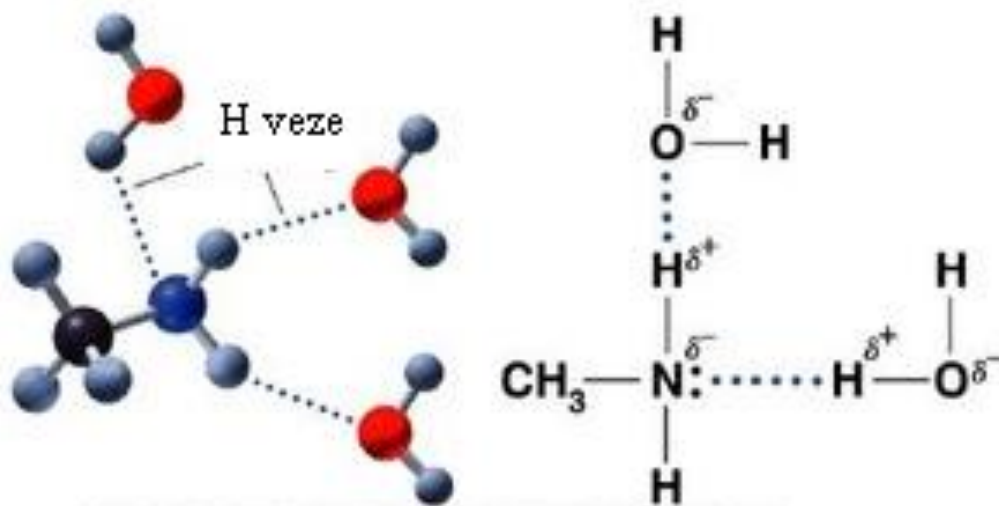


Tačke ključanja amina su više nego kod alkana ali niže nego kod alkohola sličnih molskih masa

Jedinjenje	T. ključanja (°C)	Jedinjenje	T. ključanja (°C)
NH ₃	-33	Jedinjenja sa 3 C atoma	
Jedinjenja sa 1 C atomom		CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	-42
CH ₄	-162	(CH ₃) ₂ -N-CH ₃	3
CH ₃ -NH ₂	-7	CH ₃ -CH ₂ -NH-CH ₃	36
CH ₃ -OH	65	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	48
Jedinjenja sa 2 C atoma		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	97
CH ₃ -CH ₃	-89		
CH ₃ -NH-CH ₃	7		
CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	17		
CH ₃ -CH ₂ -OH	79		

Rastvorljivost amina u vodi

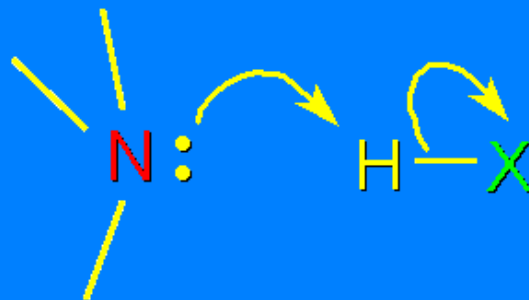
- N atom kod amina gradi vodonične veze sa polarnom O-H vezom kod molekula vode.
- Amini sa 1-5 C atoma su rastvorljivi u vodi



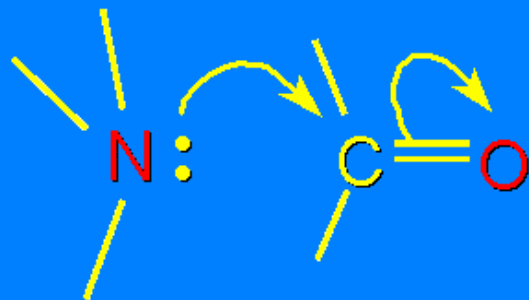
Hemijske osobine amina

- Reakcije amina skoro uvek uključuju slobodni elektronski par na azotu:

kao bazu:

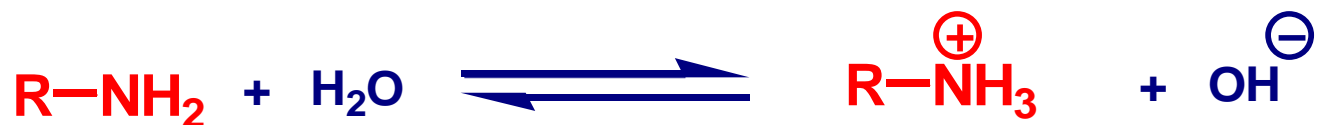


kao nukleofil:



Osobine amina

Amini su glavne organske baze

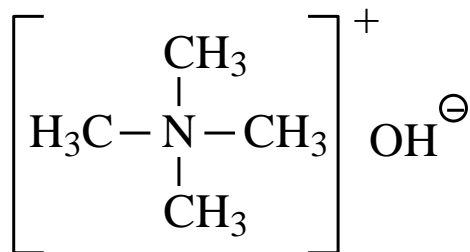
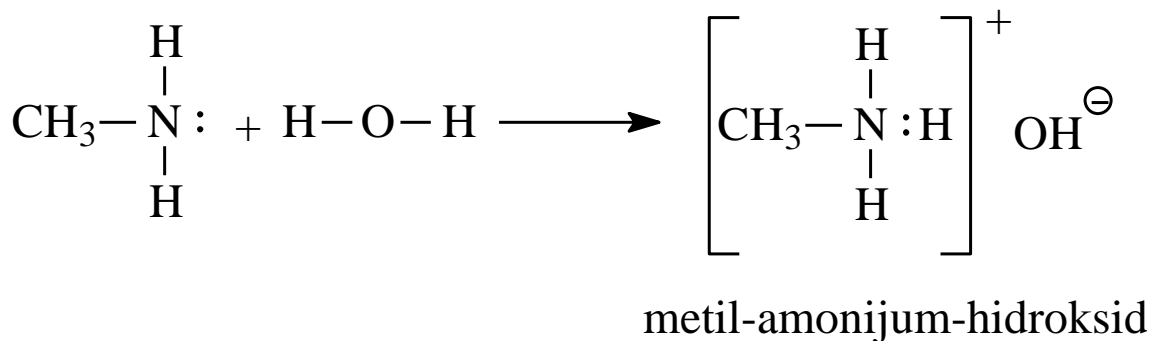


Amino azot ima slobodan elektronski par i može biti akceptor protona (baza prema Bronsted – Lorijevoj teoriji kiselina i baza) ili donor elektronskog para (baza prema Luisovoj teoriji kiselina i baza).

Konstante baznosti nekih amina		
Naziv	Struktura	pK _b
Trietilamin	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	2,99
Etilamin	CH ₃ CH ₂ NH ₂	3,19
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	3,27
Metilamin	CH ₃ NH ₂	3,34
Dietilamin	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3,51
Trimetilamin	(CH ₃) ₃ N	4,19
Amonijak	NH ₃	4,74
Anilin	C ₆ H ₅ -NH ₂	9,37

Supstituisani amonijum hidroksidi

Dejstvom alkil-halogenida na tercijerni amin nastaju kvaternerne amonijum soli koje se bazom mogu prevesti u hidrokside. Mogu se smatrati supstituisanim amonijum hidroksidom.



