



Josef Pacák

**JAK
POROZUMĚT
ORGANICKÉ
CHEMII**

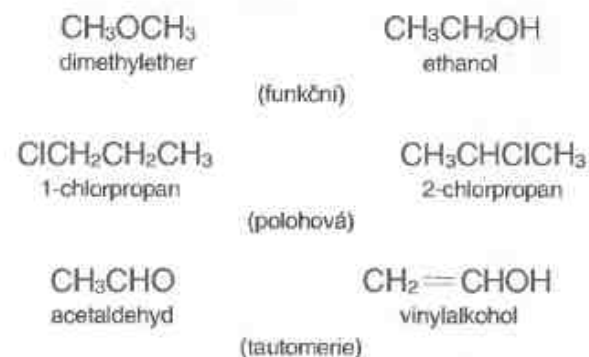
Karolinum

DŮLEŽITÉ SKUPINY ORGANICKÝCH SLOUČENIN (R je alkyl nebo aryl, Ar je aryl)

Název skupiny	Funkční skupina	Systematická přípona
Halogenderiváty RX	-X	není
Hydroxyderiváty Alkoholy, ROH Fenoly, ArOH	-OH -OH	-ol -ol
Ethers, ROR	-OR	není
Sloučeniny karbonylové Aldehydy, RCHO Ketony, RCOR	-CHO -CO-	-al (-karbaldehyd) -on
Kyseliny karboxylové RCOOH	-COOH	-ová kyselina (-karboxylová kyselina)
Estery kyselin karboxylových RCOOR	-COOR	-oát (-karboxylát)
Amidy kyselin karboxylových RCONH ₂	-CONH ₂	-amid (-karbamid)
Nitrily RCN	-CN	-nitril (-karbonitril)
Thioly (merkaptany) RSH	-SH	-thiol
Sulfidy (thioethery)	-SR	není
Kyseliny sulfonové	-SO ₃ H	-sulfonová kyselina
Aminy RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N	-NH ₂ , -NH-, =N-	-amin
Nitrosloučeníny RNO ₂	-NO ₂	není

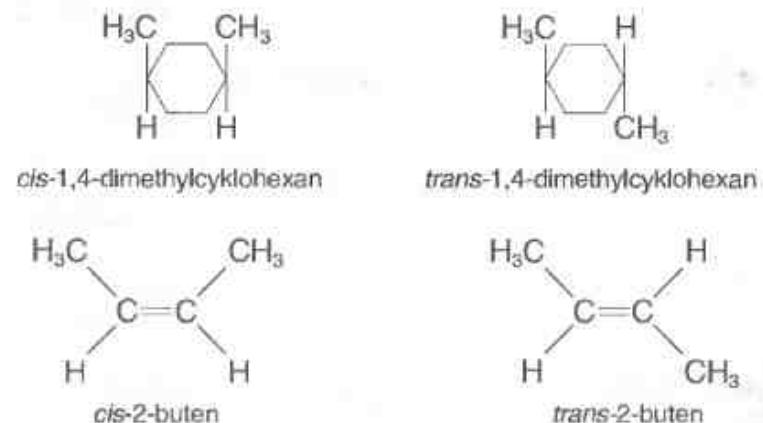
PŘEHLED JEDNOTLIVÝCH DRUHŮ IZOMERIE

Konstituční izomerie



Konfigurační izomerie

a) *cis-trans* izomerie



b) optická izomerie



UNIVERZITA KARLOVA

**JAK POROZUMĚT
ORGANICKÉ
CHEMII**

Na vnitřní straně vazby vpředu:
Důležité skupiny organických sloučenin
Přehled jednotlivých druhů izomerie

Na vnitřní straně vazby vzadu:
Třicet organických sloučenin, s výjimkou
syntetických polymerů, patřících podle
objemu jejich světové výroby mezi
průmyslově nejvýznamnější
Nebezpečné organické chemikálie

*Schválilo MŠMT ČR
dne 3. února 1998
pod č.j. 28 953/97 - 71
k zařazení do seznamu
učebnic pro střední školy
a vyšší odborné školy*

UNIVERZITA KARLOVA

Recenzenti:

doc. RNDr. Helena Klímová, CSc.

doc. RNDr. Eva Klímová, CSc.

Josef Pacák

**JAK POROZUMĚT
ORGANICKÉ
CHEMII**

UNIVERZITA KARLOVA
NAKLADATELSTVÍ KAROLINUM
PRAHA 1997

OBSAH

ZÁKLADNÍ ČÁST

1	ÚVOD DO ORGANICKÉ CHEMIE	13
1.1	Organická chemie a její význam	13
1.2	Historie organické chemie	14
1.3	Vznik prvních organických sloučenin na Zemi	16
1.4	Astrochemie	16
1.5	Výjimečnost prvku uhlíku	18
1.6	Vlastnosti organických sloučenin	19
1.7	Příprava organických sloučenin	20
1.8	Druhy a vlastnosti kovalentních vazeb	21
1.9	Vaznost	23
1.10	Uhlovodíky	24
1.11	Deriváty uhlovodíků, funkční skupiny	25
1.12	Znázorňování a zobrazování molekul pomocí modelů a vzorců; konstituce a struktura organických sloučenin	26
1.13	Principy názvosloví organických sloučenin	29
1.14	Elementární analýza	33
1.15	Chemické přeměny organických sloučenin	34
1.15.1	Definice základních pojmů	35
1.15.2	Způsoby chemických přeměn	37
1.15.2.1	Termické reakce	37
1.15.2.2	Fotochemické reakce	39
1.16	Průběh reakcí organických sloučenin	40

2	SYSTEMATICKÁ ČÁST	44	2.3.3.1.1	Acidobazické vlastnosti	88
2.1	Rozdělení organických sloučenin	44	2.3.3.1.2	Alkoholy	89
2.2	Uhlovodíky	46	2.3.3.1.2.1	Optická izomerie	90
2.2.1	Alkany	46	2.3.3.1.2.2	Chemické vlastnosti	91
2.2.1.1	Systematické názvosloví alkanů	48	2.3.3.1.3	Fenoly	94
2.2.1.2	Izomerie	48	2.3.3.1.3.1	Chemické vlastnosti	94
2.2.1.3	Homologické řady	50	2.3.3.2	Etery	95
2.2.1.4	Konformace alkanů	51	2.3.3.3	Karbonylové sloučeniny	97
2.2.1.5	Fyzikální vlastnosti	53	2.3.3.3.1	Chemické vlastnosti	98
2.2.1.6	Chemické vlastnosti	53	2.3.3.4	Karboxylové kyseliny	101
2.2.2	Cykloalkany	55	2.3.3.4.1	Chemické vlastnosti	103
2.2.2.1	Konformace cyklohexanu	55	2.3.3.5	Funkční deriváty karboxylových kyselin	106
2.2.2.2	Izomerie <i>cis-trans</i> na kruhu	57	2.3.3.5.1	Chemické vlastnosti	107
2.2.2.3	Fyzikální vlastnosti	58	2.3.4	Sírné deriváty	109
2.2.2.4	Chemické vlastnosti	58	2.3.5	Sloučeniny s různými funkčními skupinami	110
2.2.3	Alkeny	59	2.3.5.1	Substituční deriváty karboxylových kyselin	111
2.2.3.1	Izomerie <i>cis-trans</i> na vazbě C=C	60	2.3.5.1.1	Halogenkyseliny	111
2.2.3.2	Fyzikální vlastnosti	61	2.3.5.1.2	Aminokyseliny	111
2.2.3.3	Chemické vlastnosti	61	2.3.5.1.3	Hydroxykyseliny	112
2.2.4	Cykloalkeny	64	2.3.5.1.4	Ketokyseliny	112
2.2.5	Alkadieny	64	2.3.5.2	Hydroxyderiváty karbonylových sloučenin	113
2.2.6	Alkiny	65	2.3.5.3	Deriváty kyseliny uhličitě	113
2.2.6.1	Fyzikální vlastnosti	66	2.3.5.4	Substituované fenoly	114
2.2.6.2	Chemické vlastnosti	66	2.4	Přírodní látky	115
2.2.7	Areny	68	2.4.1	Přírodní látky s jednoduchou strukturou	118
2.2.7.1	Delokalizace elektronů π	68	2.4.2	Aminokyseliny, peptidy a bílkoviny	121
2.2.7.2	Názvosloví arenů	70	2.4.2.1	Aminokyseliny	121
2.2.7.3	Fyzikální vlastnosti	72	2.4.2.2	Peptidy	123
2.2.7.4	Chemické vlastnosti	72	2.4.2.3	Bílkoviny	124
2.3	Deriváty uhlovodíků	75	2.4.2.3.1	Rozdělení bílkovin	125
2.3.1	Halogenové deriváty	77	2.4.3	Sacharidy	126
2.3.1.1	Fyzikální vlastnosti	77	2.4.3.1	Monosacharidy	127
2.3.1.2	Chemické vlastnosti	78	2.4.3.2	Oligosacharidy	132
2.3.2	Dusíkaté deriváty	80	2.4.3.3	Polysacharidy	134
2.3.2.1	Nitrosloučeniny	80	2.4.4	Lipidy	135
2.3.2.1.1	Chemické vlastnosti	81	2.4.4.1	Jednoduché lipidy	136
2.3.2.2	Aminy	82	2.4.4.1.1	Acylglyceroly	136
2.3.2.2.1	Chemické vlastnosti	83	2.4.4.1.2	Vosky	137
2.3.3	Kyslíkaté deriváty	86	2.4.4.1.3	Prostaglandiny	137
2.3.3.1	Hydroxysloučeniny	87	2.4.4.2	Složené lipidy	137
			2.4.4.3	Isoprenoidy	138

2.4.4.3.1	Terpenoidy	138
2.4.4.3.2	Steroidy	139
2.4.5	Nukleové kyseliny	141
2.4.6	Alkaloidy	143
2.4.7	Přírodní barviva	144
3	ORGANICKÁ CHEMIE KOLEM NÁS	147
3.1	Základní suroviny průmyslové organické chemie	147
3.1.1	Zemní plyn	148
3.1.2	Ropa	148
3.1.3	Uhlí	150
3.2	Syntetické makromolekulární sloučeniny	151
3.3	Syntetická barviva a pigmenty	160
3.4	Detergenty	161
3.5	Kosmetika	163
3.6	Léčiva	167
3.7	Chemická antikoncepce	172
3.8	Pesticidy	173
3.9	Organická chemie v potravinářství	176
3.10	Výbušniny	178
3.11	Toxikomanie	179
	VÝBĚROVÁ ČÁST	
4	MODERNÍ NÁZORY NA KOVALENTNÍ VAZBU	181
5	VZTAH MEZI FYZIKÁLNÍMI VLASTNOSTMI A STRUKTUROU	186
5.1	Teplota varu	186
5.2	Teplota tání	187
5.3	Rozpustnost	188
5.4	Rotace rovinně polarizovaného světla	189
5.4	Barevnost	192
6	SPONTÁNNOST DĚJŮ A CHEMICKÉ ROVNOVÁHY	193
6.1	Spontánní průběh dějů	193
6.2	Chemické rovnováhy	197

7	REAKCE REDOXNÍ A ACIDOBAZICKÉ	200
7.1	Reakce redoxní	201
7.2	Reakce acidobazické	202
7.3	Acidobazické vlastnosti jednoduchých hydridů	205
7.4	Acidobazické vlastnosti derivátů hydridů	207
7.4.1	Deriváty vody	207
7.4.2	Deriváty amoniaku	210
7.4.3	Deriváty methanu	212
7.5	Sulfonové kyseliny	215
8	REAKČNÍ MECHANISMY	217
8.1	Radikálová substituce	218
8.2	Elektrofilní adice bromovodíku na alkeny	219
8.3	Elektrofilní adice bromu na alkeny	220
8.4	Adice vody na cyklohexen	220
8.5	Rovnováhy keto-enol	221
8.6	Elektrofilní substituce	221
8.7	Nukleofilní substituce a eliminace u alkylhalogenidů	223
8.8	Nukleofilní adice na karbonylovou skupinu	225
8.8.1	Adice organohořečnatých sloučenin na karbonylovou skupinu	226
8.8.2	Tvorba poloacetalů	226
8.8.3	Alkalicky kondenzovaná aldolová kondenzace	227
8.9	Kyselí katalyzovaná esterifikace karboxylových kyselin	228
8.10	Hydrolyza esterů karboxylových kyselin	229
8.11	Acetocianová kondenzace	229
8.12	Cykloadiční reakce	230
8.13	Přesmyk cyklohexanonoximu	231
8.14	Oxidační čísla v organické chemii	232
9	ORGANICKÁ SYNTÉZA	234
9.1	Syntéza alkanů	234
9.2	Syntéza alkenů	235
9.3	Syntéza alkinů	236
9.4	Syntéza arenů	237
9.5	Syntéza halogenderivátů	237
9.5.1	Syntéza alkylhalogenidů	238
9.5.2	Syntéza arylhalogenidů	240
9.6	Syntéza nitroderivátů	241

9.7	Syntéza aminoderivátů	242
9.7.1	Syntéza alkylaminů	242
9.7.2	Syntéza arylaminů	244
9.8	Syntéza hydroxyderivátů	244
9.8.1	Syntéza alkoholů	244
9.8.2	Syntéza fenolů	246
9.9	Syntéza etherů	247
9.10	Syntéza karbonylových sloučenin	247
9.10.1	Syntéza aldehydů	248
9.10.2	Syntéza ketonů	248
9.11	Syntéza hydroxyaldehydů a hydroxyketonů	250
9.12	Syntéza karboxylových kyselin	251
9.13	Syntéza esterů	254
9.14	Syntéza β -ketoesterů	255
10	EKOLOGIE A ORGANICKÁ CHEMIE	256
 KONTROLNÍ ČÁST		
11	ÚLOHY	263
12	ŘEŠENÍ ÚLOH	281
	REJSTRÁK	303

PŘEDMLUVA

Posláním této knížky je seznámit čtenáře se základními poznatky z organické chemie a ukázat, jak tato vědní disciplína zasahuje i do našeho každodenního života.

Knížka je napsána poněkud netradičně, a to stupňovitě. V prvním stupni jsou vysvětlovány skutečně jen základy organické chemie, potřebné pro její případné další hlubší studium, včetně ukázek jejich aplikace v každodenní praxi. V druhém stupni jsou některé partie základní látky rozvedeny podrobněji. Třetí stupeň představuje sbírku 300 úloh, vztahujících se k probírané látce, i s jejich řešením.

Tento způsob sepsání jsem zvolil proto, aby obsah knížky vyhovoval širšímu čtenářskému okruhu. Prvý stupeň by mohl představovat základní látku z organické chemie, určenou studentům našich gymnázií a vyžadovanou u přijímacích zkoušek na vysoké školy. Druhý stupeň by mohl posloužit jejich učitelům, aby podle časových možností a podle schopnosti žáků základní látku rozšiřovali. Společně by mohly být použity jako učební pomůcka v bakalářském studiu učitelství chemie, případně při studiu na vysokých školách, kde není chemie hlavním předmětem.

Výběr látky staví autora každé učebnice před mnohé problémy, chce-li látku srozumitelně podat a přitom nepřekročit únosný rozsah. Tak jsem např. záměrně blíže nerozváděl fyzikální metody, sloužící ke stanovení struktury, protože jejich podrobnější znalosti, jakkoli pro chemika velmi důležité, přesahují podle mého názoru rámec všeobecného vzdělání a případní zájemci se mohou o těchto metodách poučit ve standardních vysokoškolských učebnicích organické chemie či ve speciálně k tomu účelu napsaných publikacích.

U mnohých studentů převládá názor, že organická chemie je neužitečným souborem velkého množství nesrozumitelných vzorců a rovnic bez vnitřních souvislostí a že nezbyvá, mají-li z ní složit zkoušku, než všechno namemorovat.

V této knížce, jak už vypovídá její název, jsem se proto snažil podat látku tak, aby jí čtenář snadněji porozuměl a aby se mu po jejím prostudování jevila organická chemie taková, jaká skutečně je, tedy zajímavá a logická.

červen 1996

Josef Pacák

ZÁKLADNÍ ČÁST

I ÚVOD DO ORGANICKÉ CHEMIE

1.1 Organická chemie a její význam

Organická chemie je odvětví chemie, které se zabývá studiem organických sloučenin, a to jak jejich složením, tak jejich vlastnostmi, přípravou a použitím.

Organickými sloučeninami přitom dnes rozumíme uhlíkaté sloučeniny s výjimkou některých nejjednodušších, jako jsou oxidy uhlíku, sirouhlík či kyselina uhličitá a její soli, uhličitany, které řadíme ke sloučeninám anorganickým. Naproti tomu nejjednodušší hydrid uhlíku, metan, patří mezi jednu z nejdůležitějších organických sloučenin, a to jak z hlediska teoretického, tak i praktického.

Název organické sloučeniny původně vyjadřoval skutečnost, že jde o sloučeniny vznikající v živém organismu. Přestože se v minulém století, především zásluhou německého chemika **Wöhlera**, ukázalo, že tyto látky lze připravovat uměle, v laboratoři, tedy v nepřítomnosti organismů, udržel se tento název dodnes a stále se užívá.

Myšlenku středověkého alchymisty a lékaře **Paracelsa**, že ke vzniku organických sloučenin je potřebná tzv. **vitální síla** (lat. *vis vitalis*) přítomná v živých organismech, prosazovali počátkem minulého století švédský chemik **Berzelius**, označovaný za zakladatele anorganické chemie, a francouzský chemik **Gerhard**. Navzdory této představě připravil v roce 1828 Wöhler zahříváním kyanatanu amonného **močovinu**, typický, byť odpadní produkt látkové výměny savců. Přesto ani Wöhler sám, ani jeho učitel Berzelius nepovažovali tento pokus za popření vitální teorie, zřejmě proto, že příprava kyanatanu vycházela z tzv. žluté krevní soli, dnes nazývané hexakvanoželeznatan draselný, $K_4Fe(CN)_6$. Tato sloučenina byla totiž tehdy připravována z krve a jiných živočišných zdrojů (např. z rohoviny) a podle obou učenců byla vitální síla přítomna již i v kyanatanu, a mohla se proto na vzniku močoviny podílet. K definitivnímu odmítnutí teorie vitální síly došlo až o několik desítek let později, a to na základě laboratorních příprav dalších organických sloučenin.

Význam organické chemie je mimořádný. S organickými sloučeninami se setkáváme doslova na každém kroku. Vedle vody a solí jsou podstatnou součástí všech buněčných organismů, tedy i lidského těla. Bez nich by nemohl existovat život v té formě, jak se na naší planetě vyvinul, ani jeho projevy, jako je růst, udržování či rozmnožování jedinců. Organické sloučeniny jsou též součástí živočišné **potravy** (např. masa, mléka, obilí, brambor) a jsou i významným **podpůrným materiálem** živočišných i rostlinných těl (kolagen, keratin, chitin, celulóza). Představa o existenci života, založená na jiných než organických sloučeninách, je z hlediska současných vědeckých poznatků nemyslitelná.

Organické sloučeniny, i když obvykle ne v čisté formě, ale ve směsi s jinými látkami, slouží lidské společnosti od nepaměti, např. jako **konstrukční materiál** (dřevo, sláma, konopí), k **odívání** (vlna, hedvábí, bavlna) nebo jako prostředek **šíření informací** (papyrus, papír).

V tomto století objevili chemici **látky s rozsáhlým praktickým použitím**, které zcela změnily způsob našeho života. Dnešní civilizace se již neobejde bez nejrůznějších plastů, syntetických vláken a kaučuků, léčiv, pesticidů (prostředků proti škůdcům), detergentů (čisticích prostředků), barviv, lepidel a dalších produktů moderního chemického průmyslu. Není pochyb, že rozsáhlé použití těchto materiálů má i své stinné stránky, což není vinou chemie ani chemiků, ale nezodpovědných lidských individuí, která s nimi hazardně až zločinně zacházejí.

Mezi organickými sloučeninami nacházíme mnoho látek **snadno vznětlivých** (např. plynné nebo těkavé uhlovodíky a ethery, které ve směsi se vzduchem jiskrou zapáleny explodují), **výbušných** (např. některé estery kyseliny dusičné a nitrosloučeniny), **prudce jedovatých** (např. alkaloidy, hadí jedy, yperit, chlorované dioxiny), **alergenních** (způsobujících např. kožní ekzémy) nebo **karcinogenních**, tj. vyvolávajících rakovinu (např. některé aromatické uhlovodíky, naftylaminy, nitrosaminy, aflatoxiny). Z toho plyne, že práce s organickými sloučeninami vyžaduje dodržování přísných bezpečnostních pravidel, nemá-li při ní dojít k ohrožení zdraví.

Organická chemie má ovšem ještě jiný než jenom praktický význam. Studium jejich sloučenin proniká člověk do **tajemství uspořádání hmoty** a studium jejich reakcí mu usnadňuje lépe **rozumět chemickým dějům, probíhajícím v živých bytostech**.

1.2 Historie organické chemie

Hledáme-li v historii prvá, i když neuvědomnělá setkání člověka s chováním organických sloučenin, dostáváme se do dávné minulosti, kdy se lidstvo sezna-

movalo pomocí různých, spontánně probíhajících **kvasných procesů** s přeměnou cukrů v **alkohol** (kvašení ovocných šťáv) či **kyselinu mléčnou** (kysání zelí), alkoholu v **ocet** (kysání vína) nebo **mikrobiálním rozkladem tuků a olejů** (žluknutí másla).

Mezi ranné seznamování lidstva s chemií lze řadit i jeho zkušenosti s barvivy, získávanými z přírodních materiálů. Tak např. intenzivně modré barvivo **indigo**, získávané z rostlin druhu *Indigofera*, rostoucího v Indii a Indonesii, nebo červené barvivo **alizarin**, obsažené v kořenech mořeny barvířské (*Rubia tinctorum*), rovněž od nepaměti užívané v Egyptě, Persii a Indii, patří mezi první, poměrně čisté organické sloučeniny, které člověk získal. K nim náleží i základní složka rudohnědého barviva **henny** (*Lawsonia alba*) lawson a **karmínová barviva** z některých středomořských měkkýšů, např. z červce nopálového (*Coccus cacti*). Stojí za zmínku, že alizarinem byly barveny uniformy Napoleonových vojáků a že hennou si údajně barvil vousy prorok Mohamed.

Vznik organické chemie jako skutečné vědy se klade přibližně do konce osmnáctého a začátku devatenáctého století, kdy vedle objevů mnoha prvků byly zkoumány organické sloučeniny, připravené předtím v chemicky čisté formě z přírodních materiálů (např. organické kyseliny nebo alkaloidy). Mezi nejvýznamnější osobnosti té doby patřil zejména Švéd **Scheele**. Byl objevitelem kyanovodíku, glycerolu, acetaldehydu a mnoha dalších organických sloučenin a byl přezdíván otcem organické chemie.

V r. 1835 prohlásil již zmíněný Wöhler, že organická chemie mu připomíná tropický prales, plný podivuhodných věcí, z něhož najít cestu se zdá být téměř nemožné. Toto tvrzení se může jevit při porovnání tehdejší situace, kdy bylo známo jen několik set sloučenin, s dnešní značně nadsazeně. Ale úloha badatelů, zabývajících se v minulém století organickými sloučeninami, nebyla nijak záviděníhodná. Byla etapou naprostého tápání, kdy ještě neexistovala strukturální teorie, panoval chaos v psaní vzorců i v označování sloučenin, pojmy izomerie či prostorové uspořádání molekul byly neznámé, počet činidel byl velmi omezený, o průběhu reakcí se nevědělo nic a vnitřní souvislosti mezi jednotlivými reakcemi bylo možno jen tušit. A způsobem charakterizace sloučenin, vedle jejich teploty tání či varu, byla jen **elementární analýza**. Tato analýza, udávající druh prvků a zejména jejich procentuální zastoupení ve sloučeninách, spočívá v rozkladu organické látky a určení kvality případně kvantity vzniklých produktů. Tak např. množství uhlíku a vodíku se stanovuje spálením odváženého vzorku v proudu kyslíku v přítomnosti oxidu měďnatého a zjištěním množství vzniklého oxidu uhličitého a vody.

Je třeba se hluboce sklonit před průkopnickými pracemi tehdejších chemiků, kteří svým intelektem a genialitou dokázali nalézt z oné „džungle“ cestu ven a vytvořit předpoklady pro netušený rozvoj organické chemie, který jejich zásluhou i zásluhou jejich následovníků pokračuje dodnes.

1.3 Vznik prvních organických sloučenin na Zemi

Vzhledem k tepelné citlivosti většiny organických sloučenin se první z nich objevily na Zemi až poté, co teplota povrchu klesla natolik, že nezpůsobovala jejich rozklad. Bylo to před více než třemi miliardami let, kdy příroda teprve připravovala podmínky ke vzniku života. Tehdy měla zemská atmosféra zcela jiný charakter, protože neobsahovala žádný kyslík (ten byl chemicky vázán v zemských minerálech a jako volný v atmosféře se objevil teprve po vzniku zelených rostlin), ale sestávala především z vodních par a vodíku. Vodík postupně z atmosféry vymizel, protože — s ohledem na svou malou relativní molekulovou hmotnost — unikl z dosahu zemské přitažlivosti. Vodní páry po ochlazení zemského povrchu zkonzovaly v oceány. Zato do atmosféry přibýly plyny uvolněné vulkanickou činností, např. oxid uhličitý, amoniak, dusík a metan. Tyto pak pravděpodobně sloužily jako výchozí materiál pro vznik jednodušších organických sloučenin, jako jsou aminokyseliny, monosacharidy a dusíkaté báze, z nichž se pak mohly dále tvořit složitější látky jako peptidy, bílkoviny, polysacharidy a s pomocí fosfátů, obsažených v mořské vodě, i nukleové kyseliny. Chemické děje se tehdy uskutečňovaly za podmínek dnes už neexistujících, totiž v prostředí vysoké radioaktivity, intenzivního ultrafialového záření (ozonová vrstva, dnes zachycující většinu tohoto záření, přicházejícího ze Slunce, tehdy ještě neexistovala), v silném magnetickém poli a za intenzivních elektrických výbojů v atmosféře.

Některé pokusy, uskutečněné v laboratořích za podmínek, blízkých se alespoň zčásti podmínkám, předpokládaným v tehdejší praatmosféře, ukazují, že taková cesta je z chemického hlediska možná.

V této souvislosti sluší připomenout, že Země je jediná ze všech těles sluneční soustavy, v níž se oxid vodíku nalézá ve všech třech svých skupenstvích, a že především existence kapalného skupenství, tedy vody, sehrála při vzniku života a jeho přetrvávání na naší planetě zásadní úlohu.

1.4 Astrochemie

V souvislosti s úvahami o vzniku organických sloučenin na Zemi a o složení její praatmosféry je fascinující studovat atmosféru a povrch jiných kosmických těles. To nám, vedle astrofyzikálních spektroskopických metod, umožňují zejména kosmické sondy.

Podle našich současných znalostí je **Slunce**, převyšující svojí hmotností všechny planety i měsíce sluneční soustavy dohromady, gigantická plynová koule, sestávající z atomárního vodíku a helia, pravděpodobně s pevným jádrem, vyzařující teplo a světlo. Zdrojem tohoto záření jsou každou sekundu v jaderné reakci spotřebované 4 miliony tun vodíku, měnící se v helium.

Jdeme-li **za hranice sluneční soustavy**, nalézáme v mezihvězdném prostoru vedle atomů obou zmíněných prvků ještě molekuly OH, CH a CS. Tyto molekuly by byly v pozemských podmínkách krajně nestálé (odporují našim představám o vaznosti) a pokud by v nich měly vzniknout, ihned by se chemicky měnily v molekuly stářejší. Z větších molekul, které byly v mezihvězdném prostoru prokázány, avšak které se rovněž na Zemi nevyskytují, to jsou např. HC_{11}N , C_3H_4 či C_4H . Nízké teploty a rozptýlenost hmoty v prakticky nekonečných prostorech vesmíru zaručují i těmto, v našem prostředí nesporně velmi reaktivním molekulám dostatečnou stálost. V mezihvězdném prostoru jsou ale přítomny i molekuly na Zemi stálé, jako jsou např. molekuly vodíku, oxidu uhelnatého, ethanolu, kyseliny mravenčí, vody, sulfanu i oxidu siřičitého.

Ve sluneční soustavě známe doposud jen tři měsíce s vlastní atmosférou. Jde o měsíc Jupitera Io, měsíc Saturna Titan a měsíc Neptuna Triton.

Io byl studován americkou sondou Voyager 1 v roce 1979. Bylo zjištěno, že velikostí odpovídá našemu Měsíci, ale má pro člověka zcela nehostinné prostředí. Jeho atmosféra obsahuje zejména oxid siřičitý a povrch je barevný, červený a žlutý, a sestává ze ztuhlé síry. Je poset vulkány, jimiž proráží kapalná síra, ukrytá pod povrchem, do mnohakilometrových výšek.

Táž sonda v roce 1980 zjistila, že **Titan** má mnohem hustší atmosféru než Země a že v ní, vedle významného množství methanu, převládá dusík. S ohledem na nízkou teplotu je metan převážně ve skupenství kapalném, tedy jako voda na Zemi.

V roce 1989 míjel Voyager 2 planetu Neptun a její měsíc **Triton**. Ten je poněkud menší než náš Měsíc a má atmosféru rovněž složenou z dusíku. Protože teplota na Tritonu je $-236\text{ }^\circ\text{C}$, vytváří dusík na jižním pólu „sněhovou“ čepičku.

Z planet sluneční soustavy je chemicky zvláště zajímavá **Venuše**, a to pro svůj výrazný „skleníkový efekt“. Je způsoben především oxidem uhličitým, tvořícím téměř 100 % atmosféry, který zachytává většinu tepla vyzařovaného planetou. Teplota Venuše je tedy mnohem vyšší, než by odpovídalo její vzdálenosti od Slunce. Povrch je svažován četnými dešti, ale na rozdíl od dešťů pozemských tam prší kyselina sírová.

Množství oxidu uhličitého v zemské atmosféře je zatím jen 0,3 %, ale „skleníkový efekt“ Venuše je předobrazem toho, co by při nerozumném chování lidstva jednou mohlo postihnout i naši planetu.

1.5 Výjimečnost prvku uhlíku

Uhlík má v periodické soustavě prvků zcela výjimečné postavení, které je zřejmé jak z počtu jeho sloučenin, tak i z jejich vlastností. Co do počtu převyšují uhlíkaté sloučeniny sloučeniny kteréhokoli jiného prvku s výjimkou vodíku o několik řádů, co do vlastností jsou uhlíkaté, tedy organické sloučeniny – na rozdíl od většiny sloučenin anorganických – obvykle látky s poměrně nízkou teplotou tání a varu, nestálé při vyšších teplotách, nerozpustné ve vodě a elektricky nevodivé.

Nahlédnutím do statistik zveřejňovaných v mezinárodním chemickém časopise *Chemical Abstracts*, zjistíme, že počet sloučenin obsahujících uhlík se dnes blíží k 15 milionům a jejich počet každoročně stoupá o téměř jeden milion. Obrovský počet poznáných organických sloučenin je dán tím, že uhlíkové atomy jsou schopné vytvářet řetězce prakticky neomezené délky i tvaru, kteroužto vlastnost nemá žádný z jiných prvků. Tyto řetězce mohou být **acyklické** (necyklické, otevřené) i **cyklické** (kruhové, uzavřené), přičemž mohou být ještě různě větveny. **Kombinované řetězce** obsahují oba druhy řetězců, přičemž část acyklická se nazývá **postranní řetězec**.

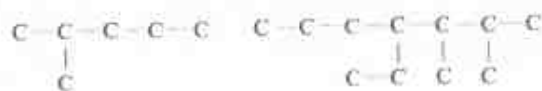
Uvedme si několik příkladů uhlíkových řetězců s tím, že tyto řetězce nejsou schopny samostatné existence, ale změní se v reálné organické sloučeniny až po připojení atomů dalších prvků:

Acyklické řetězce

nerozvětvené



rozvětvené

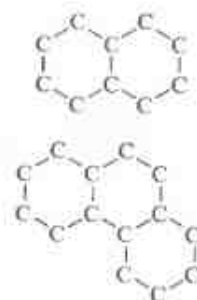


Cyklické řetězce

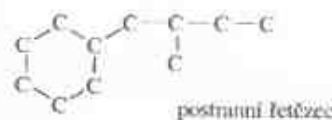
monocyklické



vícecyklické



Kombinované řetězce



S ohledem na ohromné množství existujících organických sloučenin je pozoruhodné, že počet prvků, které se na výstavbě jejich molekul účastní, je značně omezený. Vedle **vodíku**, který je přítomen téměř ve všech organických sloučeninách, se v nich nejčastěji setkáváme ještě s **kyslíkem**, **dušíkem**, **sírou**, **halogeny** a **fosforem**.

1.6 Vlastnosti organických sloučenin

Tvrzení, že anorganické sloučeniny se liší od sloučenin organických vyššími teplotami tání a varu, není přesné. Uvedené rozdílné vlastnosti sloučenin jsou totiž dány především druhem vazeb, kterými jsou atomy spojeny. Vyšší teploty tání a varu mají sloučeniny obsahující **vazby iontové**, což jsou mnohé sloučeniny anorganické jako např. soli, zatímco nižší teploty tání a varu mají sloučeniny s **vazbami kovalentními**, jimiž jsou především sloučeniny organické. Potvrzením toho je skutečnost, že existuje i řada anorganických sloučenin, které mají velmi nízké teploty tání i varu, např. halogenovodíky, sulfan či amoniak, a to právě proto, že v jejich molekulách jsou vazby kovalentní.

Relativní molekulová hmotnost většiny organických sloučenin je malá a pohybuje se řádově ve stovkách jednotek. Tyto látky označujeme jako **nízkomolekulární** na rozdíl od sloučenin **makromolekulárních**. Do této druhé skupiny patří

sloučeniny s relativní molekulovou hmotností řádu desítek či stovek tisíc a patří mezi ně nejen mnohé, mimořádně biologicky významné sloučeniny, např. bílkoviny, polysacharidy či nukleové kyseliny, ale i četné látky připravené synteticky, jako jsou např. plasty.

Mnohé z makromolekulárních sloučenin označujeme jako **polymery**, sloučeniny, jejichž molekuly tvoří propojením těchž strukturních jednotek, zvaných **metry**, dlouhé řetězce. Některé polymery jsou přírodního původu, např. celulósa, jiné byly připraveny synteticky, např. polyethylen.

1.7 Příprava organických sloučenin

Organické sloučeniny se připravují buď v laboratoři, nebo v chemických závodech. V prvním případě mluvíme o **laboratorní přípravě**, v druhém o **průmyslové výrobě**. Zatímco při laboratorní přípravě se pracuje nejčastěji ve skleněných zařízeních, jsou aparatury, používané v chemických závodech, vesměs kovové nebo zhotovené z odolných plastů. Další rozdíl je ten, že se v chemických závodech, vzhledem k větší odolnosti kovů ve srovnání se sklem, často pracuje za vyšších tlaků.

Výchozími surovinami u laboratorních příprav jsou nejrůznější chemikálie, mnohdy velmi drahé a obtížně dostupné. Při chemické výrobě je však třeba vycházet z běžných a levných chemických materiálů, získávaných především z **fosilních** (pravěkých) a bohužel neobnovitelných surovin, jako jsou **zemní plyn**, **ropa** a **uhlí**. Předpokládá se, že všechny tyto suroviny se začaly tvořit před mnoha miliony let složitými geochemickými přeměnami uhynulých rostlinných nebo živočišných organismů za mimořádných podmínek (omezený přístup vzduchu, vysoké tlaky a teploty). A protože organismy, z nichž tyto materiály vznikly, se vytvořily díky účasti slunečního záření. lze tvrdit, že energie obsažená v zemním plynu, uhlí či benzínu je v podstatě chemicky nashromážděná sluneční energie.

Chemickým zpracováním zemního plynu a ropy se zabývá zvláštní chemické odvětví, zvané **petrochemie** (lat. petra. skála; název vyjadřuje, že ropa se těží z vrtů v zemské kůře).

Význam **recentních** (soudobých) surovin, jako jsou **celulósa**, **škrob** a **sacharosa**, tvořících se v rostlinných tělech, není zatím zdaleka takový jako surovin fosilních. Nicméně je nezvratnou skutečností, že v neďaleké budoucnosti budou fosilní neobnovitelné suroviny vyčerpány a že význam recentních surovin prudce vzroste. Zatím však jejich využití jako průmyslových surovin není uspokojivě vyřešeno a chemiky čeká na tomto poli nesnadný, ale nesmírně významný úkol.

1.8 Druhy a vlastnosti kovalentních vazeb

Kovalentní vazby mohou být **jednoduché**, **dvojně** nebo **trojně**. U jednoduchých vazeb sdílejí dva atomy společně dvojici elektronů, u dvojných dvojice dvě, u trojných tři. Dvojně a trojně vazby označujeme společným názvem **vazby násobné**.

Jednoduchá vazba se označuje jako **vazba σ** a její elektrony, ležící na spojnici obou atomových jader, jako **elektrony σ** . Dvojná a trojná vazba se skládá z vazby σ a jedné, resp. dvou vazeb π . **Vazby π** jsou méně pevné než vazby σ a neleží na spojnici mezi atomovými jádry, ale v jejím blízkém okolí. Elektrony vazeb π označujeme jako **elektrony π** . Účinkem elektrického pole se snadněji vychýlí ze své polohy než elektrony σ .

Protože vyznačování vazeb dvojicemi elektronů je pracné a u složitějších vzorců málo přehledné, používá se pro vyjádření jednoduché vazby jedné spojnice mezi atomy a pro dvojnou, resp. trojnou vazbu dvou nebo tří těchto spojnic. Ačkoli jsou vazby σ a vazby π jiného charakteru, pro oba tyto druhy používáme těchž spojnic.



Jednoduché kovalentní vazby rozdělujeme na nepolární a polární. **Nepolární** jsou takové, v nichž jsou elektrony σ mezi atomy, které spojují, rovnoměrně rozloženy. Je to v případech, kdy spojené atomy mají stejnou nebo blízkou elektronegativitu, jak je tomu např. u vazeb $C-C$ nebo $C-H$ v uhlovodících. U atomů s různou elektronegativitou, jako např. u vazeb $C-F$, $C-Cl$ nebo $C-O$, jsou elektrony, dvojici atomů spojující, posunuty směrem k elektronegativnějšímu atomu, tedy k atomům F, Cl nebo O a tento atom získává **částečný záporný náboj**, označovaný δ^- . Stejně velký **částečný kladný náboj δ^+** získává atom C. Takové kovalentní vazby nazýváme **polární**.

Polárity vazeb hraje při chemických reakcích velkou úlohu, protože se díky jí vytvářejí centra kladných a záporných elektrických nábojů, která jsou pak v průběhu chemických reakcí napadána elektricky opačně nabitými částicemi činidel.

U násobných vazeb, především u takových, kdy jeden z atomů má výrazně větší elektronegativitu, jako je tomu u karbonylové skupiny $C=O$, jsou elektrony π trvale vychýleny k atomu kyslíku a vytváří silně polární dvojnou vazbu $C^{\delta+}=O^{\delta-}$.

Jiným významným rysem kovalentních vazeb je jejich **pevnost**. Je různá pro různé vazby a u atomů, schopných vytvářet mezi sebou vazby jednoduché i dvojně, případně i trojně, stoupá od jednoduchých přes dvojně k trojným:



Při vzniku jakékoli vazby se vždy uvolňuje energie, proto atomy spojené vazbou mají menší energii a jsou stáblejší než atomy původní. Stejně jako v anorganické chemii platí, že ke štěpení každé vazby je vždy zapotřebí energii dodávat, a to tím víc, čím je vazba pevnější. Totéž množství energie se naopak při jejím vzniku uvolňuje. Tato energie se označuje jako energie disociační (viz tab. 1.1).

Tabulka 1.1

Hodnoty disociačních energií některých vazeb (v kJ · mol⁻¹)

Vazba	Disociační energie	Vazba	Disociační energie
C—H	414	O—H	464
C—F	439	C—C	347
C—Cl	331	C=C	611
C—O	351	C≡C	837
C—N	293	C=O	732

Pro kovalentní vazby jsou rovněž charakteristické jejich řád a délka. Řádem vazby přitom rozumíme počet elektronových dvojic, podléjejících se na vazbě mezi atomy. U jednoduchých vazeb má vazebný řád hodnotu 1, u dvojných 2, u trojných 3. U některých sloučenin nemá řád hodnotu celého čísla, např. u vazeb C—C v molekule aromatického uhlovodíku benzenu je to 1,5 (viz tab. 1.2).

Tabulka 1.2

Řád a délky některých vazeb (v pm)

Vazba	Řád vazby	Délka
C—H	1	109
C—O	1	143
C=O	2	123
C—C	1	154
C—C (benzen)	1,5	139
C=C	2	134
C≡C	3	120

Vychází-li z určitého atomu více vazeb, je pro geometrii molekuly velmi důležité, jaké úhly spolu svírají. Pro jednoduché vazby C—C činí tento úhel 109°28', pro dvojně vazby C=C 120° a pro trojně vazby C≡C 180°. U jednoduchých vazeb, vycházejících z atomů N nebo O, se jejich hodnota blíží rovněž 109°, u dvojných hodnotě 120°.

1.9 Vaznost

Vaznost prvků je počet vazeb, kterými se jejich atomy zapojují kovalentními vazbami do molekul. Tento počet je pro vodík a pro prvky druhé periody, uhlík, dusík, kyslík a fluor, konstantní a rovná se počtu vodíkových atomů v jejich nejjednodušších hydridech. U dalších prvků je situace podobná (viz tab. 1.3).

Tabulka 1.3

Vaznost prvků

Prvek	Hydrid	Vaznost	Prvek	Hydrid	Vaznost
vodík	H ₂	1	fosfor	PH ₃	3
uhlík	CH ₄	4	síra	H ₂ S	2
dusík	NH ₃	3	chlor	HCl	1
kyslík	H ₂ O	2	brom	HBr	1
fluor	HF	1	jod	HI	1

Rozdíl proti prvkům druhé periody však spočívá v tom, že prvky vyšších period mohou být do molekul zapojeny i větším počtem kovalentních vazeb, fosfor např. též pěti a síra čtyřmi nebo šesti jednotkami.

Situace se poněkud mění u iontů. Nese-li atom, o jehož vaznosti uvažujeme, jeden kladný náboj, má vaznost o jednotku větší a atom s jedním záporným nábojem o jednotku menší, než jak je uvedeno v předcházející tabulce. Např. v NH₄⁺ je dusíkový atom čtyřvazný a v OH⁻ je kyslíkový atom jen jednovazný.

Dvojná vazba se považuje za dvě, trojná za tři vazebné jednotky.

Atomy dvoj- a třívazných prvků, především kyslíku, dusíku a síry, mohou být rovněž zapojeny do uhlíkatých řetězců, ať acyklických nebo cyklických. Např. existují acyklické řetězce



nebo řetězce cyklické jako např.



Takové cykly či kruhy, obsahující atomy i jiných prvků než uhlíku, nazýváme heterocykly (fec. heteros, jiný).

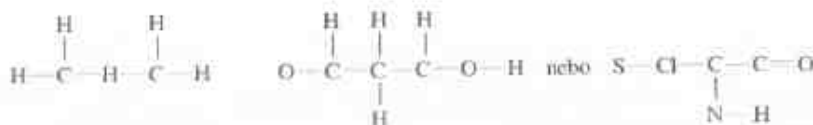
1.10 Uhlovodíky

Doplníme-li chybějící valence v uhlíkových řetězcích vodíkovými atomy, dospějeme ke sloučeninám nazývaným **uhlovodíky**. Tento název vyjadřuje, že jde o sloučeniny, složené výlučně z atomů uhlíku a vodíku.

Uvedeme si několik příkladů:

Řetězec	Uhlovodík
C (na atom uhlíku můžeme pohlížet jako na jednočlenný uhlíkový řetězec)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
C—C—C	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ / & \backslash \\ \text{C} & \\ \backslash & / \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$

Základní podmínkou pro trvalou existenci jakékoli sloučeniny je to, aby v jejích molekulách byly zachovány uvedené vaznosti všech v nich přítomných atomů. Pokud tyto vaznosti nejsou respektovány, sloučenina nemůže existovat. Např. vzorce jako



jsou nesmyslné a jim odpovídající sloučeniny nemohou existovat.

Sluší se ještě připomenout, že ne každá sloučenina, respektující výše zmíněná pravidla, musí být schopna existence. Např. tříčlenný uhlíkatý cyklus s trojnou vazbou



nemůže existovat z prostorových důvodů (u vazeb $-\text{C}\equiv\text{C}-$ by nebyl respektován úhel 180°).

1.11 Deriváty uhlovodíků, funkční skupiny

Uhlovodíky můžeme odvodit od uhlíkových řetězců přidáním potřebného množství vodíkových atomů. Od nich zase můžeme odvodit **deriváty uhlovodíků** (lat. derivare, odvozovat), a to tak, že jeden nebo více vodíkových atomů nahradíme **funkčními** (charakteristickými) **skupinami**, které obsahují alespoň jeden **heteroatom**, tj. atom jiného prvku než C nebo H.

Pro určitý druh derivátu uhlovodíku je typická určitá funkční skupina, která výrazně ovlivňuje jeho fyzikální a chemické vlastnosti. Tyto skupiny jsou jedno- nebo vícevazné a neexistují samostatně, ale pouze ve spojení s uhlíkovým řetězcem. Některé funkční skupiny obsahují jen heteroatomy, především N, O, S a X (X je obecný symbol pro halogeny), jiné i atomy uhlíku a vodíku.

O funkčních skupinách mluvíme i tehdy, jsou-li tvořeny jediným atomem, např. halogenu nebo kyslíku.

Tabulka 1.4
Názvy funkčních skupin a derivátů uhlovodíků

Název funkční skupiny	Vzorec	Název derivátu
aminová	$-\text{NH}_2$	amin
halogenidová	$-\text{X}$	halogenid
hydroxylová	$-\text{OH}$	alkohol nebo fenol
etherová	$-\text{O}-$	ether
thiolová	$-\text{SH}$	thiol, merkaptan
sulfidová	$-\text{S}-$	thioether, sulfid
karbonylová	$-\text{C}-$	aldehyd nebo keton
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	
karboxylová	$-\text{C}-\text{OH}$	karboxylová kyselina
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	

Funkčních skupin může být v molekule derivátu několik, stejných i různých. Názvy některých významných funkčních skupin a jim odpovídajících derivátů jsou uvedeny v tab. 1.4.

1.12 Znázorňování a zobrazování molekul pomocí modelů a vzorců; konstituce a struktura organických sloučenin

Z hlediska porozumění prostorové stavbě molekul jsou ideální jejich mechanické modely, poskytující představu o orientaci jednotlivých atomů zabudovaných do molekuly. V zásadě rozeznáváme dva druhy modelů, **kalotový** (franc. calotte, čepička) a **tyčinkový**. Jejich příklady uvádí obrázek 1.1.

Obrázek 1.1

Kalotový a tyčinkový model molekuly methanu



kalotový model

tyčinkový model

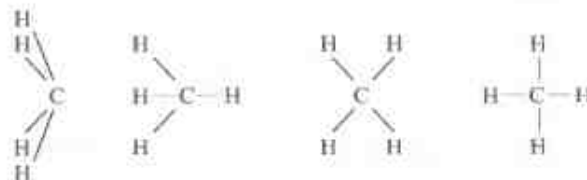
Kalotový model nás přesněji informuje o prostorových poměrech v molekule, tyčinkový o směru vazeb.

Používání modelů je velmi důležité nejen k vytváření správných prostorových představ o molekulách v začátcích studia chemie, ale i k chápání sterického průběhu některých reakcí organických sloučenin a při studiu prostorových uspořádání složitých biologicky významných sloučenin, např. enzymů.

Zobrazování molekul se děje pomocí **vzorců**. Pokud mají zachytit jen druh a počet atomů přítomných v molekule sloučeniny, mluvíme o **vzorcích souhrnných** (sumárních). Příkladem souhrnných vzorců jsou např. vzorce C_2H_6 , C_4H_{10} nebo $C_6H_{12}O_6$. Anorganické vzorce jako H_2O , CO_2 nebo H_2SO_4 jsou rovněž vzorce souhrnné.

Pokud však vzorce vyjadřují **konstituci** molekuly, tj. atomy kterých prvků jsou v ní přítomny a jakými vazbami jsou spolu spojeny, mluvíme o **vzorcích konstitučních**. Ty můžeme psát libovolně, jen když správně spojíme symboly těchto atomů. Přitom nezáleží na délce spojnic ani na úhlu, které tyto spojnice navzájem svírají, protože konstituční vzorce si nečiní nárok na vyjádření prostorového uspořádání molekuly.

Jako příklad si uveďme různé konstituční vzorce **methanu**, jehož souhrnný vzorec je CH_4 :

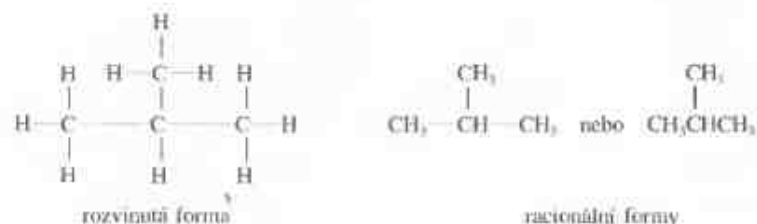


Všechny tyto vzorce methanu jsou správné a rovnocenné. Není-li pro to nějaký zvláštní důvod, použijeme vzorce graficky nejjednoduššího, v tomto případě posledního z nich.

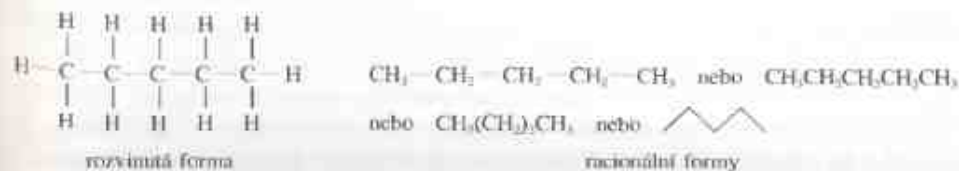
Při psaní vzorců se většinou nepoužívá jejich **rozvinuté formy**, ale **formy racionální**, kdy se vynechávají některé spojnice představující jednoduché vazby, ovšem jen do té míry, aby neutrpěla jejich srozumitelnost a jednoznačnost.

Někdy jde zjednodušování dokonce tak daleko, že uhlíkové atomy jsou vyjádřeny vrcholy lomené čáry nebo běžné u vzorců cyklických sloučenin vrcholy víceúhelníku. Počet vynechaných symbolů vodíku si snadno domyslíme u každého z vrcholů s ohledem na čtyřvaznost uhlíku.

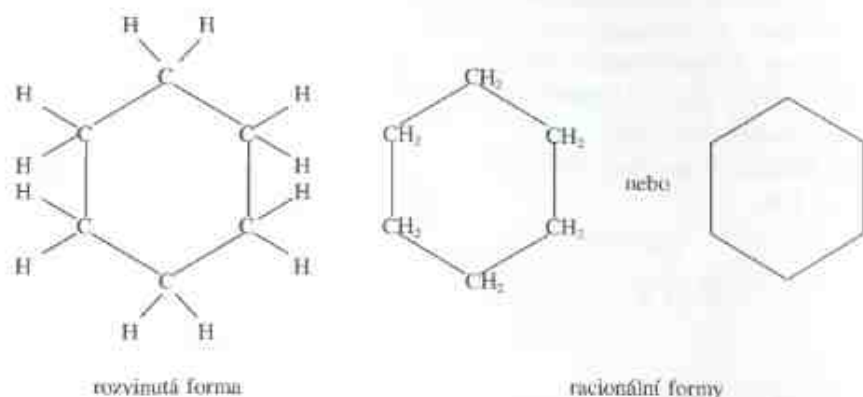
Vzorce **methylpropanu**:



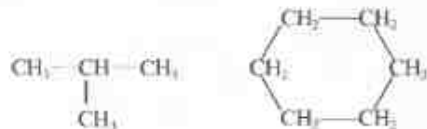
Vzorce **pentanu**:



Vzorce cyklohexanu:



Ve vzorcích, jako je methylpropan, je lhostejné, zda je skupina CH_3 orientována nahoru či dolů, ve vzorcích, jako je cyklohexan, zase nezáleží na orientaci cyklu. Tedy methylpropan a cyklohexan správně znázorňují i tyto vzorce:



Násobné vazby se mezi atomy C ve vzorcích zásadně nevynechávají.

Vedle konstitučních vzorců existují ještě jiné druhy vzorců, zachycující prostorové uspořádání atomů v molekulách, tj. jejich konfiguraci a konformaci. O těch budeme ještě mluvit později.

Pojem konstituce velmi úzce souvisí s pojmem **chemická struktura** (často jen struktura), jak ji do organické chemie zavedl ruský vědec Butlerov. Tato teorie vycházela ze správného předpokladu, že chemické vlastnosti látek určuje nejen povaha a množství atomů, z nichž se molekuly jednotlivých sloučenin skládají, ale i jejich **struktura**, tj. způsob, jakým jsou tyto atomy v molekule spolu spojeny. Lze tedy říci, že klasický pojem struktura je totožný s modernějším pojmem konstituce a **strukturní vzorec** s pojmem **konstituční vzorec**.

V šedesátých letech minulého století vznikla mezi západními, převážně německými, a mezi ruskými vědci polemika o tom, kdo vlastně zavedl jako první do chemie pojem struktura. Zda to byl Němec českého prapůvodu **Kekulé** spolu se Skotem **Couperem** či Rus **Butlerov**. I když lze připustit možnost, že představy o chemické struktuře mohly vznikat současně u několika chemiků najednou (podobných příkladů zná historie přírodních věd celou řadu), je nesporné, že poprvé o ní referoval Butlerov v roce 1861 na kongresu německých přírodovědců

ve Speyeru, ale že navazoval na předchozí správné představy Kekulého a Coupera o čtyřvaznosti uhlíku a o schopnostech atomů tohoto prvku vytvářet řetězce.

