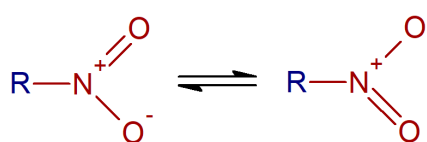


3.2 DUSÍKATÉ DERIVÁTY

Dusík se vyskytuje vázaný v organických sloučeninách ve formě různých charakteristických skupin. Mezi ty nejběžnější patří **nitroskupina** $-\text{NO}_2$ či **aminoskupina** $-\text{NH}_2$. Samotný atom dusíku vázaný na atom uhlíku pomocí trojné vazby obsahují **nitrily** $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$. Dusík je nedílnou součástí i složitějších organických sloučenin, které jsou pro život nezbytné (bílkoviny, nukleové kyseliny...).

3.2.1 Nitrosloučeniny

Nitroskupina $-\text{NO}_2$ je tvořena jedním atomem dusíku, který je přímo vázán na uhlovodíkový zbytek, a dvěma atomy kyslíku. Vazba mezi atomy kyslíku O a atomem dusíku N je **delokalizovaná** a její **řád je 1,5**. Tato struktura je obdobná vazbám mezi atomy uhlíku v benzenu.



Jelikož je hodnota elektronegativity atomu dusíku N ($X = 3,50$) vyšší, než atomu uhlíku C ($X = 2,50$), vykazuje nitroskupina **záporný indukční efekt I⁻**. Atom dusíku nitroskupiny nemá volný žádné valenční elektrony, a tak nemůže zvyšovat elektronovou hustotu aromatického cyklu. Proto vykazuje **záporný mezomerní efekt M⁻**.

NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE NITROSLOUČENIN

Přítomnost nitroskupiny se vyjadřuje pomocí **předpony nitro-** u názvu dané nitrosloučeniny. Tato skupina má při číslování řetězce základního uhlovodíku ještě nižší prioritu, než atomy halogenu či násobná vazba.



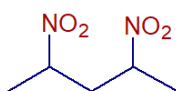
nitromethan



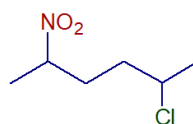
nitroethan



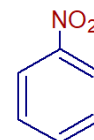
trichlornitromethan
chlorpikrin



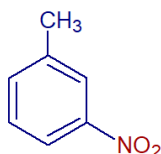
2,4-dinitropentan



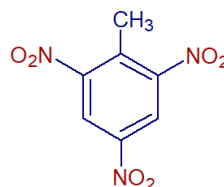
2-chlor-5-nitrohexan



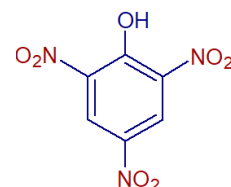
nitrobenzen
(Mirbanový olej)



3-nitrotoluen
m-nitrotoluen



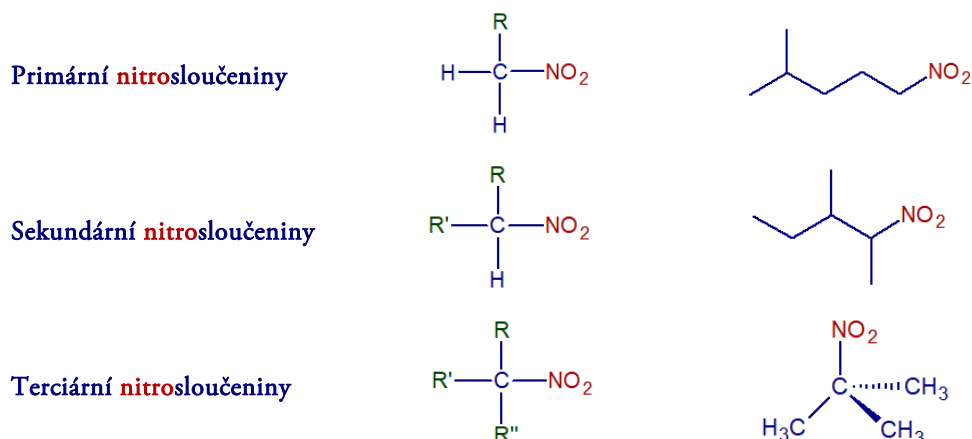
2,4,6-trinitrotoluen
(TNT)



2,4,6-trinitrofenol
(kyselina pikrová)

Strukturně jsou nitrosloučeniny **deriváty kyseliny dusičné HNO_3** . Stačí si v uvedeném obecném vzorci představit namísto **uhlovodíkového zbytku R** skupinu **OH**,

Podle počtu uhlovodíkových zbytků, které jsou navázány na atom uhlíku nesoucí nitroskupinu –NO₂, se nitrosloučeniny rozdělují na **primární** (nejvýše jeden substituent), **sekundární** (dva substituenty) a **terciární** (tři substituenty).