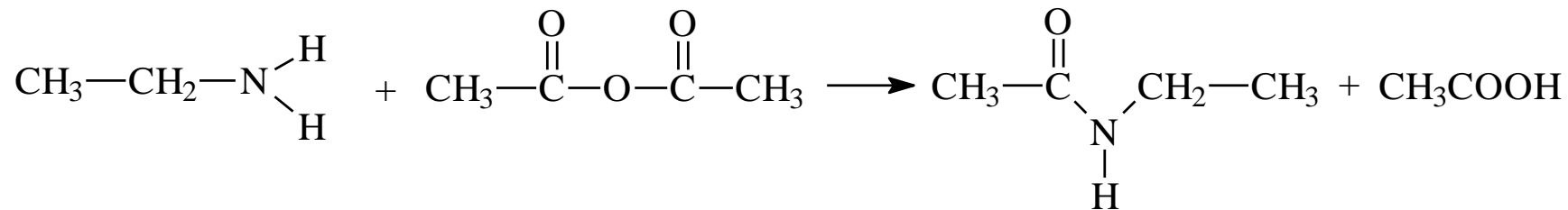
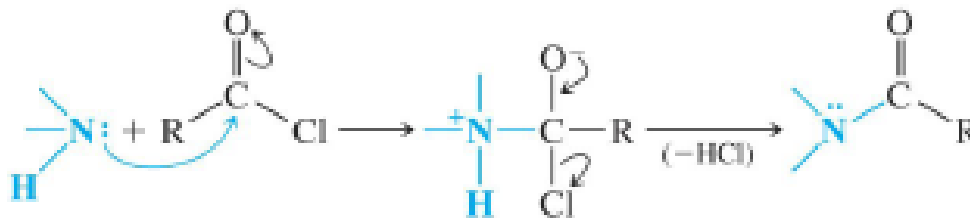
tetrametilamonijum-hidroksid

Amini su nukleofili

Reakcija alkilovanja

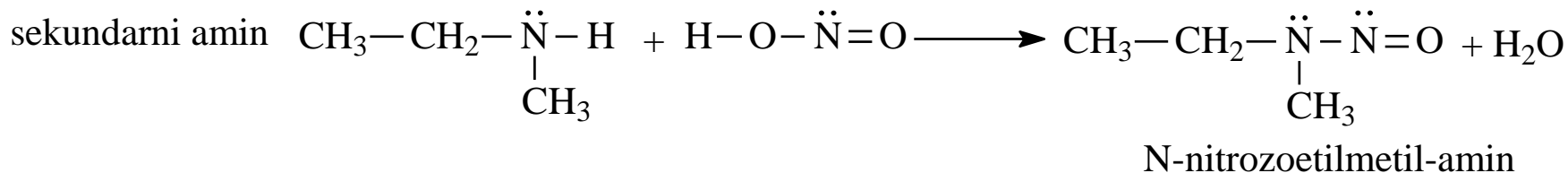
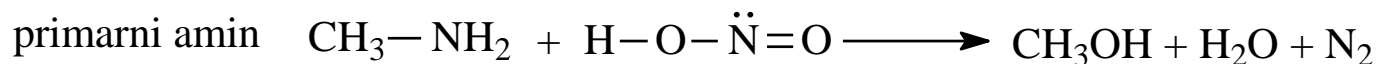


Reakcije acilacije prevođenje u amide kiselina

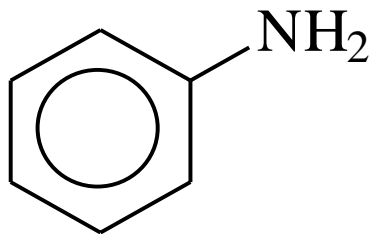


Reakcija sa azotastom (nitritnom) kiselinom

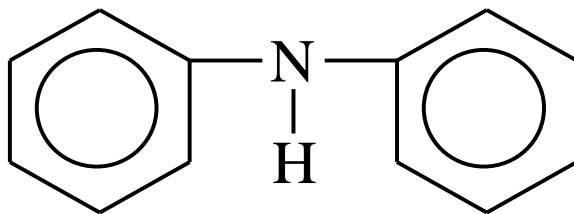
- Sa primarnim alifatičnim aminima azotasta kiselina gradi N-nitrozo jedinjenja koja spontano prelaze u diazonijum soli koje se odmah razlažu na odgovarajući alkohol i azot. Pri izvođenju reakcije zapaža se penušanje rastvora usled izdvajanja azota.
- Sekundarni amini u reakciji sa azotastom kiselinom grade N-nitrozoamine, pri izvođenju reakcije nastaju u vodi nerastvorna žuta ulja.
- Tercijerni amini ne reaguju na ovaj način sa azotastom kiselinom, mogu samo graditi soli.



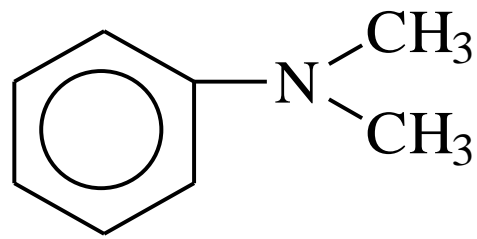
Aromatični amini



anilin

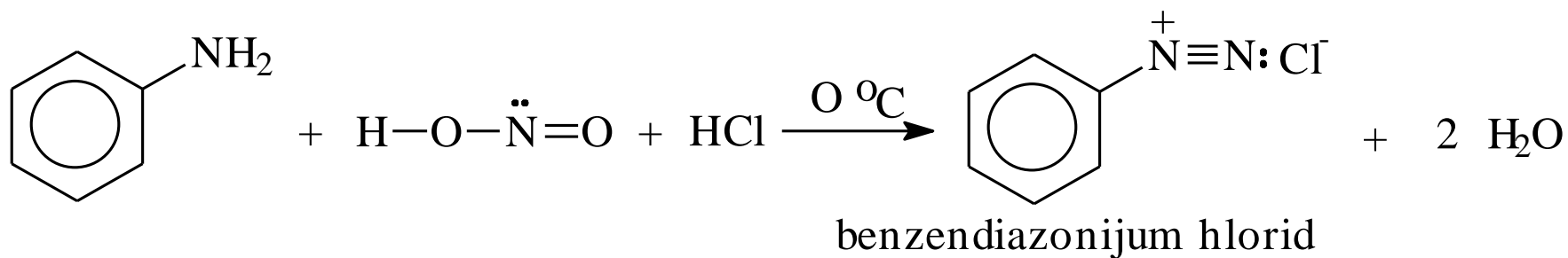


difenilamin



dimetilanilin

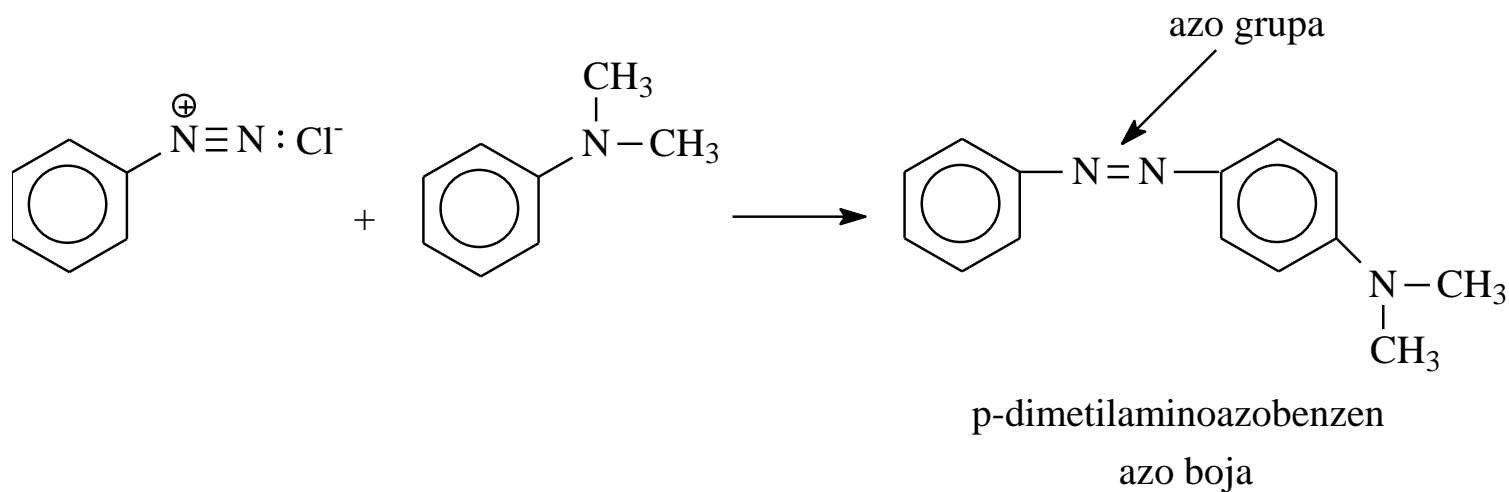
Reakcija sa azotastom kiselinom (reakcija diazotovanja)