Pojmu struktura se nedoporučuje užívat v případech, kdy jej můžeme nahradit přesnějším pojmem, jako je konstituce, konfigurace nebo konformace. Butlerov v době, kdy tento pojem zavedl, nemohl tušit, že se molekuly o stejné struktuře, tedy v dnešní terminologii o stejné konstituci, mohou lišit ještě i svým prostorovým uspořádáním, tedy celkovou architekturou. Pojmu **určování struktury** však užíváme stále v případě, kdy zkoumáme uspořádání atomů v molekulách určité sloučeniny, ať už na úrovni konstituce, konfigurace nebo konformace.

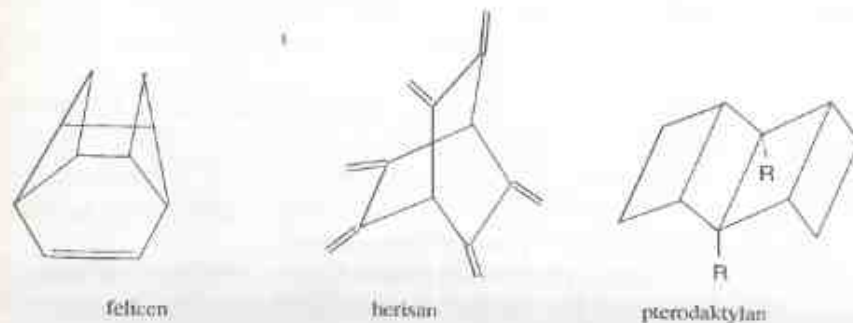
1.13 Principy názvosloví organických sloučenin

Vzhledem k neobyčejně rozmanitosti a ohromnému počtu organických sloučenin je zřejmé, že tyto sloučeniny budou mít názvy vytvořené na zcela jiných principech, než je tomu u sloučenin anorganických.

Nejjednodušším názvoslovím organických sloučenin je **názvosloví triviální**. Jde o názvosloví, založené na tvorbě názvu na základě určitých vlastností sloučeniny nebo na zdroji, z něhož sloučenina byla získána. Tak třeba název kyselina pikrová je odvozen ze skutečnosti, že tato látka chutná hořce (řec. *pikros*, hořký), dulcitol sladce (lat. *dulcis*, sladký), kyánin je modrý (řec. *kyáneos*, modrý), močovina byla izolována z moče, kyselina citronová z citronů, pelargonidin z květů pelargoníí, penicilin z plísně *Penicillium notatum*.

Předností všech těchto názvů je jejich jednoduchost, naopak nedostatkem to, že z nich nelze odvodit vzorec sloučeniny. V praxi to znamená, že vzorec, odpovídající triviálnímu názvu, se musíme, pokud jej chceme znát, naučit z paměti.

Triviální názvy některých sloučenin jsou někdy až žertovné a jsou odvozeny od toho, že jejich vzorce připomínají, většinou vzdáleně, např. určitá geometrická



tělesa, stavební útvary či dokonce zvířata. Ze sloučenin se zvířecími jmény si uvedme felicen, herisan a pterodaktylan, jejichž molekuly připomínají kočičí hlavu (lat. *felix*, kočka), ježka (špan. *heriso*, ježek) případně plachtícího ptakoještěra pterodaktyla.

V organické chemii se v rámci triviálního názvosloví běžně užívá mezinárodních názvů esterů, odvozených od latinských jmen karboxylových kyselin, např. butylformiát, ethylbutyrát, diethylsukcinát a další. Podobně to platí i o mezinárodních názvech solí, jejichž použití je rozšířeno zejména v biochemii (viz tab. 1.5).

Tabulka 1.5

Latinské názvy některých karboxylových kyselin

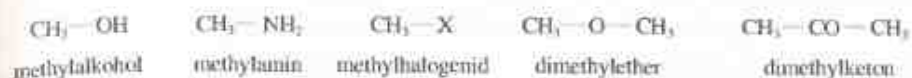
český	Název kyseliny	latinský	Mezinárodní název esteru nebo soli
kyselina mravenčí		acidum formicum	formiát
kyselina octová		acidum aceticum	acetát
kyselina propionová		acidum propionicum	propionát
kyselina máslá		acidum butyricum	butyrát
kyselina šťavelová		acidum oxalicum	oxalát
kyselina malonová		acidum malonicum	malonát
kyselina jantarová		acidum succinicum	sukcinát
kyselina fumarová		acidum fumaricum	fumarát
kyselina maleinová		acidum maleicum	maleát
kyselina mléčná		acidum lacticum	laktát
kyselina jablečná		acidum malicum	malát
kyselina vinná		acidum tartaricum	tartarát
kyselina citronová		acidum citricum	citrát
kyselina isocitronová		acidum isocitricum	isocitrát
kyselina pyrohroznová		acidum pyruvicum	pyruvát
kyselina octoaceticá		acidum acetoaceticum	acetacetát
kyselina benzoová		acidum benzoicum	benzoát
kyselina skořicová		acidum cinnamicum	cinnamát

Jiným názvoslovím, z něhož již můžeme odvodit vzorec sloučenin, je **názvosloví dvousložkové**. Jméno napovídá, že názvy podle něho vytvořené se skládají ze dvou částí. Jeho použití je ale značně omezeno, protože jím nelze pojmenovávat uhlovodíky a protože se hodí pro vytvoření názvů jen některých druhů derivátů uhlovodíků, a to ještě jen těch nejjednodušších. V každém případě jde o názvosloví, které je na ústupu.

Jednou částí dvousložkového názvu je název **uhlovodíkového zbytku**, druhou je název vyjadřující přítomnost určité **funkční skupiny**. Uhlovodíkový zbytek, až donedávna nazývaný radikál, ale stále označován jako R, představuje zbytek vzorce uhlovodíku po odtržení jednoho nebo více atomů vodíku. Podle jejich počtu je uhlovodíkový zbytek jednovazný nebo vícevazný.

Je-li např. R jednovazný uhlovodíkový zbytek CH_3- , odvozený odtržením H ze vzorce methanu CH_4 , nazývá se **methyl**. Jeho spojením s názvem funkční skupiny

dospějeme k dvousložkovým názvům methylalkohol, methylamin, methylhalogenid, dimethylether a dimethylketon.



Symbol X reprezentuje obecně atom jakéhokoli halogenu, takže vzorec CH_3-X představuje methylfluorid, methylechlorid, methylbromid i methyljodid. Etherová skupina $-\text{O}-$ a karboxylová skupina $-\text{CO}-$ jsou dvou vazné, a proto k nim musí být připojeny vždy dva jednovazné uhlovodíkové zbytky. Pokud jsou stejné, vyjadřuje se to předponou di-

Toto názvosloví není použitelné, kromě již zmíněných uhlovodíků, ani pro fenoly, aldehydy a karboxylové kyseliny.

Na zcela odlišném principu je vytvořeno **názvosloví systematické**, které je nejdokonalejší a s jehož pomocí lze popsat jakoukoli organickou sloučeninou. Z názvu lze vždy odvodit vzorec kterékoli sloučeniny a naopak.

Základ tohoto názvosloví byl položen již v roce 1892 v Ženevě na mezinárodní chemické konferenci (odtud jeho starší pojmenování ženevské názvosloví), protože bylo zapotřebí vnést pořádek do tehdejšího názvoslovného chaosu. Dnes je toto názvosloví neustále doplňováno názvoslovnou komisí mezinárodní chemické společnosti IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry). Vychází z názvů uhlovodíkových řetězců, pojmenovaných podle jim odpovídajících uhlovodíků.

Jeho nevýhodou je to, že k jeho dobrému ovládnutí je zapotřebí znalosti mnoha pravidel.

Uvedme si několik příkladů **systematických názvů derivátů uhlovodíků s jedním druhem funkční skupiny**. Jejich základem je název **hlavního řetězce**, tj. nejdelšího uhlovodíkového řetězce, který obsahuje funkční skupinu nebo skupiny. Přítomnost funkční skupiny vyznačíme její názvoslovnou příponou a teprve pokud ji nemá, předponou (viz tab. 1.6 a 1.7). Pokud uhlovodíkový řetězec obsahuje násobnou vazbu nebo vazby $\text{C}=\text{C}$ či $\text{C}\equiv\text{C}$, vyjadřují je přípony -en nebo -in namísto původní přípony alkanu -an. Přítomnost uhlovodíkových zbytků, připojených k hlavnímu řetězci, zaznamenáme předponami.

Tabulka 1.6

Příklad několika funkčních skupin majících přípony:

Skupina	Vzorec	Přípona
hydroxyl	$-\text{OH}$	-ol
aldehydová	$-\text{CHO}$	-al
ketonová	$-\text{CO}-$	-on
karboxylová	$-\text{COOH}$	-ová kyselina
amino	$-\text{NH}_2$	-amin

Tabulka 1.7

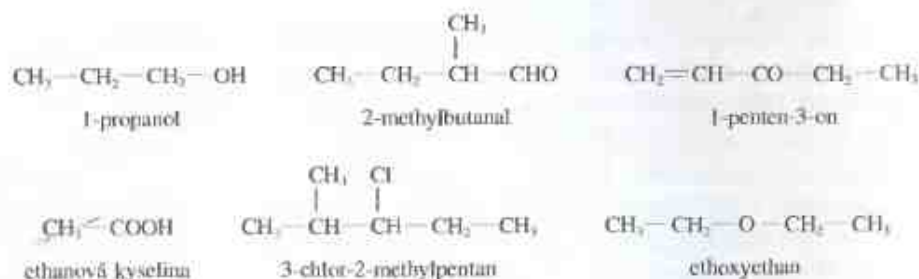
Příklad několika funkčních skupin majících jen předpony:

Skupina	Vzorec	Předpona
halogen	$-\text{X}$	halogen-
etherová	$-\text{OR}$	alkoxy-
nitro	$-\text{NO}_2$	nitro-

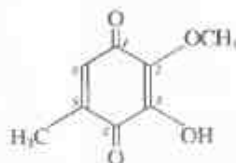
Funkční skupiny i uhlovodíkové zbytky označujeme jako **substituenty** (lat. *substituere*, nahrazovat), protože nahrazují v názvu uhlovodíku, jenž je názvoslovným základem, vodíkový atom nebo atomy. Číslem udáváme jejich polohu na uhlikovém řetězci. U acyklických řetězců číslujeme od jednoho z jeho konců. Je-li počet týchž substituentů v derivátu větší, vyjadřujeme to násobící předponou di- pro dva, tri- pro tři, tetra- pro čtyři atd.

Je-li funkční skupina na kraji řetězce a obsahuje-li uhlíkový atom, pak ten má pořadové číslo 1. Jinak číslujeme tak, aby soubor čísel, označujících polohy substituentů, byl co nejnižší. Pokud vynechání čísla nevyvolá nejednoznačnost názvu, vynecháváme jej.

Konečná úprava názvu vyplývá z několika příkladů:



Jako příklad pojmenování **sloučeniny s více funkčními skupinami** si uvedme už komplikovanější název jinak nijak zvlášť složité sloučeniny, reprezentované vzorcem:



3-hydroxy-2-methoxy-5-methyl-2,5-cyklohexadien-1,4-dion

V daném případě je názvoslovným základem šestičlenný cyklický uhlovodík, nesoucí dvě dvojné vazby (proto přípona dien) a substituenty: funkční skupiny OH, OCH₃, dvě skupiny C=O (proto přípona dion), a uhlovodíkový zbytek CH₃. Číslovat hlavní řetězec začínáme v tomto případě od jedné ze skupin C=O, substituenty, uváděné předponami, řadíme podle abecedy.

Protože toto systematické názvosloví je založeno na záměně vodíkových atomů uhlovodíku substituenty, mluvíme o něm jako o **systematickém názvosloví substitučním**.

1.14 Elementární analýza

Prvkové složení v organických sloučeninách zjišťujeme **kvalitativně** nebo **kvantitativně**. Kvalitativní elementární analýza byla v praxi téměř zcela nahrazena analýzou kvantitativní, spočívající ve spálení naváženého vzorku a ve zvážení spalováním vzniklých těkavých produktů (uhlík se spaluje na oxid uhličitý, vodík na vodu). Dusík se obvykle stanovuje převedením na elementární dusík, jehož objem se pak změní. Pokud jsou ve vzorku přítomny kovy, stanoví se – po jeho spálení – v popelu.

Po provedení kvantitativní elementární analýzy chemicky čisté sloučeniny můžeme vypočítat procentuální složení prvků, jež obsahuje, jednoduchým výpočtem. Potřebujeme k tomu znát hmotnost analyzovaného vzorku a hmotnost produktů při analýze vzniklých.

Při spálení 2,24 mg analyzovaného vzorku, obsahujícího pouze C, H a O, vzniklo 4,24 mg oxidu uhličitého a 2,65 mg vody. Procentuální zastoupení uhlíku (relativní atomová hmotnost C je 12,01 a relativní molekulová hmotnost CO₂ je 44,01) ve vzorku činí

$$m_C = 4,24 \text{ mg} \cdot 12,01/44,01 = 1,157 \text{ mg}, \quad \text{tedy } 51,65 \% \text{ C.}$$

Procentuální zastoupení vodíku (relativní atomová hmotnost H je 1,008 a relativní molekulová hmotnost H₂O je 18,02) ve vzorku činí

$$m_H = 2,65 \text{ mg} \cdot 2 \cdot 1,008/18,02 = 0,294 \text{ mg}, \quad \text{tedy } 13,23 \% \text{ H.}$$

Kyslík se obvykle nestanovuje, ale dopočítává se do 100 %, což v tomto případě činí 35,12 % O.

Z výsledků analýzy můžeme rovněž velmi jednoduše vypočítat **empirický vzorec sloučeniny**, tj. vzorec, udávající vzájemný poměr atomů jednotlivých prvků ve sloučenině.

Tento poměr vypočteme vydělením procentuálního zastoupení každého prvku ve sloučenině přítomného jeho relativní atomovou hmotností,

$$51,65/12,01 = 4,30 \quad 13,23/1,008 = 13,13 \quad 35,12/16,00 = 2,20$$

Abychom získali vzájemný poměr atomů prvků v celých číslech, vydělíme je **nejnižší** hodnotou, tedy v tomto případě hodnotou 2,20.

$$4,30/2,20 = 1,96 \quad 13,13/2,20 = 5,98 \quad 2,20/2,20 = 1,00$$

Znamená to, že po zaokrouhlení připadají v analyzované sloučenině na 1 atom O 2 atomy C a 6 atomů H, a její empirický vzorec je tedy C_2H_6O .¹

Souhrnný vzorec² je ten, který udává nejen vzájemný poměr v molekule přítomných atomů, ale i jejich skutečný počet a který může být stejný jako vzorec empirický případně jeho celistvým násobkem. Protože v daném případě už dvojnásobek empirického vzorce je $C_4H_{12}O_2$ obsahuje příliš mnoho vodíkových atomů, než aby představoval reálně existující sloučeninu, je zjištěný empirický vzorec současně vzorcem souhrnným.

V jiných případech, např. u empirického vzorce CH_2O , kdy mohou existovat souhrnné vzorce $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$ atd., je nutné pro rozhodnutí, zda empirický vzorec je též vzorcem souhrnným nebo jeho násobkem, zjistit hodnotu relativní molekulové hmotnosti. Např. sloučenina o empirickém vzorci CH_2O s relativní molekulovou hmotností 180 má souhrnný vzorec $C_6H_{12}O_6$.

1.15 Chemické přeměny organických sloučenin

Chemické přeměny jsou nedílnou součástí procesů probíhajících samovolně v celém vesmíru, a tedy i v naší přírodě, již od jeho vzniku. Jejich důsledkem je třeba rezavění železa, tvorba jeskynních krápníků, růst stromů, let ptáků i lidské myšlení. Některé chemické přeměny jsou jednoduché, jiné, zvláště ty, které se týkají organických sloučenin, často velice složité.

S narůstajícím pokrokem vědy a hlubším poznáváním chemických zákonitostí se podařilo vědcům průběh chemických dějů nejen podrobněji pochopit, ale i do nich zasahovat a clevědomě je uskutečňovat v laboratořích a později i v závodech.

Pokud je záměrem chemických přeměn příprava určitě sloučeniny, mluvíme o její **syntéze**. Uskutečňuje se buď reakcí jedinou, nebo, a to častěji, několika reakcemi po sobě jdoucími. Takovou syntézu nazýváme **vícetupňovou**. Přitom dochází ke strukturálním změnám reagujících látek, v případě organických sloučenin ke změnám jejich funkčních skupin případně i jejich uhlíkatých řetězců.

Syntéza je nejčastější operací, kterou chemik provádí. Generace badatelů postupně shromažďovaly svoje zkušenosti, a vytvořily tak rozsáhlý soubor synte-

¹ Symboly v empirických vzorcích se řadí tak, že na prvním místě je C, následuje H a po nich ostatní symboly v abecedním pořadí.

² Vedle názvu souhrnný vzorec se užívá i méně vhodný název vzorec sumární. Razení symbolů prvků je stejné jako u vzorců empirických.

tických metod, založených na použití nejrůznějších činidel, rozpouštědel, katalyzátorů i speciálních laboratorních zařízení.

Většina laboratorních syntéz se uskutečňuje obvykle za zvýšených teplot, i když některé reakce je třeba naopak ochlazovat. Pokud se pracuje za zvýšeného tlaku, používá se kovových zařízení zvaných autoklávy.

Řada syntetických reakcí se provádí za velmi podobných podmínek a vede k podobným produktům. Proto, zejména v dřívějších dobách, bylo zvykem pojmenovávat tyto reakce jmény jejich objevitelů. Tak určitý typ reakcí esterů karboxylových kyselin s alkoholáty se označuje jako **Claisenovy reakce**, reakce organohořečnatých sloučenin, např. s aldehydy nebo ketony, jako **Grignardovy reakce**, alkylace nebo acylace aromatických uhlovodíků jako **Friedelovy a Crafts-ovy reakce**. Mnohých těchto jmenných označení reakcí, jichž existují stovky, se dodnes používá.

Chemické přeměny organických sloučenin jsou i nedílnou součástí **biochemických procesů**, uskutečňujících se v živých buňkách, a jejich správný průběh je jednou ze základních podmínek existence i zdraví všech organismů na této planetě.

Srovnáme-li postupy, používané v organické syntéze, s postupy, které volí příroda při **biosyntézách** většinou velmi složitých organických sloučenin, je třeba se obdivovat prostému a přitom nesmírně účinnému „laboratornímu vybavení“ buněk, které ve vodním a téměř nebo zcela neutrálním prostředí jsou schopny provádět velmi složité chemické transformace látek, které chemik mnohdy nedokáže v laboratoři realizovat. Klíčovou roli hrají při těchto přeměnách **enzymy**, sloučeniny bílkovinné povahy, označované jako **biokatalyzátory**, bez nichž by se potřebné chemické procesy v buňkách nemohly uskutečňovat.

V posledních desetiletích se chemici snaží tyto transformace, probíhající v buňkách, studovat, napodobovat a využívat. Vzniklo nové a velmi perspektivní odvětví organické chemie, nazvané **bioorganická chemie**, jehož průmyslovou aplikací je **biotechnologie**.

1.1.1 DEFINICE ZÁKLADNÍCH POJMŮ

V souvislosti s chemickými reakcemi si definujeme některé základní pojmy:

Substrát je výchozí sloučenina vesměs organické povahy, která podstupuje reakci.

Činidlo je nejčastěji anorganická sloučenina, reagující se substrátem. Bývá jím kyselina, zásada, oxidační či redukční činidlo atp. Činidlem ale může být i sloučenina organická.

Obecný termín pro látky, účastnící se reakce, tedy pro substráty i činidla, je **reaktanty**.

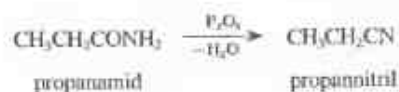
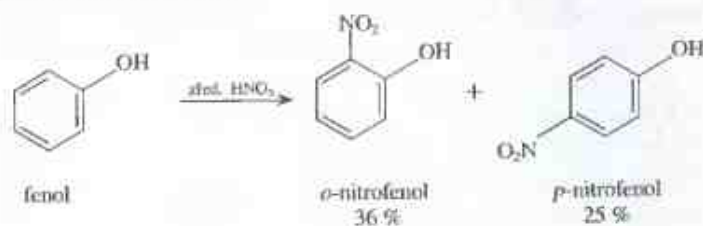
Výchozí sloučeniny, které podstupují chemické změny, se označují jako **edukty**, látky z nich vznikající jako **produkty**.

Reakční podmínky jsou ty, za nichž je reakce prováděna, jako např. určitá teplota, tlak, rozpouštědlo, katalyzátor, případně při fotochemických reakcích vlnová délka použitého záření.

Reakční schéma je způsob zaznamenávání průběhu chemických reakcí. Toto schéma, na rozdíl od rovnic, užívaných v anorganické chemii, vystihuje jen hlavní směr reakce a uvádí jen ty produkty, které vznikají ve významném množství. Kromě toho vznikají ještě další, obvykle nežádoucí **vedlejší produkty**, které se většinou ve schématech neuvádějí (často jejich složení ani není přesně známé). Stechiometrické koeficienty se v reakčních schématech většinou neudávají.

Mezi pravou a levou stranou schématu nepíšeme rovnítko, ale šipku (u rovnovážných reakcí dvě opačně orientované šipky), nad níž obvykle udáváme některé reakční podmínky, pod ní produkty, které se při reakci odštěpují, jako např. voda, alkohol, halogenovodík, které nejsou z hlediska vlastní reakce podstatné. Zahřívání reakční směsi bývá ve schématech označováno symbolem Δ . Někdy se pod produkty uvádějí jejich výtěžky v procentech.

Příklady reakčních schémat:



Výtěžek reakce je poměr mezi získaným množstvím produktu a jeho stechiometricky vypočteným množstvím, vyjádřený v procentech. Reakce s výtěžky kolem 80 % bývají v organické chemii považovány za úspěšné. Snížené výtěžky padají na vrub vzniku vedlejších produktů, kterých se někdy tvoří velké množství. Proto je snahou chemiků nalézat takové reakční podmínky, za nichž jich vzniká co nejméně. Současně to, že průběh reakcí organických sloučenin není, až na nepatrné výjimky, kvantitativní, je vysvětlením, proč se organických činidel v odměrné analýze téměř nevyužívá.

1.15.2 ZPŮSOBY CHEMICKÝCH PŘEMĚN

Reakce organických sloučenin spočívají ve štěpení jedněch a ve vytvoření nových kovalentních vazeb. Uskutečňují se v zásadě dvojím způsobem, a to buď **srážkami** mezi částicemi substrátu a činidla, nebo **absorbováním fotonů elektromagnetického záření**.

Prvý druh reakcí označujeme jako **reakce termické**, druhý jako **reakce fotochemické**. I když právě fotochemické reakce mají bezprostřední souvislost s existencí života na Zemi, je většina reakcí prováděných v laboratoři termická a také lépe prostudovaná.

1.15.2.1 Termické reakce

Termické reakce se dělí podle způsobu, jakým probíhá štěpení jejich kovalentních vazeb. Jde buď o **homolýzu** (řec. *homos*, stejný, řec. *lysis*, odloučení), nebo o **heterolýzu**.

Homolýza se uskutečňuje tak, že každý z atomů, podílejících se na kovalentní vazbě, si ponechá z vazebného elektronového páru jeden elektron. Štěpení je tedy **souměrné**.



Protože při reakci vznikají částice s nepárovým elektronem, **radikály**, mluvíme v této souvislosti rovněž o **reakcích radikálových**.

Homolýza probíhá především u kovalentních vazeb mezi atomy se stejnou nebo blízkou elektronegativitou, např. u vazeb C—C nebo C—H.

Heterolýza se uskutečňuje naproti tomu u kovalentních vazeb mezi atomy s rozdílnou elektronegativitou, např. u vazeb C—X nebo C—O, a to tak, že vazebná elektronová dvojice se přimkne k elektronegativnějšímu z obou jí původně spojených atomů, který tak získá záporný náboj, zatímco druhý, o elektron ochuzený, se nabije kladně. Štěpení je tedy **nesouměrné**.



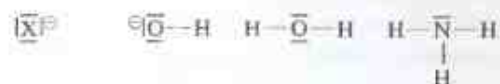
Protože při reakci se tvoří **ionty**, nazývají se heterolytické reakce též **reakcemi iontovými**.

Jak homolýza, tak heterolýza neprobíhají obvykle okamžitě. V prvním případě potřebují radikálové reakce k zahájení průběhu vysoké teploty případně i ozáření paprsky UV, v druhém případě heterolýzu vyprovokuje většinou až zahřátí reakční směsi.

U iontových reakcí dochází vždy k reakcím mezi částicemi elektricky opačně nabitými, ať už mají úplný nebo jen částečný náboj. Může tedy jít jak o ionty, tak o polární molekuly. Pokud reagující částice má jeden nebo i několik **nevazebných** (volných) **elektronových párů** a je schopna je poskytnout k vytvoření nové kovalentní vazby, označujeme ji jako **nukleofilní**.

Pokud je částice naopak schopna vytvořit novou kovalentní vazbu přijetím elektronového páru nukleofilní částice, nazýváme ji **elektrofilní**.

Příkladem **nukleofilních** částic jsou halogenidové či hydroxidové anionty i polární molekuly, jako je voda či amoniak.



Přítomnost nevazebných elektronových párů se podle potřeby znázorňuje čárkami u symbolu atomů, k němuž náleží. Pozor na možnou záměnu se znaménkem pro záporný náboj!

Příkladem **částic elektrofilních** jsou protony, H^+ , odštěpované z kyselin, a dále např. nitroniové $^+\text{NO}_2$ či sulfoniové kationty $^+\text{SO}_3\text{H}$ a molekuly s elektronovým sextetem, jako je fluorid boritý BF_3 nebo bezvodý chlorid hlinitý AlCl_3 .

Sloučeniny tohoto typu, tedy BF_3 nebo AlCl_3 , jejichž molekuly mají na centrálním atomu jen elektronový sextet, a jsou tedy schopny si jej doplnit na oktet přijetím elektronového páru nukleofilní částice, se nazývají **Lewisovy kyseliny** (podle Lewisovy teorie kyselin a bazí, která řadí mezi kyseliny nejen klasické kyseliny poskytující proton, ale i částice s neúplným elektronovým oktetem).

Elektrofilní charakter mají i částice s částečným kladným nábojem na atomu uhlíku, který se na něm vytváří v důsledku sousedství s elektronegativním atomem, halogenem nebo kyslíkem. Takový částečný kladný náboj δ^+ na C je tedy přítomen např. u vazeb $\text{C}-\text{X}$ nebo $\text{C}-\text{O}$.

Termické reakce se nejčastěji uskutečňují v **roztocích** výchozích látek ve vhodném inertním **rozpuštědle**, tedy takovém, které do probíhající reakce nezasahuje. Bývá jím voda nebo častěji **organické rozpuštědlo** jako např. benzen, petrolether, chloroform, ethanol, kyselina octová a další.

Rozpuštědla dělíme na **polární** a **nepolární**, a to podle hodnot jejich **relativní permitivity** (dříve nazývané dielektrická konstanta) ϵ_r . Polární rozpuštědla mají velkou relativní permitivitu a patří mezi ně např. voda, kyselina octová či ethanol, k nepolárním, s malou relativní permitivitou, řadíme např. benzen, petrolether či ether.

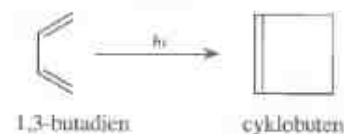
Pokud se reakce neuskutečňuje v homogenním prostředí, je nutno reakční směs míchat nebo třepat, aby se tak usnadnily srážky mezi částicemi z různých fází.

1.15.2.2 Fotochemické reakce

Při fotochemických reakcích získávají částice energii pohlcením určitého kvanta elektromagnetického záření ($h\nu$), kde h je Planckova konstanta a ν je kmitočet záření, nejčastěji ultrafialového.

Takto energeticky excitované částice se následně samovolně rozkládají za změny chemické struktury a za uvolnění částí původně nabyté energie formou tepla nebo elektromagnetického záření, obvykle o delších vlnových délkách, než bylo původně pohlcené. Fotochemické reakce, protože se neuskutečňují prostřednictvím srážek mezi částicemi, probíhají nezávisle na teplotě, a proto se mohou provádět i při teplotách blízkých absolutní nule.

Příkladem fotochemických reakcí je přeměna 1,3-butadienu v cyklobuten.



Fotochemickými reakcemi lze připravovat sloučeniny, jejichž molekuly mají ty nejpodivnější tvary. Uvedme si několik příkladů jejich vzorců i neobvyklých triviálních názvů.



kubán



prisman



housan



churchan



benzvalen



bullvalen

Z fotochemických reakcí, probíhajících v přírodě, je nejvýznamnější **fotosyntéza**, při níž z oxidu uhličitého a vody vznikají účinkem slunečního záření za přítomnosti chlorofylu sacharidy a kyslík. Fotochemické děje jsou i příčinou vnímání světla lidským okem, bioluminiscence některých živočichů (např. svatojánských

mušek) i hnědnutí pokožky účinkem slunečního záření. Mohou iniciovat vznik kožní rakoviny a podléjí se rovněž na tvorbě fotochemického smogu.

Fotochemické reakce jsou v posledním desetiletí čím dál pozorněji studovány a jejich teoretický i praktický význam neustále stoupá. Dobrým příkladem je průmyslově využívaná fotochemická polymerace kaprolaktamu na nylon (silon).

1.16 Průběh reakcí organických sloučenin

O průběhu chemických reakcí rozhoduje chemická termodynamika a reakční kinetika.

Chemická termodynamika je nauka zabývající se studiem energie a jejich přeměn v průběhu chemických reakcí. Neposkytuje žádné informace ani o struktuře reagujících látek, ani o rychlostech jejich chemických změn. Zajímá se jen o začáteční a konečný stav reakce a nikoli o to, jakým způsobem se od jednoho k druhému dospěje. Platí tři zákony termodynamiky, z nichž podle prvního energie vesmíru je konstantní bez ohledu na změny, které v něm probíhají, podle druhého entropie vesmíru postupně vzrůstá a podle třetího žádným způsobem nelze dosáhnout teploty absolutní nuly (0 K).

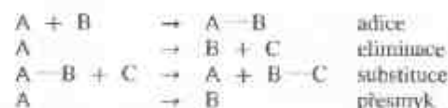
Chemická termodynamika umožňuje předvídat, zda určitá reakce může či nemůže spontánně, tj. samovolně proběhnout, ale nestanoví, jakou rychlostí se tento děj uskuteční. Spontánní reakce jsou takové, jejichž ΔG , tj. rozdíl Gibbsovy energie produktů a eduktů, má zápornou hodnotu. A tu má vždy, když její ΔH , tj. rozdíl enthalpie produktů a eduktů, je záporný a její ΔS , tj. rozdíl entropie produktů a eduktů, je kladný.

O tom, zda termodynamicky uskutečnitelná reakce skutečně proběhne, nás informuje reakční kinetika, odvětví chemie, zabývající se rychlostí chemických přeměn. Rychlost se zjišťuje experimentálně, nejčastěji ze změny koncentrací reagujících složek za jednotku času a za různých teplot. Takto můžeme stanovit rychlostní konstantu k i usuzovat na reakční mechanismus, tj. na podrobný popis postupné přeměny výchozích sloučenin na produkty reakce a na strukturu dočasně vznikajících aktivovaných komplexů neboli přechodových stavů a meziproductů. Tyto dva mezistupně se od sebe zásadně liší tím, že aktivované komplexy mají vysoký obsah energie, a proto se bezprostředně po svém vzniku rozpadají, kdežto meziproducty jsou energeticky chudší a v některých případech jsou dostatečně stálé, takže je možno je izolovat. Reakční mechanismus, navržený pro určitou reakci, nesmí být v žádném případě v rozporu byl s jediným experimentálním

poznatkem o této reakci. Pokud k takovému rozporu dojde, je mechanismus chybný a je třeba navrhnout jiný, jenž je v plné shodě se všemi existujícími experimentálními zjištěními.

Studium reakčních mechanismů významně přispělo k vyvedení organické chemie z bludiště, v němž se nalézala v minulém století. Roztřídění reakcí organických sloučenin podle nich ukázalo na vnitřní souvislosti reakcí na prvý pohled naprosto nepodobných. Na základě toho je možno tisíce reakcí rozřadit do čtyř základních skupin podle toho, zda se při nich reagující částice spojují, rozpadají, zda dochází k záměnám jejich částí za části jiné, případně zda chemická změna proběhne tak, že dojde k vnitřnímu přeskupení atomů v molekule. Tak mluvíme o adici, eliminaci, substituci a o přesmyku. Tyto čtyři druhy reakcí nazýváme reakce elementární.

Schematicky je můžeme vyjádřit takto:

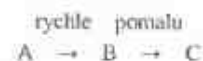


Adici, eliminaci i substituci můžeme definovat ještě jinými způsoby. Např. při adici dochází k zániku nebo alespoň ke snížení počtu vazeb π a zvýšení počtu vazeb σ , u eliminace je tomu naopak a při substituci ke změně ve výše uvedeném smyslu nedochází.

V řadě případů probíhají tyto reakce buď nezávisle, případně v návaznosti, nebo naopak konkurenčně. Tak např. při některých substitucích dochází současně i k eliminaci, některé adice jsou též provázeny následnou eliminací. Produkty přesmyku jsou izomerní s výchozí sloučeninou, ale často podstupují ještě další přeměny, např. reakcí s rozpouštědlem.

Uvedené elementární reakce probíhají radikálově nebo iontově.

Pokud reakce probíhá v několika stupních, pak o celkové rychlosti reakce rozhoduje ten její stupeň, který je nejpomalejší a který se nazývá stupeň určující rychlost. Např.



V tomto případě o celkové rychlosti reakce rozhoduje pouze rychlost pomalejší přeměny $B \rightarrow C$ a vůbec nezáleží na rychlosti přeměny $A \rightarrow B$, byť by byla sebevětší.

Hodnota rychlostní konstanty k se mění v závislosti na teplotě.

K uskutečnění termických reakcí je, vedle splnění nezbytných termodynamických předpokladů, ještě zapotřebí, aby srážky mezi reagujícími částicemi byly dostatečně energetické a aby v jejich důsledku došlo k přerušení původních vazeb

a následně ke vzniku vazeb nových. Minimální energie k tomu potřebná se nazývá **aktivační energie** a je pro různé reakce různá. Je-li však za určité, např. za běžné teploty, tato energie dostatečná, pak reakce probíhá bez vnějšího zásahu. Může však probíhat pomalu (např. koroze železa) i rychle až explozivně (např. reakce fluoru s vodíkem), podle povahy výchozích produktů. Některé reakce proběhnou až za vyšších teplot, teprve když srážky mezi částicemi dosáhly potřebné energie. Takové reakce je třeba iniciovat zahřátím.

Protože zahříváním reakční směsi vzrůstá počet účinných srážek s potřebnou aktivační energií, je zřejmé, že rychlost reakce bude zahříváním vzrůstat. Zhruba platí, že zvýšením teploty o 10 °C vzroste reakční rychlost na dvojnásobek. Pokud by se ale teplota zvýšila příliš, hrozí nebezpečí, že by mohly začít probíhat i nežádoucí jiné reakce s vyšší aktivační energií. Některé reakce však probíhají až příliš rychle i za standardní teploty, a proto je nutno pro jejich klidný průběh je naopak chladit.

Ne každá srážka je ale účinná, i když se uskutečňuje s dostatečnou energií. Srážející se částice musí být v okamžiku srážky i vhodně prostorově orientovány, aby se setkala jejich **reakční centra**, tj. ta jejich atomová seskupení, která jsou schopna na sebe působit. Jsou-li tyto podmínky splněny, pak dochází k přerušení jedné a ke vzniku jiných vazeb a výsledkem je změna chemických struktur reagujících částic. Pokud tomu tak není, dojde jen k elastickému odrazu, aniž by se nějaká chemická přeměna uskutečnila. U většiny reakcí dochází k přerušení jen určitých vazeb v reakčních centrech částic, zatímco většina ostatních zůstává zachována. Jen výjimečně se štěpí vazby všechny (např. při hoření uhlíkovodíků).

Může-li reakce poskytovat různé produkty, pak se nejrychleji tvoří ten, k jehož vzniku je zapotřebí nejmenší aktivační energie, i když nemusí být termodynamicky ze všech nejstálejší. V tom případě mluvíme o **reakci řízené kineticky**.

Pokud v průběhu reakce neuniká z reakční směsi žádná z látek, probíhá reakce velmi často **zvratně**, tj. edukty se přeměňují v produkty a ty se zase zpětně přeměňují v edukty. Po určité době se **ustaví rovnováha**, která je obvykle posunuta buď ve prospěch eduktů, nebo produktů. Poloha této rovnováhy je dána termodynamickou stálostí reaktantů a reakčními podmínkami, za nichž reakce probíhá (koncentrace reagujících sloučenin, tlak, teplota). Pokud z reakční směsi některý z produktů uniká, např. jako plyn, nebo se z ní postupně odstraňuje, pak se podle Le Chatelierova principu posunuje rovnováha ve prospěch produktů.

Jestliže při zvratné reakci může vznikat více produktů, pak jejím konečným výsledkem není produkt, který vzniká nejrychleji, ale ten, který je termodynamicky nejstálejší. Takovou reakci označujeme jako **reakci řízenou termodynamicky**.

Katalyzátory, ať už homogenní (např. kyseliny nebo báze), nebo heterogenní (např. jemně rozptýlené kovy), snižují aktivační energii, a tak způsobí, že reakce probíhá jinou cestou, při níž je k jejímu uskutečnění zapotřebí menší aktivační

energie. Přidáním katalyzátoru je také možné v některých případech způsobit to, aby reakce, která je termodynamicky možná, ale neprobíhá, se uskutečnila (směs vodíku a kyslíku za standardní teploty nereaguje, ale v přítomnosti práškovité Pt nebo Pd exploduje).

2 SYSTEMATICKÁ ČÁST

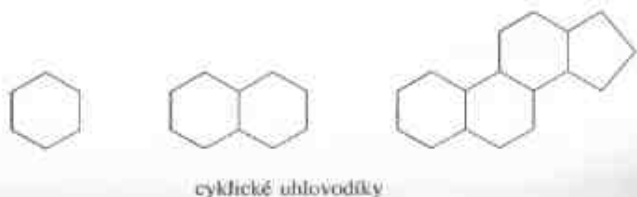
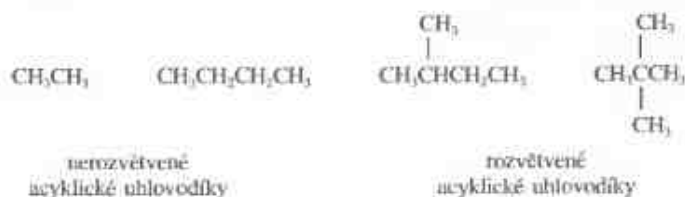
2.1 Rozdělení organických sloučenin

Jak jsme již uvedli, organické sloučeniny rozdělujeme na uhlovodíky a na jejich deriváty, tedy sloučeniny od nich odvozené.

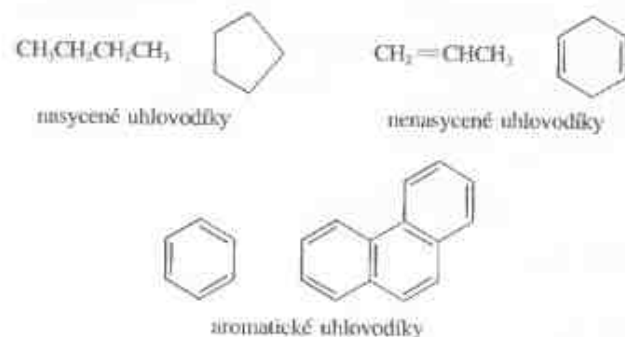
Uhlovodíky dělíme podle dvou hledisek, a to podle druhu řetězce a podle druhu vazeb.

Podle **druhu řetězce** rozeznáváme uhlovodíky **acyklické** (nerozvětvené nebo rozvětvené) a **cyklické** (mono- nebo vícecyklické).

Počet cyklů či kruhů (ve skutečnosti nejde o žádné kruhy, ale o mnohoúhelníky) vyznačujeme pomocí předpon, tedy existují sloučeniny monocyklické, bicyklické, tricyklické, tetracyklické atd. (řec. *monos*, jediný, lat. *bi-* a *tri-* jsou předpony vyjadřující dvoj- nebo trojnásobek, řec. *tetra-* je předpona vyjadřující čtyřnásobek).



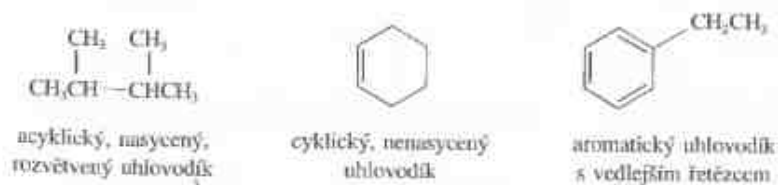
Podle **druhu vazeb**, přítomných v molekulách uhlovodků, rozlišujeme uhlovodíky **nasyčené**, obsahující výlučně vazby jednoduché, **nenasyčené**, mající jednu nebo více vazeb dvojných nebo trojných, a **aromatické**, obsahující v cyklickém řetězci zvláště uspořádané elektrony π . Formálně vypadají vzorce aromatických uhlovodků tak, jako by se v nich pravidelně střídaly jednoduché vazby s dvojnými, ale ve skutečnosti tomu tak není.



Termíny nasyčené a nenasyčené uhlovodíky jsou historické, nicméně stále používané. Byly odvozeny od toho, že nenasyčené uhlovodíky jsou schopny v přítomnosti vhodných katalyzátorů reagovat s vodíkem („sytit“ se vodíkem) za vzniku uhlovodků nasyčených, které se již dále vodíkem „nesytí“.

Termín aromatický byl původně zaveden proto, že mnohé deriváty těchto uhlovodků příjemně voní. Dnes se však tento termín vztahuje výlučně na zvláštní uspořádání elektronů π podél jejich cyklických řetězců.

Obě uvedená hlediska, druhy řetězců i vazeb, se mohou různě prolínat, jak ukazují následující vzorce:



V některých učebnicích organické chemie se můžeme setkat se starším dělením uhlovodků do třech kategorií, a to na alifatické, alicyklické a aromatické. **Alifatickými uhlovodíky** se rozumějí acyklické uhlovodíky nasyčené i nenasyčené, ať jsou či nejsou rozvětveny, za **alicyklické uhlovodíky** se považují všechny uhlovodíky s jedním či více cykly, nasyčené i nenasyčené, ale s výjimkou uhlovodků aromatických. Definice **aromatických uhlovodků** se shoduje s definicí stále užívanou a naznačenou výše. Stejně rozdělení platí i pro deriváty uhlovodků, a tak lze mluvit o třech skupinách organických sloučenin: tedy alifatických, alicyklických a aromatických.

Deriváty uhlovodíků jsou sloučeniny odvozené od uhlovodíků náhradou jednoho nebo více jejich vodíkových atomů funkčními skupinami. Některé deriváty uhlovodíků obsahují jen jeden druh funkční skupiny, jiné jich obsahují několik. Např. dříve uvedený 3-hydroxy-2-methoxy-5-methyl-2,5-cyklohexadien-1,4-dion obsahuje dvě skupiny karboxylové (CO), jednu hydroxylovou (OH) a jednu methoxylovou (OCH₃). Dlužno připomenout, že ani dvojně vazby, ani skupinu CH₃ nepovažujeme za funkční skupiny, protože neobsahují heteroatom.

Pokud je heteroatom součástí cyklu, mluvíme o **heterocyklických sloučeninách**. Jde v podstatě rovněž o deriváty uhlovodíků.

2.2 Uhlovodíky

2.2.1 ALKANY

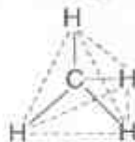
Alkany jsou acyklické nasycené uhlovodíky, nerozvětvené i rozvětvené. Mají v systematickém názvosloví mají vždy **příponu -an**.

Uvedeme si názvy a vzorce nerozvětvených alkanů s jedním až deseti uhlíkovými atomy:

Název	Vzorec	Název	Vzorec
methan	CH ₄	hexan	C ₆ H ₁₄
ethan	C ₂ H ₆	heptan	C ₇ H ₁₆
propan	C ₃ H ₈	oktan	C ₈ H ₁₈
butan	C ₄ H ₁₀	nonan	C ₉ H ₂₀
pentan	C ₅ H ₁₂	dekan	C ₁₀ H ₂₂

Prvé čtyři názvy mají triviální kmen, vesměs řeckého původu, s příponou -an, další vznikly kombinací řeckých číslovek, vyjadřujících počet uhlíků v uhlovodíku, rovněž s příponou -an.

Nejjednodušším alkanem a sloučeninou mimořádného teoretického i praktického významu je **methan**. Čtyři vazby, vycházející z jeho uhlíkového atomu ke čtyřem atomům vodíku, jsou rovnocenné a svírají vzájemně úhly 109° 28'. Myšleným spojením jeho vodíkových atomů vzniká obrys pravidelného čtyřstěnu.



Bylo by ale nesprávné se domnívat, že molekuly jsou ztrnulé útvary, tedy takové, jak by se mohlo zdát z jejich modelů. Jsou to vibrující útvary, jejichž vazby i úhly vazeb kmitají kolem rovnovážných poloh. Vazby v nich se neustále prodlužují a zkracují a úhly mezi vazbami zvětšují a zmenšují a tento pohyb nikdy neustává. Amplitudy těchto kmitů se mění s potenciální energií molekuly a ta zase s intenzitou mezimolekulárních srážek, případně s absorpcí elektromagnetického záření. Udávané hodnoty vazebných délek a úhlů jsou tedy jen statistickými průměry.

Z názvoslovného hlediska jsou mimořádně významné uhlovodíkové zbytky, odvozené odtržením jednoho nebo i více H ze vzorců alkanů. Samostatně neexistují, jen jako součást molekuly, resp. jejího vzorce. Mají názvoslovnou příponu **-yl** a nazývají se **alkyly**. Jejich vaznost odpovídá počtu odtržených H.

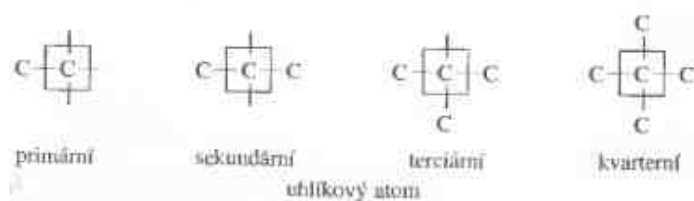
K nejvýznamnějším alkylům patří jednouhlíkatý **methyl** a dvouhlíkatý **ethyl**, odvozené od methanu a od ethanu.



Ve vzorci propanu můžeme odtrhnout H buď na jednom z krajních, nebo na prostředním C. Tak odvodíme dva různé uhlovodíkové zbytky, **propyl** a **sek. propyl**



V organické chemii se často setkáváme s označením **primární, sekundární, terciární a kvarterní uhlíkový atom**, používaným někdy k přesnějšímu určení, o jaký atom uhlíku se jedná. Primárním rozumíme takový, z něhož vychází jediná vazba k jinému uhlíkovému atomu, ze sekundárního vycházejí takové vazby dvě, z terciárního tři a z kvarterního čtyři. Jejich užívané zkratky jsou *prim.*, *sek.*, *terc.* a *kvar.*, v praxi jsou používány hlavně zkratky *sek.* a *terc.*

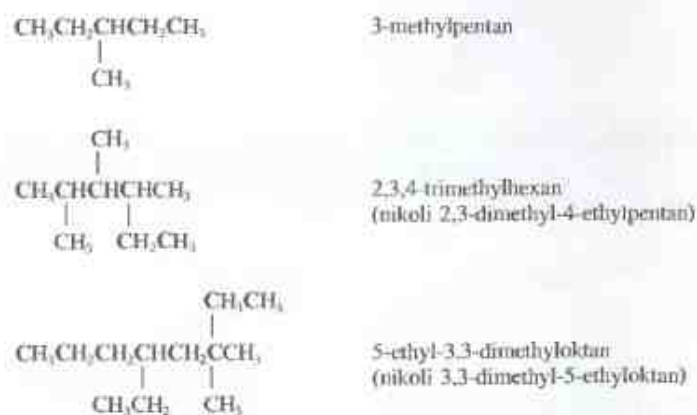


Sek. propyl se též nazývá *isopropyl*.

2.2.1.1 Systematické názvosloví alkanů

Základem systematického názvu každého alkanu je nejdelší uhlíkový řetězec, tzv. **hlavní řetězec**. Je-li jím např. řetězec osmičlenný, je základem názvu oktan. Pokud jsou k tomuto řetězci připojeny **substituenty**, jimiž jsou u alkanů alkyly, musíme udát jejich **polohu a počet**. Řetězec číslujeme od toho konce, aby soubor čísel, vyznačující polohu uhlovodíkových zbytků, měl co nejmenší hodnotu. Pokud je k hlavnímu řetězci připojeno několik stejných substituentů, vyznačíme jejich přítomnost násobícími předponami (di-, tri-, tetra- atd.). Názvy alkylů umístíme před základ názvu v abecedním pořadí (násobící předpony se neberou v úvahu) a s číselnou případně i násobící předponou, udávající jejich polohu, event. počet. Čísla oddělujeme od sebe čárkami, od názvů alkylů pomlčkami.

Příklady:



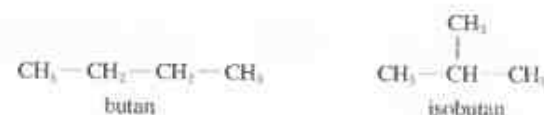
Pro názornost jsou v těchto příkladech symboly C hlavního řetězce vytištěny tučně.

2.2.1.2 Izomerie

U butanu se setkáváme s jevem, který nás bude provázet celou organickou chemií, s **izomerií**. Podstata tohoto jevu, v anorganické chemii daleko vzácnějšího, spočívá v tom, že stejnému souhrnnému vzorci odpovídá několik sloučenin o různých strukturách, tedy několik **izomerů** (řec. *isos*, stejný).

Jinak řečeno, **izomerie je jev, kdy několik různých sloučenin má stejný souhrnný vzorec**.

Tak např. existují dva alkany C_4H_{10} , a to **butan** a **isobutan**

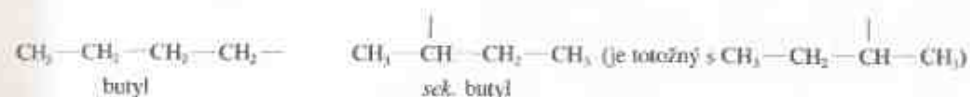


Systematický název isobutanu je methylpropan.

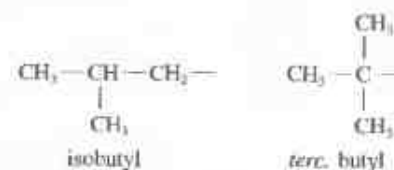
Líší-li se dva izomery, jako v tomto případě **butan** a **isobutan**, konstitucí, mluvíme o **izomerech konstitučních**. Izomery se neshodují svými vlastnostmi, i když rozdíly nemusí být velké. Butan má teplotu tání (zkráceně t.t.) -138°C a teplotu varu (zkráceně t.v.) 0°C , kdežto isobutan taje při -159°C a vře při -12°C .

Nutno poznamenat, že pravopisci trvají na psaní slova izomerie a izomery se z, v předponě iso- však chemici trvají na s. K sjednocení názorů dosud nedošlo.

Od každého z obou izomerů odvodíme dva uhlovodíkové zbytky, od butanu **butyl** a **sek. butyl**,

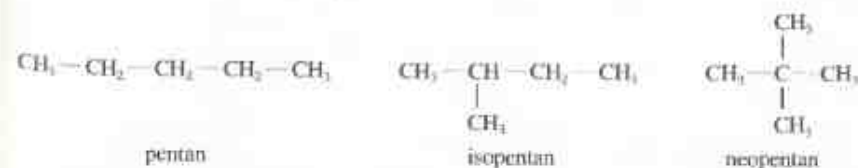


od isobutanu **isobutyl** a **terc. butyl**



Vedle konstituční izomerie existují ještě další druhy izomerie, s nimiž se seznámíme později.

Znáznáme si ještě tři konstituční izomerní alkany C_5H_{12} , nazývané **pentan**, **isopentan** a **neopentan**.



Předpona neo- (řec. *neos*, nový) má vyjádřit, že tento izomer byl objeven až po pentanu a isopentanu.

Počet konstitučních izomerů alkanů (ale i všech jiných sloučenin) prudce stoupá se vzrůstajícím počtem uhlíkových atomů v jejich molekulách. Doslédčují to údaje v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1

Počet konstitučních izomerů alkanů v závislosti na počtu uhlíkových atomů v jejich molekulách

Počet C	Počet izomerů	Počet C	Počet izomerů	Počet C	Počet izomerů
1	1	6	5	20	$3,66 \cdot 10^7$
2	1	7	9	40	$6,25 \cdot 10^{13}$
3	1	8	18	100	$5,92 \cdot 10^{30}$
4	2	9	35	150	$6,45 \cdot 10^{61}$
5	3	10	75	167	$1,62 \cdot 10^{63}$

Protože počet nukleonů (protonů a neutronů) v pozorovatelné části vesmíru se odhaduje na 10^{78} , a je tedy menší než počet možných konstitučních izomerů alkanů o počtu uhlíkových atomů 167, je zřejmé, že by k přípravě, byť jen jedné molekuly každého z nich, nebylo v celém kosmu dostatek materiálu!

2.2.1.3 Homologické řady

Výše uvedených deset nerozvětvených alkanů tvoří prvých deset členů jejich homologické řady.

Homologickou řadou rozumíme množinu sloučenin se stejnou konstitucí, jejichž sousední členy se liší jen délkou řetězce, přičemž tento rozdíl pro dva sousední členy činí vždy CH_2 a nazývá se **homologický přírůstek**.

Homologické řady vytvářejí nejen alkany, ale i další uhlovodíky i deriváty uhlovodíků.

V homologických řadách pozorujeme určité zákonitosti, např. že se vzrůstající relativní molekulovou hmotností vzrůstá i teplota tání a teplota varu jejich členů. Tento vzrůst je nejprve strmý, později se stále zmenšuje. Změny t. v. v homologické řadě nerozvětvených alkanů zachycuje tabulka 2.2.