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI NITROSLOUČENIN

Jednodušší nitrosloučeniny jsou **kapaliny** (nitromethan, nitrobenzen...), avšak s rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce a zvyšujícím se počtem nitroskupin se teploty varu těchto sloučenin zvyšují. Složitější nitrosloučeniny se vyskytují v **pevném skupenství** (trinitrotoluen, trinitrofenol...). Některé trendy změn teplot tání a varu na struktuře nitrosloučenin jsou patrné z tabulky 3.5.

Tab. 3.5: Teploty tání a varu vybraných nitrosloučenin

Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Nitromethan CH ₃ NO ₂	-29	100	1-nitropropan CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	-108	132
Nitroethan CH ₃ CH ₂ NO ₂	-90	114	2-nitropropan CH ₃ CH(NO ₂)CH ₃	-93	120

Nitrosloučeniny jsou obvykle **nerozpustné ve vodě** a dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (v důsledku výskytu uhlovodíkového řetězce). Většina těchto sloučenin má **příjemnou vůni**. Značná část nitrosloučenin patří mezi **toxické látky**.

PŘÍPRAVA NITROSLOUČENIN

Nitrosloučeniny je možné připravit některou z těchto reakcí:

- **Radikálová substituce:** (cyklo)alkan + kyselina dusičná HNO₃
- **Elektrofilní substituce:** aren + nitrační směs (HNO₃ + H₂SO₄)
- **Nukleofilní substituce:** alkylhalogenid + dusitan stříbrný
(nebo alkalického kovu)

Za běžných podmínek se žádná nitrosloučenina nevyskytuje v plynném skupenství.

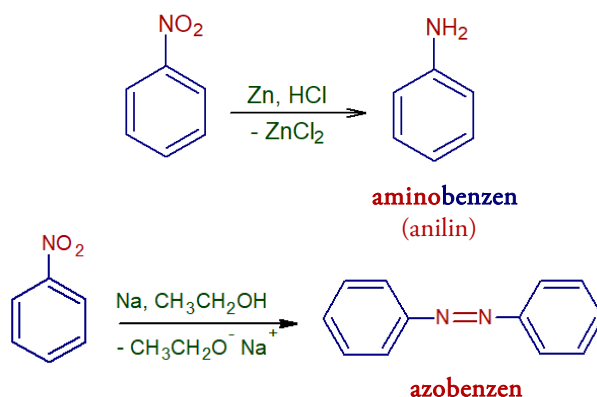
Radikálová substituce (cyklo)alkanů probíhá při teplotě 400 °C a používá se pro ní zředěná kyselina dusičná HNO₃, alternativně dusitan alkalického kovu

Nascenní vodík má formu samotného atomu vodíku ve fázi zrodu. Tento atom reaguje s molekulou nitrobenzenu dříve, než se stihne sloučit ve dvouatomovou molekulu.

Vedlejším produktem obou reakcí je **voda** H_2O .

CHEMICKÉ VLASTNOSTI NITROSLOUČENIN

Nitrosloučeniny je možné redukovat za vzniku aminů či azosloučenin. Příkladem těchto redukcí je redukce nitrobenzenu pomocí nascenního vodíku. Je-li produkován reakcí kyseliny chlorovodíkové se zinkem, poskytuje reakce aminobenzen. V případě přípravy vodíku reakcí sodíku s ethanolem vzniká aminobenzen:



ZÁSTUPCI NITROSLOUČENIN

Nitromethan CH_3NO_2 se používá jako speciální motorové palivo, neboť se při jeho spalování uvolňuje 2,3x více energie, než při spalování benzínu. Hořením nitromethanu vzniká oxid uhličitý, dusík a voda.