Azo jedinjenja azo boje

Diazonijumove soli reaguju kao elektrofilni sa reaktivnim aromatičnim jedinjenjima kao što su fenoli ili aromatični tercijerni amini.

Reakcija se naziva diazo kuplovanje.



Azo boje

- Organska jedinjenja koja sadrže azo grupu (-N=N-)
- Koriste se za bojenje tekstila, posebno pamuka a takođe i svile, vune, viskoze i sintetike
- Lako se koriste, relativno su jeftine, daju jasne, jake i stabilne boje
- Na tržištu se nalazi oko 2000 azo boja
- Većina azo boja je rastvorna u vodi
- Bojenje pojedinih tekstilnih artikala sa azo bojama koje mogu oslobađati karcinogene aromatične amine je zabranjeno u EU



Photo: Thomas Henrikson

Azo boje

benzen → nitrobenzen → anilin → azoboje

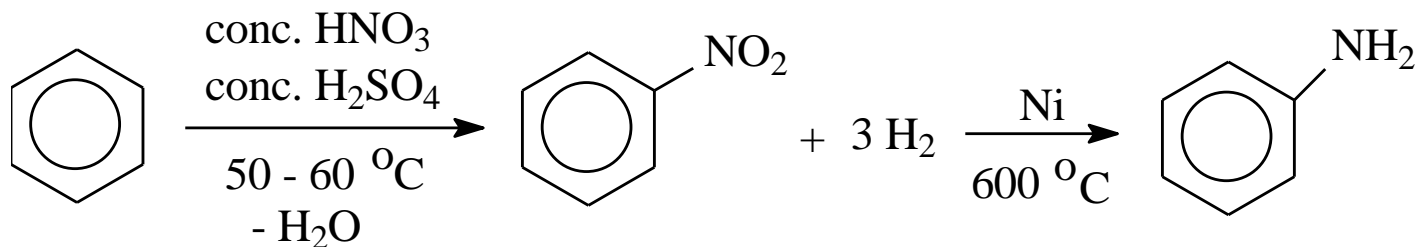
- Polazna sirovina za proizvodnju azo boja je benzen
- Nitrovanjem benzena sa smešom sumporne i azotne kiseline dobija se nitrobenzen
- 95% nitrobenzena se dalje prerađuje u anilin
- Ostali deo se koristi u proizvodnji pesticida, gume i lekova (paracetamol)

Azo boje anilin

- Anilin se dobija iz nitrobenzena redukcijom
- Obično su postrojenja povezana

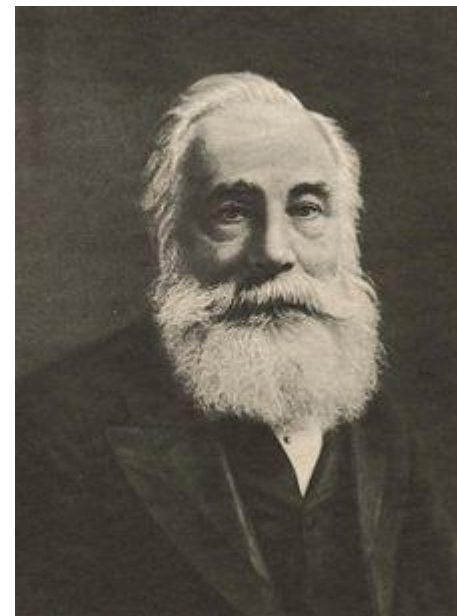
Upotreba:

- 85% za proizvodnju metilendifenilizocijanata
- 9% za hemikalije u proizvodnji gume
- 2% za proizvodnju herbicida
- 2% za proizvodnju boja i pigmenata



Azo boje otkriće

- Prvu azo boju otkrio je William Henry Perkin kao 18-togodišnji student na Royal College of Chemistry kod August Wilhelm von Hofmann-a.
- Hofmann i Perkin su svoj pronalazak patentirali i komercijalizovali
- Od tada počinje intenzivna proizvodnja i razvoj azo boja.

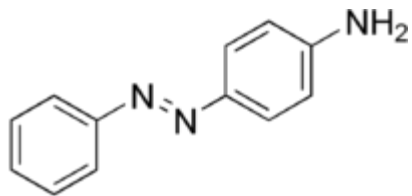


BASF

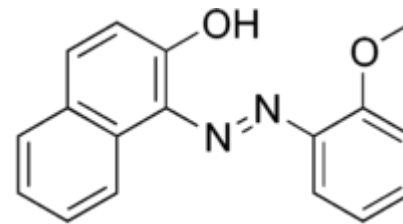
- BASF je osnovao 1865 godine Friedrich Engelhorn u Manhajmu, Nemačka radi proizvodnje boja.
- **B**adische **A**nilin- und **S**oda-**F**abrik (Badenska fabrika anilina i sode)