Tabulka 2.2

Teploty varu v homologické řadě alkanů

Počet C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T. v. (°C)	-161	-88	-42	0	36	68	98	125	150	174	195	216

Z toho plyne, že jsou-li za běžné teploty nejnižší členy homologické řady plyny, vyšší jsou kapaliny a nejvyšší tuhé látky. Je-li za běžné teploty nejnižší člen homologické řady kapalina, musí být vyšší členy buď též kapaliny nebo tuhé látky. A je-li nejnižší člen za běžné teploty tuhý, musí být všechny členy této homologické řady rovněž za téže teploty tuhé.

Každá homologická řada je charakterizována **homologickým vzorcem**, z něhož lze odvodit souhrnný vzorec kteréhokoli členu této řady. Tak homologický vzorec

alkanů je $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Znamená to, že např. šestnáctý člen této řady má souhrnný vzorec $\text{C}_{16}\text{H}_{32+2}$, tedy $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$.

2.2.1.4 Konformace alkanů

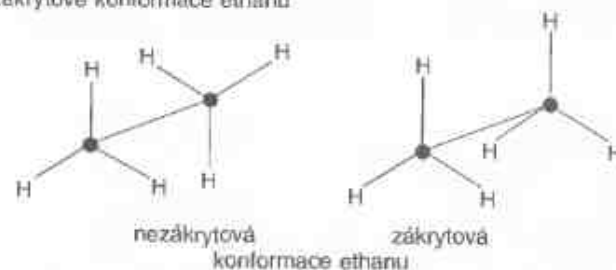
Bylo zjištěno, že kolem jednoduchých vazeb v molekulách může docházet k tzv. **vnitřní rotaci**. Při ní mohou části molekul, touto vazbou spojené, zaujímat vůči sobě rozdílnou polohu. Tato prostorová uspořádání, která lze ztotožnit zmíněnou rotací, se nazývají **konformace**.

Jako nejjednodušší příklad různých konformací mohou posloužit **konformace ethanu**. Na jeho molekuly můžeme pohlížet jako na dvě methylové skupiny spojené jednoduchou vazbou. Rotací kolem této vazby se vodíkové atomy methylových skupin k sobě přibližují a zase vzdalují. Bylo vypočteno, že nejstálější konformace ethanu je ta, kdy vodíkové atomy obou methylových skupin jsou od sebe nejdále, a nejméně stálá ta, kde jsou u sebe nejbližší. Prvá konformace se nazývá **nezákrytová**, neboť protilehlé vodíkové atomy jsou v poloze připomínající „mušku a hledí“, druhá je **zákrytová**, protože při pohledu ve směru osy C—C jsou všechny tři dvojice protilehlých vodíkových atomů v zákrytu.

Konformace zobrazujeme pomocí **konformačních vzorců**, vyjadřujících vzájemnou prostorovou orientaci obou částí molekuly, spojených jednoduchou vazbou, kolem níž k rotaci dochází.

Obrázek 2.1

Nezákrytová a zákrytová konformace ethanu



Vedle obou zmíněných konformací existuje ohromné množství dalších konformací molekul ethanu, jejichž prostorová uspořádání leží mezi oběma zmíněnými konformacemi extrémními. Obecně platí, že za běžné teploty v souboru molekul vždy převládají konformace nejstálější, tj. s minimem energie a že se stoupající teplotou stoupá i počet konformací méně stálých a energeticky bohatších.

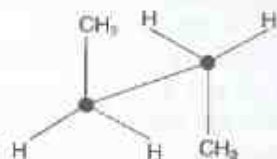
Molekuly jsou útvar v neustálém pohybu a vedle svého pohybu v prostoru mají i svůj pohyb vnitřní, jehož intenzita závisí na srážkách s jinými molekulami případně na kvantu energie, pohlceném zářením o vhodné vlnové délce. U mole-

kuly ethanu v konformaci zákrytové můžeme předpokládat, že u ní dochází k rotaci, při níž molekula přechází z této konformace plynule přes konformace energeticky chudší včetně konformace nezákrytové až zase do výchozího stavu. Konformaci nezákrytovou si představujeme jako jen nepatrně kmitající kolem základní polohy.

Teoreticky velmi významné jsou i **konformace butanu**, z nichž energeticky nejjednodušší je ta, v níž jsou methylové skupiny od sebe maximálně vzdáleny v důsledku rotace kolem centrální vazby $C_{(2)}$ a $C_{(3)}$. Je to **nejsouměrnější nezákrytová konformace butanu** a současně i energeticky nejjednodušší (viz obr. 2.2).

Obrázek 2.2

Nejstálejší konformace butanu

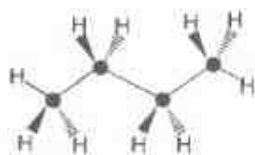


nejsouměrnější nezákrytová konformace butanu

Tato konformace je klíčem k pochopení nejstálejších, tzv. **cik-cak konformací** delších uhlíkových řetězců, jak názorně vyplývá z obrázku, zachycujícího nejstálejší konformaci butanu, zobrazenou tak, že všechny její $C-C$ vazby leží v rovině nákrešny a podobně zobrazenou konformací delšího uhlíkatého řetězce (vazby směřující před nákrešnu jsou zobrazeny silně, za nákrešnu čárkovaně (viz obr. 2.3)).

Obrázek 2.3

Porovnání nejstálejší konformace butanu a uhlíkového řetězce



nejstálejší konformace butanu



nejstálejší konformace uhlíkového řetězce

Znamená to tedy, že nejstálejší konformace delších uhlíkových řetězců jsou tyto **cik-cak konformace** a že uhlíkové atomy řetězců v žádném případě **neleží** v přímce, jak by se někdo mohl nesprávně z jejich konstitučních vzorců, běžně psaných v řádce, domnívat.

2.2.1.5 Fyzikální vlastnosti

První čtyři členy homologické řady alkanů jsou plyny, další kapaliny, od C_{16} jsou tuhé. Jsou ve vodě nerozpustné, bezbarvé a jsou lehčí než voda. Kapalné alky jsou vzájemně neomezeně mísitelné a stejně dobře se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech, jako jsou benzen, ether, tetrachlormethan a další. Rozpouštějí mnohé organické sloučeniny nepolárního charakteru, jako jsou tuky a oleje.

2.2.1.6 Chemické vlastnosti

Alkany obsahují jen nepolární kovalentní vazby, a proto nereagují s iontovými, ale jen s radikálovými činidly. Takovými činidly jsou např. molekuly kyslíku O_2 (v tomto případě jde dokonce o binodikál, protože každý z jejích kyslíkových atomů obsahuje nepárový elektron) nebo atomy chloru. Radikálově probíhá i termický rozklad alkanů.

Oxidace alkanů (obecně všech uhlovodků) probíhá účinkem vzdušného kyslíku, tedy jejich hořením či spalováním, např.

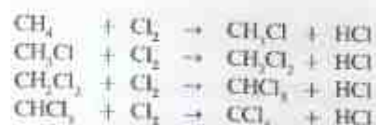


Při nedostatku kyslíku je též výsledkem hoření prudce jedovatý oxid uhelnatý CO . První pomoc v případě otravy tímto oxidem spočívá v zajištění dostatečného přívodu vzduchu. Značné množství při oxidaci uvolňovaného tepla se rozsáhle využívá k vytápění a oxidace směsí alkanů ve spalovacích motorech nejružnějšího typu se stala neodmyslitelným jevem dnešní civilizace, protože bez ní by doprava na naší planetě téměř ustala.

Vzhledem k ohromnému rozsahu, v němž lidstvo využívá spalování uhlovodků, hrozí naší planetě ekologický kolaps, spočívající v hromadění oxidu uhličitého v atmosféře. To může vyvolat tzv. **skleníkový efekt**, zamezující vyzářování tepla ze zemského povrchu, a tím způsobit zvyšování teploty Země s možnými katastrofickými následky na přímořské oblasti v důsledku tání ledovců.

Chlorace alkanů probíhá za vysokých teplot nebo účinkem UV záření, které molekuly chloru štěpí v atomy, jež jako velmi reaktivní **radikály** napadají molekuly alkanů za vzniku jejich chlorovaných derivátů a chlorovodíku. Při nadbytku alkanu probíhá reakce za tvorby derivátů jen částečně chlorovaných, v nadbytku chloru může reakce proběhnout za náhrady všech vodíkových atomů molekul alkanů chlorem.

Uvedme si jako příklad reakce, probíhající při chloraci methanu v nadbytečném chloru:



Průmyslově zvláště významné je **krakování** alkanů, především s větším počtem uhlíkových atomů, kdy za vysokých teplot v nepřítomnosti vzduchu a za použití katalyzátorů (ale též i bez nich) vznikají alkanly s menším počtem uhlíkových atomů za současné tvorby velkého množství ethylenu, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ a propylenu, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, mimořádně významných surovin chemického průmyslu.

Methan, CH_4 , je plyn tvořící hlavní součást zemního plynu (jeho obsah kolísá podle naleziště mezi 60 až 99 %). Je též významným podílem (25 až 30 %) karbonizačního plynu (svítiplynu), vyráběného v plynárnách vysokotepelem rozkladem uhlí. Slouží, někdy smíchan s karbonizačním plynem, jako zdroj tepla v průmyslu i v domácnostech. Je velmi důležitou chemickou surovinou, sloužící k výrobě syntézního plynu ($\text{H}_2 + \text{CO}$) a používaného k výrobě methanolu. Z methanu se připravují i mnohé významné sloučeniny, jako jsou jeho chlorované deriváty, acetylen, kyanovodík, vodík a saze, užívané jako pigment a plnidlo v polygrafickém a gumárenském průmyslu.

V uhelných slojích se tvoří při tzv. prouhelňování uhlí (přirozená přeměna hnědého uhlí v černé). Protože jeho směs se vzduchem jiskrou nebo plamenem exploduje, je třeba při práci v dolech s tímto nebezpečím počítat.

Methan byl přítomen v praatmosféře Země, v dnešní atmosféře téměř zastoupen není. Zato je podstatnou součástí planet Saturnu, Uranu a Neptunu, nikoli však Jupiteru.

Ethan, CH_3CH_3 , **propan**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, **butan**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a **isobutan** ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$, provázejí v malých množstvích zemní plyn. Jejich tepelným rozkladem vzniká ethylen a propylen. Směs propanu a butanu slouží jako palivo do vařičů. Velké kontejnery s těmito plyny nesmějí být umístovány v podzemních prostorách, protože oba plyny jsou těžší než vzduch a v případě úniku by se tam hromadily s rizikem možného výbuchu jejich směsi se vzduchem. Butanu se užívá k průmyslové výrobě kyseliny octové a butadienu.

Pentany, C_5H_{12} , a **hexany**, C_6H_{14} , jsou obsaženy v **petroletheru**, užívaném k rozpouštění nepolárních látek, jako jsou oleje a tuky. Petrolether je též laboratorním rozpouštědlem, s nímž je – vzhledem k jeho nízké teplotě varu (30–40 °C) a výbušností směsi jeho par se vzduchem účinkem plamene nebo jiskry – zapotřebí pracovat velmi obezřetně. Pentany i hexany jsou rovněž významné chemické suroviny, sloužící k přípravě odpovídajících halogenidů, alkoholů a aminů.

Směs **uhlovodíků** C_6 až C_9 je podstatnou součástí paliva pro spalovací motory, **benzínu**.

2.2.2 CYKLOALKANY

Cykloalkany jsou cyklické nasycené uhlovodíky. Nejmenší cykloalkany:



cyklopropan



cyklopentan



cyklobutan



cyklohexan

Existují i cykloalkany s větším počtem – až několik desítkami – uhlíkových atomů, ale ty jsou méně běžné. Příroda s oblibou tvoří pěti-, ale ještě ochotněji šestičlenné cykly, ať už homocyklické, kdy kruh tvoří jen atomy uhlíku, či heterocyklické, kdy součástí kruhu jsou i heteroatom či heteroatomy.

Názvy cykloalkanů se tvoří spojením předpony cyklo- s názvem alkanu o stejném počtu uhlíkových atomů v kruhu.

Odtržením jednoho H ze vzorce cykloalkanu se odvodí jednovazné cykloalkyly, tedy např. cyklopropyl, cyklobutyl a další.

Cykloalkany vytvářejí homologickou řadu, jejíž vzorec je C_nH_{2n} , tedy určitý cykloalkan má vždy o dva vodíkové atomy méně než jemu počtem odpovídající alkan.

2.2.2.1 Konformace cyklohexanu

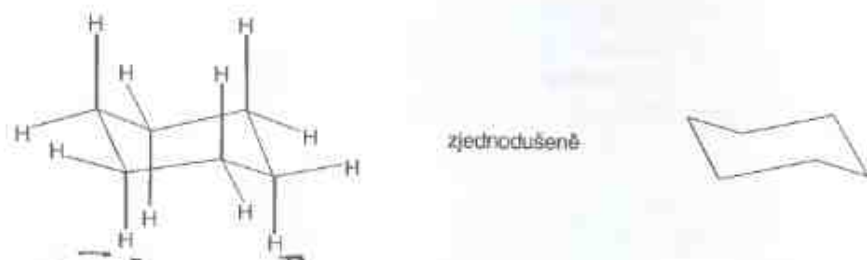
Prostorové uspořádání uhlíkových atomů cyklopropanového řetězce je rovinné (jinak ani nelze), cyklobutanového a cyklopentanového však už nikoli. Uhlíkovým atomům molekul cyklohexanu se daří zaujmout přednostně, díky možným, byť omezeným rotacím kolem jednoduchých vazeb C—C, takové prostorové uspořádání, v němž si atomy vodíku i uhlíku co nejméně překážejí (protilehlé atomy jsou od sebe co nejvíc vzdáleny) a v němž jsou respektovány přirozené úhly C—C vazeb, jak je známe z acyklických uhlíkatých řetězců, tedy zhruba 109 °C. Toto uspořádání je jednou z možných **konformací cyklohexanu**, a to energeticky nejchudší, a tedy i nejstálější. Byl pro něj zaveden termín **židličková konformace**.

V židličkové konformaci rozeznáváme dva druhy vazeb, **axiální** a **ekvatoriální**. Axiálních vazeb je šest, jsou rovnoběžné a směřují kolmo nad nebo pod myšlenou rovinu, procházející středy C—C vazeb jeho molekul. Ekvatoriálních vazeb je rovněž šest a jakoby obepínají molekulu cyklohexanu (lat. *equator*, rovník). Každý

z atomů uhlíku má jednu axiální a jednu ekvatoriální vazbu. Z důvodů názornosti jsou v obrázku 2.4 axiální vazby zvýrazněny.

Obrázek 2.4

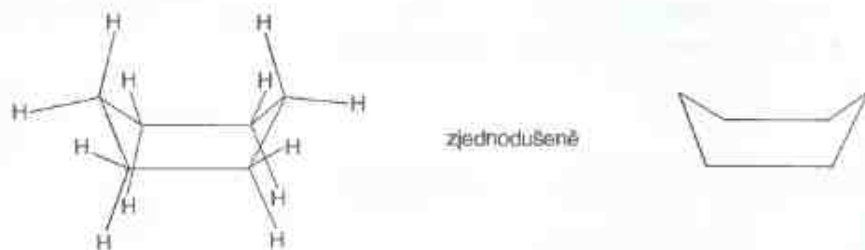
Židličková konformace cyklohexanu



Zatímco židličková konformace je ze všech konformací cyklohexanu nejstálější, je tomu u **vaničkové konformace** přesně naopak. Důvod její nestálosti spočívá v tom, že si v ní protilehlé vodíkové atomy navzájem překážejí (viz obr. 2.5).

Obrázek 2.5

Vaničková konformace cyklohexanu

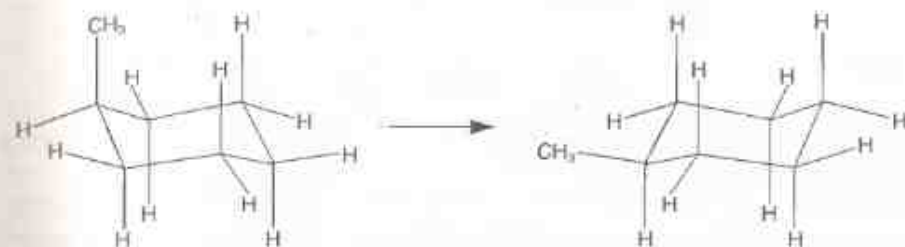


Proto se za běžné teploty molekuly cyklohexanu ve vaničkové konformaci prakticky téměř nevyskytují a převažují konformace židličkové.

Obsahuje-li molekula cyklohexanu jeden substituent, např. methyl, pak ten je vždy poután k cyklu ekvatoriální vazbou. Kdyby totiž měla vzniknout molekula cyklohexanu s axiálně vázaným substituentem, okamžitě by se přeměnila, díky vnitřní rotaci, v jinou židličkovou konformaci, v níž by byl substituent poután ekvatoriálně (obr. 2.6).

Obrázek 2.6

Přeměna židličkové konformace methylcyklohexanu s methylovou skupinou připojenou axiálně v židličkovou konformaci s methylovou skupinou ekvatoriální

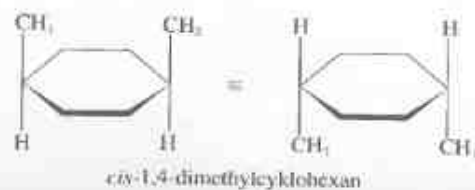


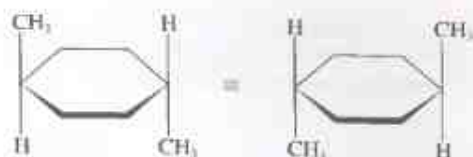
2.2.2.2 Izomerie *cis-trans* na kruhu

Při úvahách o této izomerii na cyklohexanovém kruhu je výhodné uvažovat cyklohexan v jeho rovinné konformaci. I když v ní cyklohexan prakticky neexistuje (vodíkové atomy na sousedních uhlíkových atomech by si velmi překážely, podobně jako u zákrytové konformace ethanu), nelze ji teoreticky vyloučit. A protože platí, že vzájemná orientace substituentů na cyklohexanu v kterékoli z jeho konformací je stejná i v jeho konformacích ostatních, provádíme mnohé stereochemické úvahy právě na ní.

Uvažujme disubstituovaný derivát cyklohexanu, např. 1,4-dimethylcyklohexan. Z jeho názvu na prvý pohled nevyplývá, že by mohl existovat ve dvou izomerech. Protože ale obsahuje na každém ze substituovaných uhlíkových atomů ještě atom vodíku, musí existovat ve dvou odlišných prostorových formách, **stereoizomerech**, kdy v jedné leží dvojice methylových skupin na jedné a dvojice vodíkových atomů na opačné straně kruhu nebo kdy methylové skupiny na substituovaných atomech uhlíku leží každá na opačné straně kruhu.

V prvním případě mluvíme o **izomeru *cis***, v druhém o **izomeru *trans***. Protože v tomto případě nezáleží na absolutní orientaci substituentů, ale jen na orientaci relativní, můžeme psát v daném případě každý z izomerů dvěma způsoby a je lhostejné, pro který se rozhodneme.





trans-1,4-dimethylcyklohexan

Zesílení vazeb vyjadřuje, že přední část vzorce směřuje před rovinu nákresny a zadní za ni.

Obě sloučeniny mají stejnou konstituci, ale různé vlastnosti, protože se liší svým prostorovým uspořádáním, tedy **konfigurací**. Jde tedy o **konfigurační izomerii** a o **izomery konfigurační**. Protože je několik druhů konfigurační izomerie, byl tento druh nazván **izomerií cis-trans** (někdy též izomerií geometrickou). Konfigurační předpony *cis* a *trans* se umísťují před chemický název.

Příkladů této prostorové izomerie nalézáme v organické chemii velké množství, a to i na kruzích jiných velikostí.

2.2.2.3 Fyzikální vlastnosti

Fyzikálními vlastnostmi se cykloalkany příliš neliší od alkanů, pokud jim odpovídají svou relativní molekulovou hmotností. Těkavé cykloalkany připomínají svým zápachem petrolether.

2.2.2.4 Chemické vlastnosti

Stejně jako alkany, reagují cykloalkany – s výjimkou dvou nejnižších – jen s radikálovými, nikoli s iontovými činidly. Znamená to, že stejně jako alkany shoří v nadbytku kyslíku na oxid uhličitý a vodu a že lze působením chloru chlorovat.

Cyklopropan, $(\text{CH}_2)_3$, je plyn částečně ve vodě rozpustný s narkotickými účinky. Jeho směs se vzduchem po zapálení exploduje.

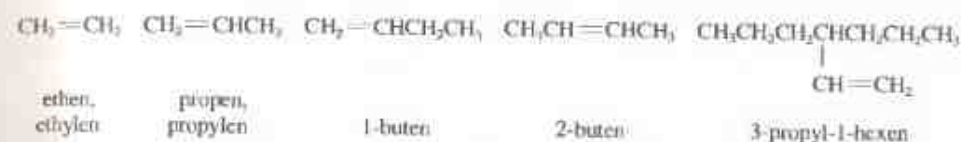
Cyklohexan, $(\text{CH}_2)_6$, se získává jednak z ropy destilací, jednak hydrogenací (reakcí s plynným vodíkem za přítomnosti katalyzátoru a za zvýšené teploty a tlaku) z benzenu. Je to hořlavá kapalina o t. v. 81°C . Užívá se jako rozpouštědlo a jako surovina pro výrobu svých derivátů, zejména cyklohexanolu, cyklohexanonu a cyklohexylaminu.

2.2.3 ALKENY

Alkeny jsou acyklické nenasycené uhlovodíky, obsahující jednu dvojnou vazbu. Jejich homologický vzorec je C_nH_{2n} , který je shodný s homologickým vzorcem cykloalkanů.

Základem systematických názvů alkenů je název alkanu, odpovídající nejdelšímu uhlíkatému řetězci, obsahujícímu dvojnou vazbu, ale místo přípony -an má příponu -en. Číslování řetězce se provádí od toho konce, jemuž je dvojná vazba bližší. Její poloha se udává menším číslem toho z uhlíkových atomů, mezi nimiž se dvojná vazba nachází.

U nejnižších členů homologické řady, především u dvou prvních, se často užívá názvů s příponou -ylen.

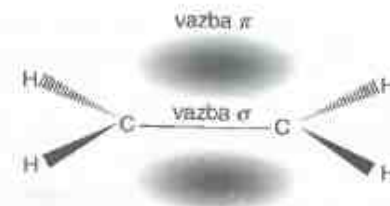


Důležité uhlovodíkové zbytky, obsahující dvojnou vazbu, jsou **vinyl** a **allyl**.



Dvojná vazba se skládá z vazby σ a π . Vazby, vycházející z každého z dvojně vázaných uhlíkových atomů, svírají úhel 120° a všechny leží v jedné rovině, protože vazba π , jejíž elektronová dvojice je rozložena nad i pod rovinou, brání v rotaci kolem vazby σ (viz obr. 2.7).

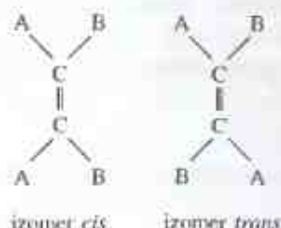
Obrázek 2.7
Prostorová orientace dvojně vazby v molekulách alkenů



2.2.3.1 Izomerie *cis-trans* na vazbě $C=C$

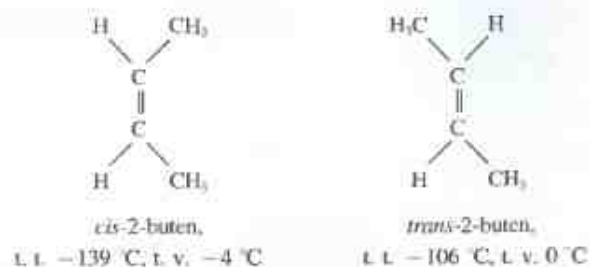
Podobně jako u cykloalkanů setkáváme se i u alkenů s **izomerií *cis-trans***. Jsou-li na každém z uhlíkových atomů dvojné vazby dva rozdílné ligandy, musí existovat dva prostorově odlišné konfigurační izomery, *cis* a *trans*.

Pokud jsou na každém z uhlíkových atomů ligandy A a B, pak u izomeru *cis* leží stejné ligandy blíže u sebe (soulehlé), u izomeru *trans* jsou vzdálenější (protilehlé).



Ligandem (lat. *ligare*, vázati) rozumíme jakýkoli atom nebo skupinu atomů. Rozdíl mezi ligandem a substituentem spočívá v tom, že substituent je atom nebo skupina substituující (nahrazující) vodíkový atom. Proto vodíkový atom není substituent, ale ligand.

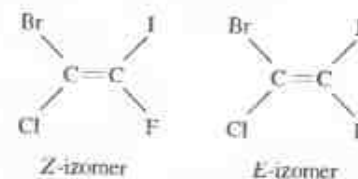
Konkrétním příkladem izomerie *cis-trans* u alkenů jsou oba konfigurační izomery 2-butanu. Z výše vysvětlených příčin nejsou oba převeditelné rotací kolem vazby $C=C$ a představují dva chemické jedince s rozdílnými fyzikálními vlastnostmi, vyjádřené těmito konfiguračními vzorci:



1-Buten konfigurační izomerií nejví, protože na C_{11} má dva stejné ligandy, vodíkové atomy.

Označení *cis-trans* selhává, jsou-li na uhlíkových atomech dvojné vazby čtyři různé ligandy jako u 1-brom-1-chlor-2-fluor-2-jodethenu. V tomto případě bereme v úvahu vzájemné postavení důležitějších ligandů na každém z dvojně vázaných uhlíkových atomů. Čím je jeho protonové číslo větší, tím je ligand důležitější.

Pokud jsou tyto ligandy soulehlé, označujeme takový izomer jako *Z*, pokud protilehlé, jako *E*. *Z* obou v úvahu přicházejících dvojic má brom vyšší protonové číslo než chlor a jod než fluor. Proto předpony oběma izomerům přidělíme takto:



Pokud se jedná o ligandy, které jsou k dvojné vazbě vázány pomocí uhlíkového atomu, pak záleží na dalších atomech k tomuto uhlíku připojených.

Uvedme si nyní příklady několika běžných ligandů, seřazených podle jejich stoupající důležitosti:



Označování předponami *cis* a *trans* zůstalo beze změny u tohoto druhu izomerie na kruzích cykloalkanů.

Z obou izomerů *cis* a *trans* je izomer *trans* obvykle stáječší.

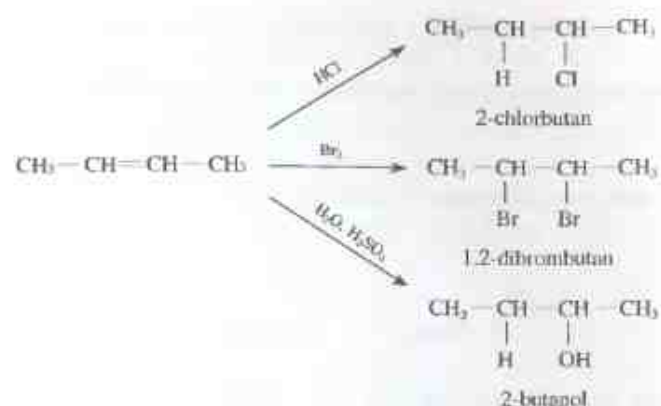
2.2.3.2 Fyzikální vlastnosti

Fyzikálními vlastnostmi se alkeny velmi podobají alkanům, nejnižší členové jejich homologické řady jsou rovněž plyny.

2.2.3.3 Chemické vlastnosti

Alkeny podstupují, podobně jako alkany, reakce s **radikálovými činidly**, např. ve směsi se vzdušným kyslíkem po zapálení shoří na vodu a oxid uhlíčitý. Přítomnost dvojné vazby však umožňuje i **adice elektrofilních činidel**, jako jsou halogenovodíky, halogeny či voda v přítomnosti kyseliny sírové.

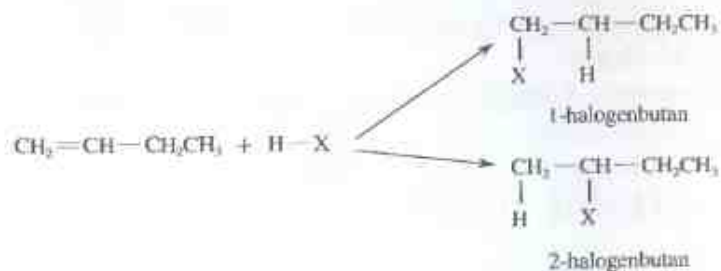
Při těchto reakcích se mění dvojná vazba ve vazbu jednoduchou (zaniká vazba π) a reagující činidlo se rozpadá na dvě části, z nichž každá se připojuje k jinému uhlíkovému atomu původní dvojné vazby (vznikají dvě vazby σ).



Adici vody na dvojnou vazbu nazýváme **hydratací**.

Nukleofilní činidla, např. OH^- , s alkeny nereagují. Sama mají dostatek elektronů, a proto nejeví snahu s elektrony π reagovat.

Probíhá-li **adice halogenovodíku** na nesouměrný alken, např. na 1-buten, pak může teoreticky probíhat dvojím způsobem.



Podle empirického pravidla ruského učenice Markovnikova, žijícího v minulém století, probíhá tato adice tak, že atom halogenu se váže na uhlíkový atom dvojně vazby, který má méně vodíkových atomů. Podle něho se toto pravidlo nazývá **pravidlem Markovnikovovým**. Při adici halogenovodíku na 1-buten vzniká proto přednostně 2-halogenbutan.

Existuje však jedna výjimka, a tou je **adice bromovodíku**, prováděná v přítomnosti světla a radikálů, např. vzdušného kyslíku. V tomto případě probíhá adice proti Markovnikovovu pravidlu a výsledkem adice bromovodíku na nesouměrný alken, tedy např. 1-buten, je 1-brombutan.

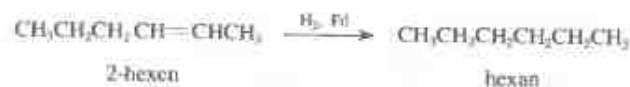


Adice bromovodíku podle Markovnikovova pravidla probíhá iontovým, proti Markovnikovovu pravidlu radikálovým mechanismem.

Adice bromu na dvojnou vazbu se užívá k důkazu její přítomnosti. Původně červenohnědý roztok bromové vody se v přítomnosti sloučeniny s dvojnou vazbou odbarvuje, což je způsobeno tím, že z reakční směsi brom mizí a vznikající dibromderivát je bezbarvý. Tohoto důkazu se užívá nejen u alkenů a jejich derivátů, ale i u sloučenin s vazbou trojnou.

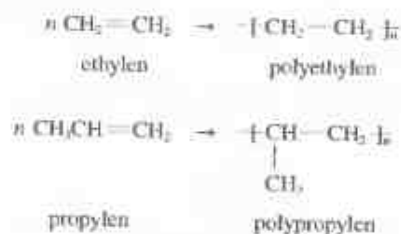
Kromě elektrofilních činidel je dvojná vazba citlivá i vůči **oxidaci**, a proto se účinkem různých oxidačních činidel, např. ozonu, O_3 nebo vodného roztoku manganistanu, KMnO_4 , štěpí, a tak vznikají různé kyslíkaté deriváty jako alkoholy, aldehydy, ketony nebo karboxylové kyseliny. Hnědofialový roztok manganistanu se v průběhu reakce odbarvuje (redukuje se na bezbarvé ionty Mn^{2+}) a toho se rovněž využívá jako chemického důkazu dvojně vazby. Stejně jako při reakci s bromovou vodou reagují pozitivně i sloučeniny s vazbou trojnou.

Na dvojnou vazbu lze **adovat i molekulový vodík**. Děje se tak za přítomnosti katalyzátoru, především jemně rozptýlených kovů (Pt, Pd nebo Ni). Tímto způsobem se alkeny přeměňují v alkanly. Reakce se nazývá **katalytická hydrogenace** a má radikálový charakter.



Prakticky velmi významnou reakcí alkenů je jejich **polymerace**, která se uskutečňuje buď za vysokých tlaků, nebo účinkem katalyzátorů, podle svého objevitele nazývaných **katalyzátory Zieglerovými** (čti ciglerovými). Jejich podstatou jsou organohlinité sloučeniny, především trialkylhliníky, R_3Al , a chloridy titanu.

Podstatou polymerace je spojování monomerů, v tomto případě molekul alkenů, ve vysokomolekulární polymery.



Ethylen, ethen, C_2H_4 , základní člen homologické řady alkenů, je bezbarvý plyn. Vzniká ve velkých množstvích při krakování (pyrolyze) vyševroucích frakcí ropy. Je velmi levnou a mimořádně významnou chemickou surovinou. Přibližně polovina

z celkově vyrobeného objemu se spotřebuje k výrobě plastu, polyethylenu, zbytek k výrobě ethanolu, chlorových derivátů ethanu, ethylenoxidu, ethylenglykolu a ethylbenzenu.

Propylen, propen, C_3H_6 , se vyrábí i průmyslově využívá podobně jako propylen. Rovněž značná část jeho produkce se spotřebovává na výrobu polypropylenu.

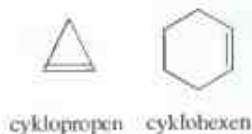
2.2.4 CYKLOALKENY

Cykloalkeny jsou cyklické uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou.

V systematickém názvosloví mají tyto sloučeniny předponu cyklo-, příponu -en a kmen odvozený od názvu alkanu se stejným počtem uhlíkových atomů.

Nejnižší člen homologické řady cykloalkenů, jejíž homologický vzorec je C_nH_{2n-2} , **cyklopropen**, je velice nestálý plyn, vybuchující za běžné teploty. Důvodem této jeho nestálosti je přítomnost dvojně vazby v tříčlenném kruhu, jež vyvolává v jeho molekulách obrovské pnutí. Trojnou vazbu do tříčlenného kruhu zavést nelze.

Nejběžnějším představitelem cykloalkanů je **cyklohexen**, C_6H_{10} .



2.2.5 ALKADIENY

Alkadieny jsou acyklické sloučeniny se dvěma dvojnými vazbami. Podle vzájemné polohy těchto vazeb rozeznáváme alkadieny s dvojnými vazbami **kumulovanými**, kdy obě dvojně vazby vycházejí z téhož uhlíkového atomu, **konjugovanými**, kdy mezi nimi je jedna vazba jednoduchá, a **izolovanými**, kdy mezi nimi je více jednoduchých vazeb.

Nejdůležitější jsou alkadieny s vazbami konjugovanými, jejichž nejvýznamnějšími představiteli jsou 1,3-butadien a 2-methyl-1,3-butadien.



1,3-Butadien, C_4H_6 , je plyn, vyráběný petrochemicky katalytickou dehydrogenací (odštěpením vodíku) butanu nebo butenů. Je základní surovinou pro výrobu

syntetických kaučuků. Buď se polymeruje na polybutadien, nebo ve směsi s dalšími sloučeninami, především se styrenem, $C_6H_5CH=CH_2$, nebo s akrylonitrilem, $CH_2=CHCN$, na kaučuky se speciálním použitím.

2-Methyl-1,3-butadien, C_5H_8 , též nazývaný **isopren**, je sloučenina, od níž se teoreticky odvozuje velká skupina přírodních látek zvaná isoprenoidy (terpenoidy a steroidy). Jeho polymerací vzniká hmota svými vlastnostmi velmi blízká přírodnímu kaučuku.

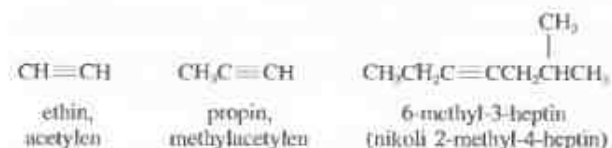
2.2.6 ALKINY

Alkiny jsou acyklické nenasycené uhlovodíky s jednou trojnou vazbou.

Jejich systematické názvy se tvoří stejně jako u alkenů jen s tím rozdílem, že mají příponu -in. Čísluje se proto opět od konce řetězce bližšímu násobné vazbě. Vzorec homologické řady alkinů je C_nH_{2n-2} , tedy stejný jako cykloalkenů.

Nejnižší člen homologické řady alkinů má triviální název acetylen.

Příklady názvů alkinů:



U ethinu a propinu je zbytečné polohu trojné vazby uvádět.

Trojná vazba se skládá z vazby σ a dvou vazeb π , které vytvářejí kolem ní souvislý válcovitý obal. Vazby, vycházející z trojně vázaných uhlíkových atomů, leží v přímce a svírají tedy úhel 180° (viz obr. 2.8). O vnitřní rotaci kolem vazby $C\equiv C$ nemá smysl uvažovat, protože i kdyby k ní docházelo, nevedlo by to k žádné změně prostorového uspořádání molekuly. Rovněž izomerie *cis-trans* se na trojně vazbě nemůže uplatnit.

Obrázek 2.8

Prostorová orientace trojné vazby v molekulách alkinů



2.2.6.1 Fyzikální vlastnosti

Alkiny jsou svými fyzikálními vlastnostmi blízké alkanům i alkenům. Jejich nejnižší člen je též plyn. Jeho rozpustnost ve vodě je ve srovnání s odpovídajícím alkanem i alkenem větší.

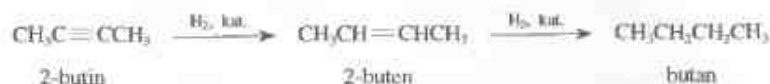
Rozpustnost C₂ uhlovodíků (ml plynu ve 100 ml vody při 0,1 MPa)

Ethan	Ethen	Ethin
~5	~10	~100

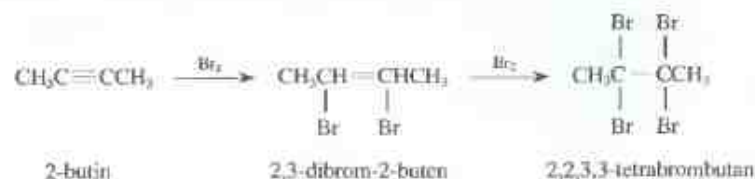
2.2.6.2 Chemické vlastnosti

Alkiny podstupují, stejně jako alkeny, jak **reakce radikálové**, tak – v důsledku přítomnosti trojné vazby – i **reakce iontové**. Z těchto jsou významné především **elektrofilní adice**, které však probíhají méně ochotně než u alkenů. Jde o paradox, protože tento druh adice by měl probíhat ochotněji s ohledem na to, že alkiny obsahují v trojné vazbě dva páry elektronů π.

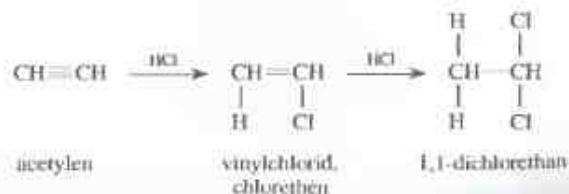
Alkiny po zapálení **na vzduchu shoří** na vodu a oxid uhlíčitý, i když se přitom, především u acetylenu, tvoří množství sazí. Lze je rovněž **katalyticky hydrogenovat**, přičemž tato adice probíhá ve dvou stupních. Obě reakce jsou radikálové:



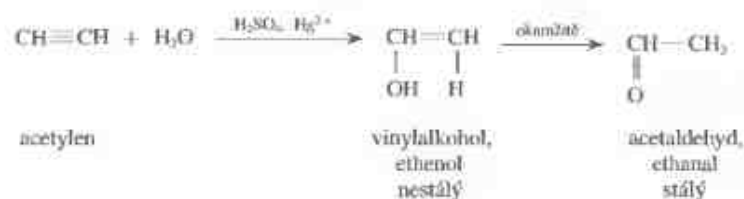
Při použití vhodného katalyzátoru lze reakci zastavit ve fázi vzniku alkenu. Podobně i **elektrofilní adice**, např. bromu, probíhá dvoustupňově:



Na trojnou vazbu lze postupně adovat rovněž halogenovodíky.



Významná je adice **vody**, která se provádí za přítomnosti kyseliny sírové a rtuťnatých solí jako katalyzátoru. U acetylenu je jejím výsledkem vznik acetaldehydu, když meziproduktem reakce je vinylalkohol.



Vinylalkohol a acetaldehyd jsou izomerní sloučeniny, lišící se druhem dvojné vazby a polohou jednoho z vodíkových atomů. Izomer s vazbou C=C a hydroxylovou skupinou se jmenuje **enolforma** (název vznikl spojením systematických přípon -en a -ol), izomer s vazbou C=O **ketoforma**. Tento druh izomerie se označuje jako **tautomerie**. I když v tomto případě je enolforma nestálá a okamžitě se přesmykuje v ketoformu, není tomu vždy tak. Existují případy, kdy obě formy jsou v rovnováze, nebo naopak, kdy enolforma výrazně převládá.

Touto reakcí se z acetylenu vyrábí acetaldehyd průmyslově.

Vodíkové atomy na uhlíkových atomech trojné vazby mají slabě kyselý charakter – a to je významný rozdíl proti vodíkovým atomům v alkanech a alkenech – a jsou schopny tvořit **solí**. Ty se nazývají **acetylidy**. Důvod jejich vzniku je ten, že se acetylidové anionty (C≡C)⁻ tvoří mnohem snadněji než anionty odvozené od jiných uhlovodíků, protože jsou izoelektronické s mimořádně stálými molekulami dusíku, |N≡N|. Na každém atomu mají ne vazebný elektronový pár.

Oxidace alkinů účinkem vodného roztoku KMnO₄ probíhá, podobně jako u alkenů, za štěpení trojné vazby a vzniku kyslíkatých derivátů. Červenofialový roztok manganistanu se přitom odbarvuje.

Acetylen, ethin, C₂H₂, je bezbarvý plyn, v čistém stavu bez zápachu, technický odporně páchne (obsahuje fosfíny a arsíny). Se vzduchem tvoří směs, která po zapálení exploduje. Ve zvláštních hořácích jej však lze spalovat za vývoje mimořádně horkého plamene (autogeny). Samotný acetylen stlačením už za normální teploty vybuchuje. V tlakových nádobách s porézní náplní, kde je rozpuštěn v acetonu (300 objemů acetylenu se rozpustí za tlaku 1,2 MPa v 1 objemu acetonu), s ním lze pracovat bezpečně.

Acetylen tvoří se solemi Ag⁺ a Cu⁺ výbušné acetylidy. Tavením koksu s oxidem vápenatým vzniká **acetylid vápenatý**, Ca(C≡C), zvaný karbid. Jeho rozkladem vodou se vyrábí acetylen.



Moderní výroba acetyleny spočívá v částečné oxidaci nebo pyrolyze methanu. Acetylen slouží k přípravě mnoha významných chemikálií jako chlorovaných uhlovodíků, vinylchloridu, vinylacetátu, 1,3-butadienu a kyseliny akrylové a jejich derivátů.

2.2.7 ARENY

Areny jsou cyklické uhlovodíky s delokalizovaným systémem elektronů π .

2.2.7.1 Delokalizace elektronů π

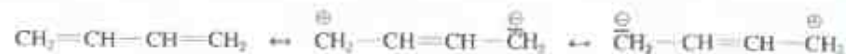
Delokalizací rozumíme obecně souvislé rozložení tzv. **pohyblivých elektronů**, tj. elektronů π a nevazebných elektronových párů (nikoli však elektronů σ) po větším počtu atomů. Jde o jev, který hraje v chemii velmi významnou úlohu, protože **rozložením těchto elektronů po co největším povrchu částice dochází k její stabilizaci**. V organické chemii se s ním setkáváme např. tam, kde jsou přítomny konjugované dvojně vazby. Tak vzorec **1,3-butadienu** píšeme sice takto



ale ten nevystihuje přesně chování této sloučeniny. Ta se totiž někdy chová tak, jako by měla dvojnou vazbu uprostřed molekuly a opačné elektrické náboje na svých krajních uhlíkových atomech. Tyto struktury odvozujeme naznačeným postupem elektronů π , v jednom či druhém směru,



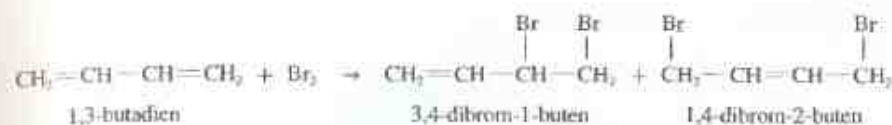
a vytvářejí tak s neiontovou strukturou trojici tzv. **rezonančních struktur**.



Teorie, používající k popisu sloučenin rezonanční struktury, se nazývá **teorie rezonance**. Dvoustranné šipky vyjadřují, že struktury se liší pouze polohou pohyblivých elektronů a lze je používat pouze v souvislosti s touto teorií.

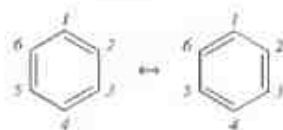
Z nich lze dovodit, že molekula 1,3-butadienu se zcela nechová jakoby obsahovala dvě konjugované, lokalizované vazby (lat. *locus*, místo), tedy s elektrony π , umístěnými jen mezi dvěma dvojicemi atomů uhlíku, ale že se tyto elektrony mohou po řetězci volně posouvat, jinak řečeno, že jsou **delokalizovány** (lat. *de loco*, z místa).

Chování 1,3-butadienu ovšem nejvíce odpovídá jeho rezonanční struktuře bez nábojů, protože té se přisuzuje menší obsah energie než druhým dvěma strukturám bipolárním, ale i ty se do jeho vlastností promítají. Molekuly 1,3-butadienu jeví proto do jisté míry i vlastnosti, odpovídající přítomnosti elektrických nábojů na obou jejich koncích, a vazba mezi prostředními uhlíkovými atomy má částečně i charakter vazby dvojně. To se projevuje např. při adici bromu, kdy vedle 3,4-dibrom-1-buteny vzniká i 1,4-dibrom-2-buten.



Správně by se měla struktura 1,3-butadienu vyjadřovat trojicí vzorců všech rezonančních struktur s konstatováním, že se struktura reálných molekul nejvíce blíží rezonanční struktuře bez nábojů. To by bylo ovšem velmi nepraktické, a tak jeho strukturu vyjadřujeme jen vzorcem odpovídajícím struktuře s nejmenším obsahem energie, tedy té bez nábojů, s tím, že si uvědomujeme, že elektrony π se do určité míry rozkládají po celém řetězci.

Příkladem **dokonalé delokalizace elektronů π** je molekula nejjednoduššího arenu, **benzenu**. Jde o sloučeninu mimořádně teoreticky i prakticky významnou. Řešení její struktury trvalo od jejího objevení Angličanem **Faradayem** v r. 1825 víc než 100 let, protože skončilo až ve 30. letech tohoto století. Že jde o šestičlennou cyklickou sloučeninu o souhrnném vzorci C_6H_6 se třemi konjugovanými dvojnými vazbami, se domníval již v 60. letech minulého století německý chemik **Kekulé**. Jeho skutečnou strukturu řeší, vedle kvantové chemie, teorie rezonance. Podle ní můžeme vyjádřit tzv. **aromatický charakter** benzenu dvěma rezonančními strukturami, kdy jednu od druhé můžeme odvodit myšleným postupem elektronů π po uhlíkatém řetězci.



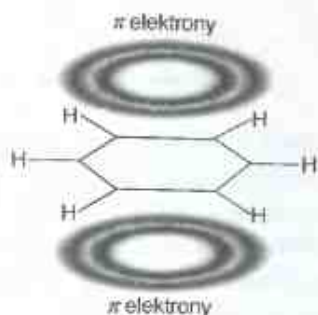
rezonanční struktury benzenu

O bipolárních strukturách podobných těm, s nimiž jsme se seznámili u 1,3-butadienu, nemá smysl prakticky uvažovat, protože by měly příliš vysoký obsah energie, než aby se mohly na strukturu reálných molekul benzenu významněji uplatňovat.

Protože oběma uvedeným strukturám můžeme přisoudit stejný obsah energie, leží struktura reálné molekuly benzenu uprostřed mezi nimi, tedy jako jejich jakýsi

společný průmět. Znamená to, že tři dvojice elektronů π jsou rovnoměrně rozmístěny podél šesti atomů řetězce a vytvářejí nad a pod rovinou benzenu souměrné oblaky, obsahující celkem šest elektronů. O nepřítomnosti dvojných vazeb v molekule benzenu svědčí jejich chemické chování i to, že všechny její C—C vazby jsou stejně dlouhé a jejich vazebný řád je 1,5, tedy že jde o jakési vazby jednoapůlté.

Obrázek 2.9

Rozložení elektronů π v molekule benzenu

Z uvedených skutečností plyne, že **benzen není 1,3,5-cyklohexatrien** a že, pokud by měl při nějaké reakci tento trien vzniknout, ihned by se změnil v energeticky chudší benzen. Uvolněná energie by činila u benzenu $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a nazývá se jeho **delokalizační energií**.

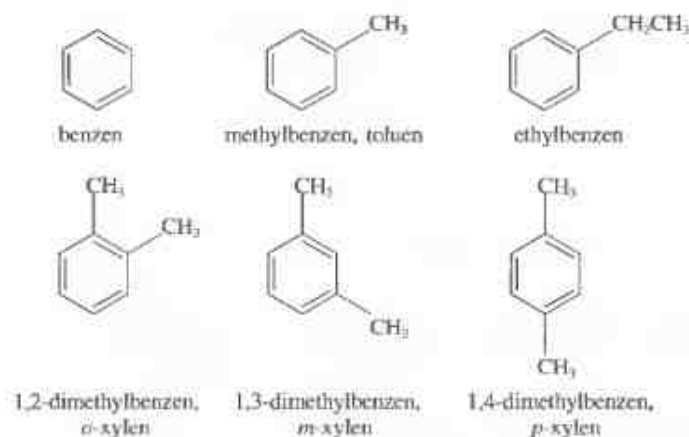
Protože by bylo nepraktické v reakčních schématech, v nichž figuruje benzen, psát obě rezonanční struktury, píšeme vždy jen jednu z nich, lhostejno kterou, s tím, že si uvědomujeme, že tato samotná nevystihuje správně jeho strukturu. Tento způsob psaní vzorců platí i pro ostatní areny.

Někteří autoři vyjadřují charakter benzenu vepsáním kružnice do šestiúhelníku:



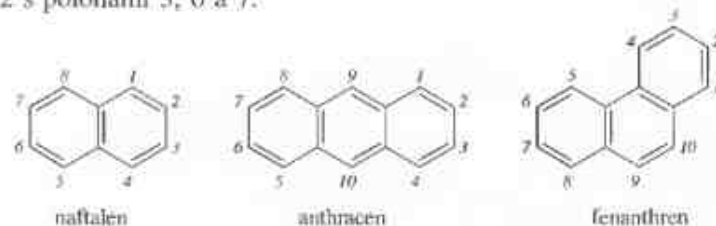
2.2.7.2 Názvosloví arenů

Benzen je základním členem homologické řady, jejímiž dalšími členy jsou **toluen**, systematicky nazývaný methylbenzen, a **ethylbenzen**. Ten je izomerní se třemi různými **xyleny**, dimethylbenzeny, jejichž vzájemné polohy methylových skupin jsou 1,2-, 1,3- a 1,4-. Tyto polohy se někdy, i když stále řidčeji, označují na benzenovém jádře předponami *o*- (čti orto), *m*- (čti meta) a *p*- (čti para)



Uvedme si ještě další areny, v jejichž molekulách dochází k delokalizaci elektronů π , i když ne tak dokonalé, jako je tomu v molekule benzenu.

Základem názvosloví těchto arenů i jejich derivátů jsou jejich triviální názvy. Jejich číslování je pevně stanoveno. U naftalenu se poloha 1 označuje někdy jako poloha α , poloha 2 jako β . U naftalenu je poloha 1 rovnocenná s polohami 4, 5 a 8 a poloha 2 s polohami 3, 6 a 7.



Uhlíkové atomy, společné dvěma kruhům, se nečíslojí.

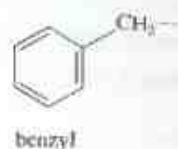
I v těchto případech je možno strukturu uhlovodíků vyjádřit několika rezonančními strukturami, ale v praxi se opět užívá jen jedna z nich.

Uvedené tři areny patří mezi tzv. **kondenzované aromatické uhlovodíky**, protože obsahují několik k sobě těsně připojených jader (u aromatických sloučenin používáme často místo výrazu kruh či cyklus též výraz jádro).

Od arenů se odvozují uhlovodíkové zbytky zvané **aryly**, označované jako Ar. Od benzenu je to **fenyl**, od naftalenu **1-naftyl** nebo **2-naftyl**. U benzenu je jedno, který ze symbolů H z jádra odtrhneme, u naftalenu nikoli. Fenyl se často zkracuje jako C_6H_5 .



Uhlovodíkový zbytek, odvozený od toluenu odtržením symbolu H z methylové skupiny, se nazývá **benzyl** (pozor na záměnu s fenylem).



Benzyl neřadíme k arylům, protože symbol H nebyl odtržen z aromatického kruhu, ale z methylové skupiny. Je to vlastně methyl substituovaný fenylem.

2.2.7.3 Fyzikální vlastnosti

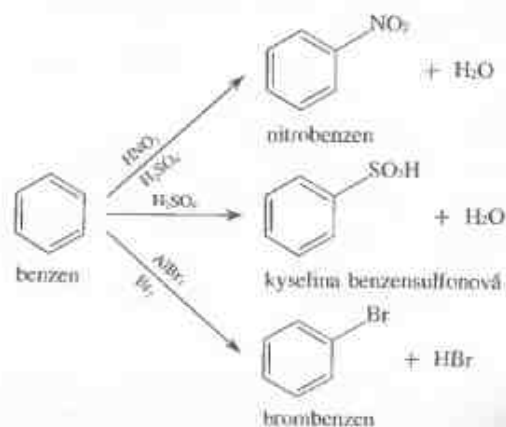
Základním arenem je benzen. Je kapalný stejně jako jeho homology toluen a ethylbenzen. Naftalen a vyšší kondenzované areny jsou tuhé.

Areny se nerozpouštějí ve vodě, ale mísí se neomezeně s řadou organických rozpouštědel, např. s benzínem, etherem či chloroformem. Benzen i toluen se samy používají jako běžná rozpouštědla.

2.2.7.4 Chemické vlastnosti

Charakteristickou reakcí pro areny je jejich schopnost podstupovat **elektrofilní substituce**. Jejich podstatou je napadení elektronů π aromatického cyklu elektrofilními činidly, jako jsou např. kyselina dusičná a sírová nebo halogeny chlor a brom.