Trichlornitromethan CCl_3NO_2 je bezbarvá jedovatá kapalina. V současnosti se stále využívá v zemědělství pro likvidaci chorob a škůdců. Jelikož silně dráždí plíce, oči i kůži, byl v první světové válce zneužit jako bojový plyn.

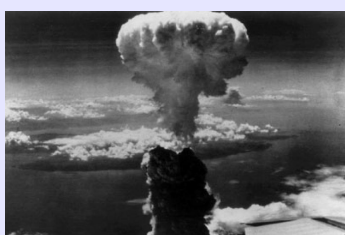
Nitrobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ je nažloutlá kapalina vonící po hořkých mandlích. Využívá se jako rozpouštědlo či při výrobě anilinu a anilínových barviv.

2,4,6-trinitrotoluen $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_3$ je nažloutlá krystalická látka, která je silně výbušná. Používá se jako standard pro učení síly výbušnin. TNT při styku s kůží způsobuje její zbarvení do žluta. Tato sloučenina je jedovatá a může u člověka zapříčinit chudokrevnost.

2,4,6-trinitrofenol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ (**kyselina pikrová**) je žlutá krystalická látka, která má výbušné vlastnosti. Explosivnější jsou ještě její soli (pikráty). Za tímto účelem se nejčastěji využívá pikrát olovnatý či amonný.

OTÁZKY A ÚLOHY

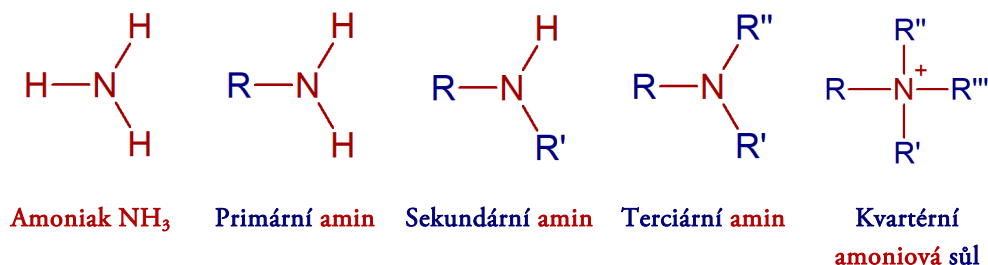
- Napište chemické vzorce 2-methyl-3-nitropentanu a 2-nitronaftalenu.
- Navrhněte možnost přípravy 1-nitroethanu z ethanu.
- Napište chemickou rovnici redukce nitromethanu (pomocí $\text{Zn} + \text{HCl}$).



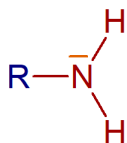
Jaderné bomby **Little Boy** a **Fat Man** shozené v roce 1945 na japonská města **Hirošima** a **Nagasaki** měly explozivní účinek o síle 15 a 22 tisíc tun TNT.

3.2.2 Aminy

Aminy jsou sloučeniny, které jsou strukturně odvozeny od **amoniaku** NH_3 náhradou alespoň 1 jeho atomu vodíku H. Podle počtu odštěpených atomů vodíku se rozlišují aminy **primární** R-NH_2 , **sekundární** $\text{R}_2\text{-NH}$ a **terciární** $\text{R}_3\text{-N}$. Znamé jsou také **kvartérní amoniiové soli** R_4N^+ .



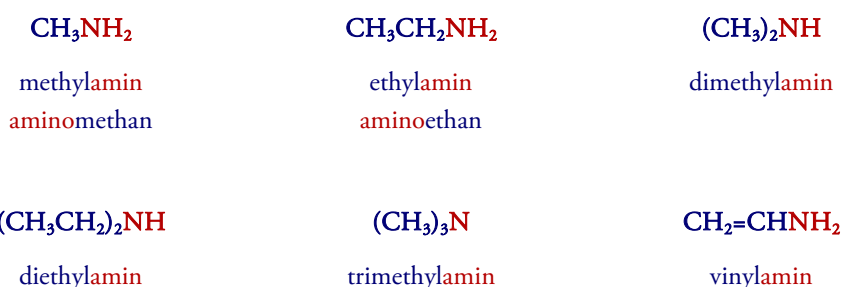
Aminoskupina $-\text{NH}_2$ (přítomná u primárních aminů) je tvořena atomem dusíku N, který je navázaný na uhlíkový atom C uhlovodíkového řetězce, a dvěma atomy vodíku H spojenými pomocí jednoduchých vazeb se zmíněným atomem dusíku N. Jelikož atom dusík N obsahuje celkem 5 valenčních elektronů a z toho se pouze 3 podílí na vzniku chemické vazby, je na tomto atomu přítomný **jeden volný elektronový pár**.