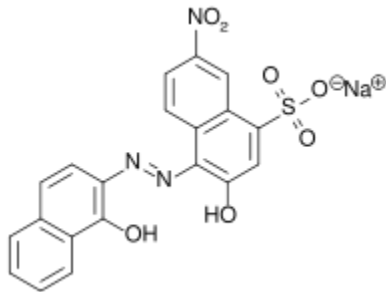
Azo boje primeri



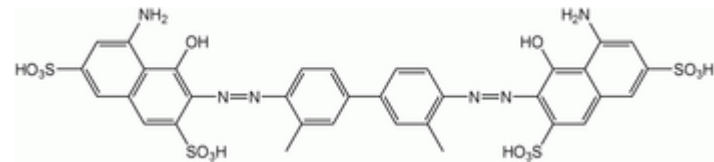
Anilinsko žuto



Sudansko crveno G



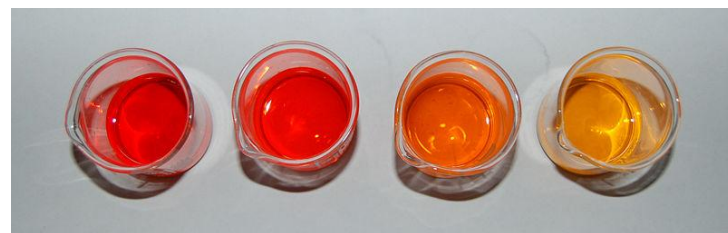
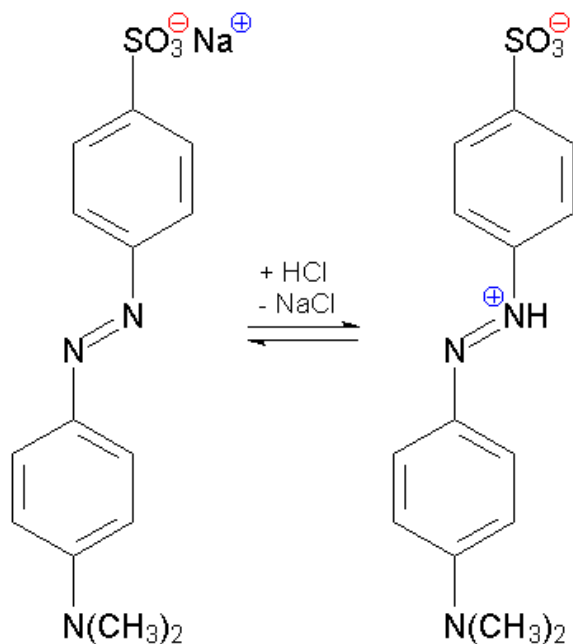
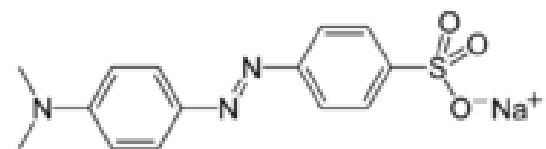
Eriohrom crno T



Tripansko plavo

Azo boje metil oranž

- Azo boja poznata kao kiselo – bazni indikator



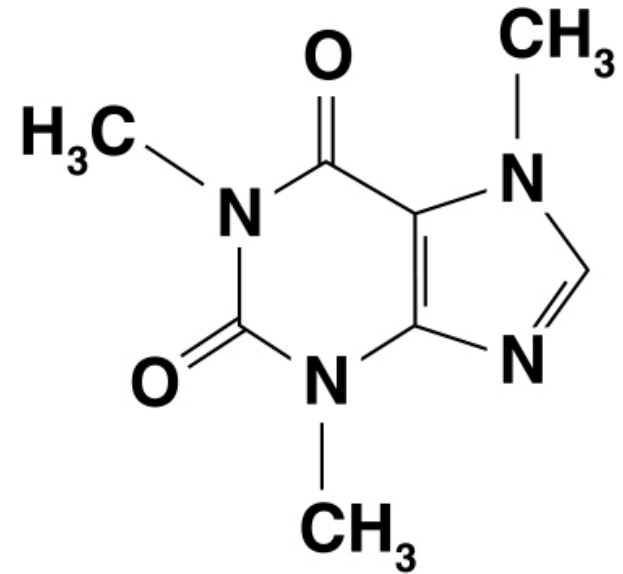
Poznati amini

- Amini su veoma rasprostranjeni među biomolekulima
- alkaloidi
- hormoni
- neuro amini

Mnogi alkaloidi su amini

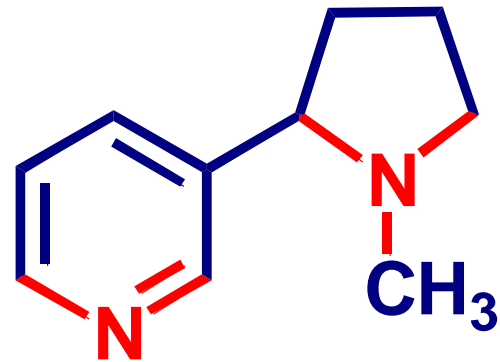
Kofein

- Stimulator centralnog nervnog sistema
- Nalazi se u kafi, čaju, čokoladi, osvežavajućim pićima