Jako příklady si uvedme **nitraci**, **sulfonaci** a **bromaci** benzenu, jejichž výsledkem je nitrobenzen, kyselina benzensulfonová a brombenzen.

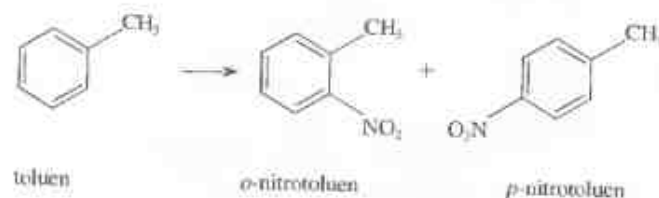


Provedeme-li nitraci směsí dýmavé kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové, je výsledkem reakce *m*-dinitrobenzen. Při bromaci benzenu je vznik brombenzenu provázen ještě tvorbou *p*-dibrombenzenu.

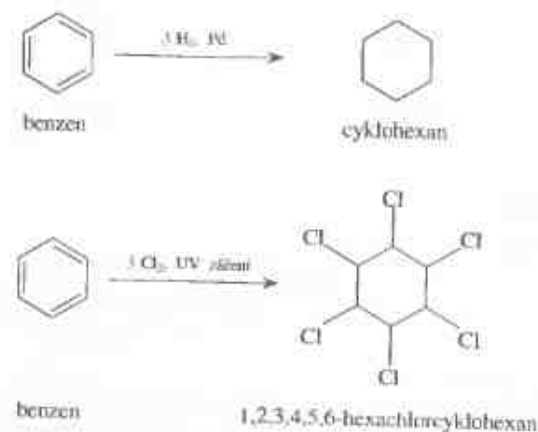
Vstup dalšího substituentu při elektrofilních substitucích je předem určen druhem substituentu prvního. Tak halogen, v tomto případě brom, se označuje jako **substituent prvního řádu** a řídí vstup dalšího substituentu do polohy *ortho* nebo *para*. Nitroskupina naopak je **substituentem druhého řádu** a řídí vstup dalšího substituentu do polohy *meta*.

K substituentům prvního řádu patří ještě např. skupiny alkylové, skupina hydroxylová a aminoskupina, k substituentům druhého řádu též např. skupina sulfonová, karbonylová a karboxylová.

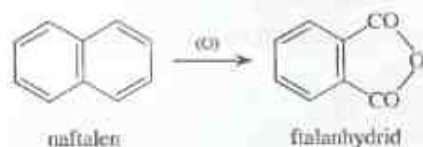
Protože methylová skupina je substituentem prvního řádu, vzniká při nitraci toluenu směs *o*- a *p*-nitrotoluenu.



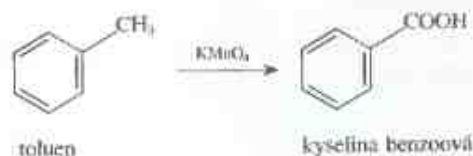
Areny podstupují též **radikálové adice**. Těkavé areny po zapálení shoří na oxid uhlíčitý a na vodu (uvolňuje se při tom množství sazí). Lze je katalyticky hydrogenovat na cykloalkany nebo na ně adovat chlor.



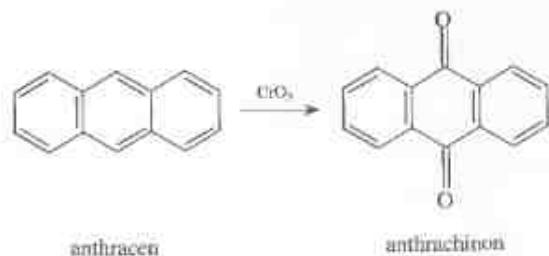
Oxidací molekulovým kyslíkem za zvýšené teploty a v přítomnosti katalyzátoru se benzen oxiduje na maleinanhydrid a naftalen na ftalanhydrid. Obě sloučeniny jsou významné suroviny pro výrobu plastů.



Postranní řetězce se oxidují, např. dichromanem nebo manganistanem, na karboxyl.



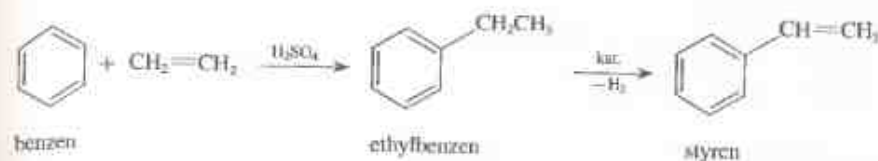
Kondenzované areny tvoří snadno oxidací dikarboxylové sloučeniny zvané chinony. Tak z anthracenu vzniká oxidací oxidem chromovým barevný anthrachinon.



Benzen, C_6H_6 , je jedovatá kapalina o t. v. 80°C . Zapálen hoří za vzniku velkého množství sazí. Jeho páry se vzduchem po zažehnutí explodují. Vyrábí se z něho léčiva, barviva a další chemické produkty. Užívá se jako rozpouštědlo mnoha organických látek, ale je třeba s ním pracovat opatrně pro jeho karcinogenitu (vyvolává nádorové bujení). Získává se při karbonizaci uhlí nebo petrochemicky dehydrogenací cyklohexanu.

Toluen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, se rovněž získává při karbonizaci uhlí. Má podobné vlastnosti jako benzen, ale je mnohem méně karcinogenní. Je významnou surovinou chemického průmyslu, protože slouží mimo jiné k výrobě kyseliny benzoové, benzaldehydu a výbušniny tritolu (2,4,6-trinitrotoluenu). Je též užívaným rozpouštědlem.

Ethylbenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, se připravuje z benzenu a ethylenu a vyrábí se z něho vinylbenzen, **styren**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, který slouží především jako surovina pro výrobu polystyrenu.



Isopropylbenzen, **kumen**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, se vyrábí, podobně jako ethylbenzen, z benzenu a propylenu. Slouží k výrobě fenolu a acetonu.

Xyleny, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, se dříve získávaly z černouhelného dehtu, dnes téměř výhradně z ropy. Z *o*-xyleny se vyrábí kyselina ftalová, z *p*-xyleny kyselina tereftalová, obě užívané k přípravě plastů.

Naftalen, C_{10}H_8 , je bicyklický aren, získávaný z černouhelného dehtu i petrochemicky. Je surovinou pro přípravu kyseliny ftalové a řady významných organických chemikálií.

Některé ze složitějších arenů, zejména **benzpyren**, jsou silně karcinogenní a mutagenní.



Benzyren je obsažen ve spalných produktech uhlí a jeho přítomnost byla prokázána i v cigaretovém kouři.

2.3 Deriváty uhlovodíků

Deriváty uhlovodíků jsou sloučeniny odvozené od uhlovodíků záměnou jednoho nebo několika vodíkových atomů jednou či několika funkčními skupinami. Jde tedy o kombinace uhlovodíkových zbytků s funkčními skupinami. K *n*-vazné funkční skupině musí být připojeno *n* uhlovodíkových zbytků.

Podle druhu heteroatomu rozlišujeme zejména deriváty halogenové, kyslíkaté, sírné a dusíkaté (viz tab. 2.3).

Tabulka 2.3

Přehled obecných vzorců některých derivátů uhlovodíků
(R je uhlovodíkový zbytek, X jsou halogeny)

Halogenové deriváty	RX
Kyslíkaté deriváty	
hydroxysloučeniny (alkoholy a fenoly)	ROH
ethery	ROR
karbonylové sloučeniny: aldehydy	$RCHO$
ketony	$RCOR$
karboxylové kyseliny	$RCOOH$
Siřné deriváty	
thioly	RSH
thioethery	RSR
sulfonové kyseliny	RSO_3H
Dusíkaté deriváty	
nitrosloučeniny	RNO_2
nitrososloučeniny	RNO
aminy: primární	RNH_2
sekundární	R_2NH
terciární	R_3N

Halogenové deriváty mohou obsahovat jakýkoli halogen či halogeny, stejně či různé. Nejčastější jsou deriváty chlorové.

Kyslíkaté deriváty jsou nejrozšířenější a patří mezi ně hydroxysloučeniny (alkoholy a fenoly), ethery, karbonylové sloučeniny (aldehydy a ketony) a karboxylové kyseliny a sloučeniny od nich odvozené.

Siřné deriváty jsou méně časté a až na některé výjimky, např. kyseliny sulfonové, jsou obdobou derivátů kyslíkatých. Mezi nejznámější patří právě vedle sulfonových kyselin thioly a thioethery.

Dusíkaté deriváty jsou velmi významné a patří k nim zejména nitrosloučeniny, nitrososloučeniny a aminy.

Mnoho derivátů uhlovodíků obsahuje dvě nebo více funkčních skupin, ať už stejných nebo různých.

Mezi deriváty uhlovodíků patří i **heterocykly**. Ty obsahují jako součást cyklu nejméně jeden heteroatom, nejčastěji N, S nebo O.

Jednovazné atomy, vodík nebo halogeny, nikdy nemohou být součástí cyklu.

Mnohé názvy jednoduchých derivátů uhlovodíků jsou triviální nebo se používá názvů dvousložkových. Systematické názvosloví derivátů uhlovodíků se opírá o předpony či přípony, charakteristické pro jednotlivé funkční skupiny.

Uhlovodíkový zbytek významně ovlivňuje chování funkční skupiny a naopak. Zvláště silně jsou ovlivněny funkční skupiny napojené přímo na aromatický kruh. Hydroxysloučeniny s hydroxylovou skupinou na aromatickém jádře dokonce vytvářejí samostatnou skupinu hydroxyderivátů, fenoly, které se výrazně liší od ostatních hydroxyderivátů, alkoholů. Zpětně tato skupina zase výrazně

aktivuje aromatické jádro vůči elektrofilním činidlům a usnadňuje jeho substituci.

V další části textu se zaměříme na reakce funkčních skupin a na ovlivnění jejich bezprostředního okolí. Nesmíme ale zapomínat, že vlastnosti molekul jsou určovány i uhlovodíkovým zbytkem, na němž též mohou reakce, především radikálové, probíhat. Proto jsou např. mnohé deriváty uhlovodíků hořlavé.

2.3.1 HALOGENOVÉ DERIVÁTY

Halogenové deriváty $R-X$ se formálně podobají halogenidům alkalických kovů. Podstatný rozdíl mezi nimi spočívá v tom, že v prvých je halogenový atom vázán kovalentně, v druhých iontově. To zásadně ovlivňuje jejich rozdílné fyzikální i chemické vlastnosti.

V systematickém názvosloví mají předponu halogen-. U těch nejjednodušších se užívá většinou triviálního nebo dvousložkového názvosloví.

Halogenidy dělíme, podle počtu alkylových skupin na uhlíkovém atomu, nesoucím halogen, na primární, RCH_2X , sekundární R_2CHX a terciární, R_3CX .

V přírodě se jich mnoho nevyskytuje, v praktickém životě hrají důležitou úlohu. Užívá se jich jako rozpouštědel, k odstraňování barevných nátěrů, k odmašťování strojních a elektrických zařízení i jako náplní do chladicích zařízení. Jsou surovinou pro výrobu antidetonačních přísad k benzínům a freonů, užívaných jako nosné plyny do nejrůznějších sprejů, avšak s destruktivními vlivy na složení atmosféry. Dále se jich používá k výrobě fenolu, anilínu, různých barviv, léčiv a pesticidů. Použití těchto pesticidů, např. DDT, je však pro jejich škodlivé účinky na živočichy včetně člověka v mnoha zemích zakázáno. Mezi halogenové deriváty patří i ekologicky nebezpečné polychlorované bifenylly, označované jako PCB, a dioxiny, jež patří k nejjedovatějším látkám vůbec.

Halogenové deriváty dále slouží jako čidla k vnášení methylové, ethylové nebo benzylové skupiny do různých organických sloučenin. K tomu účelu se používá hlavně methylechloridu, ethylchloridu a benzylchloridu.

2.3.1.1 Fyzikální vlastnosti

Halogenové deriváty jsou bezbarvé, nehořlavé sloučeniny nerozpustné ve vodě, ale rozpustné v organických rozpouštědlech. Samy rozpouštějí nepolární látky (např. tuky, oleje, vosky). Nejnižší homology jsou plyny nebo těkavé kapaliny. Všechny kapalné halogenové deriváty jsou těžší než voda. Některé mají účinky anestetické (ethylchlorid, chloroform), jiné účinky karcinogenní (vinylchlorid, tetrachlormethan).

2.3.1.2 Chemické vlastnosti

Reaktivita, především alkylhalogenidů, se obvykle vysvětluje silnou polaritou vazby C—X v důsledku značné elektronegativity halogenů. V této souvislosti se mluví o **záporném indukčním efektu**, označovaném jako $-I$ -efekt, a rozumí se jím přitahování elektronů elektronegativními atomy. Toto rozšířené tvrzení může však platit nanejvýš jen pro alkylfluoridy a alkylchloridy, méně už pro alkylbromidy a alkyljodidy, jak to vyplývá z porovnání elektronegativit uhlíku a halogenů.

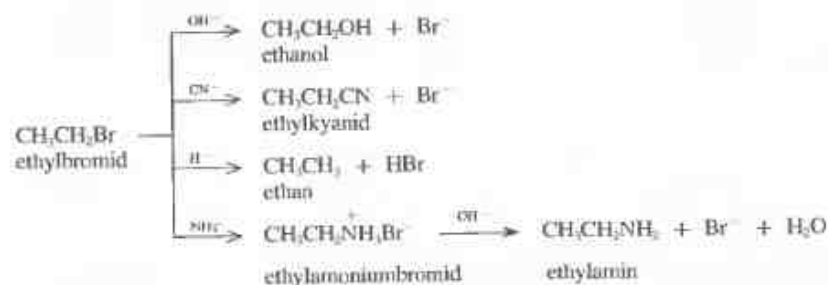
	Uhlík	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Elektronegativita	2,5	4,0	3,0	2,8	2,5

Mnohem přesvědčivější je vysvětlení, že při reakcích alkylhalogenidů dochází k heterolýze vazby C—X proto, že vznikající halogenidové ionty mají stabilní konfiguraci vzácných plynů a že se tvoří tím snadněji, čím větší je jejich objem. Proto jsou alkylfluoridy nejméně reaktivní ze všech alkylhalogenidů a reaktivita ostatních stoupá v řadě:



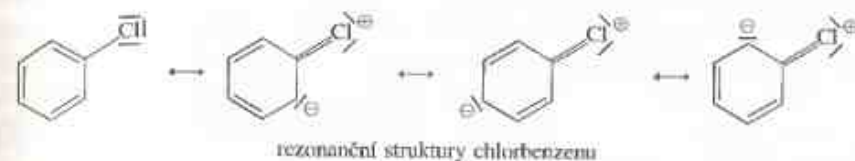
Hlavní reakcí **alkylhalogenidů** je záměna jejich halogenového atomu **nukleofilním činidlem** za jinou funkční skupinu, což je řadí mezi nejrozšířenější výchozí látky nejrůznějších syntéz.

Tak např. v molekule ethylbromidu lze zaměnit jeho bromový atom účinkem hydroxidů alkalických kovů za hydroxylovou skupinu, kyanidů za nitrilovou skupinu, případně hydridů za vodík. Působením amoniaku vzniká sůl aminu, z níž se účinkem silných bází uvolní amin.



Všechna uvedená činidla mají v důsledku svých nevazebných elektronových párů nukleofilní charakter, a proto tyto jejich reakce klasifikujeme jako **nukleofilní substituce**.

Pokud je atom halogenu vázán na uhlíkovém atomu s dvojnou vazbou, pak tyto substituce neprobíhají. Důvod spočívá v tom, že k takovému uhlíkovému atomu je atom halogenu vázán mnohem pevněji než k uhlíkovému atomu s vazbou jednoduchou. Proto jsou **arylhalogenidy** mnohem méně reaktivní než alkylhalogenidy, a to v důsledku bezprostředního sousedství jejich halogenových atomů s aromatickým jádrem. Je to zřejmé např. z rezonančních struktur chlorbenzenu.



Vazba atomu chloru v arylhalogenidech má tedy do jisté míry charakter dvojně vazby, a je proto pevnější než v alkylhalogenidech (stejný efekt se uplatňuje u halogenových atomů vázaných na uhlíkový atom dvojně vazby). Ze tří rezonančních struktur též vyplývá, že v polohách *ortho* a *para* je větší elektronová hustota, a elektrofilní substituce na tomto jádře bude tedy probíhat přednostně do těchto poloh. Halogeny jsou tedy **substituenty prvního řádu**.

Vliv benzenového jádra na atom chloru a naopak je názorným příkladem vzájemného ovlivňování funkční skupiny a uhlovodíkového zbytku.

Alkyl- i arylhalogenidy reagují s hořčíkem v bezvodém etheru, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, za vzniku **alkylmagnesiových sloučenin**, zvaných podle jejich objevitele, Francouze Grignarda (čti grignára), **sloučeninami Grignardovými**.



Sloučeniny, v nichž je uhlovodíkový zbytek připojen k atomu kovu, se nazývají **organokovové sloučeniny**. Vedle sloučenin Grignardových patří do této skupiny např. **sloučeniny organolithné**, užívané v organické syntéze, **organohlinité**, jež jsou důležitými průmyslovými katalyzátory, **organociničité**, mezi nimiž jsou i pesticidy, a **organoolovičité**, především **tetraethylplumban**, **tetraethylolovo**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, významná antidetonační přísada k benzinům, zvyšující jejich kvalitu, ovšem za cenu znečištění životního prostředí sloučeninami olova.

Chlormethan, methylchlorid, CH_3Cl , **dichlormethan**, methyldichlorid, CH_2Cl_2 , **trichlormethan**, chloroform, CHCl_3 , a **tetrachlormethan**, chlorid uhlíčitý, CCl_4 , vznikají při chloraci methanu. Chlormethan je methylační činidlo, ostatní jsou vynikající rozpouštědla nepolárních sloučenin. Chloroform byl pro své narkotické účinky používán v medicíně při operacích. Protože se účinkem světla a kyslíku z něho tvoří prudce jedovatý fosgen, COCl_2 , byl nahrazen bezpečnějšími anestetiky.

1,2-Dichlorethan, ethylendichlorid, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, a **1,2-dibromethan**, ethylen-dibromid, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, se přidávají k benzinům s obsahem $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Dichlordifluormethan, CCl_2F_2 , a **trichlorfluormethan**, CCl_3F , jsou nejběžnější představitelé freonů. Pro průmyslové využití mají vynikající vlastnosti, protože jsou nehořlavé, nejedovaté, bez zápachu a stálé, takže práce s nimi je bezpečná. Ale právě jejich stálost je z ekologického hlediska velkou nevýhodou, která je čim v přírodě velmi nebezpečnými. Narušují ozonovou vrstvu atmosféry, chránící pozemské organismy před nadměrnými dávkami slunečního UV záření, a proto se jejich celosvětová výroba výrazně snižuje.

Vinylchlorid, chlorethen, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, se získává rozkladem 1,2-dichlorethanu nebo adicí chlorovodíku na acetylen. Všechno se zpracovává na plast PVC (polyvinylchlorid).

Trichlorethylen, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, je všestranné rozpouštědlo, sloužící k nejrůznějším extrakcím, především tuků, ale i např. kofeinu z kávy.

Tetrachlorethylen, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, je používán v chemických čistících.

Tetrafluorethylen, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, je výchozí surovinou pro výrobu plastu teflonu.

Chloropren, 2-chlor-1,3-butadien, $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$, je surovinou pro výrobu tzv. chloroprenového kaučuku.

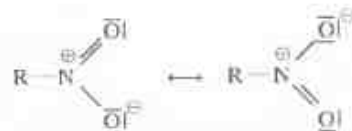
Chlorbenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, a **benzylchlorid**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, se získávají chlorací benzenem resp. toluenu.

2.3.2 DUSÍKATÉ DERIVÁTY

Hlavními představiteli dusíkatých derivátů jsou nitrosloučeníny a aminy. Nitrosloučeníny, RNO , mají ve srovnání s oběma předchozími mnohem menší význam. Všechny tyto sloučeniny obsahují vazbu $\text{C}-\text{N}$.

2.3.2.1 Nitrosloučeníny

Jsou to sloučeniny, jejichž funkční skupinou je nitroskupina NO_2 . Obě její kyslíkové atomy jsou připojeny k atomu dusíku stejnými vazbami řádu 1,5, jak to vyplývá z následujících rovnocenných rezonančních struktur.



V žádném případě nelze vzorec nitrosloučenína psát se dvěma dvojnými vazbami ke kyslíkovým atomům, protože by kolem atomu dusíku musel

vznikat elektronový decet, což je vzhledem k umístění dusíku v periodické tabulce nemožné. K vyjádření jejich konstituce používáme, podobně jako u benzenu, vzorec jedné z obou rezonančních struktur.

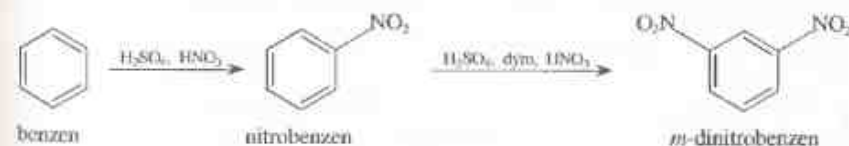
Přítomnost nábojů ukazuje na silně polární charakter nitroskupiny a tím i nitrosloučenína.

V systematickém názvosloví má nitroskupina předponu nitro-

Alifatické nitrosloučeníny nemají, na rozdíl od aromatických, velký význam. Aromatické nitrosloučeníny i jejich redukční deriváty jsou naopak mimořádně důležité. Jsou to vysokovroucí kapaliny nebo tuhé látky poměrně příjemné vůně.

2.3.2.1.1 Chemické vlastnosti

Aromatické nitrosloučeníny se připravují **nitrací** arenů tzv. nitrační směsí, tj. směsí kyseliny sírové a dusičné. Nitroskupina je substituentem druhého řádu, a tak další nitrace probíhá do polohy *meta*, ale až za drastičtějších podmínek (nitrační směs musí obsahovat dýmovou kyselinu dusičnou). Již přítomná nitroskupina totiž znesnadňuje další elektrofilní substituci.



Další nitrace už *m*-dinitrobenzen není schopen.

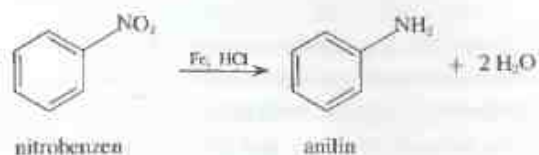
I jiné substituenty jsou druhého řádu, např. skupina karbonylová, karboxylová, nitrilová či sulfoskupina.

Důvod, proč řídí nitroskupina vstup dalšího substituentu do *meta* polohy benzenového jádra, je ten, že polohy *ortho* a *para* jsou přítomností nitroskupiny ochuzovány o elektrony, a tak elektrofilní částice ochotněji vstoupí do polohy *meta*. Ukazují to rezonanční struktury nitrobenzenu.



Z uvedených struktur má ovšem nejblíže ke struktuře reálné molekuly nitrobenzenu struktura bez nábojů na benzenovém jádře.

Nitrobenzen, $C_6H_5NO_2$, je nažloutlá kapalina hořkomandlové vůně. Získává se nitrací benzenu. Užívá se jako přísada do krémů na boty a do levných mýdel. Jeho redukcí vodíkem, katalyticky nebo účinkem kovu a kyseliny, se tvoří anilin.



Redukcí ve slabě kyselém prostředí vzniká fenyhydroxylamin, C_6H_5NHOH , když meziproduktem je nitrosobenzen, C_6H_5NO .

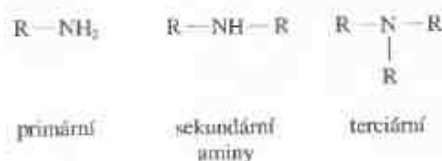
Nitrobenzen je značně jedovatý, rychle se vstřebává kůží a vdechnutí jeho par je velmi nebezpečné.

2,4-Dinitrotoluen, $CH_3C_6H_3(NO_2)_2$, je jednou ze surovin pro přípravu polyuretanových plastů.

2,4,6-Trinitrotoluen, $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$, se pod názvem tritol nebo pod zkratkou TNT užívá jako výbušniha. Získává se nitrací toluenu, přepočítává se na něj účinek jaderných zbraní.

2.3.2.2 Aminy

Aminy lze považovat za deriváty amoniaku, v jehož molekulách jsou jeden, dva nebo tři vodíkové atomy nahrazeny uhlovodíkovými zbytky. Podle toho rozlišujeme aminy primární, sekundární a terciární.



Čím menší jsou skupiny R a čím je jich méně, tím více jsou takové aminy podobné amoniaku. Proto jsou nejnižší aminy páchnoucí, ve vodě dobře rozpustné plyny a jejich roztoky reagují rovněž zásaditě.

U jednoduchých aminů se stále užívá hlavně dvousložkového názvosloví, v systematickém názvosloví mají příponu -amin.

V sekundárních případně terciárních aminech může být atom dusíku součástí cyklu. Takové aminy označuje jako **dusíkaté heterocykly**. Mezi nejjednodušší a nejdůležitější patří **pyrrol**, **pyridin**, **pyrimidin** a **purin**.



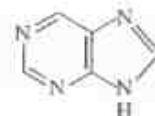
pyrrol



pyridin



pyrimidin



purin

Všechny uvedené heterocykly mají aromatický charakter, takže jejich elektrony π jsou, podobně jako v benzenu, rozmístěny po kruhu.

2.3.2.2.1 Chemické vlastnosti

Chemické vlastnosti aminů jsou dány především tím, že na dusíkovém atomu je přítomen **nevazebný elektronový pár**, který je schopen poutat proton i napadat uhlíkový atom s nedostatkem elektronů. To prvé způsobuje **bazicitu** aminů, to druhé jejich **nukleofilitu**.

V organické chemii se s výhodou používá **Brønstedovy teorie kyselin a bazí**. Podle Brønsteda (čti brensteda) je **kyselinou** každá sloučenina, jejíž molekuly mohou poskytovat proton (např. HX , H_3O^+ , NH_4^+ , H_2O), a **bazí** (zásadou) každá sloučenina schopná proton přijmout (např. OH^- , NH_2^- , X^- , H_2O). Samozřejmě, že tyto vlastnosti mají kyseliny a baze v různé míře, a proto některé jsou silné, jiné slabé. Některé sloučeniny, např. voda, mají vlastnosti obou. Účinkem sodíku je schopna odštěpovat proton, účinkem silných kyselin, např. halogenovodíků, jej naopak přijímá. To ukazuje na její **amfoterní** (obojaký) charakter. Z uvedených příkladů vyplývá, že kyselinami nebo bazemi mohou být jak molekuly, tak ionty.

Hydridy prvků druhé periody, od amoniaku k fluorovodíku, jeví zajímavý **paradoxní efekt**, totiž že jejich bazicita i nukleofilita klesá se stoupajícím počtem nevazebných elektronových párů v molekulách, ač by se čekal opak. Dokonce poslední prvek této periody, neon, je zcela nereaktivní, ačkoli má tyto páry čtyři, a měl by mít proto největší zásadité a nukleofilní vlastnosti.



Toto chování nevykazují jen hydridy, ale i u jejich deriváty.

Aminy reagují s kyselinami za vzniku **amoniových solí**. Jde o obdobu amonných solí, v nichž jsou vodíkový atom nebo atomy nahrazeny uhlovodíkovými zbytky. Tak např. reakcí dimethylaminu s bromovodíkem se na nevazebný elektronový pár váže proton za vzniku amoniového kationtu a bromidového aniontu. Pro větší názornost se někdy na symbolu dusíku tento elektronový pár vyznačuje čárkou.



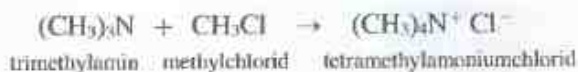
Z těchto solí lze účinkem silných bazí, např. hydroxidů alkalických kovů, uvolnit amin, a to tak, že hydroxidový anion odštěpí z kationtu proton.



Podobně jako amoniak jsou i aminy nukleofilními činidly. Molekula aminu svým nevázaným elektronovým párem napadá uhlíkový atom nesoucí atom halogenu a vzniká **amoniová sůl**.

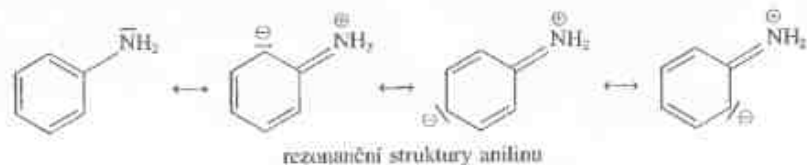


Při reakci terciárního aminu, např. trimethylaminu, s methylchloridem vzniká **tetramethylamoniumchlorid**, tedy obdoba chloridu amonného, v němž všechny vodíkové atomy jsou nahrazeny alkylovými skupinami.



Tato sůl se nazývá **kvarterní amoniová sůl** a z ní se účinkem hydroxidu stříbrného vytvoří **kvarterní amoniová báze**, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$. Tyto báze se svojí silou vyrovnají hydroxidům alkalických kovů.

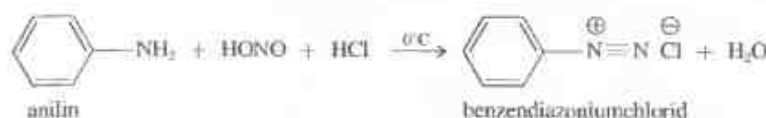
Bazický charakter aminoskupiny je výrazně snížen jejím přímým připojením k aromatickému jádru. Vyplývá to z rezonančních struktur nejjednoduššího aromatického aminu, anilinu:



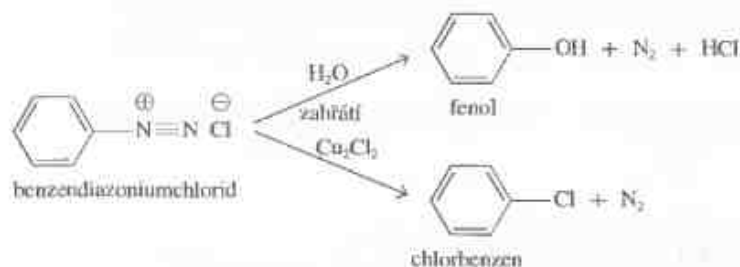
I když se struktura reálných molekul nejvíce blíží struktuře s nejmenším obsahem energie (a tou je vždycky ta s minimem elektrických nábojů), tedy první z uvedených (tu také pro vyjádření struktury anilinu běžně používáme), nelze ostatní opomíjet. Z nich vyplývá, že nevázaný elektronový pár molekuly anilinu je vtahován do jádra, a tím je méně ochotný přijímat proton (anilin je asi milionkrát slabší báze než např. methylamin), a že zvýšená koncentrace elektronů v polohách *ortho* a *para* ukazuje na to, že aminoskupina je substituentem prvního řádu.

Mimořádný význam mají reakce aromatických aminů s kyselinou dusitou v přítomnosti silné anorganické kyseliny (reakce se prakticky provádí s dusitanem.

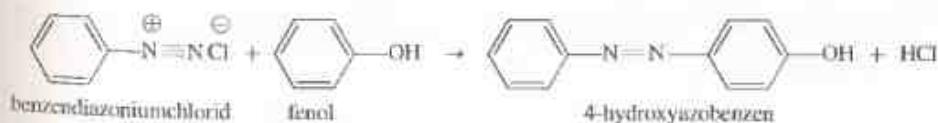
z něhož se v kyselém prostředí kyselina dusitá uvolňuje) zvané **diazotace**. Při této reakci vznikají **diazoniové soli**. Příkladem je tvorba benzendiazoniumchloridu.



Diazoniové soli jsou velmi reaktivní. Např. zahřátím s vodou poskytují aromatické hydroxysloučeniny, fenoly, účinkem halogenidů mědných halogenareny.



Reakcí diazoniové soli s fenoly nebo s terc. aromatickými aminy typu ArNR_2 ($\text{R} = \text{alkyl}$) dochází ke **kopulaci** (spojování) za vzniku **azosloučenin**, odvozených od **azobenzenu**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$.



Se samotným benzenem kopulace diazoniových solí neprobíhá, jádro musí být aktivováno hydroxylovou anebo dialkylaminoskupinou.

Diazotace a následná kopulace jsou základem výroby v praxi velmi rozšířených **azobarviv**. Mezi ně patří i některé acidobazické katalyzátory, např. methyloranž.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, je nepříjemně páchnoucí plyn, užívaný při různých chemických syntézách. Vyrábí se z methanolu a amoniaku za zvýšených teplot a tlaků v přítomnosti katalyzátorů. Spolu s ním vzniká i methyl- a trimethylamin.

Ethylendiamin, 1,2-ethandiamin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, vzniká z ethylendichloridu, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, účinkem amoniaku. Je významnou surovinou pro výrobu dalších chemikálií a plastů.

Hexamethylendiamin, 1,6-hexandiamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, je základní složkou výroby nylonu 6,6.

Anilin, benzenamin, $C_6H_5NH_2$, byl původně jen barvářský meziprodukt, dnes má další rozsáhlé použití, např. k výrobě urychlovačů vulkanizace kaučuku, léků, mnohých pryskyřic i anilinové černi, užívané např. do fermeží a do krémů na boty. Vedle jeho výroby redukcí nitrobenzenu se připravuje i z chlorbenzenu a amoniaku.

Naftylaminy, $C_{10}H_7NH_2$, dříve hojně používané při výrobě barviv, mají výrazné karcinogenní účinky.

1,4-Benzendiamin, *p*-fenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, je složkou fotografických vývojků.

Pyrrrol, C_4H_5N , je strukturním základem některých přírodních barviv jako chlorofylu, hemoglobinu či žlučových barviv.

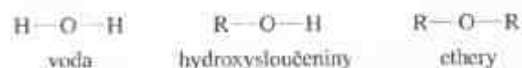
Pyridin, C_5H_5N , se získává z černouhelného dehtu a je výborným rozpouštědlem.

Pyrimidin, $C_4H_4N_2$, a **purin**, $C_5H_4N_4$, tvoří základ duskatých bazí nukleových kyselin.

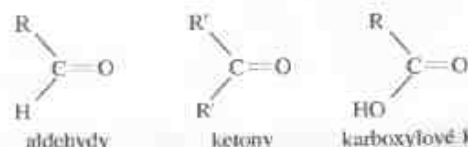
2.3.3 KYSLÍKATÉ DERIVÁTY

Kyslíkový atom je schopen se připojovat k uhlíkovému atomu buď vazbou jednoduchou, nebo dvojnou. V prvním případě se jedná o vazby v hydroxysloučeninách nebo etherech, v druhém o vazby ve sloučeninách karbonylových. V karboxylových kyselinách se vyskytují oba typy těchto vazeb.

Hydroxysloučeniny a **ethery** lze odvodit od vody náhradou jejích vodíkových atomů uhlovodíkovým zbytkem.



Karbonylové sloučeniny obsahují karbonylovou skupinu $C=O$, v níž je kyslíkový atom poután k uhlíkovému dvojnou vazbou. Tato skupina je dvou vazná a poutá vodíkové atomy nebo uhlovodíkové zbytky. Dělíme je na **aldehydy** a **ketony**. Připojením hydroxylové skupiny ke skupině karbonylové se odvodí **skupina karboxylová**, $COOH$. Jejím spojením s atomem vodíku nebo uhlovodíkového zbytku dospějeme ke **karboxylovým kyselinám**.



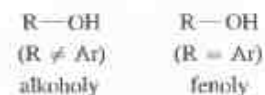
($R = H$ nebo uhlovodíkový zbytek, $R' =$ uhlovodíkový zbytek)

V reakčních schématech často píšeme z praktických důvodů tyto vzorce v jednom řádku, tedy $RCHO$, $RCOR$ a $RCOOH$.

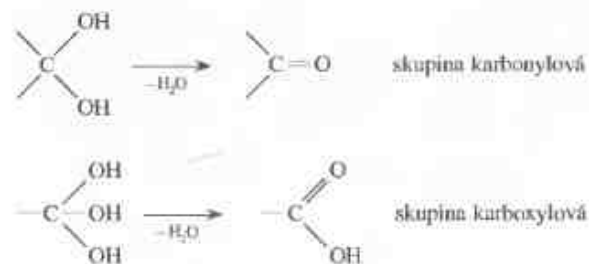
Všimněme si příbuznosti karboxylových kyselin $R-COOH$ s kyselinou uhličitou $HO-COOH$.

2.3.3.1 Hydroxysloučeniny

Hydroxysloučeniny obsahují hydroxylovou skupinu a uhlovodíkový zbytek R . Pokud uhlíkový atom tohoto zbytku, k němuž je připojena, není součástí aromatického cyklu, jde o **alkoholy**, pokud ano, mluvíme o **fenolech**.



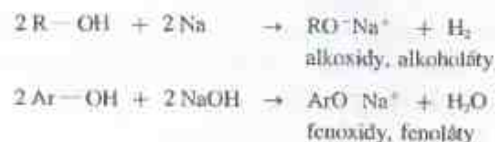
Hydroxysloučeniny dělíme podle počtu hydroxylových skupin v molekule na **jednosytné** a **vícesytné**. Pokud jsou jednotlivé hydroxylové skupiny umístěny na různých uhlíkových atomech, jde o sloučeniny stálé, pokud by ale měly být dva nebo tři hydroxyly na jednom uhlíkovém atomu, odštěpuje se voda za vzniku karbonylu nebo karboxylu.



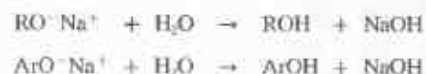
Alkoholy s hydroxylovou skupinou na dvojně či trojně vazbě nejsou stálé. Hydroxysloučeniny jsou v přírodě velice časté, ať už jako jednoduché alkoholy či fenoly, nebo ve formě složitější (hydroxylové skupiny se vyskytují v molekulách mnoha přírodních sloučenin, např. sacharidů, steroidů, terpenoidů nebo bílkovin, vesměs ještě spolu s jinými funkcemi skupinami). Praktický význam hydroxysloučenin je mimořádný a jejich výroba představuje jedno z nejvýznamnějších odvětví průmyslové organické chemie.

2.3.3.1.1 Acidobazické vlastnosti

Společnou vlastností alkoholů i fenolů je schopnost odštěpovat z hydroxylové skupiny vodíkový atom. Zatímco u alkoholů je k jeho odštěpení zapotřebí tak reaktivního činidla, jakým je alkalický kov, např. sodík, postačuje u fenolů k odštěpení vodíkového atomu hydroxid alkalického kovu. Přitom vznikají soli iontové povahy, **alkoxidy** či **alkoholáty** a **fenoxidy** či **fenoláty**.



Tyto sloučeniny mají silně zásaditou povahu a výrazný nukleofilní charakter a jsou velmi podobné hydroxidům alkalických kovů. Vodou se zpět rozkládají na hydroxysloučeninu a na hydroxid alkalického kovu.



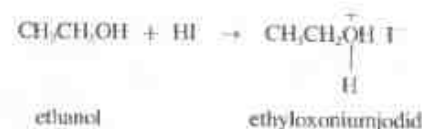
Je třeba zdůraznit, že **alkoholy nejsou obdobou hydroxidů alkalických kovů**, ale organickou obdobou vody, kdežto analogií hydroxidů alkalických kovů jsou alkoxidy či fenoxidy.

Důvod daleko snadšího odštěpení vodíkového atomu z molekul fenolů, tedy jejich mnohem větší kyselosti ve srovnání s alkoholy, spočívá v tom, že zatímco u alkoxidů je záporný náboj lokalizován na kyslíkovém atomu, je u fenoxidů rozprostřen po aromatickém jádře. Vyplývá to z rezonančních struktur fenoxidového aniontu, který je touto delokalizací stabilizován.

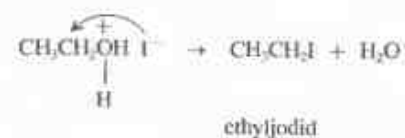


To je vysvětlení, proč fenoly jsou přibližně 10^6 -krát kyslejší než alkoholy.

Jinou výraznou vlastností hydroxysloučenin (ale i ostatních organických kyslíkatých sloučenin) je jejich schopnost chovat se jako Brønstedovy báze a poutat na sebe jeden z obou nevázebných párů kyslíkového atomu proton nějaké kyseliny. Vzniká **oxoniová sůl**, např. ethyloxoniumjodid při reakci ethanolu s jodovodíkem.



Jodidový anion jako nukleofilní činidlo může napadat oxoniový kation, a to jeho uhlíkový atom nesoucí atom kyslíku. Výsledkem je odštěpení vody a vznik alkylijodidu.



Oxoniové soli hydroxysloučenin jsou obdobou solí hydroxoniových (ty vznikají reakcí silných kyselin s vodou, např. $H_2O + HCl \rightarrow H_3O^+ Cl^-$, a tedy existují v roztoku kyseliny chlorovodíkové), ale jsou – na rozdíl od solí amoniových – nestálé a zahříváním se rozkládají na původní složky, hydroxysloučeninu a kyselinu. Nicméně hrají v organické chemii významnou úlohu, protože přes ně probíhá mnoho kyselé katalyzovaných reakcí kyslíkatých sloučenin.

Je tedy zřejmé, že alkoholy i fenoly mají vlastnosti jak kyselin (tvorba alkoxidů a fenoxidů), tak bází (vznik oxoniových solí). V tomto směru se chovají podobně jako voda, tedy jsou rovněž **amfoterní**.

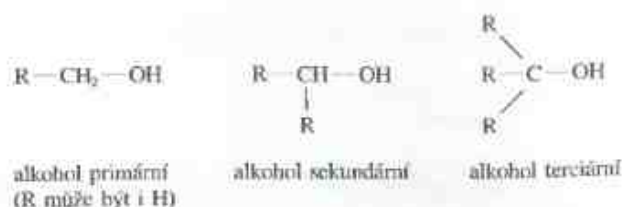
V souvislosti s Brønstedovou teorií byly zavedeny užitečné pojmy **konjugovaná kyselina** a **konjugovaná báze**. Jsou to příbuzné částice, kdy konjugovaná kyselina má ve srovnání s konjugovanouází o proton více. Jako příklad si uvedeme dva konjugované páry kyselin a bází, odvozených od ethanolu.

konjugovaná báze	konjugovaná kyselina
CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$
$CH_3CH_2O^-$	CH_3CH_2OH

Vidíme, že u amfoterních sloučenin může být též částice v jednom případě konjugovanou kyselinou a v druhém též částice konjugovanouází.

2.3.3.1.2 Alkoholy

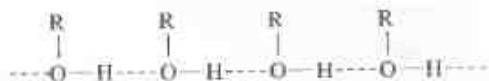
Podle druhu uhlíkového atomu, k němuž je hydroxylová skupina připojena, rozlišujeme **alkoholy primární, sekundární a terciární**. Alkoholy primární nemají na uhlíkovém atomu, nesoucím hydroxylovou skupinu, žádný nebo jeden alkylový zbytek, sekundární alkoholy zbytky dva a terciární tři.



Existuje významný rozdíl pojmů primární, sekundární a terciární u alkoholů a aminů. Zatímco u aminů je rozhodující počet alkylových skupin na dusíkovém atomu, u alkoholů rozhoduje počet těchto skupin na uhlíkovém atomu, nesoucím hydroxylovou skupinu (tedy nikoli na kyslíkovém atomu).

Pro nejnižší alkoholy se někdy užívá dvousložkového názvosloví, v systematickém názvosloví mají alkoholy příponu -ol.

Jednotlivé molekuly alkoholů se spolu spojují v dlouhé řetězce **vodíkovými vazbami**.



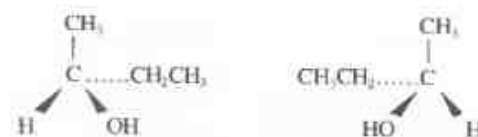
To má za následek, že k převedení alkoholů do plynného stavu je zapotřebí dodat větší množství tepla než např. u uhlovodíků, a proto i nejnižší alkoholy jsou za běžné teploty kapalné. Čím více je hydroxylových skupin v molekule sloučeniny, tím vyšší je její teplota varu.



2.3.3.1.2.1 Optická izomerie

Zastavme se u jednoho z alkoholů, sek. butylalkoholu, $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CHOH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$, systematicky nazývaného 2-butanol. Tato sloučenina nese na uhlíkovém atomu C_2 , který jsme označili hvězdičkou, čtyři různé ligandy.

Pokusíme-li se sestavit model, odpovídající vzorci 2-butanolu, zjistíme, že podle uvedeného vzorce můžeme sestavit takové modely dva. Jsou **vzájemně neztotožnitelné a jsou svými zrcadlovými obrazy**, tedy jsou vůči sobě ve stejném vztahu jako levá a pravá ruka. Oba modely představují sloučeniny odlišné svým prostorovým uspořádáním, ale v tomto případě jde o jiný druh konfigurační izomerie, než je izomerie *cis-trans*, s níž jsme se setkali u cykloalkanů a alkenů.



Uvedenými vzorci perspektivně vyjadřujeme prostorovou orientaci ligandů v molekule (zesílené vazby směřují dopředu, přerušované dozadu, normálně silně leží v rovině papíru).

Takové dvojice **stereoizomerů** (prostorových či konfiguračních izomerů) se nazývají **enantiomery** neboli **optické antipody**. Nelze je vnitřní rotací kolem vazeb ztotožnit.

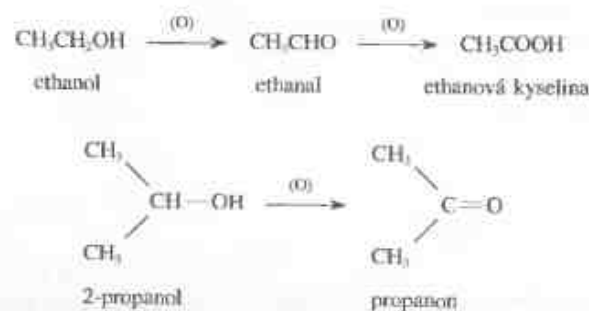
Sloučeniny, složené z jednoho či druhého druhu enantiomerních molekul, mají stejné téměř všechny fyzikální i chemické vlastnosti. Liší se však svým chováním vůči **rovinně polarizovanému světlu** (tj. světlu, jehož paprsky kmitají jen v jedné rovině). Jeden z obou enantiomerů otáčí rovinu tohoto světla vlevo, je **levotočivý**, a druhý vpravo, je **pravotočivý**. Jeví tedy **optickou aktivitu**. Proto se tento druh izomerie označuje též jako **optická izomerie** a uhlíkový atom, nesoucí čtyři různé ligandy, jako **chirální** (asymetrický, opticky aktivní).

Ekvimolární směs obou enantiomerů má optickou rotaci nulovou, protože jejich rotační schopnosti se vzájemně kompenzují. Označuje se jako **racemická směs**.

S chirálními uhlíkovými atomy se setkáváme v molekulách většiny přírodních látek a často hned s několika najednou.

2.3.3.1.2.2 Chemické vlastnosti

Důležitou reakcí alkoholů je jejich **oxidace**. Zatímco terciární alkoholy jsou vůči iontovým oxidačním činidlům, např. oxidu chromovému, poměrně stálé, oxidují se jím primární alkoholy na aldehydy (případně až na karboxylové kyseliny) a sekundární alkoholy na ketony.



Oxidaci lze uskutečnit též odnětím vodíku, tzv. **katalytickou dehydrogenací**.



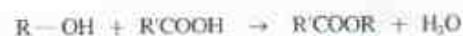
Reakce se provádí za zvýšených teplot a tlaků a jako katalyzátoru se užívá Pt.

Redukci alkoholů na uhlovodíky uskutečnit nelze.

Jinou významnou reakcí alkoholů je jejich **esterifikace**, ať už minerálními (anorganickými) nebo karboxylovými kyselinami.



minerální kyselina ester minerální kyseliny



karboxylová kyselina ester karboxylové kyseliny

Příklady esterů některých minerálních kyselin:

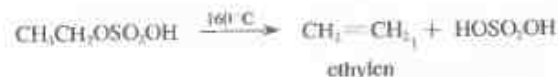
R-ONO₂
alkylnitrát

RO-SO₂-OR
dialkylsulfát

RO-P(O)(OH)₂
alkyldihydrogenfosfát

Tyto **nitráty** slouží jako výbušniny a léčiva, **sulfáty** jako alkylační činidla (k zavádění alkylových skupin R do organických molekul), **fosfáty** se podílejí na klíčových biochemických přeměnách v živých organismech a některé se uplatňují i jako pesticidy. O esterech karboxylových kyselin budeme ještě mluvit později.

Účinkem kyseliny sírové se alkoholy **dehydratují**, ztrácejí vodu. Meziproduktem této reakce je v případě ethanolu ethylhydrogensulfát, který při 140 °C poskytuje diethylether, při 160 °C ethylen.



Alkoxidy, přesněji jejich anionty, napadají alkyhalogenidy, a to na uhlíkovém atomu, nesoucím halogen, za tvorby etherů.



Methanol, methylalkohol, CH₃OH, je bezbarvá, prudce jedovatá kapalina o t. v. 65 °C, neomezeně mísitelná s vodou. Vyrábí se ze syntézního plynu (směsi CO + H₂) za zvýšeného tlaku a teploty v přítomnosti katalyzátoru.



Používá se jako rozpouštědlo, většina jeho produkce slouží k výrobě formaldehydu. Dříve se připravoval suchou destilací dřeva („dřevný líc“).

Ethanol, ethylalkohol, C₂H₅OH, je příjemně vonící, bezbarvá kapalina o t. v. 78 °C. Běžně se nazývá alkohol nebo líc a má opojný účinek. S vodou a většinou organických rozpouštědel se neomezeně mísí. Patří mezi nejvýznamnější rozpouštědla. Pro průmyslové účely se vyrábí adicí vody na ethylen, pro účely konzumní kvašením cukrů. Je hygroskopický a nelze jej zcela zbavit vody prostou destilací. V různých koncentracích je obsažen v mnoha nápojích (pivo, víno, destiláty). Pro technické účely se denaturuje různými přísadami, zejména benzinem, aby se stal nepoživatelným. Vyrábí se z něho acetaldehyd a mnoho sloučenin, obsahujících ethylovou skupinu. Užívá se v lékařství jako dezinfekční, i když nepříliš účinný prostředek.

2-Propanol, CH₃CHOHCH₃, je kapalina získávaná hydratací propylenu. Oxidací se z něho vyrábí aceton. Je proto mnohem významnější než jeho izomer, **1-propanol**, CH₃CH₂CH₂OH. Obou propanolů se užívá jako rozpouštědel.

1-Butanol, CH₃CH₂CH₂CH₂OH, se vyrábí buď z acetaldehydu, nebo tzv. oxoprocem z propylenu, oxidu uhelnatého a vody. Používá se hlavně jako rozpouštědlo, např. při papírové chromatografii, a k výrobě butylesterů, sloužících jako změkčovačla plastů nebo repelentů (k odhánění hmyzu). Je též součástí brzových kapalin.

Cyklohexanol, C₆H₁₁OH, slouží jako surovina k výrobě syntetických vláken. Získává se katalytickou hydrogenací fenolu nebo, spolu s cyklohexanonem, katalytickou oxidací cyklohexanu vzduchem.

Ethylenglykol, 1,2-ethandiol, HOCH₂CH₂OH, je viskozní, jedovatá kapalina, neomezeně mísitelná s vodou, užívaná jako základní součást nemrznoucích směsí do motorových chladičů. Připravuje se hydrolyzou ethylenoxidu. Další reakcí ethylenglykolu s ethylenoxidem vzniká řada složitějších glykolů, užívaných v kosmetice, potravinářství a ve farmacii jako emulgační prostředky a zvlhčovačla. Je surovinou pro výrobu plastů a syntetických vláken.

Glycerol, 1,2,3-propantriol, dříve nazývaný glycerin, je bezbarvá, viskozní, vysokovroucí kapalina, nejedovatá, sladké chuti. S vodou se neomezeně mísí.

Vyrábí se jednak hydrolyzou acylglycerolů (glyceridů), jednak z propylenu. Má rozsáhlé použití zejména v kosmetice, farmacii a v potravinářském průmyslu. V chemickém průmyslu slouží jako surovina k výrobě syntetických pryskyřic a **nitroglycerinu** (správně nazývaného 1,2,3-propantrioltrinitrát), jenž je základem dynamitu (Nobel) i účinným lékem proti srdečnímu onemocnění, angině pectoris.

Pentaerythritol, tetra(hydroxymethyl)methan, $C(CH_2OH)_4$, poskytuje účinkem kyseliny dusičné tetranitrát s podobným použitím, jako má nitroglycerin.

2.3.3.1.3 Fenoly

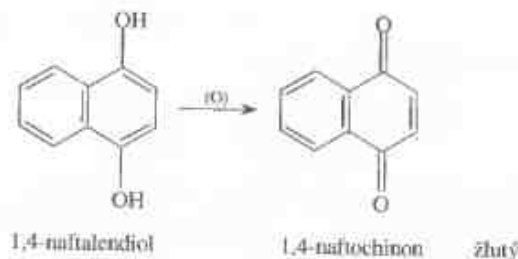
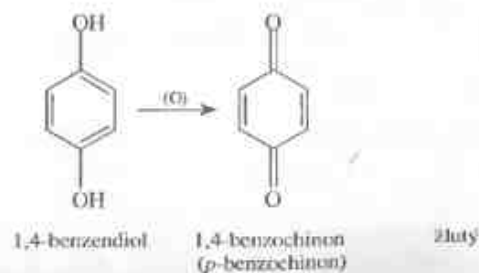
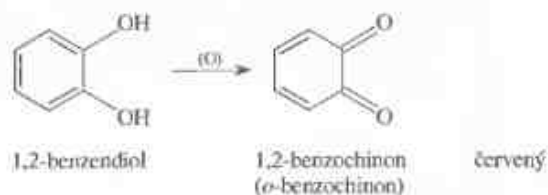
Fenoly se odvozují spojením hydroxylové skupiny s aromatickým jádrem a liší se od alkoholů natolik, že se řadí do samostatné skupiny hydroxysloučenin, jejíž jméno je odvozeno od názvu nejjednoduššího z nich.

Jsou výchozí surovinou pro přípravu nejrůznějších aromatických sloučenin.

