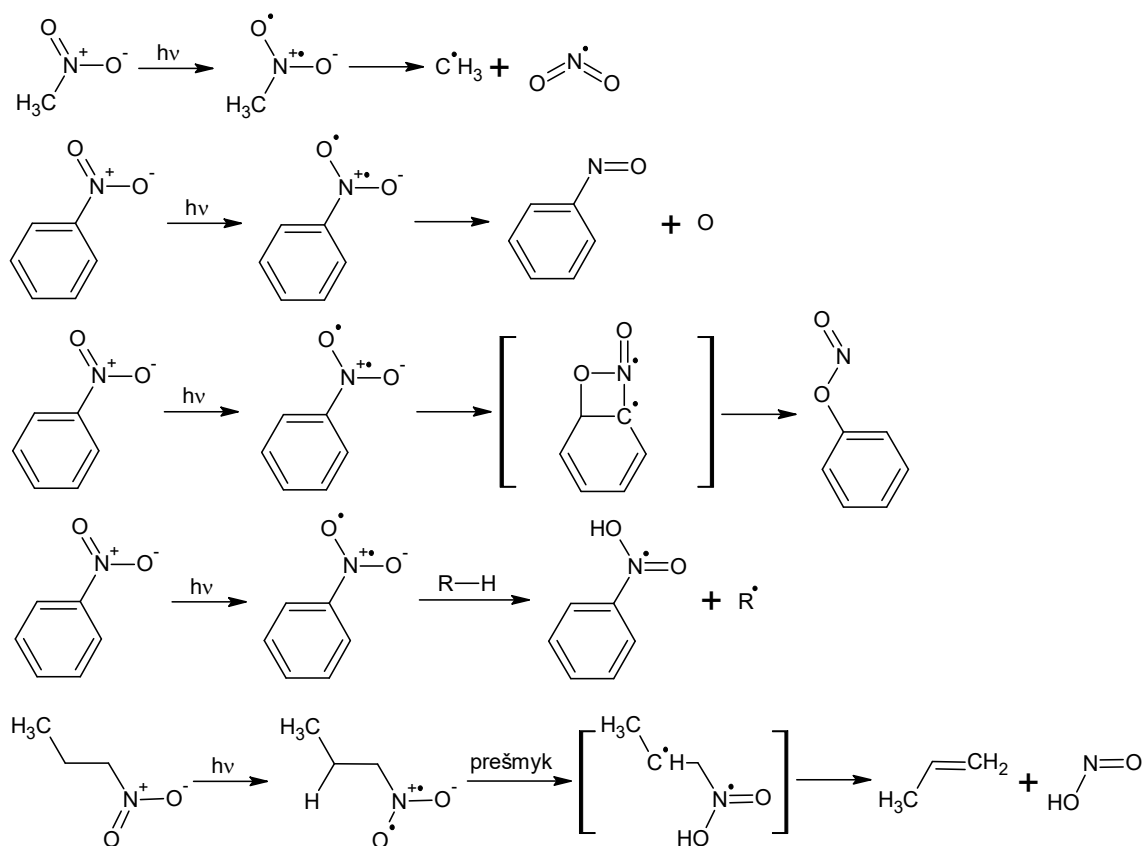


## Fotochemické reakcie nitrozlučénin (Photochemical reactions of nitrocompounds)



Dusíkaté zlúčeniny patria k najvýznamnejším chromofórom vôbec. Z dusíkatých zlúčenín je dôležité diskutovať fotochemické reakcie nitrozlučénin, nakoľko predstavujú významnú skupinu znečistenín v ovzduší. Do ovzdušia sa dostávajú najmä spaľovaním fosílnych palív, z mikrobiálnej činnosti v pôdach, prípadne pri lesných požiaroch. Reakciou oxidov dusíka ( $\text{NO}_x$ ) s organickými molekulami môžu v atmosfére navyše vznikáť rôzne organické nitrozlučéniny (viď Atmosférický vznik nitro-PAHs). Fotochemické reakcie nitrozlučénin prebiehajú po absorbovaní žiarivej energie v oblasti vlnových dĺžok 300 – 400 nm, pričom najčastejšie dochádza k prechodu  $n \rightarrow \pi^*$  a teda k vzniku biradikálov.