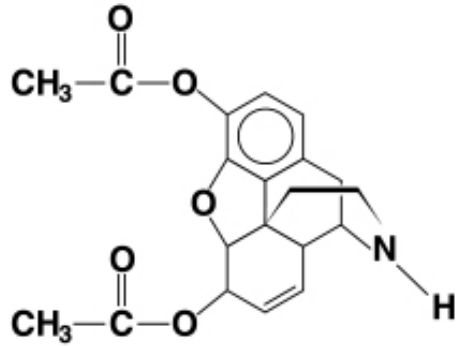
Nikotin

- Povećava nivo adrenalina u krvi
- Uzrokuje zavisnost prema duvanu

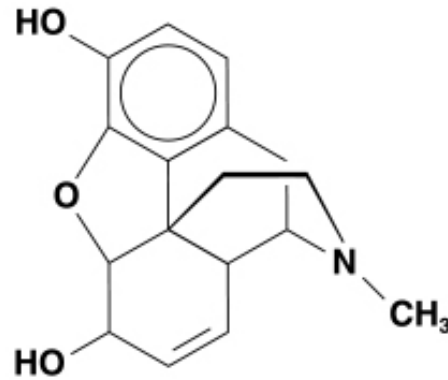


Nicotine

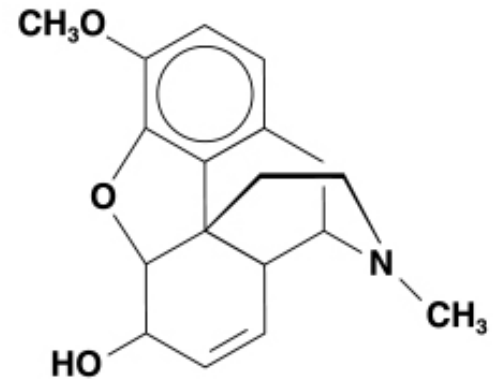
Alkaloidi maka



Heroin



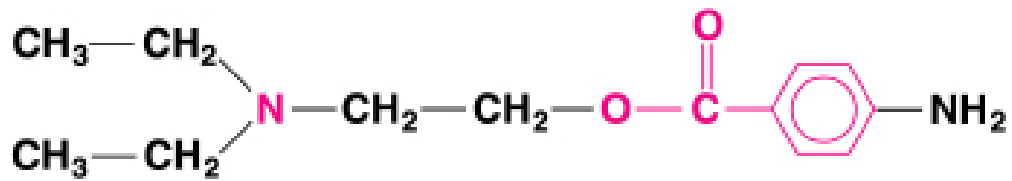
Morfin



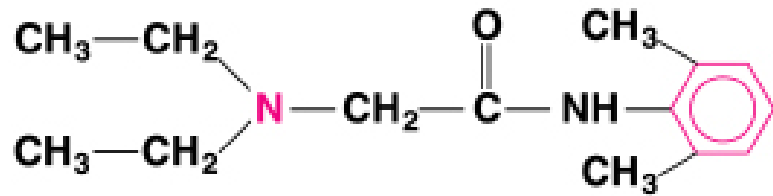
Kodein



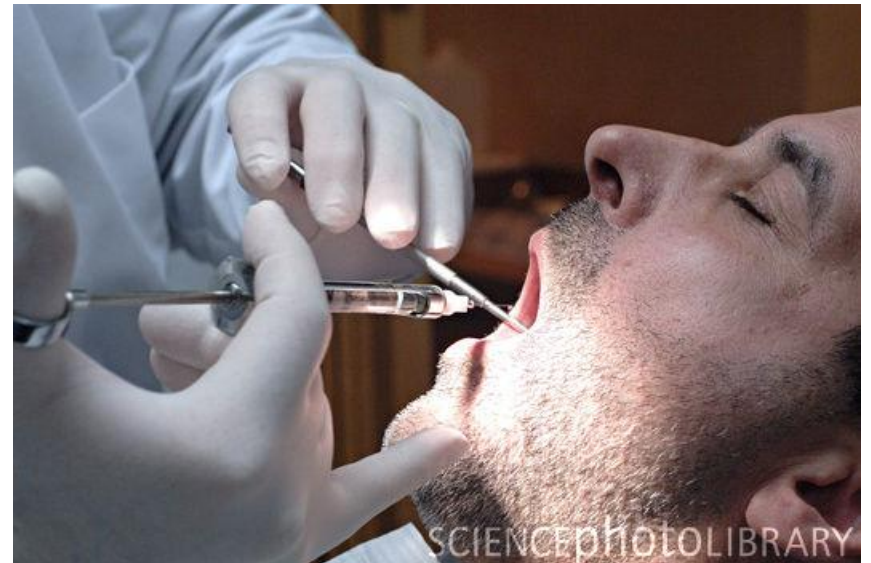
Anestetici



Novokain



Lidokain



Acetilholin

- neurotransmitter
- mišići su osetljivi na acetilholin

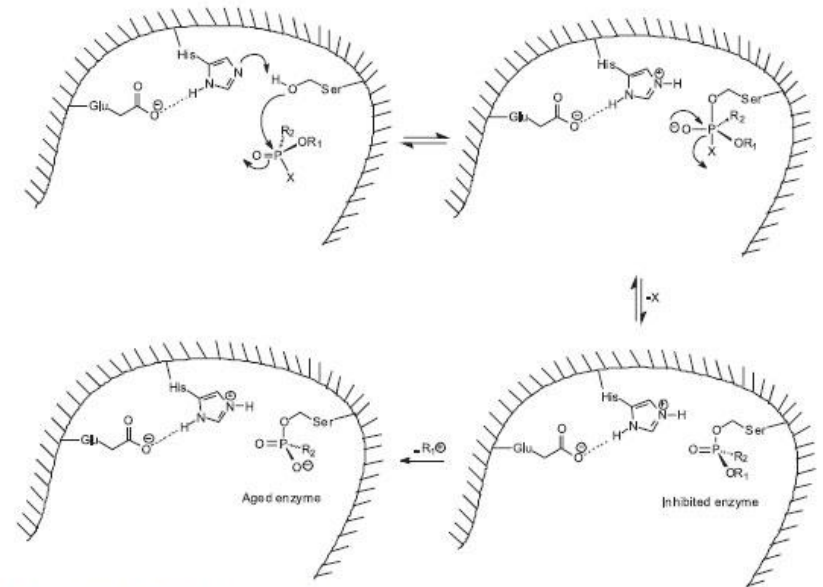
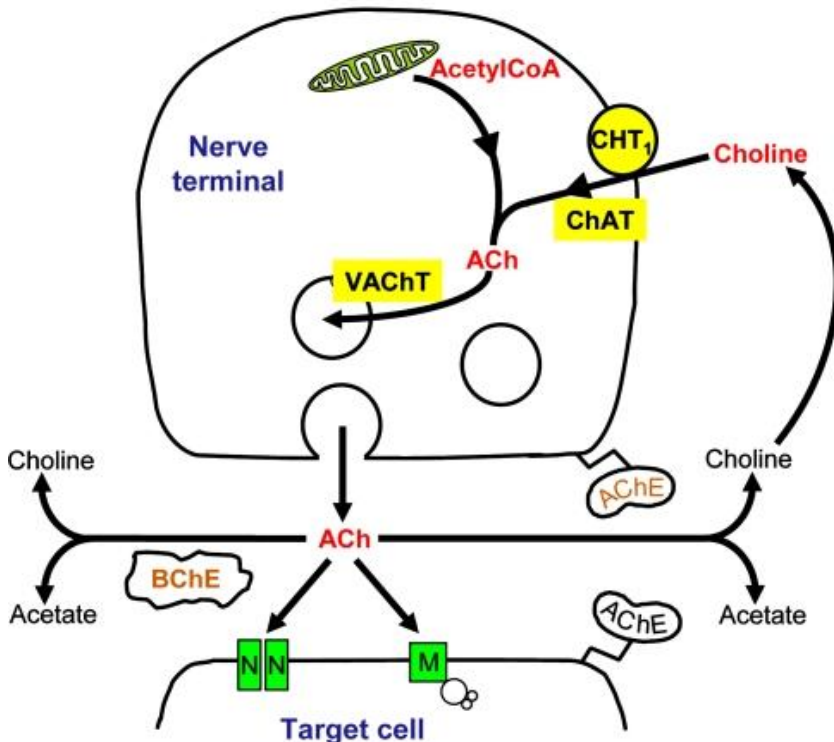
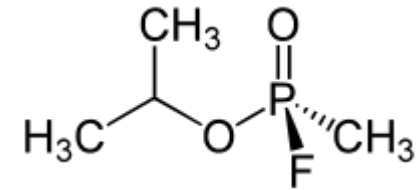
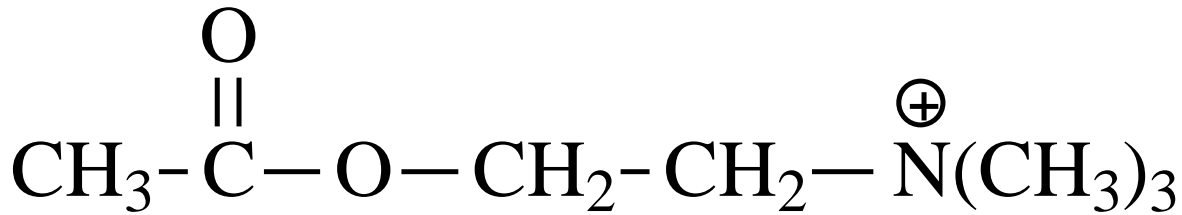
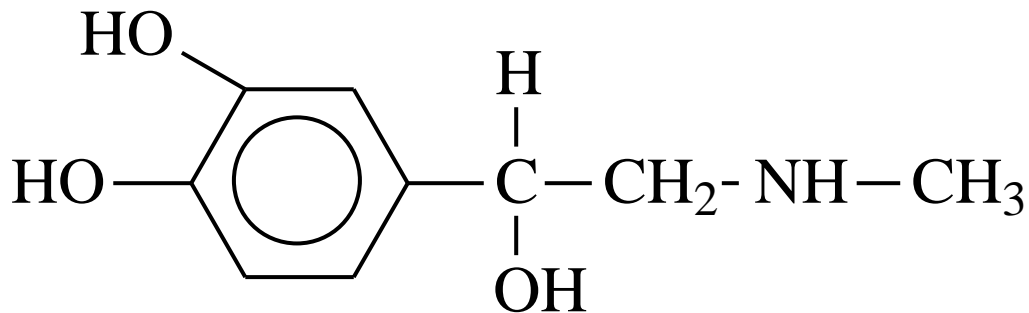
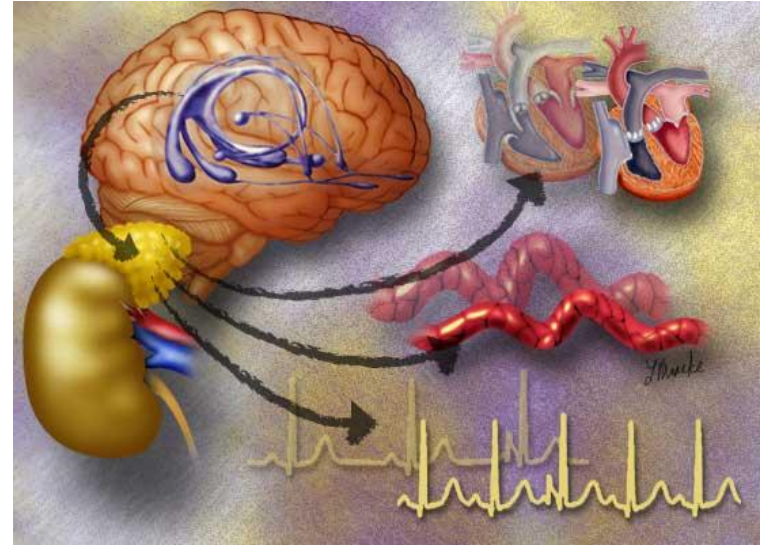


Figure 6. Scheme of AChE inhibition by OPCs and aging (X = leaving group).