2.3.3.1.3.1 Chemické vlastnosti

Bylo již dříve uvedeno, že fenoly jsou podstatně kyslejší než alkoholy. Po odštěpení protonu z jejich hydroxylové skupiny vznikají totiž fenoxidové anionty podstatně stabilnější než anionty alkoxidové, protože jejich náboj je delokalizován po celém jádře. Hydroxylová skupina zase aktivuje aromatické jádro, a to tím způsobem, že např. při elektrofilní substituci fenolu se vstupující skupiny vážou v polohách *ortho* a *para*. Hydroxylová skupina je tedy substituentem prvního řádu.

Pro dvojsytné fenoly s hydroxylovými skupinami v polohách 1,2 nebo 1,4 je charakteristická snadnost, s níž je lze oxidovat na nenasycené ketony, **chinony**.



1,3-Benzendiol oxidací žádný chinon nemůže poskytnout.

S železitymi ionty poskytují fenoly intenzivní zbarvení, závislé na konstituci fenolu (zelené, modré až červenofialové).

Fenol, benzenol, C_6H_5OH , je v čistém stavu bezbarvá, krystalická sloučenina, na světle a vzduchu rychle tmavnoucí. Má leptavé účinky. Pro svůj kyselý charakter se dříve nazýval kyselina karbolová. Vyrábí se ve velkých množstvích, především, spolu s acetonem, z kumenu.

Průmyslové využití fenolu je velmi rozsáhlé, protože slouží jako surovina pro výrobu plastů, syntetických vláken, syntetických pryskyřic, dezinfekčních prostředků, barviv, pesticidů a dalších aromatických sloučenin. Katalytickou hydrogenací se z něho vyrábí cyklohexanol. Jeho nitrací vzniká výbušnina, **kyselina pikrová**, 2,4,6-trinitrofenol, $HOC_6H_2(NO_2)_3$. Chlorací fenolu se vyrábí **penta-chlorfenol**, C_6Cl_5OH , důležitý konzervační prostředek, např. na ochranu dřeva proti houbě.

Kresoly jsou směsí izomerních methylfenolů, $CH_3C_6H_4OH$, a mají výrazné dezinfekční účinky.

Pyrokatechol, 1,2-benzendiol, $C_6H_4(OH)_2$, a jeho izomer, **hydrochinon**, 1,4-benzendiol, jsou dvojsytné fenoly, které jsou součástí řady fotografických vývojek. Oba se snadno oxidují na chinony, redukcí lehce převoditelné na původní fenoly.

Resorcin, 1,3-benzendiol, se užívá v kožním lékařství. Jeho 4-hexylderivát je jedním z nejrozšířenějších antiseptik.

1-Naftol a **2-naftol**, $C_{10}H_7OH$, jsou hydroxyderiváty naftalenu a slouží jako suroviny pro výrobu barviv.

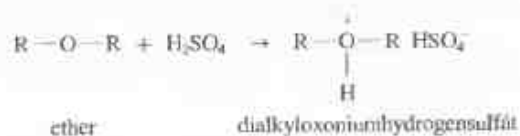
2.3.3.2 Ethers

Náhradou obou vodíkových atomů vody uhlovodíkovými zbytky odvodíme **ethery**. Nejvýznamnější z nich jsou ethery s krátkými řetězci a jednoduché cyklické ethery. Jejich nejčastěji používané názvosloví je dvousložkové se skupinovým názvem ether. Jsou — ve srovnání s alkoholy — těžkavější, protože jejich

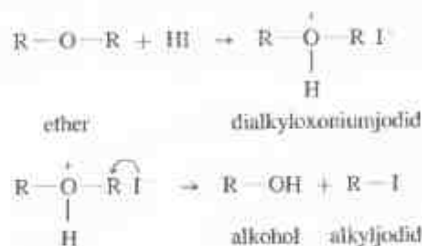
molekuly nevytvářejí mezi sebou vodíkové vazby. Funkční skupina R—O se označuje jako **skupina alkoxylová**.

Ethery podstupují radikálové reakce s kyslíkem. Směsi par těkavých etherů se vzduchem po zapálení prudce shoří na oxid uhličitý a vodu. Proto je zapotřebí při práci s nimi značné opatrnosti. Na vzduchu a za přítomnosti světla vytvářejí kapalně ethery výbušné peroxidy, které mohou při destilaci — pokud jich nebyl předtím ether chemicky zbaven, např. protřepáním s vodným roztokem síranu železnatého — explodovat. Proto se doporučuje ethery, zejména nejběžnější z nich, diethylether, skladovat v tmavých a pokud možno co nejvíce naplněných nádobách.

Vůči iontovým činidlům jsou málo reaktivní. S bázemi nereagují (nemají dostatečně kyselé vodíkové atomy), v koncentrované kyselině sírové se rozpouštějí za vzniku oxoniových solí.



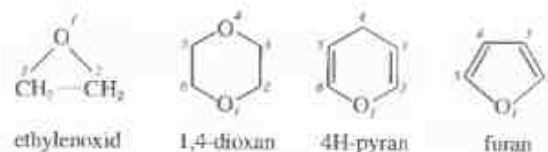
Účinkem jodovodíku dochází ke štěpení etherů na alkyljodid a alkohol. Jde o nukleofilní substituci, analogickou reakci alkoholů s halogenovodíky. Nejprve vzniká oxoniová sůl, načež její kation je napaden jejím jodidovým aniontem, a to na uhlíkovém atomu nesoucím atom kyslíku. Vzniká alkyljodid a alkohol.



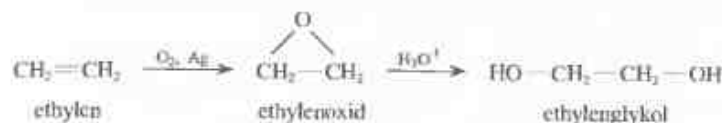
Vzniklý alkohol může dále reagovat s jodovodíkem opět za tvorby alkyljodidu, tak jak to bylo popsáno u alkoholů.

Diethylether, ethoxyethan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, je kapalina o t. v. 35°C , běžně nazývaná jen ether. Pro jeho těkavost a explozivnost směsi par se vzduchem po zapálení je práce s ním velmi nebezpečná. Je lehčí než voda, s níž se mísí jen částečně. Je výborným rozpouštědlem. Má narkotické účinky. Vzniká za zvýšené teploty z ethanolu účinkem kyseliny sírové

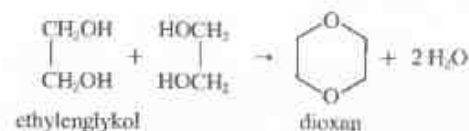
Z heterocyklických etherů si uvedme ethylenoxid, 1,4-dioxan, 4H-pyran a furan.



Ethylenoxid, oxiran, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, se vyrábí katalytickou oxidací vzduchem. Je to neobyčejně reaktivní plyn, hydrolyzou poskytující ethylenglykol. Je karcinogenní.



1,4-Dioxan, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, zkráceně označovaný jen jako dioxan, se vyrábí dehydratací ethylenglykolu. Je velmi jedovatý, užívá se jako rozpouštědlo.

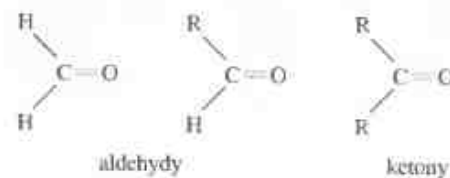


4H-Pyran, $\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2\text{O}$, je nenasycený šestičlenný heterocyklus strukturně blízký sacharidům. Předpona 4H značí, že v poloze 4 je methylenová skupina CH_2 .

Furan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, je pětičlenný heterocyklus aromatického charakteru, rovněž strukturně příbuzný se sacharidy.

2.3.3.3 Karbonylové sloučeniny

Karbonylové sloučeniny obsahují ve svých molekulách dvouvalnou karbonylovou skupinu $\text{C}=\text{O}$, k níž jsou připojeny vodíkové atomy nebo uhlovodíkové zbytky. Pokud je k této skupině připojen alespoň jeden vodíkový atom, jde o **aldehydy**, pokud pouze uhlovodíkové zbytky, jedná se o **ketony**.



Nejnižší člen homologické řady aldehydů je plyn, nejnižší člen homologické řady ketonů je nízkovroucí kapalina. Oba jsou dobře rozpustné ve vodě, ale u vyšších členů obou těchto homologických řad jejich rozpustnost ve vodě klesá.

Aldehydy a ketony jsou, ve srovnání s odpovídajícími alkoholy, mnohem tékavější, protože jejich molekuly nevytvářejí mezi sebou vodíkové vazby.

Mnohé aldehydy a ketony, zejména vyskytující se v přírodě, např. v různých rostlinných silicích, příjemně voní.

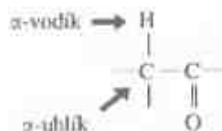
V systematickém názvosloví mají aldehydy příponu *-al* a ketony *-on*. Dvousložkové názvy se používají jen u nejjednodušších ketonů, nikoli u aldehydů. Triviální názvy aldehydů se často odvozují od latinských názvů jim odpovídajících karboxylových kyselin, např. acetaldehyd, tj. aldehyd kyseliny octové (lat. *acidum aceticum*, kyselina octová).

Karboxylové sloučeniny se vyrábějí nejrozličnějšími způsoby, často ale oxidací alkoholů o stejném počtu uhlíkových atomů.

Aldehydy i ketony mají klíčový význam při výrobě mnoha organických sloučenin, v neposlední řadě plastů a syntetických vláken.

2.3.3.1 Chemické vlastnosti

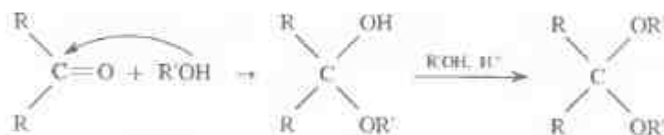
Chemické vlastnosti aldehydů i ketonů jsou výrazně ovlivněny přítomností karboxylové skupiny. Tato skupina je, na rozdíl od dvojně vazby C=C, schopna **adovat nukleofilní činidla** a nadto **aktivovat vodíkové atomy**, vázané na uhlíkovém atomu s ní bezprostředně sousedícím a nazývaném **α -uhlík**. Aktivace se u těchto atomů vodíku, tzv. **α -vodíků**, projevuje v tom, že se odštěpují nepoměrně snadněji než např. vodíkové atomy v molekulách alkanů, takže jsou mnohem kyslejší. Podobný aktivující vliv mají i skupiny COOR, CN nebo NO₂. Vodíkový atom aldehydové skupiny, tedy ten přímo připojený ke skupině karboxylové, naproti tomu vůbec kyslejší není.



Základní rozdíl mezi dvojnou vazbou C=C a C=O je ten, že v karboxylové skupině jsou v důsledku elektronegativního atomu kyslíku posunuty elektrony π směrem ke kyslíku, a tím se vytváří na uhlíkovém atomu elektronový deficit, schopný zaplnit se vstupem nukleofilního činidla. Tento posun můžeme vyjádřit pomocí částečných nábojů δ .

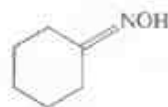


Příkladem vstupu nukleofilního činidla na karboxylovou skupinu je reakce aldehydů či ketonů s alkoholy za tvorby **poloacetalů**, které se nadbytkem alkoholu v kyselém prostředí mění v **acetal**.



Poloacetal mají velký význam, protože se od nich odvozují všechny cyklické struktury sacharidů.

Podobně jako alkoholy reagují s karboxylovými sloučeninami i jiná nukleofilní činidla jako aminy, hydroxylamin či hydrazin nebo i oxid siřičitý. Výsledkem reakce karboxylových sloučenin s hydroxylaminem jsou **oximy**, z nichž **oxim cyklohexanonu** je surovinou pro výrobu silonu.



oxim cyklohexanonu, cyklohexanonoxim

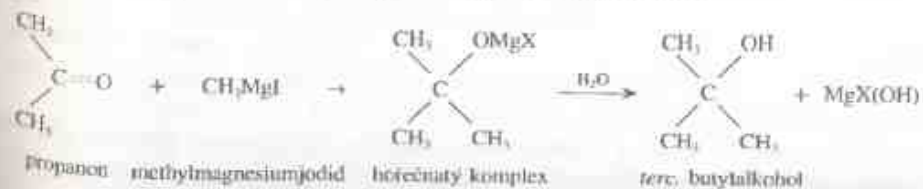
Adice oxidu siřičitého je základem důkazu přítomnosti aldehydové skupiny **Schiffovým činidlem**, což je roztok červeného barviva fuchsinu, odbarveného oxidem siřičitým. V přítomnosti karboxylové skupiny se oxid siřičitý, vázaný na fuchsin, počítá na ni, a tím uvolní barvivo, které zbarví roztok červenofialově.

Účinkem kyselin nebo bazí dochází u karboxylových sloučenin, obsahujících α -vodíky, ke zdvojení jejich molekul, a tak ke vzniku **hydroxyaldehydů** nebo **hydroxyketonů**. Tak např. působením hydroxidových iontů na acetaldehyd vzniká hydroxyaldehyd obecně zvaný **aldol**. Reakce je umožněna aktivací vodíkových atomů methylové skupiny skupinou aldehydovou.



Reakce, při níž dochází k zdvojení uhlíkového řetězce molekul, se označuje jako **kondenzace**. V tomto případě mluvíme o **aldolové kondenzaci**.

V syntetické organické chemii hrají mimořádnou úlohu reakce karboxylových sloučenin s Grignardovými sloučeninami. Příkladem reakce těchto organohorečnatých sloučenin je adice methylmagnesiumjodidu na propanon:

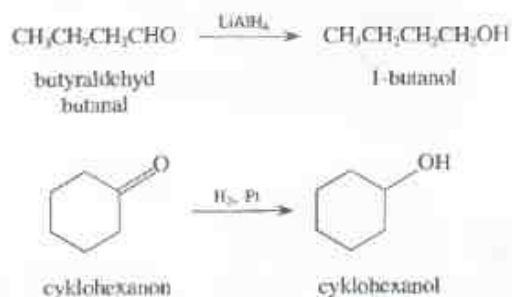


Reakci je nutno provádět v bezvodém prostředí, protože organohořečnaté sloučeniny vodou se rozkládají na hořečnatou sůl a uhlovodík, v tomto případě metan.

Adicí vzniklý hořečnatý komplex se hydrolyzuje vodou za vzniku *tert.* butylalkoholu.

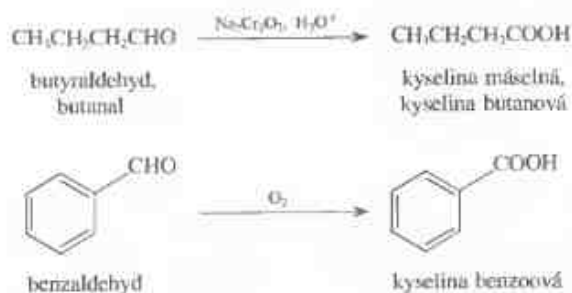
Jinými významnými reakcemi karbonylových sloučenin jsou redukce a oxidace.

Redukce aldehydů vznikají alkoholy primární a redukce ketonů alkoholy sekundární. Redukce se provádí buď pomocí komplexních hydridů, jako jsou například tetrahydridohlinitan lithný, LiAlH_4 , nebo tetrahydridoboritan sodný, NaBH_4 , případně molekulovým vodíkem v přítomnosti katalyzátoru.



Při použití komplexních hydridů je vlastním redukčním činidlem hydridový anion, H^- .

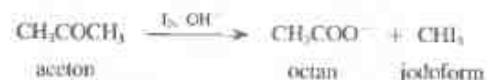
Oxidace účinkem iontových činidel, například dichromanu či manganistanu, mění aldehydy na karboxylové kyseliny. Ketony se jimi neoxidují. U benzaldehydu probíhá jeho oxidace již pouhým stáním na vzduchu za běžné teploty.



Aldehydy patří mezi nejsnadněji se oxidující organické sloučeniny. Lze je oxidovat i tak slabými oxidačními činidly, jako jsou komplexní měďnaté nebo stříbrné soli. Na tomto principu je založen důkaz alifatických aldehydů **Fehlingovým činidlem** (vzniká červená sraženina oxidu měďného) a alifatických i aromatických aldehydů **Tollensovým činidlem** (vyreduková se práškovité stříbro).

Methylketony RCOCH_3 podléhají účinkem jodu v alkalickém prostředí oxidaci za vzniku soli karboxylové kyseliny a žlutého, ve vodě nerozpustného a příjemného

vonícího **jodoformu**. Podle něho se tato reakce, sloužící k jejich důkazu, označuje jako **reakce jodoformová**.



Formaldehyd, methanal, CH_2O , je bezbarvý, štiplavý plyn snadno rozpustný ve vodě. Jeho 40% vodný roztok se jmenuje **formalin** a užívá se jako dezinfekční činidlo a ke konzervaci biologických materiálů. Formaldehyd se vyrábí katalytickou oxidací nebo dehydrogenací (odštěpením molekulového vodíku) methanolu. Jeho značný průmyslový význam spočívá v tom, že je surovinou při výrobě mnoha plastů jako například polyoxymethylenu, fenoplastů či aminoplastů. Účinkem amoniaku poskytuje **hexamethylenetetramin**, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, užívaný v technologii plastů, k výrobě výbušniny hexagenu a pod názvem hexa jako palivo do vařičů („pevný líh“).

Acetaldehyd, ethanal, CH_3CHO , je nízkovroucí, ostře páchnoucí kapalina, vyráběná oxidací ethanolu, nízkých alkanů nebo ethylenu. Vzniká rovněž katalyzovanou adicí vody na acetylen. Samovolně se trimeruje (ztrojuje) na cyklický **paraldehyd**, z něhož lze acetaldehyd regenerovat účinkem kyselin. Z acetaldehydu se vyrábí zejména kyselina octová, acethydrid, butanol a 2-ethylhexanol.

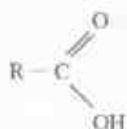
Benzaldehyd, benzenkarbaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, je kapalina připomínající vůni hořké mandle, v nichž je také obsažena. Je významnou surovinou při syntézách mnoha aromatických sloučenin včetně barviv a léčiv.

Aceton, propanon, dimethylketon, CH_3COCH_3 , je hořlavá kapalina o t. v. 56°C , neomezeně mísitelná s vodou. Je výborné laboratorní i průmyslové rozpouštědlo, například různých nátěrových hmot nebo laků na nehty. Práce s ním je nebezpečná pro jeho jedovatost i proto, že směs jeho par se vzduchem po zapálení vybuchuje. Vyrábí se, spolu s fenolem, z kumenu nebo oxidací 2-propanolu. Velká část produkce se spotřebovává na výrobu vynikajícího rozpouštědla **methylisobutylketonu**, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Cyklohexanon, $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$, je kapalina, která se vyrábí spolu s cyklohexanolem katalytickou oxidací cyklohexanu. Vzniká též oxidací cyklohexanolu. Z cyklohexanonu se připravuje jeho **oxim** a **kyselina adipová**, významné suroviny pro výrobu textilních vláken silonu a nylonu.

2.3.3.4 Karboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny obsahují ve svých molekulách jednovaznou karboxylovou skupinu, odvozenou spojením skupiny karbonylové se skupinou hydroxylovou.



obecný vzorec karboxylové kyseliny
(R = H nebo uhlovodíkový zbytek)

Karboxylové kyseliny jen s jednou karboxylovou skupinou se označují jako **jednosytné**, s více karboxylovými skupinami jako **vícesytné** (dvojsytné, trojsytné atd.). Pokud je ke karboxylu připojen vodíkový atom nebo nasycený uhlovodíkový zbytek, mluvíme o **nasycených kyselinách**, pokud je tento zbytek nenasyčený, pak jde o **nenasyčené kyseliny**, a pokud je jím aromatické jádro, jedná se o **aromatické kyseliny**.

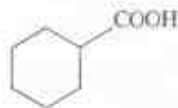
Nejjednodušší karboxylovou kyselinou je methanová kyselina, HCOOH, triviálně nazývaná kyselina mravenčí.

Karboxylové kyseliny mohou být různě substituovány. Pokud se tato substituce týká karboxylu, mluvíme o **funkčních derivátech karboxylových kyselin**, pokud uhlovodíkového zbytku, jde o **substituční deriváty karboxylových kyselin**.

Karboxylové kyseliny a jejich deriváty jsou v přírodě hojně rozšířeny. Protože byly mezi prvními organickými sloučeninami, získanými z přírodních zdrojů v době, kdy ještě nebyla známa jejich konstituce, byly nazývány podle materiálu, z něhož byly izolovány (kyselina mravenčí, octová, máselná, vinná, citronová atd.) a tyto triviální názvy se udržely dodnes. V mnoha případech se, zejména u jejich derivátů, používá názvů latinských (formiát = mravenčan, acetát = octan, butyrát = máselnan atd.). V systematickém názvosloví mají příponu -ová kyselina případně -karboxylová kyselina, pokud uhlíkový atom karboxylu není započten do názvoslovného základu (hlavního řetězce).



butanová kyselina



cyklohexankarboxylová kyselina

Mnohé karboxylové kyseliny se účastní biochemických dějů v organismech. Nejnižší jednosytné karboxylové kyseliny jsou kapaliny s teplotami varu nad 100 °C. Tyto poměrně vysoké teploty jsou způsobeny tím, že karboxylové skupiny jednotlivých molekul se spojují pomocí vodíkových vazeb. Vícesytné a aromatické kyseliny jsou krystalické sloučeniny.

Ve vodě jsou karboxylové kyseliny tím rozpustnější, čím menší mají relativní molekulovou hmotnost a čím větší počet karboxylových skupin. Proto například kyselina mravenčí HCOOH, kyselina octová CH₃COOH nebo kyselina šťavelová

(COOH)₂ jsou dobře ve vodě rozpustné, kdežto kyselina benzoová C₆H₅COOH nikoli.

Průmyslový význam karboxylových kyselin je značný, a to především proto, že se z nich vyrábí řada esterů a plastů.

2.3.3.4.1 Chemické vlastnosti

Karboxylové kyseliny, jak už plyne z jejich názvu, patří mezi nejkyselejší organické sloučeniny. Důvodem je skutečnost, že po odštěpení protonu z karboxylu účinkem báze vzniká karboxylátový anion, RCOO⁻, jehož značná stálost je způsobena delokalizací, tedy rozložením elektrického náboje rovnoměrně na oba jeho kyslíkové atomy. Vyplývá to z jeho rezonančních struktur.



Pokud je bazí voda, tedy slabá báze, a karboxylová kyselina je aspoň částečně v ní rozpustná, reaguje vzniklý roztok kyselce z důvodů přítomnosti hydroxoniových iontů H₃O⁺. V roztoku však výrazně převažují edukty, tedy karboxylová kyselina a voda.



Rovnováha reakční směsi je vyjádřena **disociační konstantou kyseliny K_a**, která je tím větší, čím kyselejší je kyselina. K_a kyseliny octové je 1,8 · 10⁻⁵.

Pokud je bazí hydroxid alkalického kovu, tedy silná báze, je rovnováha posunuta k produktům, v tomto případě k soli karboxylové kyseliny a vodě.



Jde tedy o neutralizaci podobné té, kterou známe z anorganické chemie.

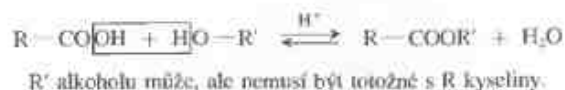
Zvratnost této reakce potvrzuje skutečnost, že vodné roztoky solí karboxylových kyselin reagují alkalicky v důsledku vzniku hydroxidových iontů. Jde o hydrolyzu solí slabé kyseliny a silné zásady, tedy jako např. u uhlčitanu sodného.

Ze solí karboxylových kyselin lze karboxylovou kyselinu uvolnit působením silných anorganických kyselin.



Jednou z nejvýznamnějších reakcí karboxylových kyselin je jejich **esterifikace**. Jde o zvratnou reakci, která probíhá mezi karboxylovou kyselinou a alkoholem

a kterou lze značně urychlit přidávkem kyselého katalyzátoru, např. kyseliny sírové. Produkty jsou ester a voda. Zpětná reakce, při níž se z esteru a vody tvoří karboxylová kyselina a alkohol, se nazývá **hydrolyza esterů**.



Jde o reakci formálně podobnou neutralizaci karboxylové kyseliny hydroxidem, ale mezi oběma reakcemi je zásadní rozdíl. Esterifikace probíhá mnohem pomaleji a má kovalentní charakter, neutralizace probíhá okamžitě a má charakter iontový.

Dekarboxylace je reakce, kdy se z karboxylové kyseliny odštěpuje oxid uhličitý. Mezi nejvýznamnější dekarboxylace patří dekarboxylace kyseliny malonové a jejích derivátů.



Oxidace karboxylových kyselin probíhají, až na výjimky, jakou je oxidace kyseliny šťavelové na oxid uhličitý, jen obtížně. Nesnadno probíhají i jejich redukce.

Kyselina mravenčí, methanová kyselina, HCOOH, je ostře páchnoucí, leptavá kapalina o t. v. 101 °C. Vyrábí se reakcí hydroxidu sodného s oxidem uhelnatým, za zvýšené teploty a tlaku a rozkladem vzniklého mravenčanu silnou anorganickou kyselinou.



Má redukční vlastnosti. Užívá se v barvářském a gumárenském průmyslu a pro svoje baktericidní vlastnosti v potravinářství ke konzervování potravin. Její estery se pro svoji příjemnou vůni též uplatňují v potravinářském průmyslu.

Kyselina octová, ethanová kyselina, CH₃COOH, je rovněž leptavá a ostře čpící kapalina. Tuhne při 17 °C a protože její krystaly připomínají krystaly ledu, používá se pro čistou kyselinu octovou přívlastku ledová. Je nejvýznamnější karboxylovou kyselinou v chemickém průmyslu. Vyrábí se oxidací acetaldehydu nebo nízkých alkanů vzduchem. Kyseliny octové se užívá ke konzervování potravin a při zpracování kůží. Slouží jako rozpouštědlo a k přípravě esterů, vesměs příjemně vonících.

Ze solí kyseliny octové patří mezi nejdůležitější **octan hlinitý**, (CH₃COO)₃Al, užívaný v lékařství proti otokům při zhmožděních a **octan železitý**, (CH₃COO)₂Fe, a **octan chromitý**, (CH₃COO)₃Cr, uplatňující se při barvení tkanin.

Kyselina palmitová, C₁₅H₃₁COOH, a **kyselina stearová**, C₁₇H₃₅COOH, mají nerozvětvený uhlíkový řetězec a jsou ve formě svých esterů s glycerolem obsaženy v tucích a olejích. Jejich alkalickou hydrolyzou vznikají soli s detergentními účinky, **mýdla**.

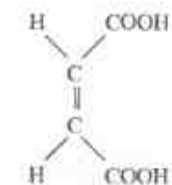
Kyselina akrylová, propenová kyselina, CH₂=CHCOOH, a **kyselina methakrylová**, 2-methylpropenová, CH₂=C(CH₃)COOH, jsou základními surovinami při výrobě polyakrylových plastů.

Kyselina olejová, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH, je nejrozšířenější nenasycená kyselina v tucích a olejích, kde je přítomna ve formě esteru s glycerolem.

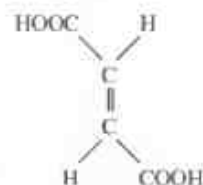
Kyselina šťavelová, ethandiová kyselina, HOOC-COOH, je nejjednodušší dvojsytná karboxylová kyselina. Soli se podle jejího latinského názvu často označují jako oxaláty. Je to krystalická, jedovatá látka, užívaná jako standard v jednom z odvětví odměrné analýzy, v manganometrii, protože se manganistanem kvantitativně oxiduje na oxid uhličitý. Oxaláty se vyskytují v mnoha rostlinách, např. ve šťovíku, Oxalát vápenatý, (COO)₂Ca, se v patologických případech vylučuje v ledvinách a vytváří jeden z druhů ledvinových kamenů.

Kyselina adipová, hexandiová kyselina, HOOC(CH₂)₄COOH, se vyrábí oxidací cyklohexanolu nebo cyklohexanonu kyselinou dusičnou nebo vzduchem za katalýzy solemi mědi. Má velký průmyslový význam, protože je surovinou pro výrobu syntetických vláken (nylonu). Zahřátím odštěpuje vodu a oxid uhličitý za vzniku cyklopentanonu.

Kyselina maleinová, cis-butendiová kyselina, a **kyselina fumarová**, trans-butendiová kyselina, jsou stereoizomery. A právě ze sterických důvodů může prvá z nich tvořit anhydrid, nazývaný **maleinanhydrid**, druhá nikoli. Kyselina maleinová se z něho připravuje hydrolyzou. Nejsou opticky aktivní.



kyselina maleinová



kyselina fumarová

Kyselina maleinová je surovinou pro výrobu syntetických pryskyřic, kyselina fumarová se vyrábí izomerací kyseliny maleinové a užívá se k výrobě polyesterů a v papírenském a potravinářském průmyslu. Je značně rozšířena v přírodě.

Kyselina benzoová, benzenkarboxylová kyselina, C₆H₅COOH, se vyrábí oxidací toluenu. Je nejjednodušší aromatickou karboxylovou kyselinou, taje při 122 °C. Pro své antioxidační a konzervační vlastnosti se užívá v potravinářském průmyslu a je výchozí látkou mnohých organických syntéz.

Kyselina ftalová, 1,2-benzendikarboxylová, $C_6H_4(COOH)_2$, se získává hydrolyzou svého anhydridu, ftalanhydridu. Vyrábějí se z ní syntetické pryskyřice a estery, které mají značné praktické použití.

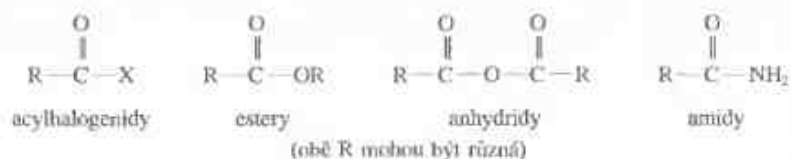
Kyselina tereftalová, 1,4-benzendikarboxylová kyselina, $C_6H_4(COOH)_2$, je izomerem kyseliny ftalové. Připravuje se oxidací *p*-xylynu. S ethylenglykolem tvoří polyester – velmi důležitá textilní vlákna (tesil). Na rozdíl od kyseliny ftalové nemůže tvořit anhydrid, protože její karboxylové skupiny jsou od sebe příliš vzdáleny.

2.3.3.5 Funkční deriváty karboxylových kyselin

Funkční deriváty karboxylových kyselin se odvozují spojením acylu,



tj. zbytku karboxylové kyseliny, vzniklého myšleným odtržením hydroxylové skupiny z jejího karboxylu, s jinou funkční skupinou. Je-li touto skupinou halogen, X, mluvíme o **halogenidech karboxylových kyselin** neboli **acylhalogenidech**, je-li jí skupina alkoxylová, OR, jde o **estery**, a pokud je jí aminoskupina, NH_2 , jedná se o **amidy**. Připojením dvou acylových skupin k atomu kyslíku se dospěje k **anhydridům karboxylových kyselin**.



Názvy acylů se vesměs odvozují od latinských názvů karboxylových kyselin, od nichž jsou odvozeny. Tak acyl odvozený od kyseliny mravenčí se nazývá **formyl**, od kyseliny octové **acetyl**, od kyseliny benzové **benzoyl** (pozor na záměnu s uhlovodíkovým zbytkem benzylem).



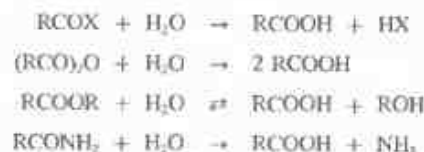
Estery jsou sloučeniny v přírodě hojně se vyskytující, především v ovoci. Na rozdíl od svých mateřských kyselin příjemně voní.

Uvedme si pro zajímavost vůně některých esterů kyseliny octové. Tak propylacetát připomíná svou vůni hrušky, pentylacetát banány, oktylacetát pomeranče a benzylacetát broskve.

Mezi funkční deriváty karboxylových kyselin patří i jejich **soli**, v nichž je proton karboxylové skupiny nahrazen kationtem. Rozdíl mezi výše uvedenými deriváty a mezi solemi je ale značný, protože první patří mezi sloučeniny s vazbami kovalentními, kdežto soli mají i vazbu iontovou. Vodné roztoky sodných a draselných solí těchto kyselin, $RCOONa$ a $RCOOK$, reagují mírně alkalicky.

2.3.3.5.1 Chemické vlastnosti

Kovalentní deriváty karboxylových kyselin se více či méně snadno štěpí vodou, za regenerace karboxylových kyselin. Tato reakce, **hydrolyza**, probíhá někdy pouhým působením vody, v jiných případech je nutno tuto hydrolyzu kysle nebo alkalicky katalyzovat (prakticky to znamená zahřívát derivát kyseliny s nadbytkem vody v přítomnosti kyseliny nebo báze).



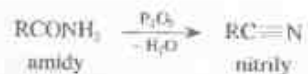
Hydrolyza esterů je zvratná reakce, takže naopak z karboxylové kyseliny a alkoholu můžeme, za kyselé katalýzy, připravit ester.

Velmi významná reakce esterů, obsahujících α -vodík, je **acetocetanová kondenzace**. Tato reakce, nazvaná podle toho, že z octanu ethylnatého působením ethoxidu sodného vzniká acetocetan ethylnatý,



se velmi podobá alkalicky katalyzované aldolové kondenzaci. Stejně jako u ní dochází k zdvojení uhlíkatého řetězce.

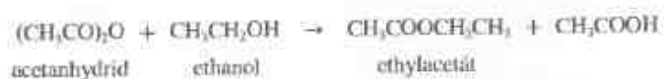
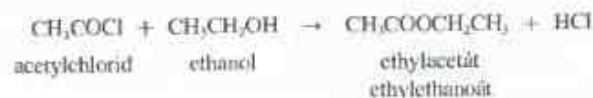
Z amidů lze účinkem činidel odnímajících vodu, např. oxidu fosforečného, P_2O_5 , odštěpit vodu za tvorby jedovatých **nitrilů**. Tyto nitrily se, podobně jako ostatní funkční deriváty karboxylových kyselin, štěpí vodou za kyselé nebo alkalické katalýzy na karboxylové kyseliny.



Nitrily též vznikají z alkylhalogenidů působením kyanidů alkalických kovů.



Acetylchlorid, CH_3COCl a **acetanhydrid**, $(CH_3CO)_2O$, jsou látky velmi reaktivní, vodou se hydrolyzují na kyselinu octovou. Užívají se k záměně vodíkového atomu hydroxylové skupiny nebo aminoskupiny acylem. Jde tedy o acetylační činidla. Příkladem takového postupu je jejich reakce s ethanolem, při níž vzniká ester, ethylacetát. Při reakci acetanhydridu s anilinem vzniká substituovaný amid, acetanilid.



Ethylacetát, $CH_3COOCH_2CH_3$, a **butylacetát**, $CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$, jsou vynikající rozpouštědla, **vinylacetát**, $CH_2=CHCOOCH_3$, se používá k výrobě plastů polyvinylacetátu a polyvinylalkoholu.

Estery kyseliny akrylové a jejich deriváty slouží k výrobě akrylových vláken, organických skel (plexiskla) a materiálů ke zhotovování zubních protéz.

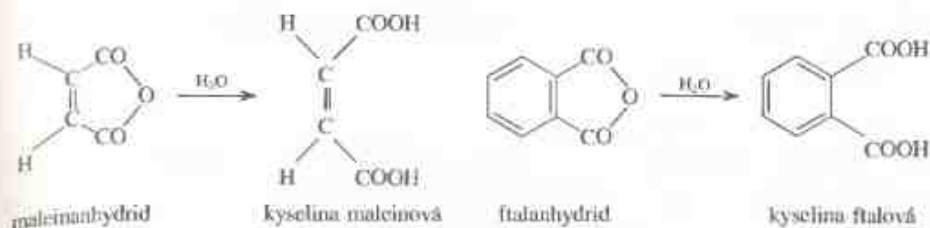
Estery kyseliny ftalové slouží zejména jako změkčovadla plastů, především polyvinylchloridu, PVC, a jako repelenty k odhánění hmyzu.

Amidy jsou v důsledku spojení aminoskupiny se skupinou acylovou podstatně méně bazické než samotné aminy. Nejjednodušší amid je **formamid**, $HCONH_2$. Jeho dimethylderivát, **dimethylformamid**, DMF, $HCON(CH_3)_2$, je vynikající rozpouštědlo.

Přírodními amidy jsou i **bílkoviny**, proteiny, v jejichž makromolekulách se pravidelně opakuje amidová vazba $-CO-NH-$.

Nejjednodušším nitrilem je **kyanovodík**, HCN , těkavá a prudce jedovatá kapalina. Jeho hydrolyzou vzniká kyselina mravenčí. Prudkým jedem je i **akrylonitril**, $CH_2=CHCN$, sloužící k výrobě textilních polyakrylonitrilových vláken (PAN).

Významnými cyklickými anhydridy jsou **maleinanhydrid** a **ftalanhydrid**.



Prvý se vyrábí oxidací benzenu, druhý oxidací naftalenu nebo *o*-xylynu. Z nich se připravují jejich mateřské kyseliny, maleinová a ftalová, hydrolyzou. Obou anhydridů se užívá při výrobě plastů.

2.3.4 SÍRNÉ DERIVÁTY

Sírné deriváty jsou obdobou derivátů kyslíkatých, i když se od nich v některých vlastnostech liší. Jejich názvy vycházejí nejčastěji z dvousložkového názvosloví kyslíkatých sloučenin, a to tak, že je opatříme předponou thio- (fec. *theon*, síra), tedy např. thioalkoholy, thiofenoly, thioethery atd. Pro thioalkoholy se dříve používalo názvu merkaptany. Systematická přípona pro thioalkoholy je -thiol.

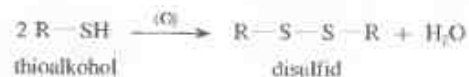
Thioalkoholy mají ve srovnání s alkoholy nižší t. v., ač mají větší relativní molekulovou hmotnost. Je to proto, že netvoří vodíkové vazby.



Většina sírných sloučenin velmi nepříjemně páchne, což platí zejména o těkavých thioalkoholech.

Významnými sírnými sloučeninami jsou **sulfonové kyseliny**, RSO_3H , které mezi kyslíkatými deriváty nemají obdobu a které se odvozují od kyseliny sírové náhradou jedné ze dvou hydroxylových skupin uhlíkovodíkovým zbytkem. **Arensulfonové kyseliny**, $ArSO_3H$, se připravují sulfonací arenů.

Thioalkoholy se velmi snadno oxidují na **disulfidy**, které jsou na rozdíl od svých vybušných kyslíkatých analogů, peroxidů, $ROOR$, velmi stálé.



Skupina SH v thioalkoholech je ve srovnání se skupinou OH v alkoholech mnohem kyslejší, což vyplývá z větší kyselosti sulfanu ve srovnání s vodou.

Sulfonové kyseliny jsou svojí kyselostí srovnatelné se silnými anorganickými kyselinami a patří mezi nejkyslejší organické sloučeniny.

2.3.5 SLOUČENINY S RŮZNÝMI FUNKČNÍMI SKUPINAMI

Zaváděním dalších funkčních skupin do molekul jednoduchých derivátů uhlovlků se mohou významně měnit jejich původní vlastnosti, zejména acidobazické. Může docházet i k reakcím mezi jednotlivými funkčními skupinami, přítomnými v téže molekule. Tyto reakce vedou často k vytvoření pěti- nebo šestičlenného cyklu.

Systematické názvosloví sloučenin s různými funkčními skupinami je už poměrně složité. V zásadě je založeno na principu, že hlavním řetězcem je ten, který obsahuje názvoslovně nejvýznamnější funkční skupinu, přičemž tuto skupinu vyznačíme v názvu její příponou. S ní mohou být kombinovány jen přípony -en nebo -in, pokud jsou ve sloučenině přítomny násobné vazby. Ostatní substituenty včetně uhlovlkových zbytků i jiných funkčních skupin je nutno vyjadřovat jen příslušnými předponami a řadit podle abecedy. Nikdy nesmí být v systematickém názvu přípony dvou různých funkčních skupin. Nemá-li žádná z přítomných funkčních skupin svoji příponu, pak jsou vyznačeny jen svými předponami.

Některé funkční skupiny, seřazené podle svého klesajícího názvoslovného významu jsou uvedeny v tab. 2.4.

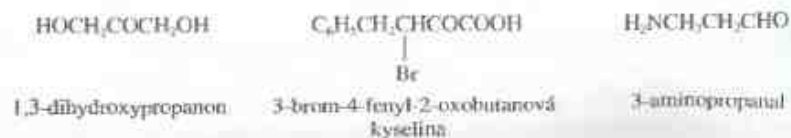
Tabulka 2.4

Některé funkční skupiny, seřazené podle jejich klesajícího názvoslovného významu

Funkční skupina	Předpona	Přípona
-COOH	karboxy-	-ová kyselina*
-COOR	alkyloxykarbonyl-	alkyl -oát*
-CONH ₂	karbamoyl-	-amid*
-CN	kyano-	-nitril*
-CHO	oxo-	-al*
-CO-	oxo-	-on
-OH	hydroxy-	-ol
-NH ₂	amino-	-amin
-X	halogen-	nemá
-NO ₂	nitro	nemá

* Pokud není uhlíkový atom součástí hlavního řetězce, pak tyto přípony jsou: -karboxylová kyselina, alkyloxykarboxylát, -karbamid, -karbonitril a -karbaldehyd.

Uveďme si několik příkladů názvů sloučenin s různými funkčními skupinami:



2.3.5.1 Substituční deriváty karboxylových kyselin

Karboxylové kyseliny mohou mít ke svému uhlíkatému řetězci připojeny nejrůznější funkční skupiny, které mohou ovlivňovat vlastnosti karboxylu a naopak. Jejich poloha se často označuje řeckými písmeny.

2.3.5.1.1 Halogenkyseliny

Typickým příkladem ovlivnění vlastností karboxylu je substituce uhlíkatého řetězce karboxylových kyselin chlorovými atomy. Tyto atomy svým záporným indukčním efektem, -I-efektem, usnadňují odštěpení protonu karboxylu. Čím blíže jsou tyto atomy u karboxylu a čím je jich víc, tím je tato halogenkyselina silnější. Vyplývá to z porovnání disociačních konstant K_a kyseliny octové a jejích chlorových derivátů, viz tab. 2.5.

Tabulka 2.5

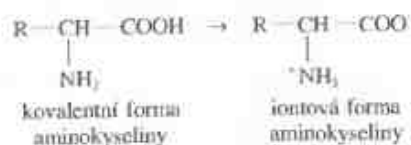
Hodnoty K_a kyseliny octové a jejích chlorovaných derivátů

Kyselina	K_a
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$
CHCl_2COOH	$5,1 \cdot 10^{-2}$
CCl_3COOH	$2,2 \cdot 10^{-1}$

U kyseliny γ -chlormáslé, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, se vliv atomu chloru vůbec neprojevuje. Její K_a je přibližně stejně jako kyseliny máslé.

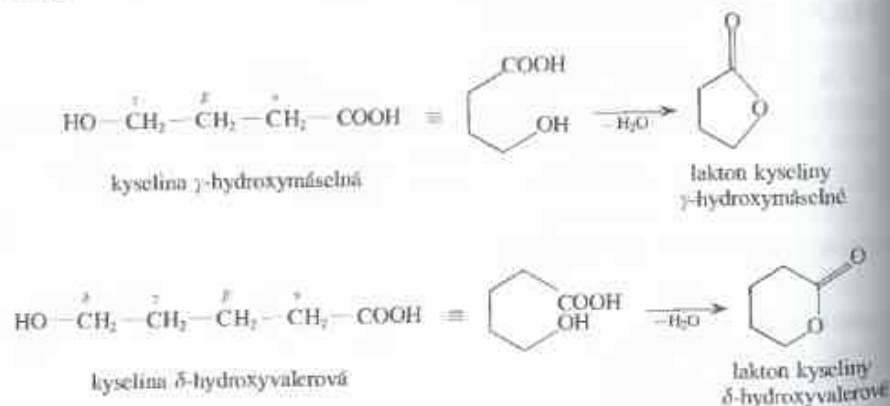
2.3.5.1.2 Aminokyseliny

Je-li substituentem aminoskupina, dochází k acidobazické reakci, kdy aminoskupina jako bazická skupina poutá proton kyselé skupiny, skupiny karboxylové.



2.3.5.13 Hydroxykyseliny

Hydroxyskupiny ovlivňují vlastnosti karboxylu méně než dříve uvedené atomy chloru či aminoskupiny. Nicméně hydroxylové skupiny umístěné na uhlíkatém řetězci ve vhodné vzdálenosti od karboxylu jsou schopné s ním reagovat za vzniku cyklických esterů zvaných **laktony**. Jde tedy o stejnou reakci jako mezi molekulami alkoholu a molekulami karboxylové kyseliny jen s tím rozdílem, že jde o reakci intramolekulární (lat. *intra*, uvnitř). Podmínkou úspěšného vzniku laktomu je, aby vzniklý cyklus byl stericky dostatečně stálý, tedy nejlépe pěti- nebo šestičlenný.



Velká vzdálenost hydroxylové skupiny od karboxylu na γ - nebo δ -uhlíkovém atomu v lineárním vzorci je jen zdánlivá, protože v důsledku vnitřní rotace kolem vazeb C—C mohou molekuly hydroxykyselin zaujmout takovou konformaci, v níž se hydroxylová a karboxylová skupina k sobě natolik přiblíží, že může mezi nimi proběhnout reakce. Laktony lze hydrolyzovat zpět na hydroxykyseliny.

2.3.5.14 Ketokyseliny

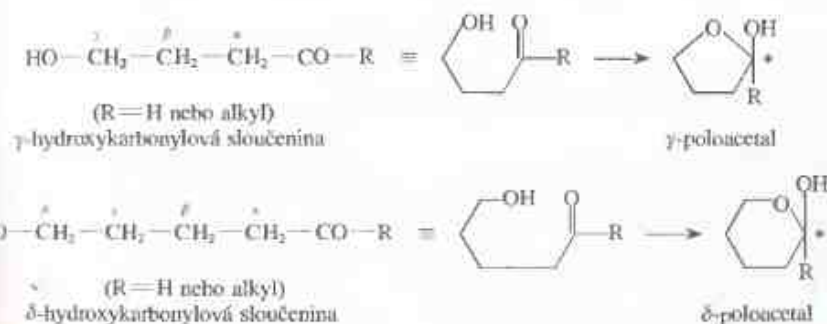
Ketoskupina s karboxylovou skupinou nereaguje, avšak pokud je vůči ní v poloze α , usnadňuje její dekarboxylaci. To je případ přeměny kyseliny pyrohroznové.



β -Ketokyseliny, jak bylo již uvedeno dříve, se připravují synteticky acetocetánovou kondenzací.

2.3.5.2 Hydroxyderiváty karbonylových sloučenin

Hydroxykarbonylové sloučeniny, tedy hydroxyaldehydy a hydroxyketony, jsou zvláště významné v případech, kdy hydroxyskupina je — podobně jako u hydroxykyselin — umístěna na uhlíkatém řetězci v poloze γ nebo δ vůči karbonylové skupině. Tehdy dochází k intramolekulární reakci mezi hydroxylovou skupinou a skupinou karbonylovou za tvorby **cyklického poloacetalu**.



Podobně jako u hydroxykyselin se mohou hydroxylové skupiny, s ohledem na vnitřní rotaci kolem všech jednoduchých C—C vazeb dostat do těsné blízkosti karbonylu a tak zreagovat, i když tato skutečnost není z lineárního vzorce zřejmá.

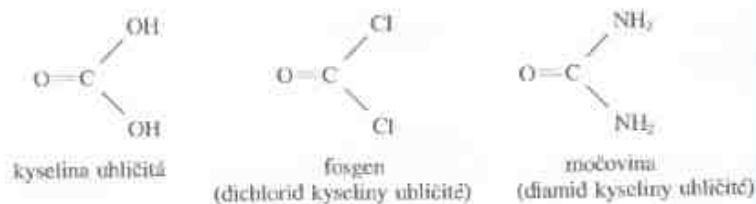
Při této reakci dochází k tomu, že se z původního karbonylového uhlíkového atomu stává chirální atom (ve vzorcích označen hvězdičkou), a že tedy takový poloacetal může existovat ve dvou enantiomerních formách.

Snadnost vzniku cyklických γ - nebo δ -poloacetalů z odpovídajících hydroxyaldehydů či ketonů je tak velká, že tyto sloučeniny v acyklické formě prakticky neexistují. Na této skutečnosti jsou založeny struktury sacharidů.

S jiným druhem hydroxykarbonylových sloučenin, a to s β -hydroxyaldehydy a β -hydroxyketony, jsme se setkali u aldehydů a ketonů při jejich aldolových kondenzacích.

2.3.5.3 Deriváty kyseliny uhličitě

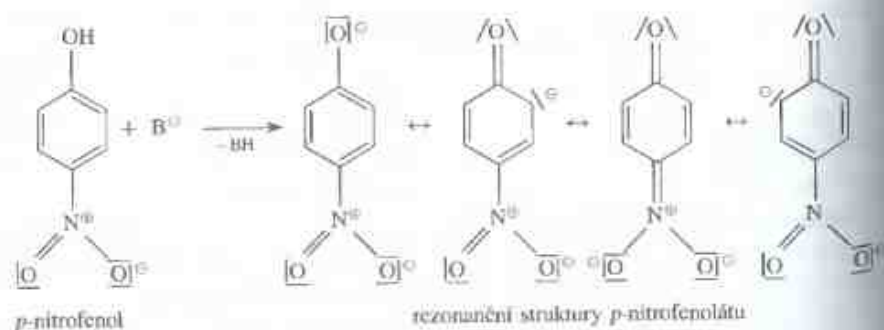
Zatímco kyselina uhličitá existuje jen ve vodném roztoku a při pokusu o izolaci se okamžitě rozkládá na oxid uhličitý a vodu, její soli, uhličitany a jiné deriváty jako její dichlorid, fosgen nebo diamid, močovina, jsou stále a již dlouho známé.



Fosgen, COCl_2 , je nepříjemně páchnoucí, prudce jedovatý plyn, **močovina**, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, je krystalická látka, sloužící jako hnojivo. Přidává se do krmiva skotu a je surovinou pro výrobu řady léčiv a plastických hmot a také konečným produktem lidského metabolismu bílkovin. Jak je zřejmé z jejího názvu, je přítomna v moči.

2.3.5.4 Substituované fenoly

Různé funkční skupiny, připojené k aromatickému jádru, se mohou vzájemně ovlivňovat. Jako příklad si uvedme vliv nitroskupiny na kyselost hydroxylové skupiny v *p*-nitrofenolu. Tento nitroderivát je mnohem kyslejší než sám fenol, protože *p*-nitrofenolátový anion, vzniklý po odštěpení protonu z hydroxyskupiny báží B^\ominus , je stabilizován delokalizací elektronů a tím i záporného náboje nejen po benzenovém jádře, ale i po nitroskupině, jak to dokazují tyto rezonanční struktury.



Pokud je molekula fenolu substituována třemi nitroskupinami, a to v polohách 2,4 a 6, je záporný náboj takto substituovaného fenolátového aniontu delokalizován i po všech těchto skupinách. Proto je tato sloučenina, **kyselina pikrová**, 2,4,6-trinitrofenol, kyselinou velice silnou, mnohem silnější než fenol či nitrofenol.

Vedle svých kyselých vlastností je známa tato kyselina i její soli tím, že nárážením nebo zahřátím prudce explodují.

2.4 Přírodní látky

Pod tímto názvem rozumíme všechny organické sloučeniny, s nimiž se setkáme v přírodě a které jsou nejčastěji produkty metabolismu buněk nejrůznějších organismů. Zřídka se vyskytují jako chemická individua, téměř vždy vytvářejí směsi, často velmi složité.

Přírodní látky byly první organické sloučeniny, s nimiž se člověk při zkoumání chemické podstaty svého okolí setkával. Mnohé z nich jsou dostatečně stálé a dobře izolovatelné ze směsi s jinými látkami, takže se jich řadu podařilo připravit v čisté formě již v první polovině minulého století. Týkalo se to např. alkaloidů, obsažených v jedovatých rostlinách, z nichž byly obvykle získávány extrakcí různými rozpouštědly a následně čištěny krystalizací.

Jsou ovšem i přírodní sloučeniny, které nejsou dostatečně stálé, a tak se stává, že při pokusu o jejich izolaci ze směsi se nezíská hledaná sloučenina, ale její degradační produkt.

Na přírodních sloučeninách, ale nejen na nich, chemici cvičili svůj důvtip a získávali nové poznatky – a činí tak dodnes – tím, že po izolaci určité sloučeniny určovali její strukturu.

Pro úspěšné **stanovení struktury** jakékoli sloučeniny je nutné ji nejprve oddělit od sloučenin jiných a připravit v chemicky čistém stavu. K tomu slouží nejrůznější **izolační metody**, zejména extrakce, krystalizace, destilace a chromatografie.

Extrakce rozumíme působení rozpouštědla, obvykle za horka a na rozmělněný pevný materiál, přičemž látky přešlé do rozpouštědla se získají jeho oddestilováním. Užívá se i extrakce sloučenin z vodných roztoků do organických rozpouštědel, prováděná třepáním vodného roztoku s rozpouštědlem nemísicím se s vodou, např. etherem nebo benzenem.

Krystalizace spočívá v rozpuštění čisté látky za horka v takovém rozpouštědle, aby ochlazením vzniklého roztoku z něho vykrystalovala látka zbavená nežádoucích příměsí, které zůstávají rozpuštěny ve zbylém roztoku, nazývaném matečný luh. Krystalizace patří mezi nejběžnější chemické operace. Pro organické sloučeniny se často používá jako rozpouštědlo ethanol.

Destilací rozumíme postupnou přeměnu kapalného skupenství látky ve skupenství plynné a kondenzaci vzniklých par. Provádí se v destilačním přístroji a v případě, že se destiluje směs, jejíž jednotlivé složky se dostatečně liší svou teplotou varu, lze je od sebe oddělit. Netěkavé složky směsi zbyvají v destilační baňce.