Vzhledem k vyšší hodnotě elektronegativity atomu dusíku N ($X = 3,50$) v porovnání s hodnotou elektronegativity atomu uhlíku C ($X = 2,50$) vykazují aminy (obdobně jako nitrosločeniny) **záporný indukční efekt I^-** . Přítomnost **volného elektronového páru** na atomu dusíku zapříčiňuje zvýšení elektronové hustoty aromatického cyklu, tedy **kladný mezomerní efekt M^+** (obdobně jako tomu je v případě halogenderivátů).

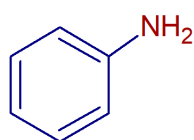
NÁZVOSLOVÍ AMINŮ

Přítomnost aminoskupiny ve sloučenině se vyjadřuje pomocí předpony **amino-** či přípony **-amin**. Používání předpony je obecnější a vzniklý název pak má tvar **aminouhlovodík** (např. aminobenzen). Přípona se používá jen v případě jednodušších sloučenin a vzniklý název pak má tvar **alkylamin** (např. methylamin). Jestliže je v dané sloučenině přítomno více aminoskupin, vyjadřuje se tato skutečnost pomocí vhodné násobící předpony. Při číslování řetězce má aminoskupina vyšší prioritu, než nitroskupina, atomy halogenu, ale vyšší, než násobná vazba.

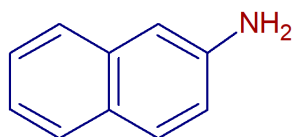


Kvartérní amoniiové soli jsou organickou obdobou anorganických amoniiových solí.

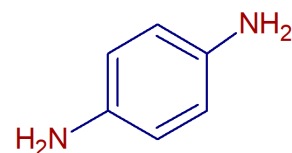
Vazby C-N i N-H jsou polární.



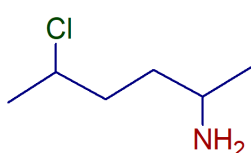
fenylamin
aminobenzen
(anilin)



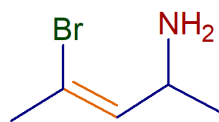
2-naftylamin
2-aminonaftalen



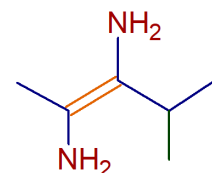
1,4-fenyldiamin
p-fenyldiamin
(benzen-1,4-diamin)



5-chlorhexan-2-amin



(*Z*)-4-brompent-3-en-2-amin



(*E*)-4-methylpent-2-en-2,3-diamin

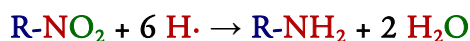
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI AMINŮ

Nejjednodušší aminy jsou **plynné** látky, které svým zápachem připomínají amoniak a dobře se **rozpouští ve vodě**. Mezi molekulami aminů a vody se dokonce vytváří **vodíkové můstky**. S rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce se snižuje rozpustnost aminů ve vodě a zvyšují jejich body tání a varu.

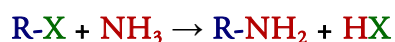
PŘÍPRAVA AMINŮ

Aminy je možné připravit například:

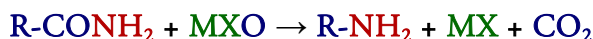
- Redukcí nitrosloučenin $R-NH_2$ (např. nascentním vodíkem):



- Reakcí alkylhalogenidu $R-X$ s amoniakem NH_3 :



- Hoffmanovým odbouráváním amidů ($R-CONH_2$) alkalickým chlornanem ($MClO$) či bromnanem ($MBrO$):



CHEMICKÉ VLASTNOSTI AMINŮ

Volný elektronový pár na atomu dusíku N aminoskupiny předurčuje **zásaditý charakter aminů**, neboť atom dusíku je ochoten přijímat proton H^+ . Alifatické aminy mají v důsledku záporného indukčního efektu I^- aminoskupiny zvýšenou elektronovou hustotu na atomu dusíku N, a tak jsou silnějšími bázemi, než amoniak NH_3 . Naopak kladný mezomerní efekt M^+ aromatických aminů snižuje elektronovou hustotu na atomu dusíku N aminoskupiny, a tak jsou tyto sloučeniny slabšími bázemi oproti amoniaku, jak udává tabulka 3.6.