Kateholamini

- hormoni: norepinefrin, adrenalin...
- reakcija na stres kroz povećanje protoka krvi kroz mišice, pluća, mozak
- stimulacija ćelijskog metabolizma

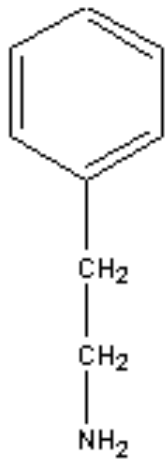


adrenalin

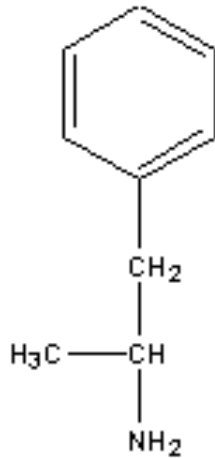
Stimulativne droge

Amfetamini

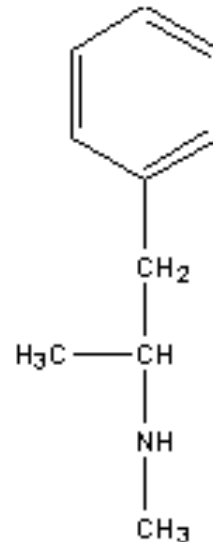
- Stimulatori kroz oponašanje delovanja neuro amina
- Amfetamini indukuju: uzbuđenost, uznemirenost, drhtanje, nesanicu, proširene zenice, povećani krvni pritisak i puls, halucinacije i psihoze



beta-feniletilamin



amfetamin

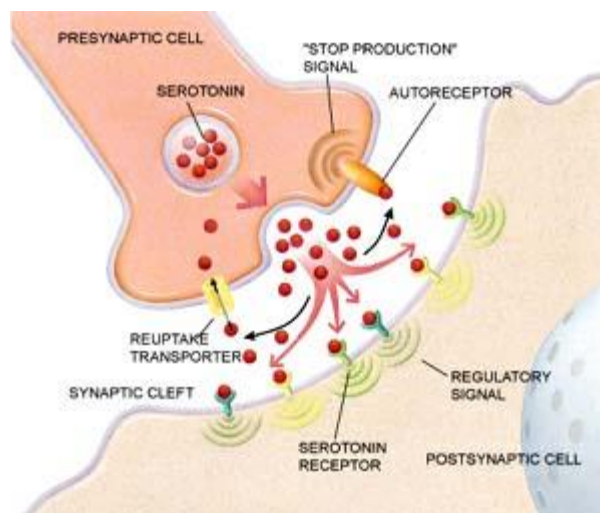
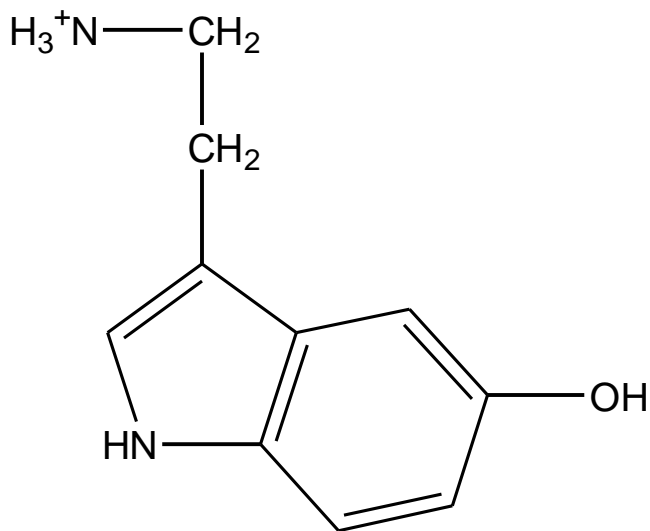


Metamfetamin
"speed"



Serotonin

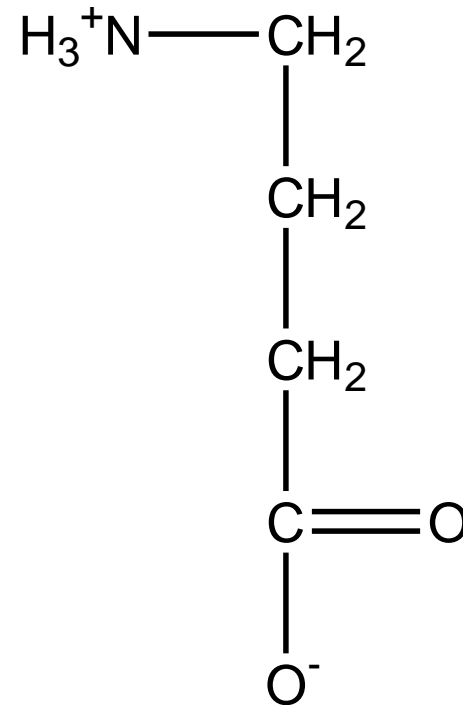
- Nalazi se u gastrointestinalnom traktu i centralnom nervnom sistemu gde deluje na pokrete creva, zatim raspoloženje, spavanje, kontrakciju mišića, apetit, kognitivne funkcije. Značajna uloga u pojavi depresije.



serotonin

Gama amino buterna kiselina (GABA)

- Nalazi se u visokim koncentracijama u mozgu
- Glavni je inhibitorni neurotransmiter u centralnom nervnom sistemu sisara
- Inhibira sinaptičku transmisiju
- Kod ljudi odgovorna za tonus mišića

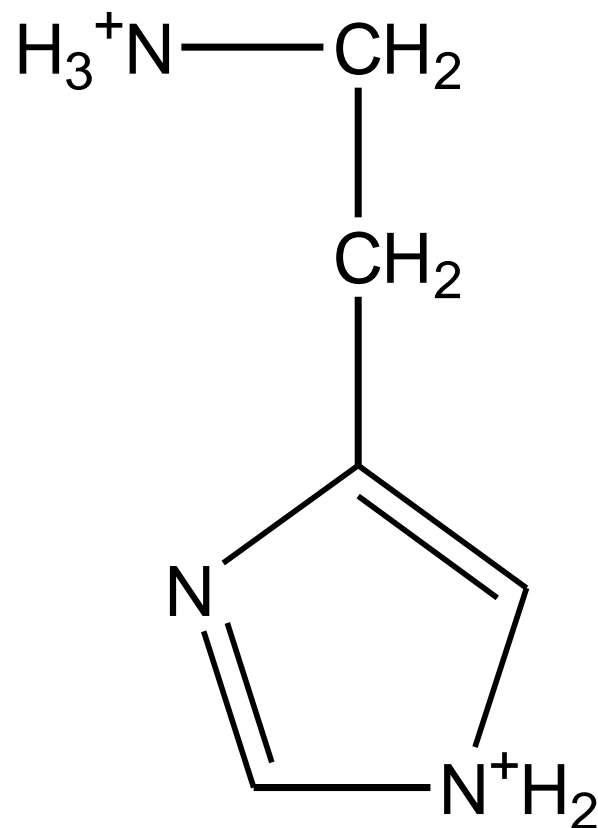


GABA

Histamin

Odgovoran za
lokalni imunološki odgovor,
kao i za regulaciju
fizioloških funkcija stomaka