K izolaci složek ze směsí se v současnosti používá ve velmi rozsáhlé míře **chromatografických metod** v nejrůznějších provedení (chromatografie sloupcová, papírová, plynová, kapalinná, tenkovrstvá atd.). Jejich princip spočívá v dělení složek směsi mezi dvě navzájem nemísitelné fáze. Při sloupcové chromatografii je

jednou z nich rozpouštědlo, druhou pevný adsorbent, např. oxid hlinitý, silikagel nebo celulósa.

Stanovování struktury se zprvu dalo převážně **chemickými metodami**, kdy se látka různě obměňovala a odbourávala a kdy z produktů těchto reakcí, charakterizovaných kvantitativní **elementární analýzou**, se usuzovalo na její konstituci či konfiguraci. Nevýhodou těchto metod byla destrukce sloučeniny, jejíž struktura byla stanovována, a její značná spotřeba a časová náročnost.

Po druhé světové válce nastal obrát v tom smyslu, že se při stanovování struktury začaly prosazovat nedestruktivní metody, umožňující získat zkoumanou sloučeninu v původním stavu. Jde o **fyzikální metody**, které jsou neustále rozvíjeny a zdokonalovány a pracující s miligramy či jen se zlomky miligramů zkoumané látky.

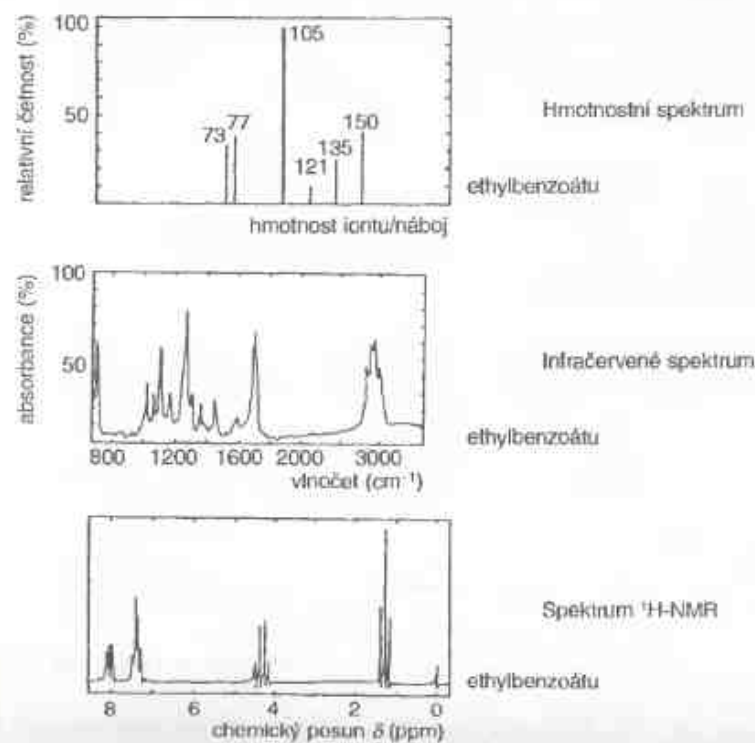
Mezi fyzikální metody patří zejména **metody spektroskopické**, založené na vzájemném působení elektromagnetického záření a zkoumané látky, dále hmotnostní spektrometrie a difrakce rentgenového záření. Podle rozsahu vlnových délek použitého záření rozlišujeme **spektroskopii ultrafialovou** (UV spektroskopii), pracující v rozsahu vln 10^{-8} m až $4 \cdot 10^{-7}$ m, **spektroskopii ve viditelné oblasti**, používající vlny o délce $4 \cdot 10^{-7}$ m až $8 \cdot 10^{-7}$ m, a **spektroskopii infračervenou** (IČ spektroskopii) v oblasti vlnových délek 10^{-6} až 10^{-3} m. Při měření se postupně mění vlnová délka a sleduje se intenzita záření prošlého vzorkem. Získá se tak **absorpční spektrum**, tj. závislost pohlceného záření na vlnové délce. Zatímco spektroskopie ve viditelné oblasti se k stanovování struktury téměř neuzívá, slouží infračervená spektroskopie zejména k odhalování přítomnosti funkčních skupin a násobných vazeb a ultrafialová spektroskopie k zjišťování přítomnosti konjugovaných dvojných vazeb a aromatických jader.

Od uvedených spektrálních metod se poněkud liší **nukleární magnetická rezonance** (NMR), založená na tom, že atomová jádra některých izotopů jako ^1H , ^{19}F , ^{13}C nebo ^{31}P mají spin a chovají se jako miniaturní magnety. V magnetickém poli dochází působením elektromagnetického záření o kmitočtu řádově stovek MHz (tj. 10^8 kmitů za sekundu) ke změně orientace spinů vůči magnetickému poli spojené s absorpcí záření. Vlastní měření se provádí tak, že vzorek sloučeniny se umístí mezi póly silného magnetu a působí se na něj radiovémi vlnami. Při určité hodnotě kmitočtu, charakteristické pro dané jádro, dojde k absorpci těchto vln. Ze signálu takto získaného spektra, udávaných v hodnotách δ , vztažených k určitému standardu a nazývaných **chemický posun**, je možno zjistit, jaký druh atomů, majících spin, molekula obsahuje a získat informace o jejich chemickém okolí. Běžně se měří protonová magnetická rezonance jader ^1H ($^1\text{H-NMR}$), v posledním desetiletí se prudce rozvinula metoda $^{13}\text{C-NMR}$. K měření se využívá ^{13}C , který je přirozeným izotopem běžného ^{12}C a provází jej v množství asi 1% ve všech jeho sloučeninách. Izotop ^{12}C a řada izotopů dalších prvků, které mají sudé protonové a sudé hmotnostní číslo, např. ^{16}O , ^{32}S , nemá spin, při měření se neprojevuje, a tedy neruší.

Hmotnostní spektrometrie (MS) spočívá v ionizaci molekul, k níž dojde nárazem elektronů na vzorek zkoumané sloučeniny. Výsledkem je pestrá směs kladných iontů, které se urychlují elektrickým polem a procházejí silným magnetickým polem, jenž zakřivuje jejich dráhy. Zakřivení drah závisí na jejich měrném náboji (poměru hmotnosti iontu k počtu jeho elektrických nábojů). Plynující ionty urychlujícího napětí se dosahuje toho, že na registrující zařízení dopadají postupně ionty s různým měrným nábojem, a získává se tak hmotnostní spektrum, udávající zastoupení jednotlivých iontů. Z něho lze usuzovat na složení a strukturu původních molekul a na relativní molekulovou hmotnost sloučeniny. Velkou výhodou této metody je, že je k ní zapotřebí jen zlomků miligramu zkoumané sloučeniny. Pracuje se ve vysokém vakuu, v němž sloučenina musí být alespoň trochu těkává.

Vynikající metodou pro stanovení struktury je **difrakce rentgenového záření**, spočívající v rozptylu tohoto záření jediným krystalkem sloučeniny. Tato metoda poskytuje údaje jak o přesném prostorovém uspořádání atomů v molekulách zkoumané sloučeniny, tak o délkách vazeb mezi atomy i jejich úhlech. Jistá

Obrázek 2.10

Hmotnostní, infračervené a $^1\text{H-NMR}$ spektra ethylbenzoátu

nevýhoda spočívala v obtížném matematickém zpracování naměřených údajů, byla však odstraněna vynikající úrovní současně výpočetní techniky. Ukázky některých spekter jsou uvedeny na obr. 2.10.

Konstituce přírodních látek je velmi různá. Jsou mezi nimi sloučeniny tak jednoduché, jako je např. methan či ethylen, ale i nesmírně složité, jako jsou makromolekulární sloučeniny typu nukleových kyselin, složených bílkovin či polysacharidů.

Funkce přírodních látek jsou velmi rozmanité. Tak např. bílkoviny jsou základní součástí buněk všech organismů, nukleové kyseliny jsou nositeli dědičnosti, sacharidy jsou stavebním materiálem rostlinných těl a spolu s lipidy i zdrojem buněčné energie. Některé z přírodních látek, např. alkaloidy nebo hadí jedy, jsou pro člověka prudce jedovaté. Přírodní barviva výrazně ovlivňují vzhled naší přírody, ať už stromů, květů či živočichů, estery karboxylových kyselin dodávají mnoha rostlinným plodům příjemnou vůni.

Rozdělení přírodních látek se děje obvykle podle jejich struktury, i když není tento systém třídění vždy respektován (přírodní barviva).

Jedním z nejpozoruhodnějších rysů přírodních sloučenin je to, že většina z nich obsahuje chirální uhlíkové atomy a ačkoli by proto mohly existovat v různých stereoizomerních formách, dala příroda přednost často jen jedné z nich. Tak např. monosacharidy a aminokyseliny mohou existovat ve dvou enantiomerních formách, označovaných předponami D- nebo L-. U monosacharidů si příroda vybrala formu D-, u aminokyselin formu L-. Proč tomu tak je, zůstává dosud nevysvětleno.

2.4.1 PŘÍRODNÍ LÁTKY S JEDNODUCHOU STRUKTUROU

Methan, CH_4 , nejjednodušší organická sloučenina, vzniká v přírodě rozkladem zbytků rostlinných a živočišných těl geochemickými procesy (zemní plyn), v uhelných slojích (důlní plyn) i mikrobiálními procesy (bioplyn rozkladem zemědělského a městského odpadu, bahenní plyn rozkladem celulosy v močálech).

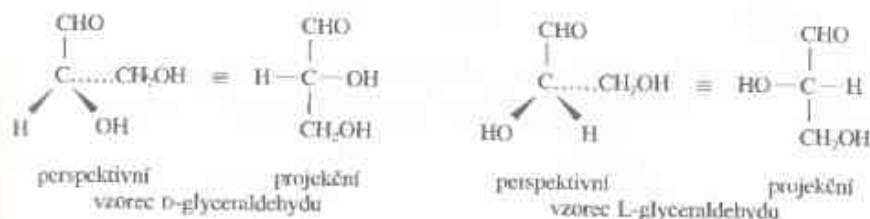
Ethylen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, je rostlinný hormon, ovlivňující rychlost zrání plodů. V praxi se používá k urychlení dozrání některých druhů ještě nezralého ovoce ve skladech, např. banánů.

Ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, vzniká mikrobiálním působením kvasinek *Saccharomyces* na některé monosacharidy, např. glukosu nebo fruktosu.

Glycerol, $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, je základní složkou acylglycerolů, získává se jejich hydrolýzou.

Acetaldehyd, CH_3CHO , je významným meziproduktem alkoholového kvašení.

Glyceraldehyd je sloučenina, od níž se odvozují konfigurace D- a L-monosacharidů. Obsahuje chirální uhlíkový atom, a proto existuje ve dvou enantiomerních, tedy zrcadlových neztotožnitelných formách, a to jako D-glyceraldehyd a L-glyceraldehyd. Jejich konfigurace vyjadřují následující perspektivní a projekční vzorce:



V perspektivních vzorcích znamenají klínky orientaci ligandů před rovinu nákresny, přerušovaná čára za tuto rovinu. V projekčních vzorcích směřují svislé vazby za rovinu a vodorovné před rovinu nákresny. **Orientaci ligandů v těchto vzorcích nelze, na rozdíl od jiných druhů vzorců, zaměňovat.**

Experimentálně bylo zjištěno, že D-glyceraldehyd je pravotočivý, L-glyceraldehyd levotočivý. **To ale neznamená, že každá opticky aktivní sloučenina D-konfigurace musí být vždy pravotočivá a L-konfigurace levotočivá. Může tomu být právě naopak.**

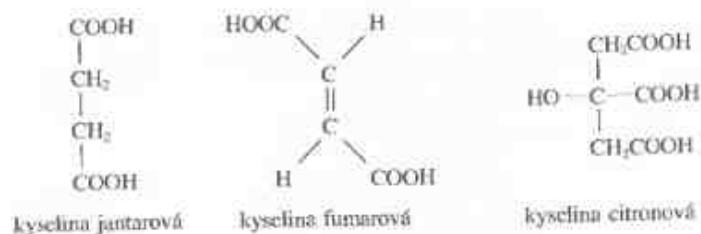
Kyselina mravenčí, HCOOH , je obsažena např. v tělech mravenců a v kopřivách.

Kyselina octová, CH_3COOH , vzniká tzv. octovým kvašením, tj. mikrobiální oxidací zředěných roztoků ethanolu (kysání vína). Přírodní ocet obsahuje 6–8 % kyseliny octové.

Kyselina máselná, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, velmi nepříjemně páchne. Je obsažena v potu a ve žluklém másle. Její estery naproti tomu příjemně voní.

Kyselina jantarová je jednou z kyselin, účastnících se důležitého biochemického procesu zvaného **citrátový** nebo též **Krebsův cyklus**. Jeho výsledkem je odbourávání sacharidů, ale i jiných přírodních sloučenin, bílkovin a lipidů, za uvolňování energie, až na oxid uhlíčitý a vodu.

Dalšími kyselinami, vznikajícími v průběhu tohoto cyklu, jsou **kyselina fumarová**, dikarboxylová nenasycená kyselina s *trans* konfigurací, a **kyselina citronová**, hydroxykyselina se třemi karboxylovými skupinami. Kyselina citronová je obsažena ve velkém množství v citrusových plodech.



Vedle kyseliny citronové mají mimořádnou biochemickou důležitost další hydroxykyseliny, a to **kyselina mléčná**, **kyselina jablečná** a **kyselina vinná**.



Prvé dvě kyseliny obsahují chirální uhlíkový atom, kyselina vinná má tyto atomy dva. V přírodě převažuje vždy jen jedna z možných stereoizomerních forem.

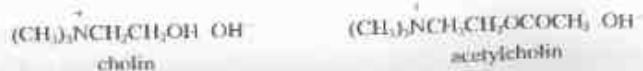
Kyselina mléčná vzniká z laktosy mléčným kvašením. Kyselina jablečná tvoří součást citrátového cyklu. Kyselina vinná je obsažena, spolu s dalšími hydroxykyselinami, v mnoha rostlinných plodech, především v ovoci.

Kyselina pyrohroznová, CH_3COCOOH , je ketokyselina, která je konečným produktem anaerobního, v nepřítomnosti kyslíku v buňkách probíhajícího štěpení sacharidů, **glykolýzy**, a meziproduktem jejich alkoholického i mléčného kvašení. Za aerobních podmínek, tedy za přítomnosti kyslíku, ji buňky přeměňují na oxid uhličitý a vodu a tímto procesem získávají značné množství energie.

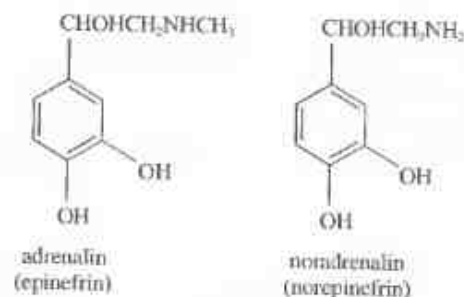
Kyselina gallová, 3,4,5-trihydroxybenzoová, je strukturálním základem **taninů**, látek svíravé chuti, užívaných v koželužství, v barvářském průmyslu, v potravinářství, k výrobě inkoustů i v lékařství. Taniny jsou obsaženy např. v duběnkách nebo v čajových listech.

K nejvýznamnějším dusíkatým sloučeninám patří **aminokyseliny**, o nichž jsme již mluvili a o nichž ještě pojednáme v souvislosti s peptidy a bílkovinami.

Mezi další významné dusíkaté sloučeniny patří **cholin** a **acetylcholin**. Cholin je součástí některých složených lipidů, acetylcholin se podílí na přenosu vzruchu v nervových vlákních a významně ovlivňuje krevní tlak.



Adrenalin, nazývaný též epinefrin, je první objevený hormon. Vylučuje se z dřene nadledvin do krve savců ve zvýšené míře při stresových situacích a ohrožení ("fight or flight"). Jeho demetylovaný produkt je **noradrenalin**. Oba se používají při terapii šoku a injikují se intravenózně nebo i intrakardiálně při srdeční zástavě.



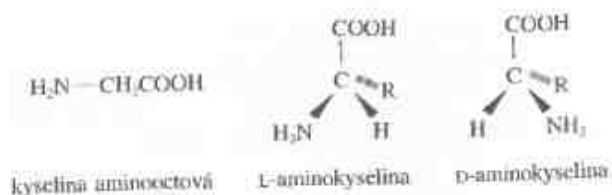
Močovina, NH_2CONH_2 , je konečným produktem metabolismu dusíkatých sloučenin placentárních savců, **močová kyselina**, derivát heterocyklického purinu, je naopak konečným produktem metabolismu dusíkatých sloučenin u ptáků a plazů. V lidském organismu se močová kyselina objevuje ve zvýšené koncentraci při některých onemocněních a usazuje se v kloubech (dna) nebo v ledvinách, kde tvoří jeden z druhů kamenů.

2.4.2 AMINOKYSELINY, PEPTIDY, BÍLKOVINY

2.4.2.1 Aminokyseliny

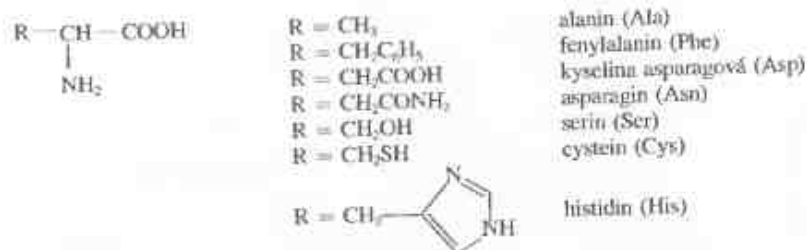
Aminokyseliny jsou substituční deriváty karboxylových kyselin, obsahující vedle karboxylu ještě aminoskupinu, nejčastěji v poloze α vůči skupině karboxylové. V přírodě se vyskytují jednak volně, především však – vzájemně spojeny – jako stavební jednotky peptidů a bílkovin.

Nejjednodušší aminokyselinou je **kyselina aminorooctová**, nazývaná též glycin nebo glykokol. Od ní lze substitucí α -vodíkového atomu odvodit další aminokyseliny. Touto náhradou se stává uhlíkový atom chirálním a takto odvozené aminokyseliny mohou existovat ve dvou enantiomerních formách. Jedna z nich má konfiguraci, která byla označena jako L- a druhá jako D-. Nejvýznamnějšími aminokyselinami jsou ty, které tvoří stavební složky rostlinných i živočišných bílkovin. Mají vždy konfiguraci L-, s výjimkou achirální kyseliny aminorooctové, a je jich celkem 20. Nazývají se též **kódované aminokyseliny**, protože vznikají v souvislosti s genetickým kódem organismu.



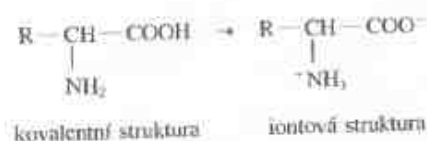
R může mít různou podobu, např. jím může být acyklický nebo aromatický uhlovodíkový řetězec, který může být ještě substituován dalšími funkčními skupinami. R může být i heterocyklem.

Příklady některých aminokyselin (v závorce jsou uvedeny jejich běžně užívané zkratky):



Rostliny si všechny aminokyseliny vyrábějí samy, ale živočišné organismy si některé připravit nedokáží, a jsou proto odkázány na jejich příjem potravou. Takové aminokyseliny se nazývají **esenciálními aminokyselinami** a mohou se pro různé živočichy lišit. Z dvaceti aminokyselin, potřebných k syntéze bílkovin, je pro člověka esenciálních devět.

Bylo již dříve řečeno, že v aminokyselinách jsou dvě funkční skupiny, z nichž jedna je kyselá (karboxyl) a druhá bazická (aminoskupina) a že dochází mezi nimi k acidobazické reakci za vzniku iontové struktury:

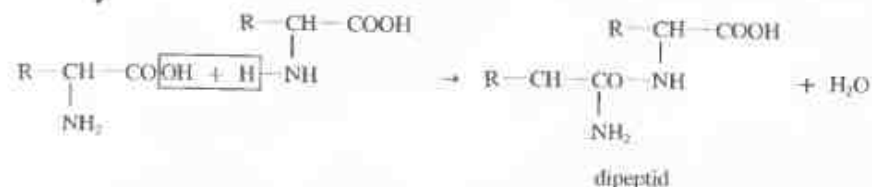


pH roztoku, při němž aminokyselina existuje výlučně v iontové struktuře, se označuje jako její **izoelektrický bod**, který je pro různé kyseliny, v závislosti na povaze R, různý. Aminokyseliny s výrazně menším izoelektrickým bodem než 7 označujeme jako **kyselé**, s výrazně větším jako **zásadité**.

Přítomnost iontové struktury aminokyselin se projevuje jejich poměrně vysokou teplotou tání, resp. rozkladu, a pohybem ve stejnosměrném elektrickém poli **iontoforesou**. V izoelektrickém bodě však tento pohyb ustává, protože kladný

i záporný náboj v částicích aminokyselin jsou přesně vykompenzovány, a jsou proto přitahovány k oběma elektrodám stejnou silou.

Velmi významnou chemickou vlastností aminokyselin je jejich schopnost **kondenzace**, při níž se z aminoskupiny jedné a z karboxylu druhé odštěpuje molekula vody a mezi těmito dvěma jednotkami vzniká vazba. Vytvořená sloučenina se nazývá **peptid** (v tomto případě dipeptid) a podle toho se vazba CO—NH nazývá **vazbou peptidovou** a podle svého chemického charakteru je **vazbou amidovou**.



Kondenzace může pokračovat dále za vzniku vyšších peptidů a bílkovin.

Je třeba zdůraznit, že se tento děj neuskutečňuje mezi molekulami aminokyselin přímo, ale že musejí být napřed biochemicky aktivovány.

Peptidová vazba je charakteristická pro spojení aminokyselin v peptidech a v bílkovinách.

2.4.2.2 Peptidy

Peptidy dělíme podle počtu spojených aminokyselinových zbytků na dipeptidy, tripeptidy atd. Sloučeniny polypeptidového charakteru s více než 50 aminokyselinovými zbytky řadíme už k bílkovinám.

Peptidy lze hydrolyzovat kyselé, alkalicky i enzymaticky za vzniku aminokyselin.

Peptidového charakteru jsou některé **hormony**, sloučeniny, produkované endokrinními žlázami, tj. žlázami s vnitřní sekrecí, jako jsou např. nadledviny, hypofýza, štítná žláza či slinivka břišní (pankreas), jež je vylučují do krevního oběhu. Hormony jeví výrazné specifické fyziologické účinky na organismus.

Tak jeden z hormonů z hypofýzy, **oxytocin**, ovlivňuje průběh lidského porodu, jiný, **vasopresin**, hospodaření organismu s vodou. Oba jsou oktapeptidy. **Insulin** z pankreatu kontroluje metabolismus sacharidů a jeho nedostatek vede k onemocněním cukrovkou (*diabetes mellitus*). Všechny tři uvedené hormony lze vyrábět synteticky. **Adrenokortikotropin** reguluje produkci steroidních hormonů v kůře nadledvin.

Z terapeutického hlediska je důležitý **bacitracin**, peptid s antibiotickým účinkem.

Mezi peptidy patří i některé prudce jedovaté sloučeniny jako jsou **falloidin** a **α -amanitin** z muchomůrky zelené.

2.4.2.3 Bílkoviny

Bílkoviny, často nazývané též **proteiny**, jsou sloučeniny, bez nichž by život v dnešní podobě nemohl existovat. Důkazem toho je skutečnost, že bílkoviny jsou přítomny v každé buňce každého živého organismu.

Chemicky jsou velmi blízké peptidům, od nichž se liší jen větší relativní molekulovou hmotností, obvykle v řádech deseti až sta tisíc. Znamená to, že jejich hydrolyzou rovněž vznikají L-aminokyseliny. Přitom počet druhů aminokyselin, podléjících se na výstavbě molekul bílkovin, nepřekračuje dvacet.

Od jiných přírodních polymerů, ale i od různých polymerů syntetických se liší tím, že **všechny molekuly téže bílkoviny jsou zcela identické**, a tedy mají i naprosto stejnou relativní molekulovou hmotnost.

Bílkoviny mají v organismu různé funkce a jim odpovídají i jejich vlastnosti. Tak proteiny, které jsou stavebním materiálem tkání (svalů, kůže, šlach atd.), nehtů či vlasů, se ve vodě nerozpouštějí, kdežto ty, které se účastňují metabolických dějů jako např. bílkoviny krevní plasmy, se rozpouštějí ve vodě, popřípadě ve vodných roztocích solí.

Mezi bílkoviny patří i **enzymy**, biokatalyzátory, obsažené v buňkách všech živoucích organismů a vyskytující se i v tělesných tekutinách (krvi, lymfě) a v zažívacím ústrojí.

Složitou směsí polypeptidů a bílkovin jsou **hadí jedy**, obsahující vedle toxinů, způsobujících ochrnutí nervů nebo srdečního svalů též enzymy, rozrušující bílkoviny napadeného organismu.

Z hlediska struktury rozeznáváme u bílkovin struktury primární, sekundární, terciární a kvarterní.

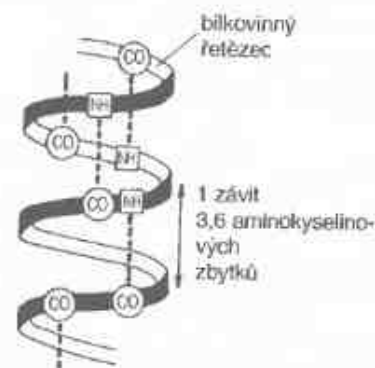
Primární strukturou rozumíme přesný sled aminokyselinových zbytků v makromolekule.

Sekundární struktura je prostorové uspořádání bílkovinného řetězce, které je výsledkem vzniku vodíkových vazeb, především mezi protilehlými skupinami NH a CO. Pokud jsou tyto vazby intramolekulární, vytváří se konformace zvaná **α -helix** (šrubovice).

Jsou ale známy i jiné konformace bílkovinných molekul, v nichž jsou vodíkové vazby intermolekulární.

Obrázek 2.11

Sekundární struktura bílkovinného řetězce, α -helix



Terciární struktura se týká celkového prostorového uspořádání makromolekuly bílkoviny, které je vytvořeno přitahováním či odpuzováním různých polárních i nepolárních skupin, čímž dochází k zprohýbání celé makromolekuly. Zvlášť významné jsou interakce protilehlých SH skupin cysteinových zbytků, zabudovaných do řetězce, které po oxidaci vytvářejí pevné intramolekulární disulfidické S—S můstky.

O **kvarterní struktuře** mluvíme v tom případě, kdy molekula sestává z několika strukturálních podjednotek, polypeptidových řetězců, které nejsou spojeny kovalentní vazbou. Udává vzájemnou polohu těchto podjednotek vůči sobě.

S prostorovým uspořádáním bílkovinných molekul souvisí i jev zvaný **denaturace**. Tou rozumíme změnu prostorového uspořádání molekul účinkem fyzikálních nebo chemických vlivů (např. teplem, ozářením nebo účinkem kyselin), které může být reverzibilní, ale většinou je ireverzibilní. Příkladem ireverzibilní změny bílkovin je denaturace vaječných bílkovin teplem (uvažené vejce nelze přeměnit ve vejce syrové).

Denurací ztrácejí biologicky aktivní bílkoviny, např. enzymy, svoji účinnost.

Hnití bílkovin je jejich mikrobiální rozklad, provázený odporným zápachem, jak jej pozorujeme u uhynulých živočichů.

2.4.2.3.1 Rozdělení bílkovin

Bílkoviny rozdělujeme do dvou základních skupin, a to na **bílkoviny jednoduché**, obsahující pouze aminokyselinové zbytky, a na **bílkoviny složené** (konjugované), v nichž je přítomna ještě jiná složka. Tak lipoproteiny obsahují ještě lipidy, glykoproteiny sacharidy, fosfoproteiny kyselinu fosforečnou, metaloproteiny ionty kovu, nukleoproteiny nukleové kyseliny.

Podle tvaru můžeme dělit bílkoviny rovněž do dvou skupin, a to na **skleroproteiny** a **sferoproteiny**.

Skleroproteiny, zvané též **fibrilární bílkoviny**, mají vláknitou strukturu a slouží jako stavební materiál. Mezi ně patří např. **kolagen**, obsažený v kůži, šlachách, chrupávkách a kostech, který tvoří téměř jednu třetinu všech živočišných bílkovin. Částečnou hydrolyzou poskytuje želatinu. Jiným skleroproteinem je **keratin**, obsažený ve vlasech, nehtech, peří a vlně. Mezi skleroproteiny patří i **fibroin** z přírodního hedvábí a **myosin s aktinem**. Obě posledně jmenované bílkoviny jsou přítomny ve svalu a podílejí se na jeho činnosti. Protože svaly jsou podstatnou součástí těl savců, patří mezi nejzastoupenější bílkoviny v jejich organismech.

Sferoproteiny, nazývané též **globulární bílkoviny**, připomínají svou terciární strukturou kulovité útvary. Vyskytují se ve všech druzích tkání a mají nejrůznější poslání. Mnohé mají funkci enzymů, jiné jsou protilátkami. V krvi jsou přítomny **albuminy** a **globuliny**, ale nalézáme je i ve vejcích (ovalbumin v bílku), mléce i svačech. Z globulinů hrají významnou úlohu **imunoglobuliny**, které jsou v podstatě glykoproteiny, mající na bílkovinnou složku vázány krátké oligosacharidové řetězce. Hrají důležitou úlohu v imunochemických reakcích. **Histony** jsou obsaženy v buněčných jádrech.

Mezi složené bílkoviny metaloproteiny patří **myoglobin** a **hemoglobin**, které si jsou strukturálně velmi blízké. Skládají se z globulárních proteinů, obsahujících nebílkovinnou složku, krevní barvivo **hem**. V něm je přítomen železnatý ion, k němuž se váže molekulární kyslík nebo oxid uhličitý. Obě bílkoviny proto obstarávají přenos těchto plynů v krvi (pomocí hemoglobinu červených krvinek) nebo ve svačech (pomocí myoglobinu). Myoglobin má proti hemoglobinu jednodušší strukturu. U měkkýšů a členovců má tuto funkci **hemokyanin**.

2.4.3 SACHARIDY

Sacharidy jsou přírodní sloučeniny mimořádného významu. Slouží jako základní stavební materiál především rostlinných buněk, jako zdroj energie i jako látky se specifickými fyziologickými účinky. Užívá se pro ně i název glycidy nebo karbohydráty, někdy i uhlohydráty či dokonce uhlovodany. Název sacharidy lze považovat za nevhodnější.

Vznikají v tělech zelených rostlin **fotosyntézou**, reakcí oxidu uhličitého a vody v přítomnosti barviva chlorofylu a slunečního záření.

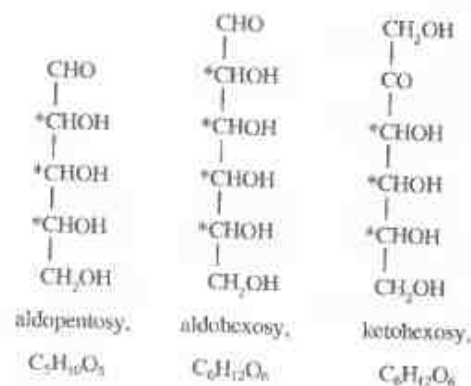
Sacharidy dělíme do tří skupin, a to na **monosacharidy**, **oligosacharidy** a **polysacharidy**. Vztah těchto tří skupin se velmi podobá vztahu aminokyselin, peptidů a bílkovin, protože monosacharidy jsou stavebními články oligo- i polysacharidů a vznikají z nich hydrolyzou. Oligosacharidy mají podstatně menší relativní molekulovou hmotnost než polysacharidy.

Monosacharidy a oligosacharidy jsou krystalické, bezbarvé látky vesměs sladké chuti, dobře rozpustné ve vodě. Označujeme je jako **cukry**. Polysacharidy mezi cukry neřadíme.

2.4.3.1 Monosacharidy

Monosacharidy patří přes svoji malou relativní molekulovou hmotnost ke sloučeninám ze stereochemického hlediska značně složitým. Bývají označovány jako hydroxyderiváty aldehydů nebo ketonů a podle toho nazývány **aldosami** nebo **ketosami**. Ve skutečnosti, jak si ukážeme později, jsou jejich cyklickými poloacetaly.

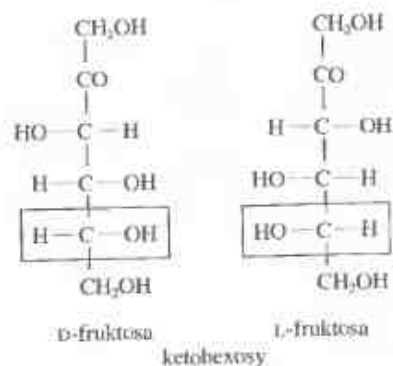
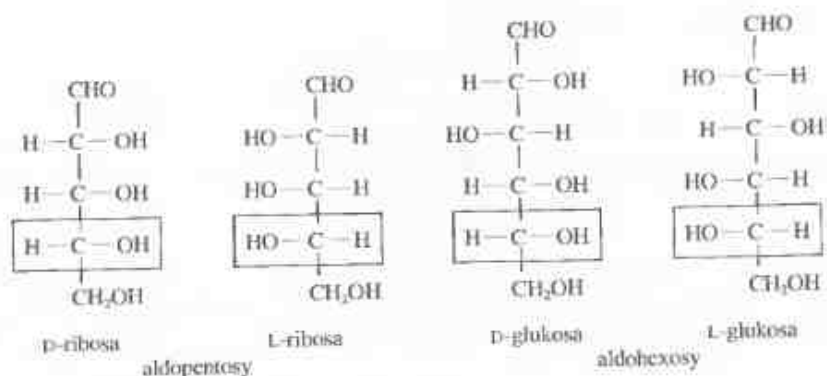
Podle počtu uhlíkových atomů v řetězci rozeznáváme **tetrosy**, **pentosy**, **hexosy**, **heptosy** atd. Mezi nejrozšířenější patří pěti- a šestiuhlíkaté aldosity, označované jako **aldopentosy** a **aldohexosy** a šestiuhlíkaté ketosy, **ketohehexosy**.



S ohledem na přítomnost chirálních uhlíkových atomů (vyznačených hvězdičkou) existuje celkem 8 stereoizomerních aldopentos, 16 stereoizomerních aldohexos a 8 stereoizomerních ketohehexos. Jejich konfigurace vyjadřujeme pomocí **projekčních vzorců**, ke kterým dospějeme promítnutím modelu monosacharidu, orientovaného určitým, definovaným způsobem, do roviny papíru. Protože popis způsobu tvorby těchto vzorců je poměrně složitý, uvedeme si jen výsledné projekční vzorce některých monosacharidů. Hydroxylová skupina směřuje na každém z chirálních uhlíkových atomů buď vpravo, nebo vlevo, vodíkový symbol na stranu opačnou. Tyto orientace hydroxylových skupin a vodíkových symbolů nesmíme zaměňovat, protože takto změněný projekční vzorec by představoval jiný monosacharid. A žádnou vnitřní rotací se změny na C^* nedosáhne.

Pokud je na chirálním uhlíkovém atomu s nejvyšším pořadovým číslem, tj. na nejvzdálenějším od aldehydové nebo ketonové skupiny, hydroxylová sku-

pína orientována vpravo, řadíme takový monosacharid mezi D-sacharidy, pokud vlevo, pak mezi L-sacharidy. Konfigurace ligandů na tomto posledním chirálním uhlíkovém atomu odpovídá u D-monosacharidů konfiguraci D-glyceraldehydu, u L-monosacharidů konfiguraci L-glyceraldehydu.

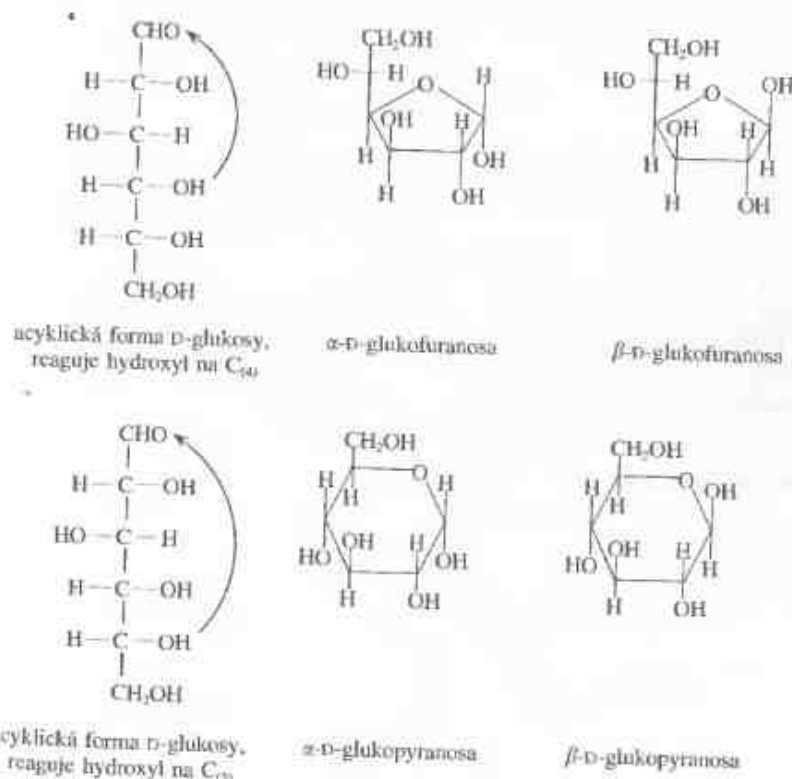


D-Monosacharidy jsou zrcadlovými obrazy L-monosacharidů a tento vztah se obrátí i v jejich vzorcích. Nejsou navzájem převoditelné, takže např. D-glukosu nelze rotací kolem vazeb přeměnit v L-glukosu.

Uvedené acyklické struktury nevystihují přesně chování monosacharidů. Například se ukázalo, že aldosa, které by jako aldehydy měly reagovat se Schiffovým činidlem, tak nečiní. Je to proto, že monosacharidy jsou cyklickými poloacetalami a že v acyklické formě se aldosa i ketosa vyskytují jen v roztocích, a to ještě v nepatrných koncentracích. Vysvětlení této skutečnosti spočívá v tom, že karbonylová skupina acyklické formy monosacharidu okamžitě tvoří s některou z jeho hydroxylových skupin již zmíněný cyklický poloacetal. Pokud je tento poloacetal pětičlenný, označujeme takto vytvořené struktury jako **furanosy** (pro podobnost s heterocyklem furanem), pokud je šestičlenný, jde o **pyranosy** (pro podobnost s heterocyklem pyranem).

Při tomto ději se stává uhlíkový atom karbonylové skupiny chirálním a na něm vzniklá hydroxylová skupina, označovaná jako **poloacetalový hydroxyl**, může vůči ostatním substituentům na kruhu zaujmout dvojí orientaci, označovanou jako α nebo β , nad nebo pod rovinu kruhu. Takto se lišící dvojice stereoizomerů monosacharidů označujeme jako **anomery**.

Naznačme si odvození furanosních i pyranosních anomerních forem D-glukosy a uveďme si jejich vzorce v nejčastěji používaném způsobu zobrazení.



U takto zobrazovaných vzorců D-monosacharidů směřuje poloacetalový hydroxyl u α -anomerů vždy dolů a u β -anomerů vždy nahoru. U L-monosacharidů je tomu naopak.

Ve vodných roztocích monosacharidů existuje vždy směs všech jejich čtyř cyklických forem, byť v různém zastoupení, i nepatrné množství formy acyklické, přes níž může jedna cyklická forma přecházet v jinou. Rozpustíme-li např. ve vodě čistou α -D-glukopyranosu, dochází po určité době k vytvoření rovnováhy, v níž jsou sice zastoupeny všechny čtyři cyklické formy, ale s výraznou převahou obou pyranos. Vytvoření této rovnovážné směsi z původní α -D-glukopyranosy je spojeno

se změnou rotace (jednotlivé formy se liší svoji optickou rotací) a tento jev se označuje jako **mutarotace**. Změnu D-konfigurace monosacharidu v L- nebo naopak mutarotace vyvolat nemůže.

V rovnovážném stavu je ve vodném roztoku D-glukosy přítomno téměř 34 % α -pyranosy a téměř 66 % β -pyranosy, zatímco obou anomerních furanos dohromady je méně než 1 % a acyklické formy méně než 0,1 %.

V přírodě se monosacharidy vyskytují převážně v D-konfiguraci.

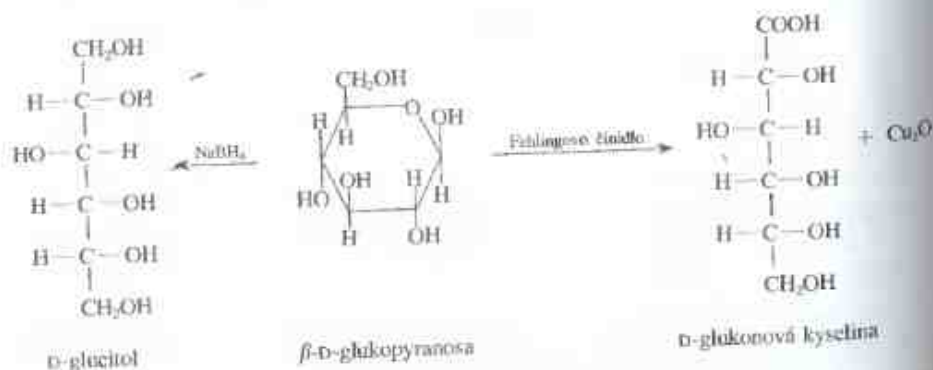
Chemické vlastnosti monosacharidů jsou dány jejich poloacetalovým charakterem a přítomností dalších alkoholových hydroxylových skupin. Ty je možno esterifikovat i etherifikovat.

V kyselém prostředí jsou monosacharidy poměrně stálé, v alkalickém se rozkládají.

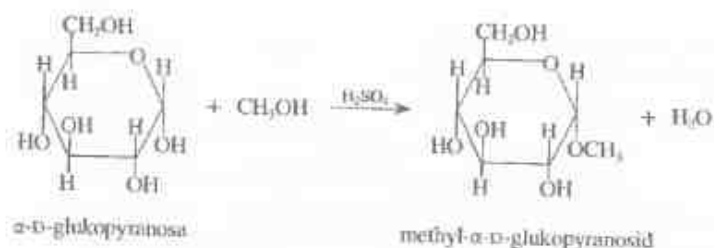
Lze je oxidovat na **aldonové kyseliny** a redukovat na cukerné alkoholy, **alditoly**. Protože tyto sloučeniny nemají ani aldehydovou, ani ketonovou skupinu, která by mohla vytvořit cyklický poloacetal, jsou **acyklické**. Oxidace i redukce probíhá na poloacetalovém uhlíkovém atomu.

Oxidaci můžeme provést i velmi slabými oxidačními činidly jakým je např. **činidlo Fehlingovo**, které se redukuje na červený oxid měďný. Proto se všechny cukry, tedy i ty oligosacharidy, které s tímto činidlem reagují, nazývají **cukry redukující** a Fehlingovo činidlo slouží k jejich důkazu.

Oxidací D-glukosy, ať už α - nebo β -anomeru její pyranosní formy, se tvoří **kyselina D-glukonová**, redukcí **D-glucitol**.



Poloacetalový hydroxyl je mnohem reaktivnější než ostatní hydroxylové skupiny. To se projevuje tím, že v kyselém prostředí účinkem alkoholů vytváří sloučeniny zvané obecně **glykosidy**. Tak např. D-glukosa reaguje za katalýzy kyselinou sírovou v některé ze svých anomerních pyranosních forem s methanolem za vzniku methyl- α -D-glukosidu, přesněji methyl- α -D-glukopyranosidu.



Glykosidy jsou **acetal** a protože nemají volný poloacetalový hydroxyl, neredučují Fehlingovo činidlo. Nadbytkem vody, opět v kyselém prostředí, se hydrolyzují zpět na monosacharid a alkohol. Necukerná složka glykosidů, v tomto případě methylová skupina, se označuje jako **aglykon**.

U řady přírodních glykosidů mají aglykony rozličnou strukturu, takže jejich hydrolyzou se uvolňují vedle monosacharidů nejrůznější hydroxylsloučeniny jako alkoholy, fenoly, steroly atd.

Kromě těchto glykosidů, nazývaných též **O-glykosidy**, existují ještě **N-glykosidy**, v nichž je k poloacetalovému uhlíkovému atomu aglykon připojen přes dusíkový atom. Mezi nejběžnější N-glykosidy patří **nukleosidy**, v nichž jsou k jejich monosacharidové části připojeny purinové (adenin, guanin) nebo pyrimidinové (cytosin, uracil, thymin) báze. Nukleosidy a jejich fosforečné estery, **nukleotidy**, hrají významnou úlohu v metabolických dějích a jsou základem struktury nukleových kyselin.

D-Ribosa, aldopentosa a její derivát, **2-deoxyribosa**, v níž je hydroxylová skupina D-ribosy na $\text{C}_{2'}$ nahrazena vodíkovým atomem, jsou stavebními kameny nukleových kyselin. Od D-ribosy jsou též odvozeny mnohé jiné biologicky důležité sloučeniny jako např. nukleotid **adenosintrifosfát**, ATP, jedna z nejvýznamnějších sloučenin, podílejících se na přenosu energie v buňkách.

D-Glukosa, aldohexosa, běžně nazývaná jen glukosa (konfigurační předpona D- se často vypouští, protože L-glukosa se v přírodě prakticky nevyskytuje), je přítomna zejména v ovoci, např. ve vinných hroznech, a rostlinných šťavách. Odtud též její název hroznový cukr. Je významným zdrojem energie pro savce, proto je obsažena i v jejich krvi. V moči se vyskytuje jen v patologických případech (cukrovka). Spolu s D-fruktosou tvoří podstatu medu. Je stavební složkou většiny oligosacharidů i polysacharidů.

Průmyslově se vyrábí hydrolyzou škrobu. Kvasnými pochody se z ní získávají různé chemikálie, např. ethanol, 1-butanol, aceton a citronová kyselina. Vodné roztoky se jako infuze vkapávají nemocným přímo do krevního oběhu, a tak jim zajišťují dočasnou výživu.

Redukcí glukosy vzniká cukerný alkohol **D-glucitol**, zvaný též **sorbit**, užívaný jako jedno z umělých sladidel pro diabetiky a sloužící jako výchozí sloučenina pro syntézu kyseliny L-askorbové (vitaminu C).

D-Galaktosa je rovněž aldohexosa, která je součástí disacharidu laktosy a některých polysacharidů, např. agaru.

Důležitými deriváty D-glukosy a D-galaktosy jsou **D-glukosamin** a **D-galaktosamin**, jež oba řadíme k **aminocukrům**. Od svých mateřských hexos se odvodí náhradou hydroxylové skupiny na C₍₂₎ aminoskupinou. Aminocukry jsou strukturálními součástmi mnohých důležitých polysacharidů.

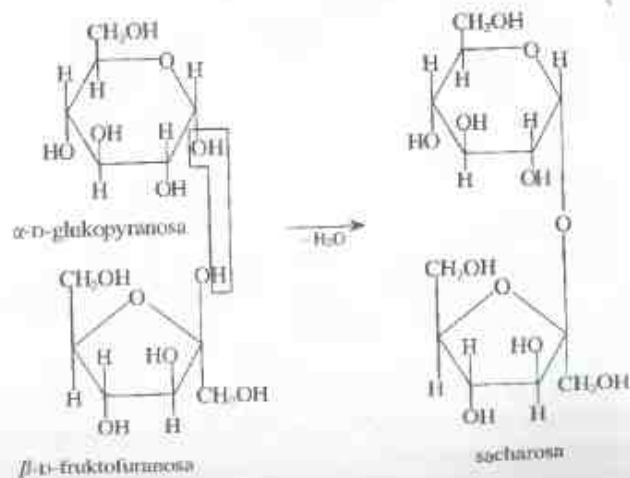
D-Fruktosa, ketohexosa, je v přírodě velmi rozšířena v ovoci. Proto byla dříve nazývána ovocným cukrem. Ve spojení s D-glukosou tvoří sacharosu. Je nejsladším cukrem vůbec. Na rozdíl od většiny D-cukrů je levotočivá.

2.4.3.2 Oligosacharidy

Spojováním monosacharidových jednotek za odštěpování molekul vody vznikají **oligosacharidy**. Ty dělíme podle počtu monosacharidových jednotek na disacharidy, trisacharidy, tetrasacharidy až dekasacharidy. Nejvýznamnější z nich jsou **disacharidy**.

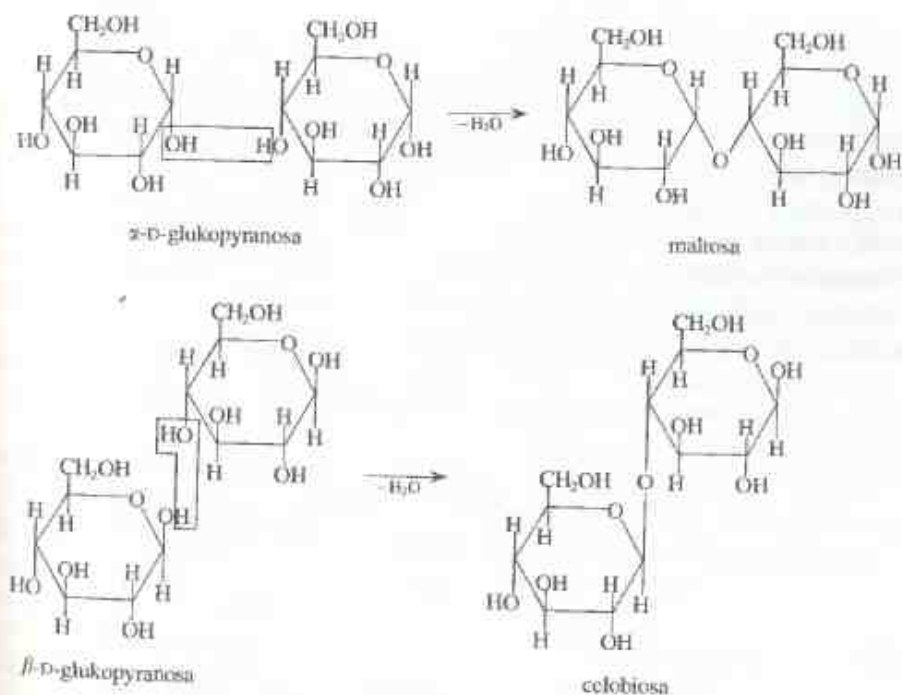
Ke vzniku disacharidů dochází tak, že molekula vody se odštěpuje buď z poloacetalových hydroxylů každé z obou molekul monosacharidu, nebo z poloacetalového hydroxylu jedné molekuly monosacharidu a z alkoholové hydroxylové skupiny druhé molekuly. Obecný vzorec disacharidů, vzniklých ze dvou hexos, je C₁₂H₂₂O₁₁.

Protože redukční schopnosti sacharidů jsou podmíněny přítomností poloacetalového hydroxylu v molekule, znamená to, že odštěpí-li se molekula vody ze dvou poloacetalových skupin monosacharidu, nemá vzniklý disacharid redukční schopnosti a řadíme jej mezi **neredukující cukry**. Takovým neredukujícím disacharidem je **sacharosa**, vzniklá spojením α -poloacetalového hydroxylu D-glukosy s β -poloacetalovým hydroxylem D-fruktosy.



Naopak spojením poloacetalového hydroxylu monosacharidu s alkoholovým hydroxylem druhého zbývá v molekule disacharidu jeden poloacetalový hydroxyl a ten jí udílí redukující vlastnosti. Tyto disacharidy označujeme jako **redukující**. Takto odvozených disacharidů je velké množství, protože může docházet ke spojení těchto nebo různých monosacharidů, a to různým způsobem.

Jako příklad si odvodíme vzorce maltosy a celobiosy, disacharidů vzniklých ze dvou molekul D-glukosy. **Maltosa** je strukturálním základem polysacharidu škrobu a vznikla spojením α -poloacetalového hydroxylu jedné a alkoholového hydroxylu na C₍₆₎ druhé molekuly D-glukosy. **Celobiosa**, strukturální základ polysacharidu celulosy, se vytvoří spojením β -poloacetalového hydroxylu s alkoholovým hydroxylem rovněž na C₍₆₎.



Sacharosa je nejrozšířenější disacharid a patří mezi podstatné složky naší výživy. Průmyslově se získává v mírném pásmu od 18. století z **řepy** a teprve od té doby se dostávala do evropského jídelníčku. V tropech je jejím zdrojem **cukrová třtina**, která se pěstovala již v 6. tisíciletí př. n. l. v Indii, později se rozšířila do arabských států a odtud prostřednictvím křížových výprav do Evropy. Do Ameriky ji přivezl Kolumbus.

Fehlingův roztok neredukuje, ale produkty její hydrolýzy, D-glukosa a D-fruktosa, s ním reagují pozitivně. Tato hydrolýza se uskutečňuje v přítomnosti

kyselin. Směs obou monosacharidů se označuje jako **invertní cukr** protože původní kladná optická rotace vodného roztoku před hydrolyzou má po hydrolyze zásluhou silně levotočivé D-fruktosy hodnotu zápornou. Směs D-glukosy a D-fruktosy vzniká enzymatickou hydrolyzou sacharosy v zaživacím traktu včel a tvoří hlavní součást medu.

Maltosa i **celobiosa** poskytují hydrolyzou jen D-glukosu, jak to odpovídá jejich výše uvedeným strukturám. Maltosa se získává částečnou hydrolyzou škrobu.

Laktosa, mléčný cukr, je přítomna v mléce (lat. *lac*, mléko). Vzniká spojením D-glukosy s D-galaktosou, a proto se také hydrolyzou oba tyto monosacharidy tvoří.

2.4.3 Polysacharidy

Polysacharidy vznikají spojením více než deseti monosacharidových jednotek podobným způsobem, jak to bylo popsáno u oligosacharidů. Počet těchto jednotek u většiny polysacharidů je však o několik řádů větší. Jsou to makromolekulární látky, často amorfního charakteru, v nichž se pravidelně opakuje určitý strukturní prvek. Pokud jsou polysacharidy složeny jen z jednoho sacharidu, mluvíme o **homopolysacharidech**, pokud z různých, jedná se o **heteropolysacharidy**. Příkladem homopolysacharidů je škrob a celulósa, složené jen z jednotek D-glukosy, a proto též nazývané D-glukany.