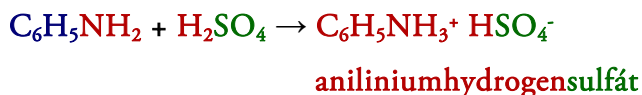
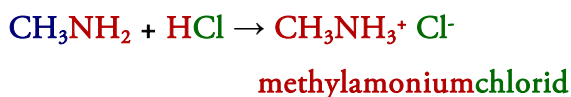
Tab. 3.6 Disociační konstanty pK_B methylaminu CH_3NH_2 , amoniaku NH_3 a anilinu $C_6H_5NH_2$


CH_3NH_2	3,36	NH_3	4,75	$C_6H_5NH_2$	9,40
------------	------	--------	------	--------------	------

Redukcí nitroskupiny se připravují především aromatické aminy, substitucí alkylhalogenidu naopak alifatické aminy.

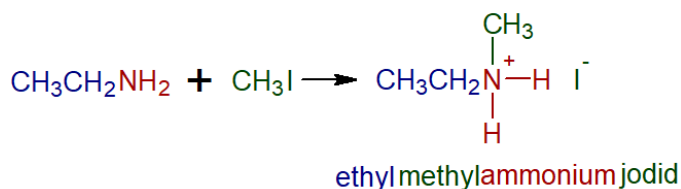
Síla zásady klesá s rostoucí hodnotou disociační konstanty pK_B .

Reakcí aminů s kyselinami vznikají **amoniové soli**. Aminy se při těchto reakcích chovají jako zásady:




 „Do zkumavky se nalije 1 ml anilinu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ a přidají se k němu 3 ml destilované vody H_2O . Následně se do zkumavky přidává po kapkách celkem 1 ml 20% kyseliny sírové H_2SO_4 a pozoruje se vznik sraženiny.“

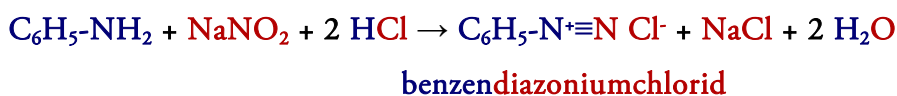
V organické syntéze reagují aminy v důsledku přítomnosti volného elektronového páru na atomu dusíku N aminoskupiny jako **nukleofilní činidla**.



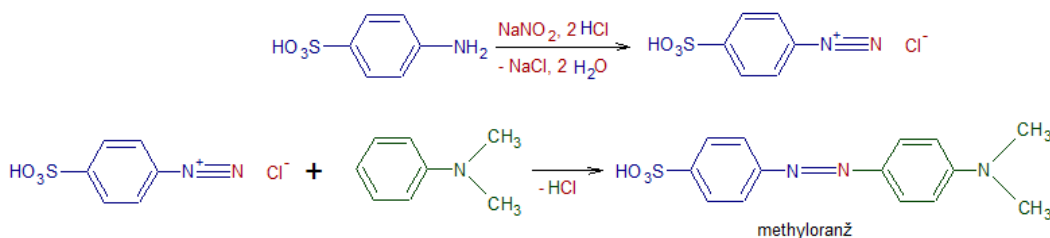
Mnohé aminy se snadno oxidují. Oxidací anilinu vzniká **anilinová čern**.

 „Do zkumavky se nalijí 2 ml koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 a přidá se k ní cca 0,5 ml anilinu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Poté se do zkumavky přilijí přibližně 3 ml 10% dichromanu draselného $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.“

Reakcí primárních aromatických aminů s dusitanem alkalického kovu (nejčastěji dusitanem sodným NaNO_2) v prostředí anorganické kyseliny (např. kyseliny chlorovodíkové HCl) při teplotě okolo 0°C vznikají diazoniové soli:



Tato reakce se nazývá **diazotace** a je prvním stupněm výroby anilinových barviv. Vzniklé diazoniové soli jsou velmi nestabilní a reaktivní. Při zvýšení teploty by se v kyselém prostředí rozložily za vzniku dusíku N_2 a fenolu. Redukcí diazoniových solí vznikají hydraziny. Nejdůležitější je však jejich reakce s aromatickými aminy či fenoly za vzniku azobarviv. Tento typ reakce se nazývá **kopulace** a vzniklá azobarviva mají jako svůj strukturální základ **azobenzen**. Příkladem kopulační reakce je výroba acidobazického indikátoru **methyloranž**:



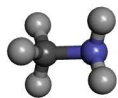
Sraženina
aniliniumsulfátu

Anilinová čern je
strukturálně velmi složitou
sloučeninou. Jedná se
o **nízkomolekulární
polymer**.