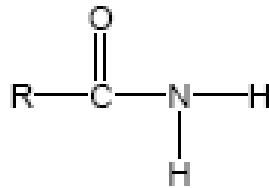
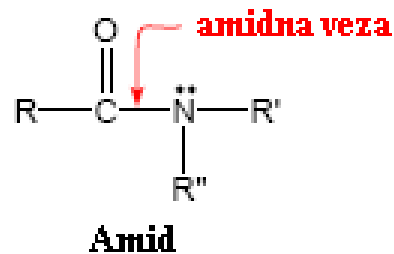
- deluje kao neurotransmiter
- inicira inflamatorni odgovor
- oslobađa se u alergijama
- dovodi do proširenja kapilara i otoka
- ovo dovodi do pada krvnog pritiska što može izazvati šok



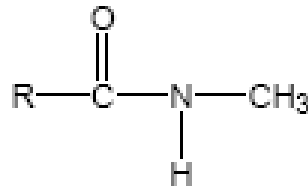
histamine

AMIDI

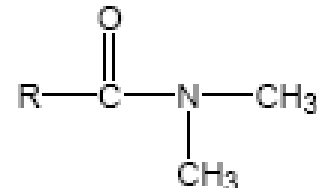
Kod amida atom azota je direktno vezan za ugljenikov atom karbonilne grupe.



***N,N*-nesupstituisani amid**



***N*-supstituisani amid**

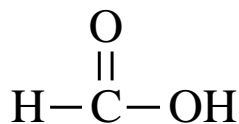


***N,N*-disupstituisani amid**

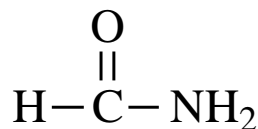
AMIDI

nomenklatura

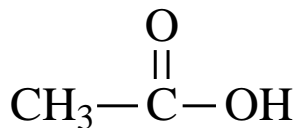
Amidi karboksilnih kiselina nazivaju se tako što se od imena odgovarajuće kiseline odbije nastavak **-ska** i doda reč **amid**:



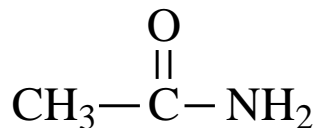
metanska kiselina
(mravlja kiselina)



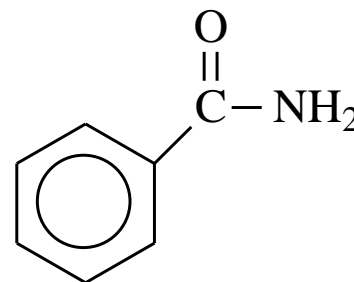
metanamid
(formamid)



etanska kiselina
(sircetna kiselina)



etanamid
(acetamid)

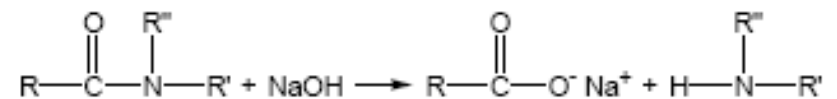
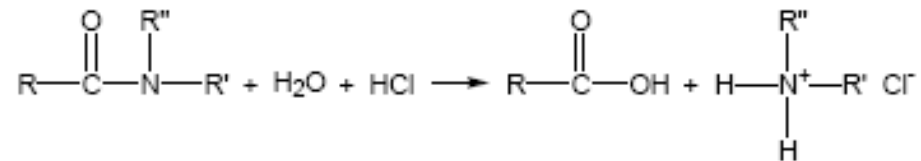
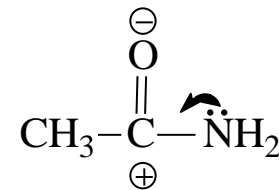
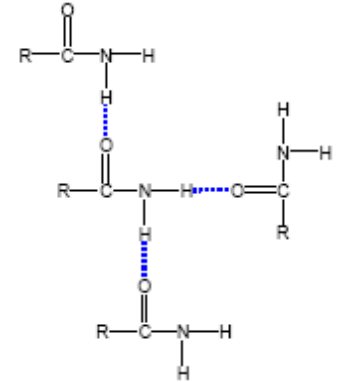


benzamid

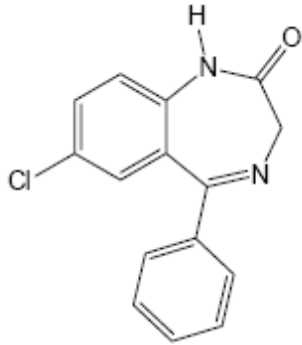
AMIDI

fizičke i hemijske osobine

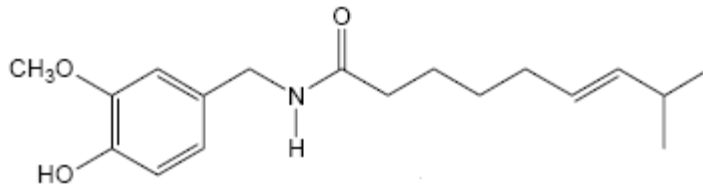
- Amidi grade vodonične veze sa vodom tako da su niži amidi rastvorljivi u vodi
- Za razliku od amina amidi nisu bazni zbog prisustva acil grupe
- Mogu se hidrolizovati kako u baznoj tako i u kiselj sredini



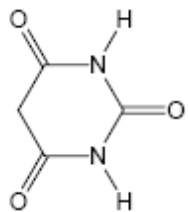
VAŽNI AMIDI



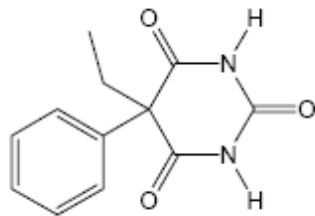
**Diazepam
(Valijum)**



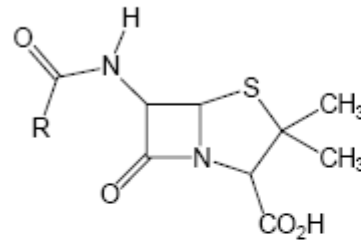
Kapsaicin



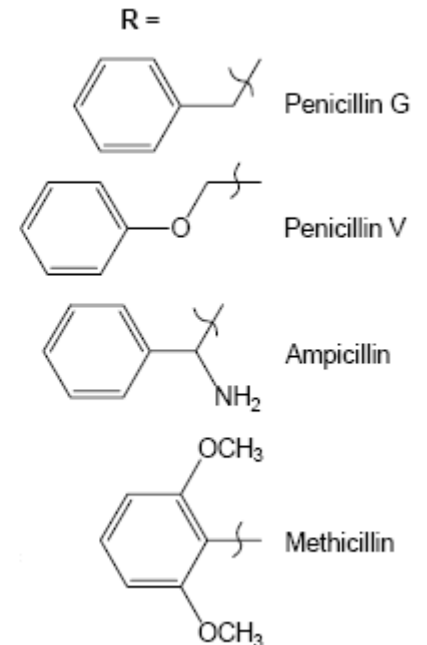
Barbiturna kiselina



Fenobarbital

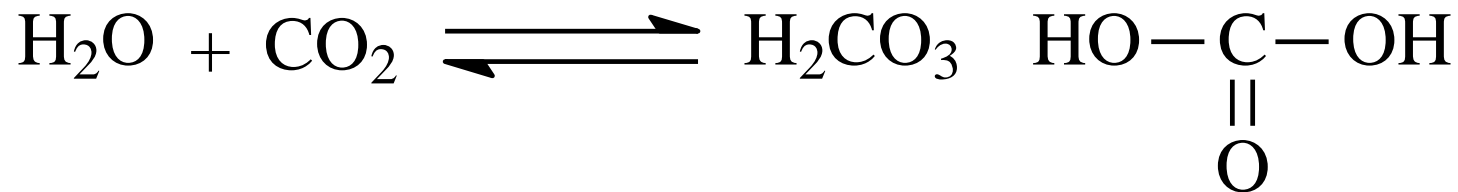


Penicilin

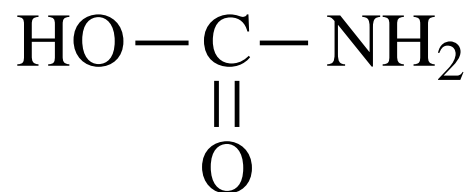


Diamid ugljene kiseline

Karbamid (urea)