Po excitácii nitroskupiny môže dôjsť k niekoľkým rôznym dejom, pričom ich charakter závisí od vlastností organického reťazca. Pri alifatických a čiastočne aj pri aromatických zlúčeninách môže dôjsť k disociácii na voľné radikály. Vzniká tak alkylový alebo arylový radikál a oxid dusičitý (oxid dusičitý má v základnom stave radikálový charakter – viď Atmosférické reakcie na povrchu  $\text{TiO}_2$ ).

Pri aromatických uhl'ovodíkoch môže dochádzať aj k rozkladu nitroskupiny. Po prvotnej excitácii dochádza k vytvoreniu nitrozozlúčeniny a atomárneho kyslíka. Ten má silné oxidačné vlastnosti a môže prispieť k vzniku fenolickej zlúčeniny. Vznikajúce nitrozozlúčeniny patria medzi silné karcinogény (viď Karcinogénna aktivácia nitroderivátov).

V prípade nitroaromatických zlúčenín dochádza po excitácii vhodnou vlnovou dĺžkou v niektorých prípadoch k vzniku nitritového zoskupenia ( $R-O-N=O$ ), ktorý prebieha cez štádium cyklického biradikálu.

Elektrónovo excitovaná nitroskupina môže tiež z inej molekuly odtrhnúť atóm vodíka za vzniku radikálu hydroxyoxoamínu a radikálového zvyšku donora vodíka.

Pri alifatických nitrozlučeninách, ktoré obsahujú viac ako dva uhľíky môže dochádzať ku fotocykloeliminácii. Táto prebieha po excitácii nitroskupiny, ktorá má biradikálový charakter. Dochádza k vytvoreniu prechodného päťčlánkového cyklu, v ktorom dochádza k prešmyku vodíka z  $\beta$ -uhlíka na kyslík na nitroskupine. Vzniknutá biradikálová zlúčenina sa stabilizuje vznikom alkénu a kyseliny dusitej.

*Poznámka:*

*Nakoľko vo valenčnej vrstve atómu dusíka sú prítomné len orbitály s a p a nie orbitály d, môže atóm dusíka vystupovať v zlúčeninách najviac ako štvorväzbový. To vysvetľuje štruktúru nitroskupiny, ktorá má iónový charakter.*



*Skupina  $NO_2$  môže byť viazaná cez atóm dusíka ( $-NO_2$ ), kedy hovoríme o nitrozlučeninách alebo cez atóm kyslíka ( $-O-N=O$ ), kedy hovoríme o nitritozlučeninách. Nitritozlučeniny sa často využívajú v medicíne.*

*Chromofórom je skupina, ktorá je v molekule zodpovedná za absorpciu žiarenia. Jej vlastnosti môžu byť ovplyvnené vedľajšími substituentmi, ktoré sa nazývajú auxochrómy. Dusíkaté zlúčeniny sú veľmi dobrými chromofórmami. Patria sem nitrózozlúčeniny ( $R-N=O$ ), nitrozlučeniny ( $R-NO_2$ ), primárne ( $R-NH_2$ ), sekundárne ( $R_2-NH$ ) a terciálne ( $R_3-N$ ) amíny, azozlúčeniny ( $R-N=N-R$ ) a azidy ( $R-N_3$ ).*

---

*Prousek J.: Chémia atmosféry. 1.vyd. SCHK, Bratislava, 2013, s. 49-51.  
ISBN 978-80-89597-15-4.*

*Gažo J., Kohout J., Serátor M., Šramko T., Zikmund M.: Všeobecná a anorganická chémia. 3. vyd. Alfa-SNTL, Bratislava, 1981, s. 338-365.*