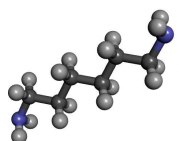
Methyloranž se používá
jako acidobazický
indikátor. V kyselém
prostředí je červená,
v zásaditém oranžová
až žlutá. Azobarvivem je
také **methylčerven**.

Barevnost azosloučenin je způsobena částmi molekuly, které se nazývají **chromofory**. Ty obsahují násobné vazby, které z viditelného světla absorbují některou složku a zobrazují se tak sami v doplňkové barvě. Chromoformem azobarviv je vazba **-N=N-**. Kromě toho obsahují aminy také **auxochromy** umožňující přenos barevnosti i na jinou látku.

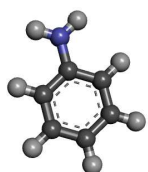
ZÁSTUPCI AMINŮ



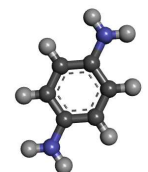
Methylamin CH_3NH_2 je bezbarvý plyn vznikající například rozkladem bílkovin. Využívá se pro výrobu metamfetaminu.



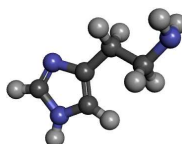
Hexan-1,6-diamin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ slouží pro výrobu polyamidových vláken (silon, nylon 6,6 aj.). Tato látka je jedovatá a má silný zápach.



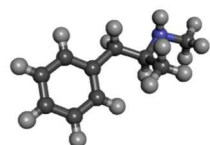
Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ je bezbarvá olejovitá vysokovroucí kapalina. Na vzduchu se snadno oxiduje a tmavne (žloutne až hnědne). Anilin se velmi málo mísí s vodou a je toxický. Používá se pro výrobu barviv a léčiv. Nachází se v černouhelném dehtu a je součástí barviva indiga.



Benzen-1,4-diamin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ je bezbarvá pevná látka, která se dříve hojně používala jako součást fotografických vývojek. V současnosti nachází využití při výrobě plastů nebo barviv.



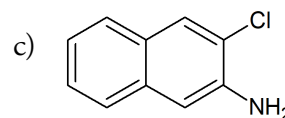
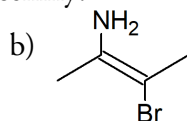
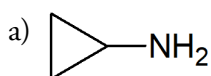
Histamin je pevná krystalická látka rozpustná ve vodě. Jedná se o hormon, který je produkován některými buňkami, například bílými krvinkami či nervovými buňkami. Funguje také jako přenašeč vzruchů v nervové soustavě (histamin je neurotransmitter).



Metamfetamin je všeobecně znám pod názvem pervitin. Tato droga byla poprvé připravena v roce 1887 v Japonsku a nacházela uplatnění při léčbě spavosti nebo astmatu. Povzbudivé účinky metamfetaminu byly využity vojáky během II. světové války. Dodnes se používá pro léčbu syndromu ADHD.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující sloučeniny:



2, Navrhněte 2 možnosti přípravy 2-pentylaminu a benzylaminu.

3, Vyhleďte hodnoty disociační konstanty pK_B ethylaminu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ a benzylaminu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ a porovnejte je s hodnotami z tab. 3.6. Vysvětlete.

4, Jak byste připravil ethylamoniumhydrogensulfát?

5, Vyhleďte strukturní vzorec anilinové žluti a navrhněte postup její přípravy.

Obdobné vlastnosti, jako methylamin CH_3NH_2 , má dimethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ a trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

Histamin rozšiřuje cévy a zvyšuje jejich prostupnost, což se může projevit tvorbou **otoků**. Ve větším množství může způsobit anafylaktický šok.

Mezi aminy je možné zařadit také alkaloidy **kokain** či **nikotin** nebo **adrenalin**.