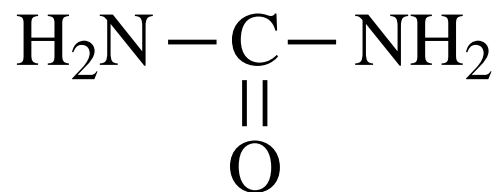
UGLJENA KISELINA



monoamid

karbaminska

kiselina



diamid

karbamid

urea

Dobijanje i upotreba karbamida

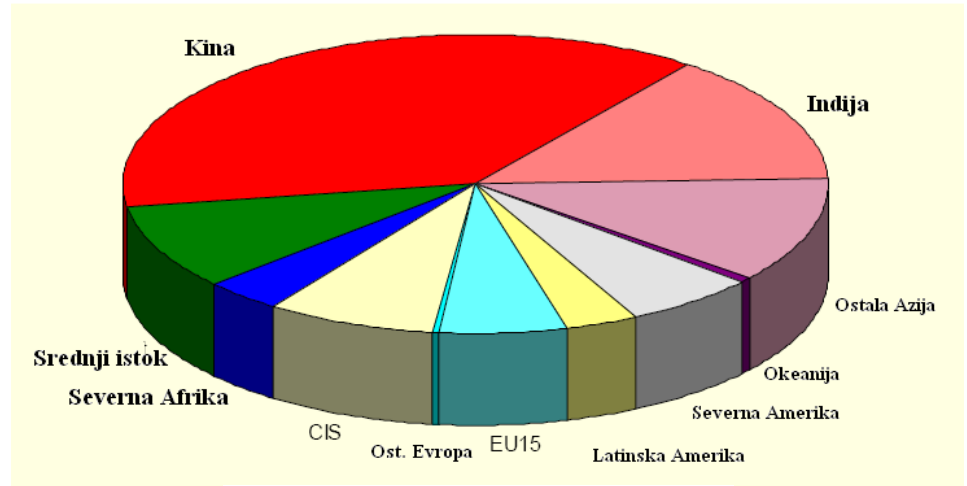
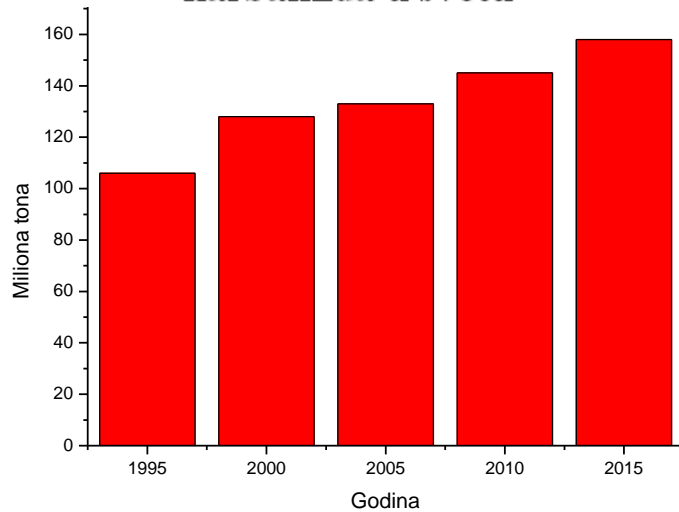
- Industrijski se dobija iz CO_2 i NH_3
- $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- koristi se kao azotno đubrivo
- proizvodnja plastičnih masa



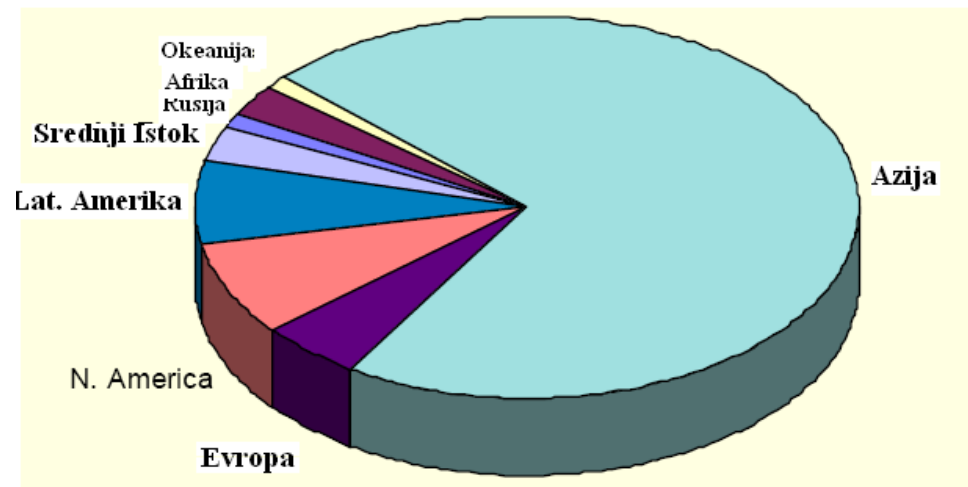
Karbamid

veštačko đubrivo

Godišnja proizvodnja karbamida u svetu



Struktura proizvodnje 2007.

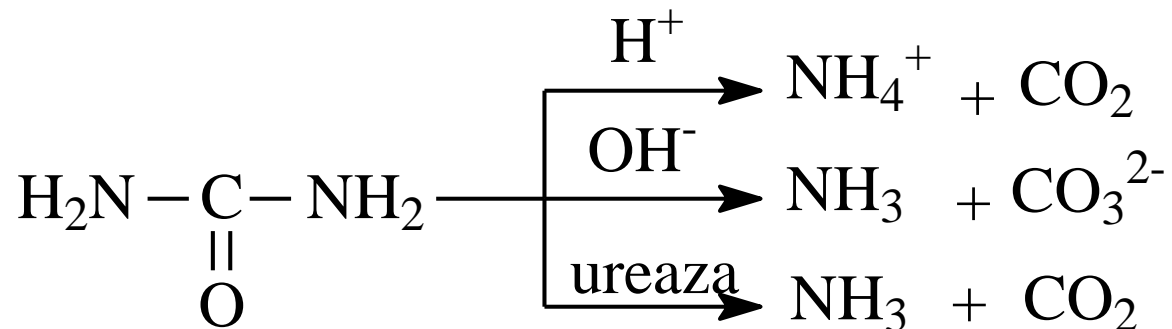


Struktura potrošnje 2007.

Karbamid

veštačko đubrivo

- Sadrži 46,5% N
- U zemljištu se razlaže oslobađajući azot u prihvatljivom obliku za biljke



UREIDI

Acil derivati karbamida