Polysacharidy neredukují Fehlingovo činidlo. Kyselou nebo enzymatickou hydrolyzou poskytují oligosacharidy nebo až monosacharidy. Na rozdíl od cukrů se ve vodě nerozpouštějí nebo jen málo.

Celulósa je hlavním stavebním materiálem vyšších rostlin. Je to nejrozšířenější organické sloučenina na světě a ročně jí biosyntézou vzniká odhadem 10^{11} tun.

V celulóse je vázáno přibližně 50 % všeho pozemského uhlíku. Listy jí obsahují asi 10–20 %, dřevo kolem 50 %, bavlna asi 90 %. Ve dřevě je provázána dalšími látkami, ligninem a hemicelulosami. Ze dřeva se získává právě odstraňováním těchto doprovodných složek a pak se označuje jako **buničina**, jež je surovinou papírenského a textilního průmyslu. Filtrační papír je velmi čistá forma celulósy.

Celulósa je ve vodě zcela nerozpustná, pro člověka nestravitelná. Skládá se výlučně z D-glukosových jednotek spojených za sebou do dlouhých řetězců stejným druhem vazby, jako je tomu u celobiosy. Kyselou hydrolyzou poskytuje D-glukosu. Živočišné nevytvářejí enzymy, štěpící celulósu, ale přežvýkavci mají v zaživacím traktu mikroorganismy, které celulósu rozkládají. Tyto mikroorganismy pak spolu s rozkladnými produkty celulósy slouží býložravcům jako potrava.

Z celulósy se vyrábí řada průmyslově významných derivátů. Tak její acetyly jsou podstatou celulosového hedvábí a nitrátů celulósy se užívá jako vybušnin, laků

a bořlavého plastu celuloidu, jež je směsí nitrátů celulósy a kafru. Z celulósy se připravuje tzv. xanthogenátovým procesem viskozové hedvábí a celofán.

V molekulách **škrobu** jsou D-glukosové jednotky spojeny rovněž za sebou do dlouhých řetězců, a to stejně, jak to bylo popsáno u maltosy. Škrob je ve vodě částečně rozpustný a je méně stálý vůči hydrolyze než celulósa. V lidském zaživacím traktu se hydrolyzuje na D-glukosu, a proto tvoří důležitou součást naší potravy (obiloviny, brambory atd.). Škrob je rezervním polysacharidem rostlin a skládá se ze dvou složek, **amylosy** (asi 20 %) a **amylopektinu** (asi 80 %), D-glukanů, které se od sebe liší tím, že molekuly amylosy jsou nerozvětvené a stáčí se do šroubovic a molekuly amylopektinu jsou rozvětvené. Amylosa se dobře rozpouští ve vodě. Degradací škrobu účinkem kyselin nebo zahříváním na vyšší teplotu se tvoří **dextriny**, užívané k výrobě lepidel.

Rezervním polysacharidem savců je **glykogen**. Ukládá se v játrech a protože je rovněž D-glukan, přeměňuje se v nich v případě potřeby v D-glukosu. Strukturně se podobá amylopektinu, ale je ještě rozvětvenější.

Chitin tvoří součást krunyře členovců (hmyzu, koryšů) a jeho strukturním základem jsou jednotky D-glukosaminu. Odhaduje se, že ročně ho vzniká v přírodě 10^9 tun.

Pektiny jsou složité polysacharidy, přítomné zejména v mladých tkáních vyšších rostlin. Získávají se ze slupek ovoce a slouží při výrobě džemů. Z mořských řas se získávají neméně složité polysacharidy, **alginové kyseliny**, jež se používají v potravinářském průmyslu, a **agar**, sloužící k přípravě živných půd pro mikroorganismy.

Rovněž různé **rostlinné slizy a klovatiny** (např. arabská guma) mají charakter polysacharidů.

Mezi nejsložitější heteropolysacharidy patří **aminopolysacharidy**, dříve nazývané mukopolysacharidy. Jsou to látky živočišného původu a patří mezi ně např. **hyaluronová kyselina**, obsažená v kloubních tekutinách, nebo **heparin**, přítomný v různých živočišných tkáních jako játrech, plicích atd. Heparin snižuje srážlivost krve a používá se v medicíně.

Aminopolysacharidy jsou též významnými součástmi různých pojivových tkání jako chrupavek nebo šlach a ovlivňují i charakter krevních skupin.

2.4.4 LIPIDY

Lipidy tvoří velkou skupinu přírodních látek, definovanou poněkud neurčitě jako látky rozpustné v organických rozpouštědlech a nerozpustné ve vodě. Nepatří proto mezi ně ani sacharidy, bílkoviny či nukleové kyseliny.

Strukturně nejsou jednotné. Můžeme je rozdělit do několika skupin, a to na lipidy jednoduché, lipidy složité a na isoprenoidy, dělí se dále na terpenoidy a steroidy.

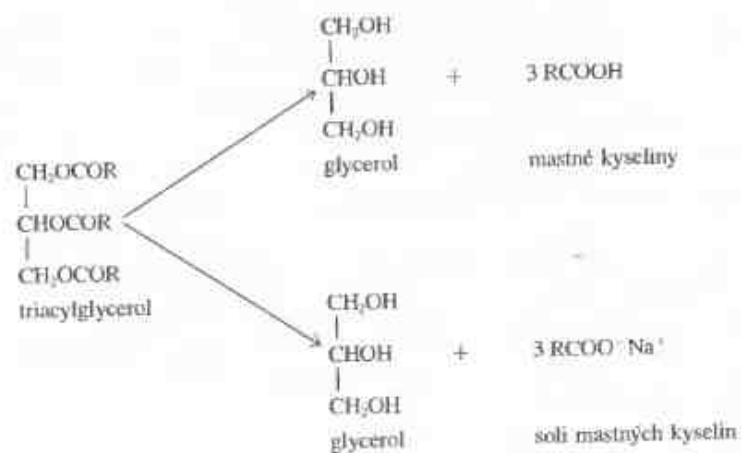
2.4.4.1 Jednoduché lipidy

Hlavními představiteli **jednoduchých lipidů** jsou acylglyceroly a vosky. V obou případech jde o **estery mastných kyselin**, tj. vyšších acyklických, nerozvětvených monokarboxylových kyselin o sudém počtu uhlíkových atomů v molekule. K jednoduchým lipidům lze řadit i fyziologicky významné **prostaglandiny**.

2.4.4.1.1 Acylglyceroly

Acylglyceroly (dříve nazývané glyceridy) jsou estery mastných kyselin a glycerolu. Z nich nejvýznamnější jsou triacylglyceroly (dříve nazývané triglyceridy). To jsou ty, v nichž jsou v molekule glycerolu esterifikovány všechny tři hydroxylové skupiny, většinou různými kyselinami.

Kyselou hydrolyzou triacylglycerolů se tvoří glycerol a mastné kyseliny, alkalickou hydrolyzou vzniká glycerol a směs solí mastných kyselin, zvaných **mýdla**, která mají pro svůj amfifilní charakter (tj. jejich molekuly obsahují jak polární, tak nepolární část) výrazné detergentní účinky.



Použije-li se k alkalické hydrolyze hydroxid sodný, vznikají mýdla tuhá, použije-li se hydroxid draselný, jsou výsledkem mýdla kapalná.

Triacylglyceroly jsou základní součástí přírodních **tuků** (směsi tuhých triacylglycerolů) a **olejů** (směsi kapalných triacylglycerolů). Jsou to neutrální látky a jsou obsaženy v některých živočišných a rostlinných tkáních, z nichž se také získávají (sojové boby, lněná semena, olivy, kokosové ořechy). Nacházejí se též v mléce.

Protože tuky i oleje jsou směsí různých triacylglycerolů, vzniká jejich hydrolyzou směs někdy i dvaceti mastných kyselin. K nejčastěji zastoupeným mastným kyselinám patří tyto:

kyselina palmitová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
kyselina stearová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
kyselina olejová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Vůbec nejčastější mastnou kyselinou je **kyselina olejová**. Má konfiguraci *cis*.

Pro tuky je typický obsah přibližně 40–50 % nasyčených mastných kyselin, pro oleje jen 20 %. Zbytek jsou mastné kyseliny nenasyčené.

Z mastných kyselin s větším počtem dvojných vazeb jsou významné **kyseliny linolová a linolenová**, obsažené v rostlinných olejích. Jejich nedostatek, zejména kyseliny linolové, v potravě způsobuje u člověka zdravotní potíže, protože jsou pro něho potřebné a jeho organismus si je sám nedovede připravit.

Rostlinné oleje jsou nestálé vůči kyslíku a účinkem mikroorganismů se snadno rozkládají, žluknou. Katalytickou hydrogenací dvojných vazeb v nich přítomných dochází k jejich přeměně ve stálejší tuky. Tento proces se nazývá **ztužování** a je běžně užívaný v potravinářském průmyslu.

2.4.4.1.2 Vosky

Vosky jsou složité směsi esterů mastných kyselin a vyšších acyklických alkoholů. Obvykle obsahují ještě další příměsi, především acyklické uhlovodíky o více než 20 uhlíkových atomech. Příkladem vosků je **včelí vosk** nebo **vorvaňovina**, obsažená v přední části hlavy vorvaně.

S vosky se setkáváme i v říši rostlinné.

2.4.4.1.3 Prostaglandiny

Prostaglandiny jsou hydroxy- a ketoderiváty cyklopentanu s karboxylovou skupinou na konci jednoho ze dvou postranních nenasycených řetězců. V organismech se tvoří z nenasycených kyselin o 20 uhlíkových atomech, především z **kyseliny arachidonové**. Byly připraveny izolací z různých živočišných orgánů i získány synteticky. Aplikují se v lidské medicíně i ve veterině.

2.4.4.2 Složené lipidy

Složené lipidy (komplexní lipidy) jsou významnými složkami buněčných membrán, které jsou nezbytné pro stavbu a funkci buněk. Většina z nich obsahuje zbytek fosforečné kyseliny a ty označujeme jako **fosfolipidy**. Mají amfifilní charakter, protože obsahují ve svých molekulách jak polární (kyselina fosforečná), tak nepolární složku (řetězec mastných kyselin).

Pokud je jejich základem glycerol, mluvíme o **fosfoglyceridech**. Jejich představiteli jsou **lecithiny**, obsažené v nejruznejších živočišných orgánech, zejména v mozku, nervech a játrech, ale i ve vejcích a kvasnicích. Mají vynikající schopnosti emulgovat tuk ve vodném prostředí (princip výroby majonéz za použití vaječných žloutků).

Základem jiného druhu fosfolipidů, **sřingolipidů**, je aminoalkohol s dlouhým řetězcem, **sřingosin**.

Glykolipidy jsou sloučeniny podobné sřingolipidům, ale odlišné v tom, že nepatří k fosfolipidům. V nich je totiž polární složka, kyselina fosforečná, nahrazena sacharidem.

Sřingolipidy i glykolipidy jsou obsaženy v mozku a v nervových vláknech.

2.4.4.3 Isoprenoidy

Isoprenoidy jsou přírodní látky, jejichž molekuly se v přírodě tvoří z pětiuhlíkatých isoprenových jednotek. Dělí se do dvou velkých skupin, na terpenoidy a steroidy.

2.4.4.3.1 Terpenoidy

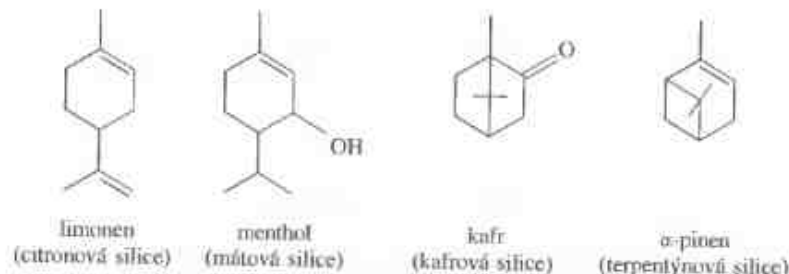
Terpenoidy (též nazývané terpeny) se rozdělují do několika skupin podle počtu isoprenových jednotek, z nichž vznikly (viz tab. 2.6).

Tabulka 2.6
Přehled terpenoidů

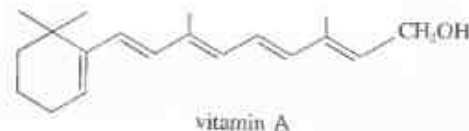
Počet isoprenových jednotek	Počet atomů C v molekule	Název terpenoidu
2	10	monoterpeny
3	15	seskviterpeny
4	20	diterpeny
6	30	triterpeny
8	40	tetraterpeny
$n > 1000$	$5n$	polyterpeny

Terpenoidy jsou buď acyklické, nebo cyklické s jedním nebo s více cykly. Mnohé obsahují kyslíkaté funkční skupiny. Vyskytují se převážně v říší rostlinné, i když je v malých množstvích nalézáme i v říší živočišné (hmyzí feromony).

Monoterpeny a **seskviterpeny** se získávají většinou extrakcí vhodného rostlinného materiálu organickými rozpouštědly nebo jeho destilací s vodní parou. Tak se připravují vonné **silice**, obsahující směsi terpenoidů. Jejich příkladem jsou silice citronová, levandulová, mátová, kafrová, kmínová či terpentýnová. Uveďme si vzorce monoterpenoidů, které tvoří významnou složku některých ze silic (vzorce terpenoidů se nejběžněji píší v co nejracionálnější podobě):

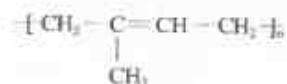


Mezi **diterpeny** nacházíme některé biologicky významné sloučeniny jako **vitamin A** nebo **fytol**, součást chlorofylu.



Triterpeny jsou obsaženy v **přírodních pryskyřicích**, vylučovaných z poraněných stromů, mezi **tetraterpeny** patří červená a žlutá přírodní barviva **karotenoidy**.

Polyisopren je **přírodní kaučuk**,



kde $n \cong 5000$. Získává se z **latexu**, koloidního roztoku vytékajícího z poraněných kaučukovníků, stromů pěstovaných na plantážích především v tropických oblastech jihovýchodní Asie.

Z latexu získaný elastický kaučuk se různě upravuje, např. **vulkanizací**, tj. zahříváním se sírou, a přidáváním různých plnidel. Tak se získává **pryž** (méně vhodně nazývaná guma), která má lepší vlastnosti než pryž syntetická. Pryž s vysokým obsahem síry je **ebonit**.

Zatímco přírodní kaučuk má na dvojné vazbě konfiguraci *cis*, je jeho *trans*-izomerem **gutaperča**. Ta na rozdíl od něho není elastická.

2.4.4.3.2 Steroidy

Jako steroidy označujeme sloučeniny, jejichž struktura se zakládá na **cyklopentanoperhydrofenanthrenu**, čtyřkruhovém uhlíkatém systému s jednotlivými kruhy označovanými písmeny A, B, C a D. Vzájemné spojení sousedních kruhů může být *cis* nebo *trans*.



cyklopentanoperhydrofenanthren

Tyto sloučeniny, z nichž mnohé mají důležité biologické funkce, získává organismus z potravy a dál si je případně přetváří nebo – což platí o rostlinách – syntetizuje z terpenoidů.

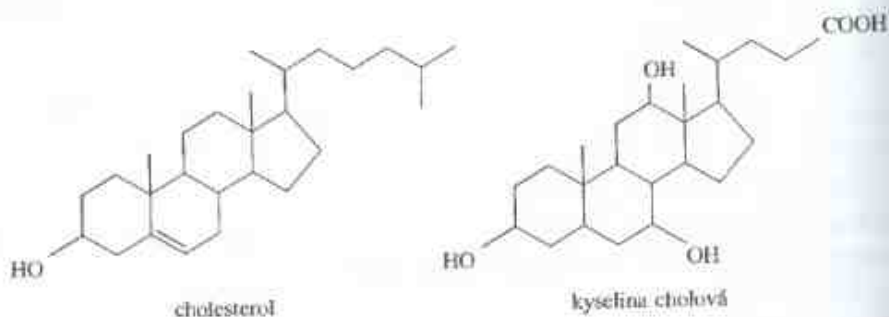
Z hlediska struktury jsou steroidy buď uhlovodíky, nebo častěji jejich kyslíkaté deriváty.

Steroidy se na rozdíl od terpenoidů vyskytují v hojně míře i v říši živočišné.

Ze steroidních alkoholů, **sterolů**, je to **cholesterol**, který je nedílnou součástí membrán živočišných buněk a výchozí surovinou pro biosyntézu ostatních pro organismus potřebných steroidních sloučenin. Vysoká hladina cholesterolu v krvi spolu se sníženým množstvím určitého druhu lipoproteinů, označovaných jako HDL (High Density Lipoproteins), je rizikovým faktorem pro vznik aterosklerózy. Cholesterol je hlavní součástí žlučových kamenů. Ve větším množství je přítomen např. ve žlutku.

Jiným sterolem je **ergosterol**, obsažený v kvasnicích. Jeho ozářením vzniká antirachitický (protikřivicný) **vitamin D₂**, který sám steroidem není.

Žlučové kyseliny představují jiný typ steroidních sloučenin. Jsou přítomny ve žluči a usnadňují vstřebávání lipidů z potravy ve střevech. Mezi nejběžnější patří **kyselina cholová**.

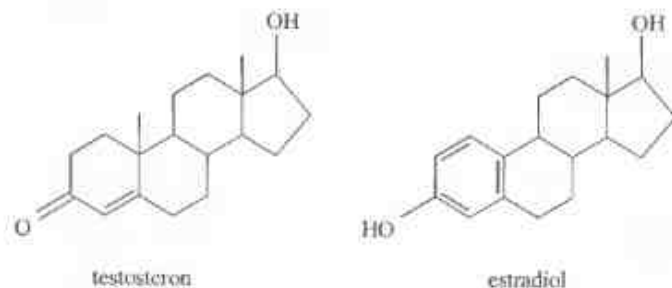


cholesterol

kyselina cholová

Biologicky nejúčinnější jsou **steroidní hormony**, které dělíme do dvou skupin, a to na hormony pohlavní a hormony kortikoidní. Z **pohlavních hormonů** je významný především mužský **testosteron**, tvořící se ve varlatech, a ženský **estradiol**, vznikající ve vaječnících. Oba odpovídají za správnou funkci pohlavních žláz, za vývoj sekundárních pohlavních znaků a za harmonický vývoj osobnosti

vůbec. Testosteronu jsou strukturně blízká některá **anabolika**, látky podporující vývoj svalů, a proto často zneužívané sportovci.



testosteron

estradiol

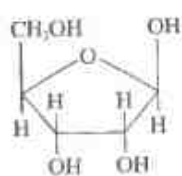
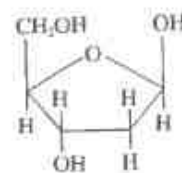
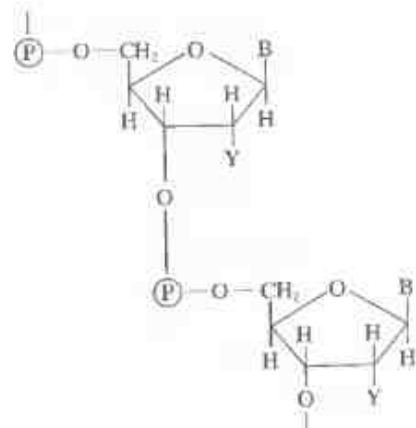
K pohlavním hormonům patří rovněž **progesteron**, řídící průběh těhotenství. Mezi jeho deriváty nalézáme některé perorální antikoncepční prostředky.

Kortikoidní hormony řídí metabolismus cukrů a hospodaření organismu s vodou a se sodnými a draselnými ionty. Jsou produkovány, na rozdíl od adrenalinu, kůrou nadledvin.

Steroidních hormonů se užívá v lékařství k mnoha účelům. Tam se uplatňují i další sloučeniny této skupiny, **steroidní glykosidy**, vzniklé spojením sacharidu se steroidním alkoholem. Jejich příkladem je **digitoxin** z náprstníku červeného (*Digitalis purpurea*). Jsou to prudce jedovaté látky, které v malých dávkách zintenzivňují srdeční stahy.

2.4.5 NUKLEOVÉ KYSELINY

Nukleové kyseliny (mezinárodní zkratka NA, nucleic acids) jsou makromolekulární sloučeniny, přítomné v každé buňce. Mají mimořádný biologický význam, protože zajišťují přenos genetických informací a určují přesný průběh biosyntézy bílkovin v buňkách. Jejich molekuly tvoří dlouhé řetězce, v nichž se pravidelně střídají molekuly pentosy s molekulami kyseliny fosforečné a ke každé z molekul pentosy je připojena dusíkatá báze. Nukleové kyseliny jsou **polynukleotidy**. Pokud je pentosou D-ribosa, mluvíme o **ribonukleových kyselinách** (mezinárodní zkratka RNA), pokud 2-deoxy-D-ribosa, jde o **deoxyribonukleové kyseliny** (mezinárodní zkratka DNA). V obou případech mají pentosy formu furanosní. Relativní molekulová hmotnost DNA dosahuje až miliardových hodnot, zatímco u RNA je o několik řádů menší.

 β -D-ribofuranosa2-deoxy- β -D-ribofuranosa

RNA

B = adenin, guanin, uracil, cytosin

Y = OH

Ⓟ = kyselina fosforečná

DNA

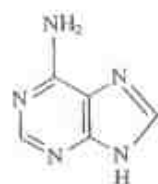
B = adenin, guanin, thymin, cytosin

Y = H

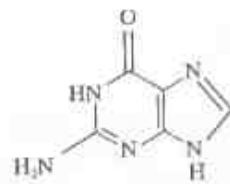
Ⓟ = kyselina fosforečná

Struktura dusíkatých bází je odvozena buď od purinu, nebo pyrimidinu.

Purinové báze:

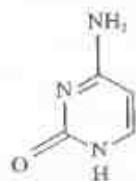


adenin

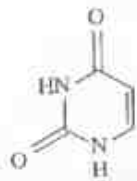


guanin

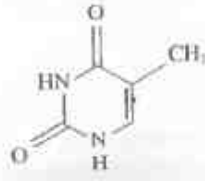
Pyrimidinové báze:



cytosin



uracil



thymin

Klíčovou rolí při přenosu genetických informací hraje sekundární struktura DNA. Tvoří ji dvojice polynukleotidových řetězců, jejichž protilehlé dusíkaté báze jsou spojeny vodíkovými vazbami. Takto vytvořená „žebříčkovitá“ konformace je stočena do šroubovice.

Mechanismus přenosu dědičných vlastností je dobře prostudován a jeho podrobnosti jsou uvedeny v každé moderní učebnici biochemie nebo biologie.

2.4.6 ALKALOIDY

Alkaloidy jsou jedovaté sloučeniny, obsažené v některých druzích rostlin. Řada z nich má významné farmakologické účinky a užívá se v lékařství.

Z chemického hlediska je pro alkaloidy charakteristická přítomnost dusíkového atomu v molekule, zapojeného do cyklu. Jsou to heterocyklické aminy a mají vesměs zásaditý charakter. V přírodě se vyskytují jako soli karboxylových kyselin.

V určité rostlině se nevyskytuje jen jediný alkaloid, ale jejich směs. Někdy jde o alkaloidy strukturně blízké, často jsou v jedné a téže rostlině, ale v jejich různých částech, alkaloidy chemicky značně odlišné.

Biosyntéza alkaloidů probíhá v rostlinách z aminokyselin. Není ale jasné, jaký význam v nich mají.

Alkaloidů bylo z rostlin izolováno a strukturně vyřešeno několik tisíc.

Atropin z růžku zlomocného patří mezi alkaloidy tropanové. Užívá se v očním lékařství (rozšiřuje zornice). Jemu strukturně blízký je **kokain**, který patří k nejnebezpečnějším drogám.

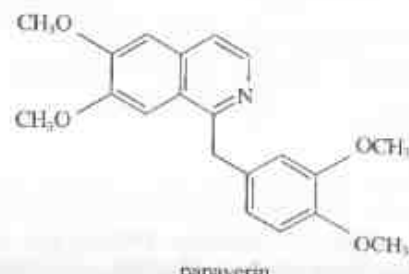
Morfin a **kodein**, alkaloidy strukturně si velmi podobné, se získávají ze šťávy nedozrálých makovic. Surová směs alkaloidů z tohoto zdroje se nazývá **opium**. Morfin se užívá k tlášení krutých bolestí, ale jeho nevýhodou je návykovost. Kodein je prostředek k tlášení kašle.

U morfinu je velké nebezpečí zneužití narkomany, proto jak morfin sám, tak jeho deriváty jsou přísně evidovány.

Jiným alkaloidem, přítomným v opiu, je **papaverin**, který v kombinaci s atropinem slouží jako spasmolytikum (lék proti křečím, např. při žlučnickové kolice).



morfin

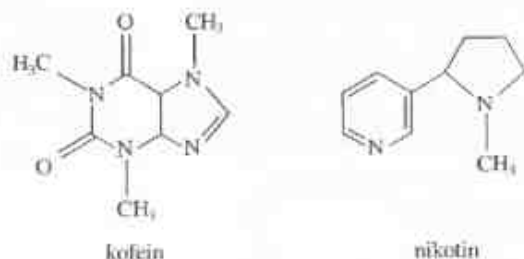


papaverin

Námel je produktem paličkovice nachové, houby cizopasící na žitě. Základem alkaloidů v něm obsažených je **kyselina lysergová**. Její diethylamid, známý pod zkratkou LSD, je pro své halucinogenní účinky předmětem častého zájmu narkomanů.

Poměrně málo jedovaté alkaloidy jsou přítomny v kávě, čaji a kakau. Nejznámější z nich je **kofein** s povzbudivými účinky na centrální nervovou soustavu.

Alkaloidem, obsaženým v tabáku, je **nikotin**. Do organismu se dostává tabákovým kouřem a vyvolává žaludeční vředy a zúžení cév. Rakovina plic, několikrát četnější u kuřáků než u nekuřáků, je způsobena vdechováním dehtovitých látek, vznikajících při hoření cigaret.



Z dalších alkaloidů jmenujme alespoň **chinin**, lék proti malárii, **reserpin**, snižující krevní tlak a sloužící jako psychoterapeutikum, **strychnin**, užívaný jako jed proti hlodavcům, a **tubokurarin**, účinná složka **kurare**, šípového jedu Indiánů.

V muchomůrce červené je obsažen jedovatý **muskarin**.

2.4.7 PŘÍRODNÍ BARVIVA

Tato barviva udílejí pozemské přírodě její krásné barvy, ať už se jedná o rozkvetlé louky, stromovou zeleň, podzimní listí či skvostná zbarvení motýlů, ptáků nebo jiných živočichů. Ne všechna zbarvení v přírodě jsou však vyvolávána barvivy, ale mají i fyzikální příčiny, např. lom světla.

Přírodní barviva nejsou chemicky jednotnou skupinou přírodních látek. Radíme je do různých skupin, jako jsou karotenoidy, pteriny a barviva chinonová, pyranová a pyrrolová.

Karotenoidy jsou svým chemickým složením tetraterpeny. Nejznámější z nich jsou červené **karoteny** z mrkve či rajčat, chemickou strukturou uhlovodíky, nebo žluté, oranžové či červené **xanthofyly**, jež jsou jejich kyslíkatými deriváty. Xanthofyly jsou spolu s chlorofylem obsaženy v listí, ale jejich přítomnost se

projeví až na podzim, kdy z listí vymizí zelený chlorofyl. Xanthofyly jsou i v jiném přírodním materiálu, např. jejich nejčastější představitel, **lutein**, se nachází ve žlutcích, v peří kanárů či v květech pampelišek.

Karoteny jsou směsí tří izomerních uhlovodíků, jak se podařilo dokázat začátkem tohoto století ruskému botanikovi **Cvětovi** za pomoci **chromatografie**. Cvět se tak stal zakladatelem jedné z nejrozšířenějších separačních metod v chemii.

Z karotenů si dokáže lidský organismus vyrobit **vitamin A**, jehož nedostatek způsobuje poruchy vidění.

Pteriny jsou dusíkaté heterocyklické sloučeniny, dodávající některým motýlům a rybám jejich překrásná zbarvení.

Chinonová barviva jsou sice v přírodě nejrozšířenější, ale nejsou tak nápadná jako barviva jiná. Je to proto, že jsou především v kůře nebo v kořenech rostlin, případně dávají krásné zbarvení některým druhům hmyzu, často ale žijícím pod zemí.

Nejděle známým barvivem této skupiny je **alizarin**, derivát anthrachinonu, obsažený v kořenech mořeny barvířské a užívaný od nepaměti k barvení tkanin na červeno.

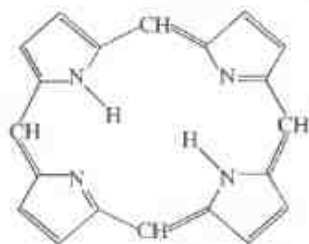
Mezi chinonová barviva patří i **melaniny**, makromolekulární sloučeniny odpovědné za zbarvení vlasů, chlupů a pokožky. Albinum chybí.

Pyranová barviva patří k nejčastějším barvivům květů a plodů. Jsou odvozeny od heterocyklu pyranu. Jejich příkladem jsou **anthokyaniny**, glykosidy, v nichž je k cukerné části připojena vlastní barevná složka, **anthokyanidin**. Barvy anthokyaninů často závisí na pH půdy, v níž rostlina roste.

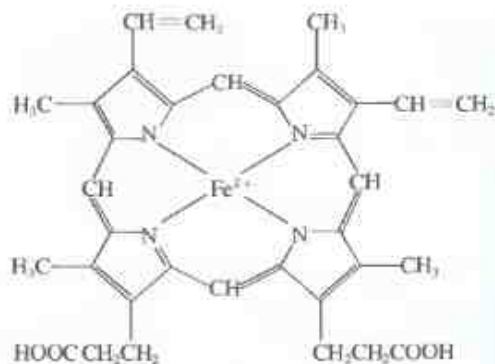
Z anthokyaninů si uvedme červený **pelargonin** z pelargonie nebo modrý **kyanin** z chrp.

Základem **pyrrolových barviv** je **porfin**, systém čtyř pyrrolových jader spojených do cyklu methinovými skupinami —CH— . Jeho substituované deriváty se nazývají porfyriny. K nim patří i **hem**, krevní barvivo, zodpovědné za rudé zbarvení krve, kde se ve spojení s bílkovinou globinem vyskytuje v červených krvinkách jako **hemoglobin**. Obstarává přenos kyslíku a oxidu uhličitého mezi plicemi a tkáněmi. V molekule hemu je centrálně vázaný ion Fe^{2+} , jehož oxidační číslo se v průběhu přenosu kyslíku nemění.

U měkkýšů a členovců je přenos kyslíku obstaráván **hemokyaninem**, obsahujícím ionty Cu^{2+} . Je bezbarvý, ale po navázání kyslíku se barví modře. Odtud modré zbarvení krve např. chobotnic, hlemýžďů, pavouků či škorponů.



porfin



hem

Od porfinu se odvozuje i **chlorofyl**, zelené barvivo rostlin s ionty Mg^{2+} ve svých molekulách, katalyzátor fotosyntézy.

Porfinu blízký je i **vitamin B₁₂, kobalamin**, obsahující ionty Co^{3+} , užívaný jako lék při chudokrevnosti (anemii).

Biochemickým odbouráním hemu z rozpadlých červených krvinek vznikají žlučová barviva **bilirubin** nebo **urobilin**.

Mezi pyrrolová barviva patří i tisíce let známé krásné modré barvivo **indigo**, získávané z rostlinných druhů *Indigofera*, a **antický purpur**, připravovaný ve starověku Féniciány z určitého druhu mořských plžů. Indigo se v posledních letech stalo velmi populární jako barvivo na džínsy paradoxně pro svoji malou stálost, vyvolávající dojem opotřebenosti.

3 ORGANICKÁ CHEMIE KOLEM NÁS

Význam organické chemie nespočívá jen v tom, že poznává strukturu uhlíkatých sloučenin, studuje jejich vlastnosti, sleduje podrobně průběh jejich reakcí a zkoumá způsoby jejich přípravy, ale hledá pro ně i vhodné použití. A tak jsme svědky toho, že se v rukou člověka konce 20. století objevuje mnoho látek a materiálů, které příroda ve své „chemické dílně“ nevyrábí a jež našly rozsáhlé uplatnění v každodenním životě, který si už bez nich vůbec neumíme představit.

Tak z uměle vyráběných plastů se zhotovují nejrůznější předměty domácí spotřeby (nádoby, lahve, hračky, galanterie zboží), nábytek, čalounění, koberce, pláštěnky, imitace kůže (kufry, aktovky), umělé kožešiny, podlahové krytiny, organická skla, sportovní náčiní, čluny, karoserie aut, instalační, obalové, izolační i konstrukční materiály, syntetické omítky, laky, tmely, lepidla atd. Plasty pronikají i do oblastí mikroelektroniky a výpočetní techniky. Ze syntetických kaučuků se zhotovují např. podrážky, hadice či pneumatiky. Organické sloučeniny nás provázejí ve formě pohonných látek, syntetických barviv a pigmentů, čisticích a kosmetických prostředků, nejrůznějších léčiv, pesticidů, přísad do potravin a mnoha dalších užitečných produktů. Z toho zřetelně vyplývá, že chemický průmysl se stal, především v druhé polovině tohoto století, jedním z nejvýznamnějších průmyslových odvětví vůbec.

3.1 Základní suroviny průmyslové organické chemie

Těmito strategicky významnými surovinami jsou zemní plyn, ropa a uhlí, přičemž Česká republika je v prvních dvou případech téměř výlučně odkázána

na jejich dovoz, protože naše vlastní zdroje na jižní Moravě jsou nepatrné. Naproti tomu se uhlí vyskytuje v naší republice v dostatečném množství (pánve hnědého uhlí na Mostecku a černého uhlí na Kladensku, Plzeňsku a Ostravsku).

Vědní odvětví, zabývající se průmyslovou výrobou chemikálií z ropy a zemního plynu, se nazývá **petrochemie** (lat. *petra*, skála, napovídá, že ropa i zemní plyn vyvěrají ze země). Z obou těchto surovin se dnes vyrábí přes 90 % všech organických chemikálií. Základem většiny petrochemických procesů je přeměna nasycených uhlovodíků v nenasycené, především v ethylen, propylen, butylen, isobutylen, 1,3-butadien a v areny. Ty poslední se před několika desítkami let vyráběly výhradně tepelným rozkladem neboli pyrolýzou uhlí, ale dnes se získávají převážně rovněž petrochemickými metodami.

3.1.1 ZEMNÍ PLYN

Zemní plyn je směs plynů, jejichž zastoupení kolísá podle naleziště. Obvykle obsahuje kolem 75 % methanu a 15 % ethanu. Zbytek tvoří další alkyly, především propan, butan a isobutan, a jiné látky jako oxid uhličitý, dusík a někdy i helium. Zemní plyn často provází ropu, ale vyskytuje se i samostatně.

Zemní plyn se užívá jednak jako palivo, a to jak průmyslově, tak i v domácnostech (nahrazuje svítiplyn), jednak slouží jako významná chemická surovina. Tak např. methan v něm přítomný lze rozkládat vodou za vysokých teplot a v přítomnosti katalyzátorů na směs vodíku a oxidu uhelnatého



nazývanou **syntézní plyn** a sloužící k výrobě methanolu případně i k topným účelům. Vodíku ze syntézního plynu se užívá k výrobě amoniaku.

Ze zemního plynu se vyrábějí i saze pro polygrafický a gumárenský průmysl, acetylen, kyanovodík a sirouhlík.

3.1.2 ROPA

Ropa, dříve nazývaná nafta (dnes je název nafta užíván jen pro některé frakce ropy), je nejčastěji tmavá olejovitá kapalina, převážně složená z alkanů, cykloalkanů a arenů, jejichž vzájemný poměr kolísá podle naleziště. Neobsahuje alkeny, ale jsou v ní v různém množství zastoupeny i některé organické kyslíkaté, dusíkaté a senné sloučeniny.

Největší naleziště jsou na Blízkém a Středním východě, na Sahaře, v okolí Guinejského zálivu, v Indonézii, v zemích bývalého SSSR, Číně, Venezuele, Mexiku a USA. Těží se i v Severním moři. Roční spotřeba se pohybuje v miliardách tun.

Původ ropy není bezpečně vysvětlen, ale je velmi pravděpodobné, že vznikla rozkladem rostlinných a živočišných zbytků pod zemským povrchem za nepřítomnosti kyslíku a při vysokých tlacích. Tento děj trval stovky milionů let. Proto ropa patří mezi neobnovitelné suroviny a je třeba s ní nakládat velmi obezřetně. Odhadované zásoby by mohly být vyčerpány v průběhu budoucích 100 let.

Mezi kontinenty se přepravuje po moři cisternovými loděmi, jejichž havárie vyvolávají obrovské ekologické katastrofy (ropné skvrny, plovoucí na hladině moře, ničí život v moři i při pobřeží), po souši ropovody. Naše země je zásobována ropou z bývalého Sovětského svazu a z německého Ingolstadtu.

Ropa se po předchozím mechanickém čištění zpracovává v rafineriích kontinuální **frakční destilací**, při níž se rozděluje jednotlivé složky podle teplot varu (viz tab. 3.1).

Tabulka 3.1
Ropné frakce

Název frakce (druh uhlovodíků)	Teplota varu
uhlovodíkové plyny (C_2 a C_4)	pod 20°C
benzinová ($\text{C}_5 - \text{C}_{10}$)	do 200°C
petrolejová ($\text{C}_9 - \text{C}_{16}$)	do 275°C
plynový olej (C_{16} a výše)	do 400°C
destilační zbytek, mazut	

Uhlovodíkové plyny se skládají především z propanu, butanu a isobutanu a užívají se k vytápění, jako paliva do vařičů a jako chemické suroviny.

Nejcennější frakcí z hlediska jejího použití je **frakce benzinová**, protože se z ní získává palivo do pístových zážehových motorů. **Primární benzin**, získaný z ropy, není příliš kvalitní a je třeba jej zlepšovat různými chemickými katalyzovanými procesy, tzv. **reformováním**. Jejich podstatou je katalyzovaná přeměna nerozvětvených nebo jen málo rozvětvených uhlovodíků v rozvětvené, případně uhlovodíků acyklických v cyklické. Kvalita benzínu se rovněž zvyšuje přidávkou některých sloučenin, především **tetraethylolova** (správněji tetraethylplumbanu), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Postupně se od jeho užívání upouští pro zamořování krajiny jedovatými sloučeninami olova z výfuků aut a přechází se na tzv. **bezolovnaté benziny**, v nichž se pro zvyšování jejich kvality používá jiných sloučenin, např. methyl *terc.* butyletheru.

Měřítkem jakosti benzínu je jeho **oktanové číslo**, bezrozměrné číslo vyjadřující vliv složení paliva na detonaci („klepání“) motoru. Heptanu, který způsobuje při spalování ve válci pístového motoru silné detonace, byla přiřčena hodnota nulová, kdežto jednomu z izomerů oktanu, 2,2,4-trimethylpentanu, ne správně, ale běžně

nazývanému **isooktan**, který tyto detonace nezpůsobuje, hodnota 100. Má-li nějaké palivo oktanové číslo např. 80, chová se jako by obsahovalo 80 % isooktanu a 20 % heptanu. Zatímco se oktanové číslo primárních benzinů pohybuje kolem 55, blíží se u reformovaných benzinů, v motoristické praxi užívaných, hodnotě 100. Benzin se užívá v chemii jako rozpouštědlo. Pod názvem **petrolether** se rozumí benzin s t. v. pod 60 °C.

Výfukové plyny, vycházející z automobilových motorů, obsahují vedle oxidu uhličitého a vody též určitá množství nespálených uhlovodíků, oxid uhelnatý a oxidy dusíku, jimiž značně devastují životní prostředí, zejména ve velkoměstech. Proto byla k těmto motorům vyvinuta přídavná **katalytická zařízení**, používající jako katalyzátory některé kovy 8. skupiny (Pt, Pd, Rh), nanášené na oxid hlinitý nebo na keramický podklad, přeměňující uvedené škodliviny z větší části na CO₂, H₂O a N₂.

Petrolejová frakce je zdrojem paliva pro turbínové motory a pod názvem petrolej sloužila před elektrifikací ke svícení (petrolejové lampy). Petroleje se též užívá pro rozpouštění různých nečistot. Význam petrolejové frakce však spočívá hlavně v tom, že se zahřátím na vysoké teploty v nepřítomnosti kyslíku a za nebo i bez přítomnosti katalyzátorů přeměňuje ve směs níževroucích uhlovodíků, sloužících jako benzin. Tento proces se nazývá **krakování** a z chemického hlediska spočívá v trhání dlouhých uhlovodíkových řetězců na kratší. Při tomto procesu vznikají průmyslově mimořádně významné alkeny, především ethylen a propylen, z nichž prvý se stal současnou nejvýznamnější surovinou organické chemie.

Plynový olej, nazývaný též **motorová nafta**, je vysokovroucí ropná frakce užívaná jako palivo pro pístové vznětové (Dieselovy) motory a k výrobě mazacích olejů. Lze ji krakovat podobně jako frakci petrolejovou na benzin.

Zbytek po destilaci ropy je **mazut**, užívaný jako topivo. Destilací za sníženého tlaku lze z něho získat další vysokovroucí uhlovodíkové frakce, sloužící jako maziva (motorové a jiné oleje). Zbývá **asfalt**, který se užívá podobně jako přírodní asfalt k úpravě povrchu vozovek a k izolacím proti vlhkosti.

3.1.3 UHLÍ

Uhlí je hořlavá hornina vzniklá v podzemí z odumřelých rostlinných zbytků, zejména prvohorních přesliček a plavuní, složitými chemickými procesy v průběhu stovek milionů let. Sestává z vysokomolekulárních sloučenin, jejichž struktura stále není přesně známa a v nichž výrazně převažuje uhlík. Dalšími prvky obsaženými v uhlí, jsou zejména vodík, kyslík, dusík a síra. Důkazem přítomnosti minerálních látek v uhlí je popel, který zbývá po jeho spálení.

Uhlí rozeznáváme **hnědé**, geologicky mladší, a **černé**, geologicky starší. Přeměna hnědého uhlí v černé, tzv. prouhelňování, probíhající v dolech je prováděna tvorbou methanu.

Uhlí se používá jako palivo nebo se zpracovává jako chemická surovina karbonizací (tzv. suchou destilací) nebo zplyňováním.

Při **karbonizaci** dochází za nepřístupu vzduchu k tepelnému rozkladu uhlí, přičemž hlavními produkty rozkladu jsou koks, dehet a karbonizační plyn (svítiplyn). Pokud je celý proces zaměřen na výrobu koksu, děje se tak v zařízeních označovaných jako **koksárny**, pokud na výrobu plynu (kdysi používaného ke svícení), jako **plynárny**. Technologický proces je v obou případech shodný a liší se pouze kvalitou použitého uhlí a konstrukcí pecí, v nichž se karbonizace provádí.

Karbonizační plyn získávaný z obou zařízení má blízké složení a obsahuje asi 60 % vodíku, 25 % methanu a 5 % oxidu uhelnatého. Zbytek tvoří další uhlovodíky, dusík, kyslík a oxid uhličitý. Z domácností, kde se jej hojně používalo k topení a vaření, je pro svoji jedovatost (oxid uhelnatý) postupně vytlačován zemním plynem.

Při karbonizaci vzniká též sulfan a amoniak, které se z karbonizačního plynu získávají vypíráním vodou za vzniku tzv. čpavkové vody. Vypíráním surového plynu olejem se získávají ještě těkavé areny, především benzen a toluen.

Dehet je důležitým produktem karbonizace a byly v něm identifikovány stovky organických sloučenin. Některé se z něho získávají destilací a dalšími izolačními procesy (fenoly, vyšší areny a různé heterocykly).

Tuhý zbytek po karbonizaci, **koks**, je nezbytný pro výrobu železa a vodního plynu. Význam koksu pro výrobu karbidu vápnicku a z něho následně acetylenu velmi poklesl po potlačení průmyslového významu acetylenu jako chemické suroviny ethylenem.

Uhlí se rovněž zpracovává **zplyňováním**, kdy tuhé palivo, uhlí, se přeměňuje v generátorech za teplot kolem 1 000 °C působením vzduchu a vodní páry v **generátorový plyn**, obsahující oxidy uhlíku a vodík. Za použití koksu místo uhlí vzniká již výše zmíněný **vodní plyn** podobného složení jako má plyn generátorový.

Chemický význam uhlí v druhé polovině tohoto století vlivem rozvinutých metod petrochemie silně upadl, a tak i typický produkt karbonizace uhlí, naftalen, se dnes vyrábí převážně petrochemicky. Dá se ale předpokládat, že význam uhlí jako chemické suroviny bude s ubývajícím světovými zásobami ropy zase postupně narůstat.

3.2 Syntetické makromolekulární sloučeniny

Mezi **syntetické makromolekulární sloučeniny** řadíme plasty, syntetická vlákna a syntetické kaučuky. Všechny tyto materiály se skládají z **makromolekul**

o poměrně velkých relativních molekulových hmotnostech, dosahujících často desítek či stovek tisíc, a připravují se uměle. Odtud jejich starší a dnes nedoporučovaný název umělé hmoty.

Tyto látky, původně vyráběné s úmyslem nahrazovat klasické materiály jako dřevo, sklo, hedvábí, přírodní kaučuk nebo kovy, dnes už za žádné náhražky nepovažujeme, protože jde vesměs o materiály se specifickými vlastnostmi, které mají s přírodními materiály jen málo nebo vůbec nic společného.

Plasty jsou za běžné teploty tuhé a většina z nich je snadno tvarovatelná, obrábitelná, lehká a s dobrými izolačními vlastnostmi. Dnes však jsou známy i plasty vodivé. Vyrábějí se poměrně jednoduchými chemickými postupy z ropy, a jsou proto levné a používané jako materiál pro nejrůznější účely. Jejich určitou nevýhodou je malá odolnost vůči vyšším teplotám. Nepodléhají korozi, což je přednost z hlediska stálosti výrobků z nich zhotovených, ale nevýhoda z hlediska ekologického. Odpadky z většiny plastů nepodléhají v přírodě rozkladu vůbec nebo jen velmi pozvolnému, a proto se hledají plasty biologicky odbouratelné.

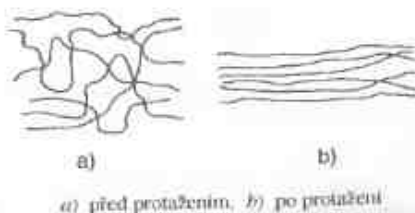
Mezi nejrozšířenější plasty patří polyethylen, polyvinylchlorid a polystyren. Vyrábějí se v různé podobě, např. jako granule, jež se potom různou technikou tvarují na tyče, trubky, folie či přímo na specifické formy výrobku.

Z některých plastů lze vyrábět **syntetická vlákna** (tato vlákna řadíme spolu s vlákny, získávanými chemickou modifikací vláken přírodních, např. celulosy, mezi tzv. vlákna chemická). Jsou nemačková, pevná, pružná a odolná vůči plísni a molům, rychle schnoucí a snadno zpracovatelná na textilních strojích. Jejich nevýhodou je hořlavost, obtížné absorbování potu a mimořádná snadnost nabíjet se třením elektrinou.

Syntetické kaučuky jsou **elastomery**, tj. pružné materiály, které lze natáhnout až o 1 000 % jejich původní délky a které se po skončení deformačního napětí vracejí do původního stavu (viz obr. 3.1). Protože jsou levné, téměř vytlačily přírodní kaučuk z trhu, i když se mu v některých vlastnostech zcela nevyrovnají.

Obrázek 3.1

Makromolekuly kaučuku

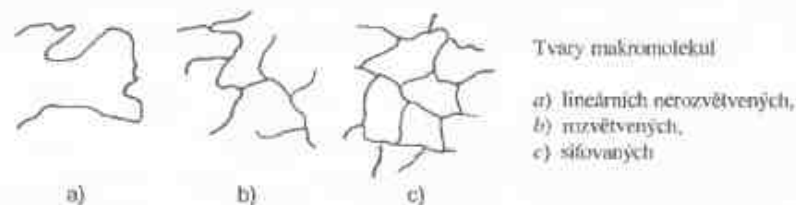


a) před protažením, b) po protažení

Podle tvaru dělíme makromolekuly do dvou skupin, na **makromolekuly lineární** a na **makromolekuly zesíťované**. Makromolekuly lineární obsahují základní řetězec, který může být nerozvětvený nebo rozvětvený a který je svinutý do různé podoby, kdežto makromolekuly zesíťované vznikají tak, že se lineární makromolekuly propojí kratšími či delšími řetězci do rozsáhlých trojrozměrných útvarů, připomínajících sítě, o obrovské relativní molekulové hmotnosti. Ukazuje to obrázek 3.2.

Obrázek 3.2

Různé tvary makromolekul



Syntetické makromolekulární sloučeniny s lineárními molekulami se označují též jako **termoplasty** a jsou obvykle rozpustné v některém organickém rozpouštědle, kdežto ty se zesíťovanými makromolekulami, nazývané též **reaktoplasty** nebo **duroplasty** (dříve termosety) a někdy označované jako **syntetické pryskyřice**, jsou v rozpouštědlech prakticky nerozpustné a jejich účinkem nanejvýš botnají. Termoplasty účinkem tepla měknou a ochlazením získávají své původní vlastnosti. Reaktoplasty naopak zahříváním neměknou a rozkládají se. Příkladem termoplastů je polyethylen, polyvinylchlorid či polystyren, příkladem reaktoplastů jsou formaldehydové pryskyřice.

Pro praktické využití se přidává k termoplastům i reaktoplastům řada látek nazývaných **aditiva**. Slouží jako jejich **změkčovadla**, která je činí tvárnějšími, **plniva**, která zvětšují jejich objem, ale nikoli na úkor kvality, **pigmenty**, které je obarvují, a **antioxidanty**, které brání jejich pozvolnému rozkladu kyslíkem.

Charakteristickým rysem syntetických makromolekulárních sloučenin je to, že jde o **polymery**, v jejichž makromolekulách je pravidelně n -krát se opakující strukturální jednotka zvaná **mer**. Toto n se označuje jako **polymerační stupeň** a jeho hodnoty pro většinu těchto sloučenin dosahují tisícových hodnot. Schematicky si můžeme makromolekulu polymeru vyjádřit vzorcem



Makromolekuly jsou na obou koncích zakončeny radikály nebo ionty, které iniciovaly jejich vznik, jejichž povaha však vlastnosti obrovské molekuly podstatně nemůže ovlivnit.

Jednotlivé makromolekuly nemají vždy přesně stejné n , a proto jejich relativní molekulová hmotnost představuje jen průměrnou hodnotu. Tím se polymery liší od nízkomolekulárních sloučenin, jejichž každá molekula má přesně tutéž relativní molekulovou hmotnost. Ještě je třeba říci, že přes nestejnou hodnotu n se makromolekuly určitého polymeru vlastnostmi navzájem velmi podobají, protože je jim společné mnohonásobné opakování téhož meru.

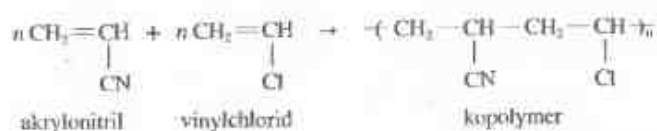
Syntetické makromolekuly vznikají zásadně třemi způsoby: polymerací, polyadící a polykondenzací.

Polymerace spočívá v tom, že sloučeniny jednoho druhu, obsahující alespoň jednu $C=C$ vazbu, tzv. **monomery**, se spolu, obvykle účinkem katalyzátoru, spojují v polymer. Jako příklad si uvedme polymeraci ethylenu na polyethylen:



Dvojná vazba molekul monomeru se přitom jakoby rozevírá a umožňuje tak spojení se sousedními molekulami. Výsledkem tohoto děje je potom polymer neobsahující dvojnou vazbu.

Zvláštním případem polymerace je **kopolymerace**, kdy vzniklá makromolekula je vytvořena z molekul dvou nebo více monomerů. Příkladem je kopolymer akrylonitrilu a vinylchloridu, jehož vznik lze schematicky naznačit takto:



Polyadice a polykondenzace probíhají spojováním molekul dvou různých nízkomolekulárních sloučenin, z nichž každá má dvě stejné funkční skupiny. Přitom každá z funkčních skupin jedné sloučeniny reaguje s funkční skupinou sloučeniny druhé, což zaručuje vznik polymerního řetězce. Při polyadících se funkční skupiny na sebe adují, při polykondenzacích se při spojování těchto skupin odštěpuje nějaká sloučenina, obvykle voda.

Syntetické makromolekulární sloučeniny, vzniklé polyadící či polykondenzací, označujeme rovněž jako polymery, i když vlastně polymerací nevznikly.

3.2.1 SYNTETICKÉ MAKROMOLEKULÁRNÍ SLOUČENINY VZNIKLÉ POLYMERACÍ

Polyethylen se vyrábí z ethylenu za vysokých i nízkých tlaků. Nízkotlaká polymerace se provádí v přítomnosti sloučenin titanu a hliníku, a získává se tak pevnější polymer než při polymeraci vysokotlaké. Polyethylen ve formě folií se užívá v obalové technice, dále se z něho vyrábějí např. láhve nebo potrubí odolné proti mrazu. V organických rozpouštědlech je nerozpustný.

Polypropylen se rovněž získává, za podobných podmínek jako polyethylen, vysokotlakou nebo nízkotlakou polymerací. Má rovněž podobné vlastnosti i použití jako polyethylen.

Polystyren se připravuje polymerací styrenu. Vyrábějí se z něho nejrůznější spotřební předměty. Lehčený (pěnový) polystyren se užívá v obalové technice a jako tepelný nebo i zvukový izolační materiál v chladírenství a ve stavebnictví. Je rozpustný v některých organických rozpouštědlech.

Polyvinylchlorid, PVC, je produktem polymerace vinylchloridu. Lze jej za tepla dobře tvarovat a je výborným vodoinstalačním materiálem. Neměkčený se užívá k zhotovování trubek, tyčí, desek a různého spotřebního zboží. PVC měkčený obvykle estery kyseliny ftalové slouží k výrobě folií, filmů, pláštěnek, hraček, podlahového materiálu apod. V organických rozpouštědlech se buď nerozpouští, nebo jen velmi špatně.

Kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu se užívá k výrobě gramofonových desek.

Polyvinylacetát, připravovaný polymerací vinylacetátu, slouží především k výrobě emulzních nátěrových hmot, tzv. latexů, k povrchové úpravě různých materiálů, např. papíru, a k výrobě lepidel. Je rozpustný v ethylacetátu a acetonu. Jeho hydrolyzou vzniká **polyvinylalkohol**, $\text{-(CHOH-CH}_2\text{)}_n$, užívaný např. při výrobě lepidel.

Polymethylmethakrylát se vyrábí polymerací methylmethakrylátu. Našel rozsáhlé použití jako tzv. organické sklo nebo plexisklo do oken automobilů a letadel. Pryskyřice na bázi polyakrylátů jsou základním materiálem v zubní protetice.

Polyakrylonitril se připravuje polymerací akrylonitrilu. Akrylonitril kopolymerovaný s vinylchloridem vytváří materiál, jehož vlákna jsou osvědčenou surovinou textilního průmyslu.

Polytetrafluorethylen, běžně označovaný jako teflon a vyráběný polymerací tetrafluorethylenem, je mimořádně chemicky odolný a snáší dobře i vyšší teploty. V domácnostech se užívají např. pánve s teflonovým povrchem. Slouží v chemickém průmyslu k výrobě potrubí a těsnění a pro svoji zdravotní nezávadnost v chirurgii, např. ke zhotovování kostních protéz. Je nerozpustný ve všech rozpouštědlech.

Poly-1,3-butadien je syntetický kaučuk získávaný polymerací 1,3-butadienu. Větší význam než tento polymer mají **kopolymery 1,3-butadienu** se styrenem nebo akrylonitrilem. **Kaučuk butadien-styrenový** patří mezi nejběžnější druhy kaučuků. Vyrábí se ve velkých množstvích a užívá se jako surovina při výrobě hadic, pláštěů, pneumatik, podrážek i latexů, sloužících jako nátěrové hmoty. **Kaučuk butadien-akrylonitrilový** je velmi odolný vůči olejům a ropě, a slouží proto např. k obkládání cisteren, v nichž se tyto kapaliny přepravují.

Syntetický kaučuk, připravovaný polymerací 2-chlor-1,3-butadienu, chloroprenu, se nazývá **kaučuk chloroprenový, poly-2-chlor-1,3-butadien**. Má ob-

Tabulka 3.2

Přehled vzorců makromolekulárních sloučenin, vzniklých polymerací

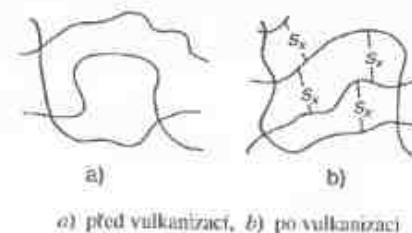
Název	Vzorec	Monomer, z něhož vznikl
polyethylen	$\{ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \}_n$	ethylen, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
polypropylen	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}_n$	propylen, $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$
polystyren	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}_n$	styren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$
polyvinylchlorid	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right\}_n$	vinylchlorid, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$
polyvinylacetát	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}_n$	vinylacetát, $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$
polymethylmetakrylát	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}_n$	methylmetakrylát, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
polyakrylonitril	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right\}_n$	akrylonitril, $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$
polytetrafluorethylen	$\left\{ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} - & \text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right\}_n$	tetrafluorethylen, $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$
poly-1,3-butadien	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right\}_n$	1,3-butadien, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
poly-2-chlor-1,3-butadien	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CCl} = \text{CH}_2 \end{array} \right\}_n$	2-chlor-1,3-butadien, $\text{CH}_2 = \text{CClCH} = \text{CH}_2$

dobně použití jako kaučuk butadien-akrylonitrilový a slouží i k výrobě výborných lepidel.

Syntetické kaučuky se podobně jako přírodní kaučuk **vulkanizují** zahřátím se sírou. Tím dochází k vytváření sírných můstků mezi jednotlivými lineárními makromolekulami kaučuku, což zvyšuje elasticitu, protože materiál po natažení je v důsledku přítomnosti těchto můstků účinněji smršťován do původního stavu. Vulkanizované makromolekuly kaučuku mají tedy částečně zesíťované molekuly (viz obr. 3.3).

Obrázek 3.3

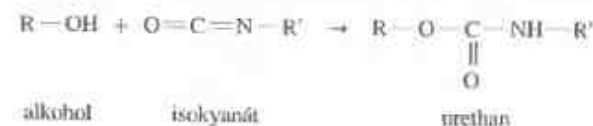
Makromolekuly kaučuku před a po vulkanizaci



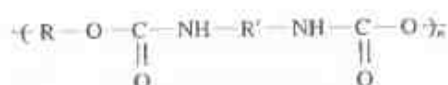
Vulkanizovaný a aditivny upravený kaučuk se nazývá **pryž** (méně správně označován jako guma).

3.2.2 SYNTETICKÉ MAKROMOLEKULÁRNÍ SLOUČENINY VZNIKLÉ POLYADICÍ

Základem této reakce je schopnost alkoholů se adovat na isokyanáty za tvorby urethanu.



Provede-li se tato reakce s dvojsytným alkoholem, HO-R-OH , a s diisokyanátem, $\text{O=C=N-R}'-\text{N=C=O}$, vytváří se makromolekulární řetězec **polyurethanu**, protože hydroxylové skupiny dvojsytného alkoholu reagují s isokyanátovými skupinami sousedních molekul diisokyanátu a naopak.



polyurethan

V přítomnosti malého množství vody se získá polyurethan v pěnové formě. Takto vzniklého houbovitého materiálu se užívá pod názvem molitan k čalounění, k výrobě textilního materiálu apod.

3.2.3 SYNTETICKÉ MAKROMOLEKULÁRNÍ SLOUČENINY VZNIKLÉ POLYKONDENZACÍ

Do této skupiny patří sloučeniny různé struktury, především ale polyamidy, polyester, fenoplasty, aminoplasty, epoxidové pryskyřice a silikony.

Polyamidy

Vznik polyamidů je založen na reakci karboxylové skupiny s aminoskupinou, při níž vzniká amidová vazba a odštěpuje se voda. Jde tedy o analogii vzniku peptidů nebo bílkovin.



karboxylová kyselina amin amid

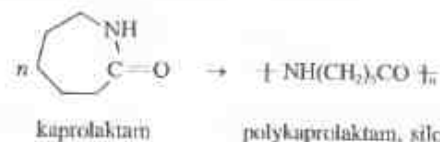
Pokud se použije dikarboxylová kyselina a diamin, reaguje každá z obou karboxylových skupin s jednou aminoskupinou molekuly diaminu, jehož druhá aminoskupina též reaguje zase s karboxylem další molekuly kyseliny. V případě kyseliny adipové $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ a hexamethyldiaminu $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ se tvoří makromolekulární řetězec tohoto typu a nazývá se **nylon** (čti najlon):



nylon

Nylon je velmi rozšířený a vstoupil do historie textilních vláken tím, že z něho byly nejprve, za 2. světové války v USA, vyráběny dámské punčochy, po něm nazývané „najlonky“. Kromě použití jako textilního materiálu se z něj vyrábějí též provazy, lana, ozubená kola atd.

Existují ještě jiné druhy nylonu, z nich zvlášť rozšířený je i u nás vyráběný **silon** a mající podobné použití jako nylon. Silon však nevzniká kondenzací, nýbrž polymerací z kaprolaktamu:



Polyestery

Podobně jako polyamidy tvoří se polyester reakcemi vícesytných kyselin, ale s vícesytnými alkoholy. V tomto případě jde o esterifikaci. Mezi nejvýznamnější polyester patří **polyethylentereftalát**, známý pod rozšířeným názvem **tesil**. Vzniká polykondenzací kyseliny tereftalové s ethylenglykolem. Jeho makromolekulární řetězec lze vystihnout vzorcem



polyethylentereftalát

Lineární polyester, tedy i tesil, slouží podobně jako polyamidy k výrobě textilních vláken, a to ve směsi s bavlnou nebo vlnou. Z polyesterů se též zhotovují lana, filmy, magnetofonové pásky apod.

Pokud se k esterifikaci použije místo dvojsytného alkoholu alkohol vícesytný, např. glycerol, vznikají polyester zesíťované. Tak polyester kyseliny ftalové a glycerolu tvoří tzv. **alkydové pryskyřice**, sloužící jako základní surovina k výrobě nátěrových olejů a laků s vysokým leskem.

Polyestery vyrobené z maleinanhydridu a ethylenglykolu, zesíťované pomocí styrenu, jsou základem nejrůznějších lepidel, nátěrových hmot, licích pryskyřic či organického skla a v kombinaci se skelnými vlákny slouží k výrobě **skelných laminátů**. Ty jsou užitečným materiálem ve stavebnictví, protože z nich lze vytvářet konstrukce velkých rozměrů. Dále se užívají např. k výrobě karosérií aut, člunů, sportovního nářadí či ochranných přileb.

Fenoplasty

Fenoplasty neboli fenolaldehydové pryskyřice jsou nejdříve známé, byly připraveny Baekelandem 1907. Odtud jejich běžný název bakelit. Vznikají kondenzací fenolu s formaldehydem a podle podmínek, za nichž byly připraveny, mají různé vlastnosti.

Novolaky jsou tvořeny lineárními makromolekulami a užívají se k výrobě lepidel a nátěrových hmot.

Resoly a zejména **resity** mají makromolekuly zesíťované. Jsou to netavitelné a nerozpustné hmoty, používané k zhotovování mnoha předmětů užívaných v domácnosti a v elektrotechnice.

Nanášením fenoplastů na vhodný materiál, např. na tvrzený papír, vznikají vrstvené materiály, užívané např. k obkládání nábytku.

Aminoplasty

Aminoplasty vznikají kondenzací formaldehydu s aminosloučeninami, např. s močovinou. Na rozdíl od fenoplastů jsou zcela bez zápachu. Jsou to bezbarvé nebo bílé hmoty, užívané k výrobě tmelů, lepidel, nátěrových hmot, spotřebního a zdravotnického zboží, elektrotechnických výrobků atd. Rovněž se jich užívá k výrobě vrstvených materiálů, např. nanášením na papír, textil, sklotextil nebo na fenoplasty.

Epoxidové pryskyřice

Jsou to rovněž polykondzáty složité chemické struktury, sloužící jednak jako vynikající dvousložková lepidla a dále jako lakařské pryskyřice a nátěrové a lisovací hmoty.

Silikony

Silikony nebo polysiloxany jsou makromolekulární sloučeniny, v jejichž řetězcích se pravidelně střídají atomy Si a O a na křemíkové atomy jsou přímo vázány alkylové nebo arylové skupiny. Obsahují tedy rovněž vazby Si—C. Jde o sloučeniny silně hydrofobní, odpuzující vodu. Silikony mohou být lineární, cyklické i zesíťované.

Silikony s lineárními molekulami jsou **silikonové oleje** nebo **pasty**. Oleje mají menší relativní molekulovou hmotnost a užívá se jich mimo jiné při odlévání předmětů z pryže nebo z plastů k vymazávání forem (odlévaný materiál se k formě nepřilepí). Rovněž se jimi impregnují materiály, aby odpuzovaly vodu. Past se užívá jako přísad do prostředků určených k leštění a konzervaci nábytku, karoserií apod.

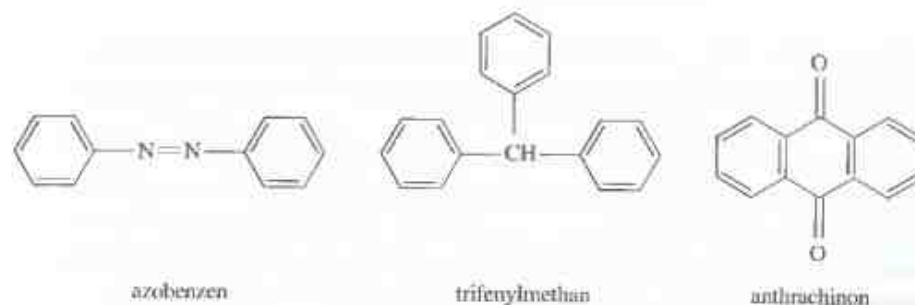
Částečně zesíťované silikony jsou **silikonové kaučuky**, jež zachovávají elasticitu za vyšších i nižších teplot, při nichž ji přirozený i syntetický kaučuk ztrácí.

Silikonových pryskyřic s makromolekulami již značně zesíťovanými se užívá obvykle ve směsi s jinými pryskyřicemi, k nátěrům odpuzujícím vodu a odolným vůči vysokým teplotám.

3.3 Syntetická barviva a pigmenty

Barvivo značí barevnou látku, která je schopna ve formě svého roztoku vybarvovat textilní vlákna nebo jiné materiály (papír, kůži, mikroorganismy atd.).

Syntetická organická barviva mají nejrůznější strukturu. Je jich známo mnoho tisíc a převládají mezi nimi **azobarviva**, odvozená od azobenzenu. Jinou velkou skupinou jsou **barviva arylmethanová**, odvozená od trifenylmethanu. Další skupinu tvoří **barviva anthrachinonová**, jež jsou deriváty anthrachinonu. S nimi jsou příbuzná i chemicky složitější **barviva indanthrenová**.



Prvým syntetickým barvivem průmyslově vyráběným byl **movein**, náhodně získaný anglickým chemikem **Perkinem** v polovině 19. století při pokusu o syntézu alkaloidu chininu. Je to purpurové barvivo s výbornou schopností vybarvovat hedvábná vlákna. Má heterocyklický charakter.

K azobarvivům patří v analytické chemii užívané indikátory **methyloranž** a **methylčerveň**.

Arylmetanová barviva se užívají k barvení vlny a hedvábní. Příkladem tohoto typu barviv je **malachitová zeleň**. Sem patří i **fenolftalein**, indikátor v kyselém prostředí bezbarvý a v alkalickém červený.

Pigmenty se na rozdíl od barviv používají v suspenzích. Přidávají se do nátěrových hmot, plastů, kaučuků a jiných materiálů za účelem jejich zbarvení. Většina pigmentů jsou anorganické sloučeniny. Z organických pigmentů si uvedme modré **ftalokyaniny**, složité heterocykly obsahující měď.

3.4 Detergenty

Detergenty jsou čisticí prostředky, sloužící k odstraňování nečistot, především nepolární, mastné povahy. Užívá se jich jednak k osobní hygieně (mýdla, šampony na vlasy, součástí zubních past), jednak jako pracích prostředků (na mytí nádobí, prádla, strojů atd.). Obsahují vedle hlavních účinných složek, zvaných **tenzidy**, ještě další přísady, zkvalitňující jejich účinek, případně zlepšující jejich vzhled a vůni.

Nejdéle známými detergenty jsou **mýdla**, což jsou směsi sodných nebo draselných solí vyšších mastných kyselin, zejména palmitové a stearové. Připravují se alkalickou hydrolyzou tuků.

sodná sůl kyseliny palmitové $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- \text{Na}^+$

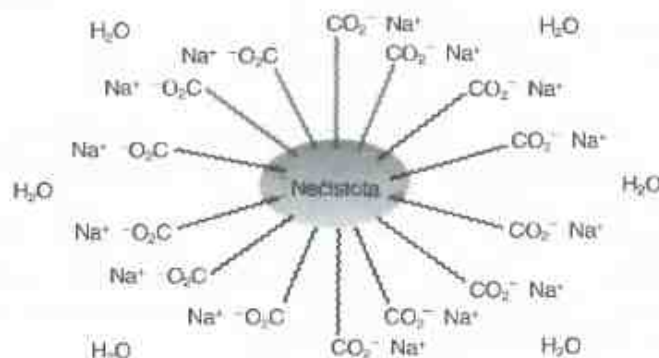
sodná sůl kyseliny stearové $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$

Mýdla tvoří asi 15 % všech užívaných detergentů a slouží především k osobní hygieně. Sodné soli vyšších mastných kyselin představují mýdla tuhá, jejich draselné soli mýdla kapalná.

Částice tenzidů se skládají z části nepolární, **hydrofobní**, a z části polární, **hydrofilní**. Jejich čistící účinek spočívá v tom, že obklopí částičku mastnoty a jejich hydrofobní část k ní přilne a hydrofilní část směřuje od ní. Tím vznikne micela, kulový útvar s částičkou nečistoty uvnitř, ale s polárním povrchem, který má afinitu k vodě, a tak se jejím nadbytkem spláchne i s nečistotou (viz obr. 3.4).

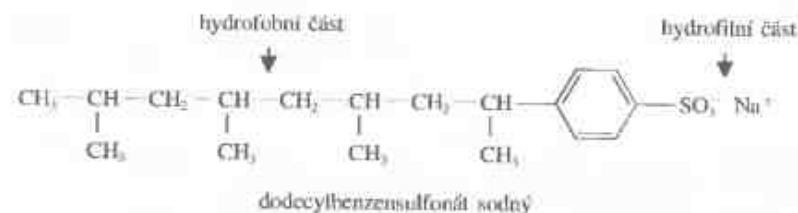
Obrázek 3.4

Mechanismus čistícího účinku mýdla



Velkou nevýhodou mýdel je to, že se v tvrdé vodě, obsahující ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} , přeměňují na vápenaté a hořečnaté soli ve vodě nerozpustné a tím se jejich účinek ztrácí. Tato skutečnost byla jednou z pohytek, proč se začaly hledat jiné látky, které by měly rovněž detergentní účinky a přitom netrpěly uvedenou nevýhodou mýdel. Tak byly připraveny sloučeniny, označované jako **syntetické detergenty**, které postupně našly velmi rozsáhlé použití jak v domácnostech, tak v průmyslu. Mechanismus jejich účinku je však založen na stejném principu jako účinek mýdel, tedy částice tenzidů, tvořících jejich hlavní složku, se skládají jak z části hydrofobní, tak i hydrofilní.

Jeden z prvních tenzidů užitých v praxi byl **dodecylbenzensulfonát sodný**. Jeho hydrofobní část tvoří benzenové jádro s rozvětveným uhlíkatým řetězcem a jeho hydrofilní část sulfonátový anion SO_3^- .



Tento tenzid s rozvětveným řetězcem má velkou nevýhodu v tom, že je biologicky nesnadno odbouratelný, a proto se dnes přednostně používají tenzidy s řetězci nerozvětvenými, které se v přírodě mnohem snadněji štěpí.

Detergenty obsahují vedle tenzidů ještě další látky, jako jsou například fosforečnany, peroxoboráty, sulfáty a opticky zjasňující látky. Všechny tyto látky s výjimkou posledních usnadňují odstraňování nečistot. Optická zjasňovadla zlepšují dojem pracího účinku tím, že pohlcují UV paprsky a přeměňují je na okem již vnímatele paprsky modrého světla, které potom zčásti zastírají zažloutlé zbarvení staršího bílého prádla.

Ke zvýšení pracího účinku se do některých detergentů, určených k praní prádla, přidávají proteolytické enzymy, rozkládající nečistoty bílkovinného původu. Tyto detergenty se označují jako **biodetergenty** a v důsledku přítomnosti enzymů, napadajících i kůži, je nutno při práci s nimi používat rukavic.

Rozsáhlé užívání detergentů přináší s sebou řadu ekologických problémů, protože značně zatěžují životní prostředí.

3.5 Kosmetika

Kosmetické prostředky neboli **kosmetika** tvoří dnes již zcela neoddelitelnou součást sortimentu, používaného moderní společností, stejně jako plasty, léky, pesticidy či jiné chemické produkty. Dokladem toho jsou stovky miliard dolarů, které se ročně za tyto prostředky celosvětově vydají.

Podle archeologických výzkumů sahá používání kosmetických prostředků nejméně do mladší doby kamenné, tedy do období asi před 5 500 lety. Již tehdy si lidé nanášeli na tělo různé rostlinné šťávy a barevné hlinky u příležitosti různých situací ať už náboženského, nebo válečnického charakteru nebo prostě jen ke zvýšení své osobní přitažlivosti a půvabu.

Pod pojmem kosmetické prostředky (řec. *kosmetikos*, upravený, ozdobený) rozumíme všechny látky a jejich směsi, používané k péči o vlasy (mytí, tvarování, barvení), pokožku (čištění, ošetřování, oddalování jejího stárnutí), ústní dutinu, především o zuby, a k úpravě vzhledu (dekorace, zakrytí drobných vad).

Od farmaceutických výrobků se liší tím, že neslouží k léčení nemocí a poranění.

Péče o vlasy

Nejčastějším úkonem, který provádíme v souvislosti s péčí o vlasy, je jejich **mytí**. To se provádí obvykle pomocí šamponů, což jsou vodné roztoky, obsahující 10 až 20 % tenzidů. K tomuto účelu užívaných tenzidů je celá řada, mezi nejpoužívanější patří alkylsulfáty, především laurylsulfát sodný, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{O}^- \text{Na}^+$, při jehož výrobě se vychází z kokosového oleje, vydatného zdroje kyseliny laurové. Do šamponů se přidávají i tenzidy snižující vznik elektrostatických nábojů při česání, látky udílející šamponům perleťový lesk, konzervační a fungicidní (protiplísňová) činidla, barviva a parfémy. Velmi důležitou složkou jsou i prostředky proti tvorbě lupů, např. aminokyselina methionin.

Barvení vlasů se stalo většinou žen naprostou samozřejmostí, ať už důvodů módních nebo k zakrývání šedin. Přirozené zbarvení vlasů plavých, hnědých i černých je způsobeno přítomností pigmentu melaninu. Různé vlasy obsahují jiný pigment, peptidový komplex s ionty železa. K dočasnému barvení vlasů se užívají barviva rozpustná ve vodě. Jde vesměs o nejedovatá barviva, jež jsou schválena i pro použití v potravinářství. Pro trvalé barvení vlasů se používá v podstatě těchto barviv jako při vybarvování vlny. Aby se zabránilo i obarvení kůže na hlavě, působí se na vlasy nebarevnými sloučeninami jako např. 1,4-diaminobenzenem případně ve směsi s resorcinem. Tyto látky do vlasu proniknou a pak se oxidují za vzniku složitých barevných produktů oxidací peroxidem vodíku.

Tvarování vlasů se uskutečňuje pomocí laků na vlasy, jejichž podstatou jsou roztoky speciálních polymerů, které dopadají na upravené vlasy a po odpaření rozpouštědla slepují vlasy do předtím zformované podoby. „Trvalé“ tvarování vlasů lze uspokojivě chemicky vysvětlit. V keratinu, hlavní stavební složce vlasů, jsou mezi jednotlivými bílkovinnými řetězci disulfidické můstky cystinu, vzniklé oxidací SH skupin dvou protilehlých, do řetězce zabudovaných molekul cysteinu. Tyto můstky dávají vlasu jeho přirozený tvar. Pokud se uměle přeruší, např. redukcí roztokem kyseliny thioglykolové, HSCH_2COOH , vzniknou z můstků $\text{S}-\text{S}$ skupiny SH. Pak se provede tvarování vlasů do požadované podoby a následnou oxidací se znovu vytvoří můstky $\text{S}-\text{S}$, ale v jiných místech, než byly původně. Ty potom dají vlasu jiný tvar, než byl původní (viz obr. 3.5).

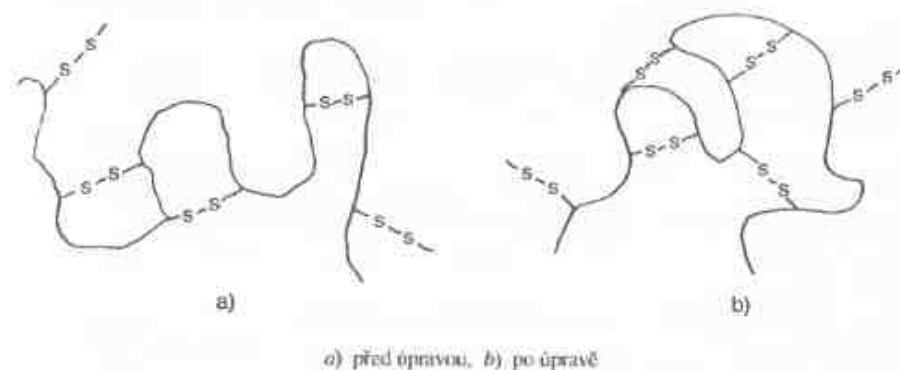
Tato úprava není skutečně trvalá a po určité době vlasy nabývají svoji původní přirozenou formu.

Péče o pokožku

K čištění a ošetřování pokožky se užívá mnoha kosmetických prostředků od mýdel a vody přes pleťové vody, pleťová mléka až po koupele s výživnými a osvěžujícími přísadami.

Obrázek 3.5

Změna poloh simých můstků v molekulách keratinů



Mýdla patří mezi nejdéle používané mycí a prací prostředky. Jejich rozšíření vedlo v minulém století k výraznému snížení výskytu mnoha infekčních onemocnění. K tomu přispěla ta skutečnost, že je lze snadno vyrábět alkalickou hydrolyzou tuků.

Protože při jejich používání se odmašťuje pokožka, přidávají se do mýdel k jejímu zpětnému promaštění estery mastných kyselin, např. isopropylstearát nebo lanolin. **Lanolin** je vynikající prostředek ke zvláčňování a zvlhčování pokožky a je důležitou složkou mnoha kosmetických prostředků. Získává se extrakcí z ovčí vlny a je směsí esterů nejrůznějších alkoholů s mastnými kyselinami. Mýdla se parfémují a přidávají se k nim i baktericidní látky, vesměs obsahující v molekulách chlorovaná benzenová jádra.

Pleťové krémy jsou buď emulze oleje ve vodě, nebo vody v oleji. Ke stabilizaci emulze se užívá emulgátorů. Oleje jsou přírodní rostlinné nebo syntetické, např. isopropylmyristát či stearát nebo olej silikonový. Krémy obsahují rovněž vosky a v mnoha z nich nacházíme i lanolin. Dalšími složkami bývají vitaminy, hormony, parfémy a látky s protizánětlivými účinky. Proti vysychání se k nim přidává glycerol či jiný vyšší alkohol. Jako konzervační prostředek obsahují methylparaben, methylester kyseliny *p*-hydroxybenzoové.

Hlavní funkcí krémů je zadržení vody v horních vrstvách kůže, což se děje tím, že tenká vrstva krému snižuje odpařování vody z kůže. To zvýší její obsah v těchto vrstvách a tak se i zvýší elasticita kůže, vedoucí k zahlazení drobných vrásek.

Složení **opalovacích krémů** je podobné jako jiných pleťových krémů s tím rozdílem, že tyto krémy obsahují látky odrazující nebo pohlcující UV záření. Jde vesměs o deriváty benzenu, z nichž mnohé jsou odvozeny od kyseliny *p*-aminobenzoové nebo skořicové.

Péče o ústní dutinu

K tomu účelu slouží především **zubní pasty**. Moderní zubní pasty mají gelovité charakter a obvykle obsahují glycerol (gelotvorná složka), silikagel nebo hydrogenfosforečnan vápenatý (abrasiva), roztok cukerného alkoholu sorbitu (sladidlo a stabilizátor gelu) a další přísady (chufové látky, fluorizační činidla, snižující tvorbu zubního kazu).

Úprava vzhledu

Dekorativní kosmetické prostředky jsou známy již ze starého Egypta. V hrobce faraona Tutanchamona byly nalezeny nádoby s barevnými krémy na pleť, parfémy, antimonová čerň na oční víčka a pasty na rty.

Ženy v období renesance si natíraly obličej bílým uhličitanem olovnatým, často proto, aby zastiřely jizvy po neštovicích, a rty pastami obsahujícími karmínovou červeně rozetřenou v oleji.

K dekorování **obličej** se užívá nejrůznějších make-upů, které mají formu pudrů nebo krémů. Často se nanášejí na mastný základ, který slouží jako ochrana proti vysušení kůže. Jako barvicích prostředků do make-upů se užívá různých pigmentů, jako jsou oxidy železa či manganu, případně barevných laků, získaných účinkem solí některých kovů, např. hliníku, na organická barviva.

Dekorování **očních víček** se děje pomocí kovových prášků (bronz, hliník, zlato), na tvorbu očních stínů se užívají pudry, krémy či mastná líčidla. Tužky, užívané na vytvoření očních linek, mají podobné složení jako rtěnky, ale jako barevnou složku mají lampovou čerň. Maskara užívaná k barvení řas, se prodávají v různých formách. Obsahují vosk, mýdlo, lanolin a barvivo.

Dekorování **nehtů** spočívá v jejich natírání laky, jež jsou v podstatě roztoky nitrocelulose ve směsi s polyakryláty v organických rozpouštědlech (aceton, pentylacetát), obsahujících malá množství barevného pigmentu, změkčovadel a pryskyřice.

Rty si dekorovala již jedna z údajně největších krásek starověku, manželka faraona Achnatona, královna Nefertiti, ve 14. století před n. l. K tomu užívala červený oker a oxidy železa, rozetřené v oleji.

Moderní tyčinky na rty v kovovém pouzdře byly zavedeny kolem roku 1915. Jejich barvivem byla karmínová červeně, získávaná z usušených sameček hmyzu červce nachového.

Nároky na kvalitní rtěnky jsou značné, protože musí činit rty atraktivními, příjemně vonět, nesmí se rozpouštět slinami, tát ani vysychat a musí být odolné vůči jemnému otírání.

Základem rtěnky je olej, obvykle ricinový, jehož předností je to, že je téměř bezpachu i vůně, je velmi viskózní a tuhne již příměsí malého množství vosku. Používá se i olej parafinový. K tomu užívaný vosk může být včelí, ale např. i kandelilový (z keřů čeledi Euphorbiaceae) či karnaubský (z listů určitého druhu

brazílských palm). Častou složkou rtěnek je i lanolin. K tomu se přidává ještě další množství různých složek (estery mastných kyselin, oleje, kakaové máslo, vitamin A, bránící žluknutí ricinového oleje, parfémy apod.).

Bezbarvých rtěnek i barevných v nejrůznějších odstínech je velké množství. Příkladem do rtěnek používaných červených barviv jsou eosin, bromovaný derivát trifenylmethanu. K vyvolávání pastelových odstínů se k barvivům či barevným lakům přidává např. oxid titaničitý, TiO_2 .

Složení kosmetik a jejich používání je tak pestré a různorodé, že jsme o nich mohli uvést jen některé nezákladnější údaje.

3.6 Léčiva

Užívání chemických sloučenin v lékařství má dlouhou tradici, i když slo zpočátku o jejich neuvědomělou aplikaci formou léčivých rostlin, obsahujících více či méně účinné látky vůči některým chorobám. Teprve v minulém století se začaly cílevědomě připravovat různé sloučeniny jak izolací z rostlinného či živočišného materiálu, tak chemickou syntézou a mnohé z nich se osvědčily v boji s nemocemi.

Účinkem chemických sloučenin na živý organismus se zabývá věda zvaná **farmakologie**, jejíž hlavním úkolem je poskytovat účinné prostředky k terapii (lčení), prevenci (předcházení) a diagnostice (rozpoznání) chorob. Látky, které se k tomuto účelu používají, se nazývají **léčiva**. Léčiva nebo jejich směsi v té podobě a balení, jak se podávají nemocnému, nazýváme **léky**.

Protože chemické názvy léčiv jsou obvykle velmi složité, užívá se generických názvů, což jsou názvy stanovené jejich tvůrci. Vedle toho jednotlivé farmaceutické firmy zavádějí pro hromadně vyráběné přípravky vlastní názvy psané s velkým počátečním písmenem. Tak např. sloučenina s chemickým názvem 4-dimethylamino-2,3-dimethyl-1-fenyl-3-pyrazolin-5-on má generický název aminophenazon a její firemní názvy jsou např. Pyramidon nebo Pyrodin. Jde o léčivo potlačující horečku a bolest.

Léčiva pomáhají bezbolestně přestát operace, tišit bolesti, uklidňovat a léčit nejrůznější nemoci. Zvláště významných úspěchů bylo dosaženo při léčení infekčních (nakažlivých) nemocí, které ještě začátkem tohoto století byly hlavní příčinou lidských úmrtí.

Chemicky jsou léčiva velmi různorodá a někdy mají velmi jednoduchou, jindy značně složitou strukturu. Dělíme je podle jejich farmakologické účinnosti do několika desítek kategorií. Často však některé léčivo spadá do několika z nich, viz tab. 3.3.

Tabulka 3.3

Některé skupiny léků podle jejich farmakologické účinnosti

Skupina	Účinnost
analgetika anestetika	tlumí bolest bez ztráty vědomí znečitlivují, buď celkové a za ztráty vědomí a za potlačení pohybové aktivity nebo jen místně (lokálně)
antihistaminika	jeví protialergický účinek
antipyretika	sníží horečku
hypnotika	tlumí centrální nervový systém (CNS)
chemoterapeutika	obvykle napadají zdroj mikrobiální infekce
psychofarmaka	ovlivňují psychické funkce nemocného
sedativa	jeví uklidňující účinky

Analgetika

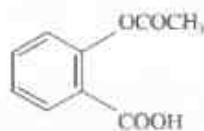
Analgetika jsou léčiva tlumící bolest, aniž by způsobovala ztrátu vědomí. Rozeznáváme analgetika morfinového typu a analgetika s antipyretickým účinkem.

Analgetika morfinového typu jsou reprezentována především **morfinem**, alkaloidem získávaným z opia, zaschlé šňavy nezralých makovic. Aplikuje se při nejkruťějších bolestech. Po jeho podání se dostavuje úleva a pocit blaženosti (euforie). U morfinu se však vytváří silná závislost, tj. lpění na jeho opětovném podávání. Kromě toho je k dosažení analgetického účinku nutno v průběhu nemoci jeho dávky postupně zvyšovat.

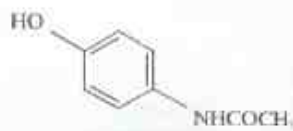
Diacetylderivátem morfinu je velice nebezpečná droga **heroin**, v medicíně pro jeho mimořádně snadnou návykovost nepoužívaná. Jeho zneužívání narkomany vede k rychlému a úplnému rozpadu osobnosti.

Mezi **analgetiky s antipyretickým účinkem** hraje nejvýznamnější roli **kyselina acetylsalicylová**, podstata léků známých pod firemními názvy **Acylypyrin** nebo **Aspirin**. Má též protizánětlivé účinky. Její analgetické účinky jsou pravděpodobněji spojeny s tím, že potlačuje v těle syntézu prostaglandinů, které jsou schopné za určitých okolností vyvolávat pocit bolesti. Doporučuje se i jako preventivní prostředek proti opakování mozkových příhod (iktů). Patří mezi nejrozšířenější léčiva vůbec a má i účinky protirevmatické.

Paracetamol je derivát acetanilidu s podobnými vlastnostmi jako kyselina acetylsalicylová s tím rozdílem, že má minimální protizánětlivé účinky.



kyselina acetylsalicylová



Paracetamol

Anestetika

Anestetika dělíme do dvou velkých skupin a to na anestetika celková a lokální.

Celková anestetika, kam patří kromě **oxidu dusného**, tzv. rajského plynu, především **cyklopropan**, **diethylether**, **divinylether**, **trichlorethylen** a **halothan**, tlumí reverzibilně činnost centrálního nervového systému a způsobují stav bezvědomí spojený se ztrátou vnímání bolesti a s potlačením pohybové aktivity. Taková anestezie se označuje jako **narkóza**. Chloroform se už k těmto účelům nepoužívá. Jako celkové anestetikum se osvědčil též nitrožilně podávaný **thiopental**.

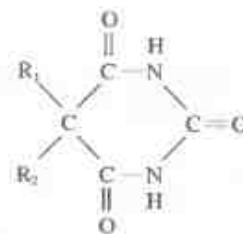
Mezi **lokální anestetika**, užívaná např. k drobným povrchním chirurgickým zákrokům, patří chlorethan. V zubním lékařství slouží k umrtvení estery kyseliny *p*-aminobenzoové s aminoalkoholy a složitější dimethylaminoderivát acetanilidu, Mesocain.

Anestetický účinek jeví i alkaloid **kokain**, který byl kdysi používán v zubním lékařství, avšak s ohledem na jeho nesmírně snadnou návykovost byl zcela z medicíny vyloučen. Patří mezi nejhoubnější drogy a jeho zneužívání toxikomany vede k těžkým duševním poruchám až k smrti.

Hypnotika a sedativa

Hypnotika jsou látky tlumící centrální nervový systém a vyvolávající ve větších dávkách stav obdobný spánku, zatímco v menších dávkách působí jako **sedativa**, tj. mají účinek uklidňující.

Nejvýznamnější a současně nejděle známou skupinu hypnotik představují **barbituráty**, což jsou deriváty **kyseliny barbiturové**, v níž jsou vodíkové atomy skupiny CH_2 nahrazeny uhlovodíkovými zbytky.



$R_1 = R_2 = \text{H}$ kyselina barbiturová
 $R_1 = \text{ethyl}, R_2 = \text{isopentyl}$ Amobarbital
 $R_1 = \text{ethyl}, R_2 = \text{fenyl}$ Hysteps

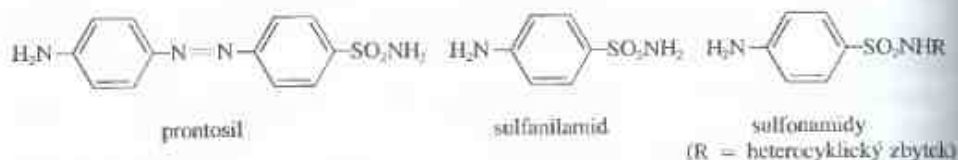
V poslední době se používají méně, protože pokud má nespavost příčinu neurotickou, dává se dnes dává přednost jejímu léčení psychofarmaky.

Chemoterapeutika

Chemoterapeutika jsou toxická vůči zdroji infekce (bakteriím, plísním, prvokům), aniž by v těle nemocného vyvolávala svými vedlejšími účinky vážnější újmu na zdraví.

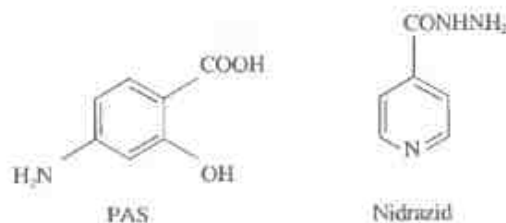
Jako první chemoterapeutikum můžeme označit **salvarsan**, organickou sloučeninu obsahující arsen a objevenou v r. 1910 Ehrlichem jako účinný prostředek k léčbě syfilidy. Toto datum považujeme za začátek éry chemoterapie.

V r. 1932 byl objeven **prontosil**, který velice účinně působil proti streptokokovým infekcím. Později bylo syntetizováno mnoho sloučenin strukturně blízkých prontosilu s podobným účinkem a protože všechny byly odvozeny od **sulfanilamidu**, byly označeny jako **sulfonamidy**.



Mezi současné nejběžnější sulfonamidy patří **sulfadimidin**, **sulfadiazin**, **sulfaguanidin** a **sulfathiazol**. Jsou účinné především proti stafylokokovým a streptokokovým infekcím (spále, anginám, různým zánětům). Význam sulfonamidů zčásti poklesl v éře antibiotik, přírodních látek produkovaných mikroorganismy, jež brání růstu patogenních (choroboplodných) mikroorganismů. Přesto zůstávají sulfonamidy cennými léčivy především pro nemocné přecitlivělé (alergické) na antibiotika a v boji s infekcemi, jejichž původci jsou proti antibiotikům rezistentní (odolní).

Mezi chemoterapeutika patří i **antituberkulotika**, užívaná při léčbě tuberkulózy. Chemicky jde o kyselinu *p*-aminosalicylovou, PAS a **hydrazid kyseliny isonikotinové**, **Nidrazid**.



Některých chemoterapeutik se rovněž užívá v boji proti virovým nákazám, např. **amantidin**, aminoderivát uhlovodíku adamantanu, jiných v terapii určitých druhů rakoviny, např. **5-fluorouracil**.

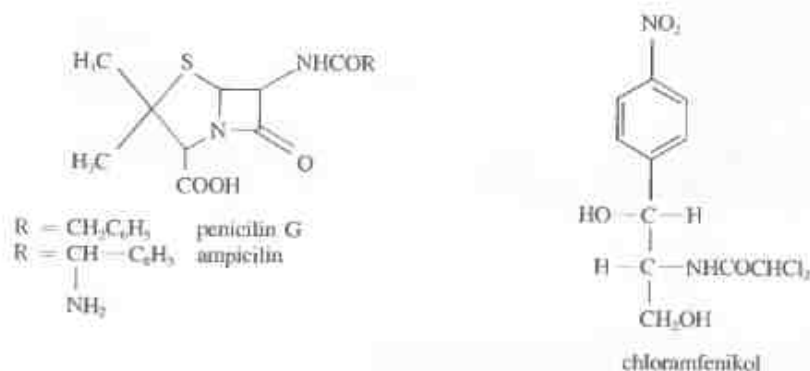
Mezi velmi účinná léčiva proti nejrůznějším infekčním chorobám patří **antibiotika**, přírodní sloučeniny produkované některými mikroorganismy. Tyto slouče-

niny působí na patogenní mikroby, vyvolávající infekci, aniž by vážněji ohrozily nemocného. Je jich známo několik tisíc a stále jsou objevována další, ale v praxi se jich užívá jen asi kolem stovky. Chemicky jsou velmi různorodé. Používají se buď ve formě, v níž byly izolovány, nebo se chemicky mírně modifikují — jde o tak zvaná **antibiotika polosyntetická** — případně se připravují na základě přírodních předlohy plně synteticky.

Éra antibiotik byla zahájena britským vědcem **Flemingem**, jemuž se podařilo izolovat z plísně *Penicillium notatum* prvé a stále používané antibiotikum **penicilin**. Postupně, jak se patogenní mikroorganismy stávaly vůči penicilinu rezistentní, byly připravovány jeho syntetickými obměnami další druhy penicilinů, např. **ampicilin**.

Je zajímavé, že ačkoli byl penicilin objeven již v r. 1928, s jeho uvedením do lékařské praxe proti infekcím (zápalu plic, angině či kapavce) započali teprve za druhé světové války v Anglii Chain a Florey. Penicilinům velmi blízké jsou **cefalosporiny**, jejichž spektrum účinnosti proti penicilinům je širší.

Chemicky jednoduchým antibiotikem je **chloramfenikol**, užívaný proti infekci močových cest a tyfu.



Dalšími používanými antibiotiky jsou **tetracykliny**, makrocyklický **erythromycin** a **streptomycin**. Poslední je účinným lékem proti tuberkulóze.

Některá antibiotika mají i protinádorový (cytostatický) účinek, např. **adriamycin**.

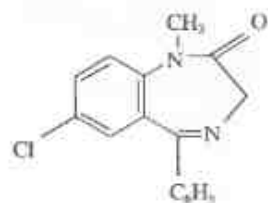
Zvláštní pozornost si zaslouží antibiotikum **cyklosporin A**, imunosupresivní látka (potlačuje imunologickou odpověď organismu na cizí tkáň), jejíž aplikace významně přispěla k vysokému procentu úspěšných transplantací orgánů, zejména srdce. Má peptidový charakter.

Psychofarmaka

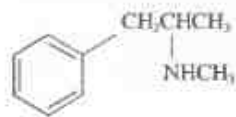
Psychofarmaka jsou látky, jejichž hlavní účinek spočívá v ovlivnění psychologických funkcí nemocného. Dělíme je na **trankvilizéry** a **antifobika** (tec. *fobos*, strach), což jsou látky odstraňující úzkost, napětí a chorobný strach, **antidepresiva**,

užívaná v psychiatrii k potlačení neodůvodněného smutku, **dystrofia**, tlumící chorobně veselé nálady, **psychostimulancia**, zvyšující vzrušivost a bdění, a **neuroleptika**, potlačující v malých dávkách strach, ale ve větších dávkách příznivě ovlivňující těžké patologické psychické stavy (bludy, halucinace, zmatenost).

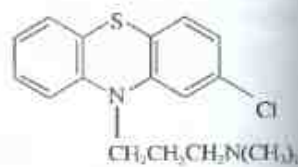
Do skupiny trankvilizérů a antifobik patří např. preparáty **Rohypnol**, **Meprobramat** nebo **Diazepam**, vyráběný též pod názvem **Valium**, mezi dystrofia řadíme alkaloid **reserpin** z indické rostliny zmijovice (*Rauwolfia serpentina*), k psychostimulanciím patří **amfetamin**, známý pod obchodním názvem **Psychoton**. Jeho N-methylderivátem je **methamfetamin**, nechvalně známý pod názvem **Pervitin**, často zneužívaný toxikomany. K psychostimulanciím patří dále **fenmetrazin**, alkaloid **kofein**, obsažený v kávě a čaji, a konečně mezi **neuroleptika** řadíme **Chlorpromazin** nebo **Plegomazin** a již zmíněný reserpin.



Diazepam



Pervitin



Chlorpromazin

Psychofarmaka jsou stále v centru pozornosti farmakologů a psychiatrů a počet preparátů této skupiny léčiv neustále prudce narůstá.

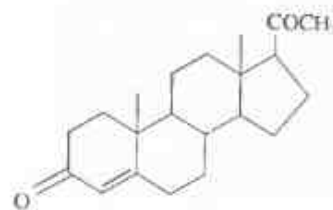
3.7 Chemická antikoncepce

Lidská populace v posledních desetiletích prudce narůstá a tím vzrůstají i starosti jak zajistit novým obyvatelům naší planety výživu. Tento problém je už dnes velice aktuální, protože už při současném stavu obyvatel Země nejméně jedna třetina jich hladoví. Opatření k zvyšování objemu výroby potravin pro lidstvo by byla ovšem sama o sobě málo účinná, kdyby přírůstek obyvatel neustále nekontrolovaně vzrůstal. Proto jsou třeba prostředky ke kontrole porodnosti, aby přírůstek obyvatel, zvláště v oblastech, kde nelze výrazně zvýšit produkci potravin, významně nenarůstal.

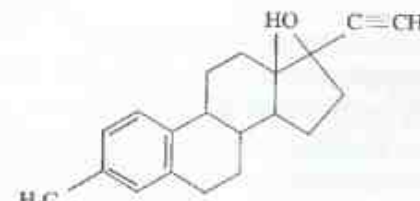
Takovými prostředky jsou prostředky antikoncepční, jež způsobují, že při pohlavním styku nedochází k oplodnění vajíčka mužským semenem. Těchto prostředků je celá řada, my se všimneme **antikoncepčních prostředků hormonálních**.

Účinnost ženského pohlavního hormonu **progesteronu** spočívá v tom, že kontroluje průběh těhotenství. Jedním z důsledků účinku progesteronu je i to, že se z vaječníků ženy neuvolňují vajíčka (ta se uvolňují přibližně jednou za čtyři týdny při ovulaci, pokud žena není těhotná), protože v organismu těhotné ženy dochází z již oplodněného vajíčka k vývoji embrya, a proto není žádoucí sestup dalšího vajíčka do dělohy. Z toho vyplývá, že umělým dodáváním progesteronu ženě, která není v jiném stavu, se zabrání ovulaci a tím i možnosti oplodnění.

Progesteron má však z hlediska antikoncepce nevýhodu, že je perorálně, tj. přijímaný ústy, neúčinný, protože se rozkládá v zažívacím traktu. Proto se chemici soustředili na syntézu látek s účinkem progesteronu, které by však bylo možno aplikovat ústy a které by byly schopny ovulaci zabránit. V průběhu doby bylo připraveno mnoho takových látek a pro většinu z nich je typická přítomnost skupiny $-C\equiv CH$. Jednou z osvědčených látek je **mestranol**, který je v kombinaci s jinou steroidní sloučeninou, **chlorsuperlutinem**, součástí některých antikoncepčních preparátů.



progesteron



mestranol

3.8 Pesticidy

Organická chemie významně zasahuje zemědělství. Mnohé sloučeniny totiž podstatně ovlivňují hektarové výnosy kulturních plodin. Jsou to v prvé řadě pesticidy, sloučeniny hubící nejrůznější rostlinné i živočišné škůdce. Jejich význam vyplývá už z toho, že působí na hmyz, který zejména v tropických oblastech dokáže zničit značnou část úrody.

Pesticidy dělíme podle toho, na jaký druh škůdců působí (viz tab. 3.4).

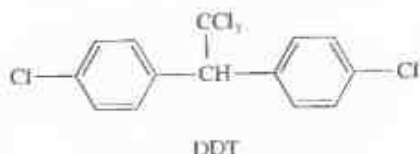
Tabulka 3.4
Druhy pesticidů

Název pesticidu	Škůdci, na které působí
insekticidy	hmyz
herbicidy	plevel
fungicidy	houby a plísňe
rodenticidy	hlodavci

I když používání pesticidů nese s sebou celou řadou problémů, především ve vztahu k okolní přírodě, nelze si bez nich moderní zemědělství představit a jejich náhlý zákaz by přivodil velké celosvětové zásobovací i zdravotní problémy.

Insekticidy

Nejproslulejším organickým pesticidem, syntetizovaným již v roce 1874, je **2,2-bis(4-chlorfenyl)-1,1,1-trichlorethan**, méně správně nazývaný dichlordifenyl-trichlormethylmethan. Odtud jeho běžné označení jako **DDT**.



Jde o velmi účinný insekticid, který byl systematicky zaváděn do zemědělství i do preventivního lékařství a jeho zásluhou se podařilo potlačit nebo vymýtit řadu chorob, jejichž původci jsou přenášeni hmyzem (malárii, spavou nemoc) a zároveň zvýšit výnosy hospodářských plodin, a zachránit tak, především v rozvojových zemích, stovky milionů lidí před smrtí hladem. Jeho použití sebrálo nemaalou pozitivní úlohu při ochraně amerických vojáků před malárií při bojích s Japonci v džungli za druhé světové války.

Insekticidní schopnosti DDT byly objeveny až po roce 1930 a jeho masové rozšíření, podmíněné i levnou výrobou, nastalo po roce 1946. Odhaduje se, že byly až do dnešních dnů vyrobeny a použity miliony tun této látky.

Záhy se však ukázalo, že aplikace DDT má i své velmi závažné stinné stránky, dané především jeho značnou stálostí. V přírodě se rozkládá jen velmi zvolna a postupně se potravním řetězcem dostává do těl rostlin a živočichů (včetně člověka), kde se hromadí a může mít nežádoucí účinky. Velmi známý příklad je nepříznivé ovlivnění metabolismu vápníku u dravých ptáků, lovcích drobné savce intoxikované DDT. Vejce dravců pak mají příliš křehkou skořápku, než aby je mohli úspěšně vylézt. Ekologická nebezpečnost DDT je důvodem, proč v mnoha zemích je jeho výroba a použití zcela nebo z velké části zakázáno.

DDT patří mezi tzv. **chlorované insekticidy**, jichž byla vyrobena celá řada a které vesměs trpí z hlediska ochrany životního prostředí podobnými nedostatky.

Jinou velkou skupinou insekticidů jsou **organofosfáty** (estery kyseliny fosforečné a thiofosforečné). Tyto sloučeniny jsou v přírodě méně stálé než chlorované insekticidy, ale vedle škodlivého hmyzu zabíjejí i hmyz užitečný a některé z nich jsou jedovaté i pro teplotně živočichy.

Vedle toho existuje celá řada dalších insekticidů s nejrůznější chemickou strukturou. Mezi deriváty cyklopropanu patří přírodní insekticidy **pyrethrin**.

obsažené v květech chrysaném. Mezi nejdéle známé insekticidy patří alkaloid **nikotin** z tabákových listů.

Uvedme si ještě dvě zvláštní skupiny sloučenin, hmyzí hormony a feromony, komunikační prostředky hmyzu, které obojí mohou být využity k hubení hmyzu.

Hmyzí hormony kontrolují mnohé životně důležité pochody v hmyzích jedincích, přičemž jedna z jejich skupin, **hormony juvenilní**, řídí specificky proces přeměny larev přes kukly v dospělé jedince, imaga. Po izolaci juvenilního hormonu z určitého druhu hmyzu a po stanovení jeho struktury, není-li příliš složitá, lze tento hormon syntetizovat a aplikovat jej na hmyz v pro něj nevhodném vývojovém stadiu. Výsledkem toho je, že se líhnou jedinci zrůdní a neschopní života nebo alespoň další reprodukce.

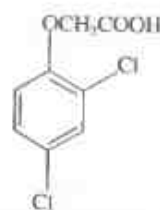
Juvenilních hormonů se už v praxi v boji proti hmyzu používá, avšak vedle nesporných předností, jakou je nízká toxicita vůči teplotně živočichům a značná selektivita vůči určitému druhu hmyzu, má tato metoda i řadu nedostatků jako neúčinnost na larvy, vytváření rezistence hmyzu vůči těmto hormonům a často i relativně velké výrobní náklady na jejich syntézu.

Feromony jsou hmyzí hormony s různou funkcí. Tak rozeznáváme feromony pohlavní, shromažďovací, poplašné, značkové apod. V boji proti hmyzu mají velký význam feromony pohlavní a z nich zejména **pohlavní atraktanty** (lákadla), jimiž jedno pohlaví vábí druhé. Toho se prakticky využívá k masovému odchytu hmyzích samců, přilákaných do lapače, obsahujícího feromon samic téhož druhu hmyzu.

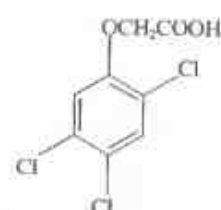
Chemicky jsou feromony motýlů a brouků poměrně jednoduché a obsahují delší acyklický řetězec.

Herbicidy

V boji proti plevelu se používají, vedle sloučenin anorganických, různé druhy herbicidů. Jejich příkladem jsou **kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová** a **kyselina 2,4,5-trichlorfenoxyoctová**, označované jako 2,4-D a 2,4,5-T.



2,4-D



2,4,5-T

Tyto herbicidy označujeme jako selektivní, protože hubí plevely a nepůsobí na kulturní rostliny.

Fungicidy

Fungicidy jsou přípravky proti parazitickým houbám. Buď se jimi moří osivo, nebo se aplikují postřikem na rostliny. Vedle fungicidů anorganické povahy, solí měďnatých, rtuťnatých a síry, se užívá řada fungicidů organických. Některé z nich jsou soli **kyseliny dithiokarbamové**, $\text{NH}_2 - \text{C}(\text{S})_2 - \text{SH}$.

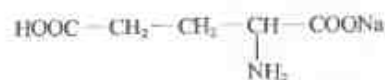
3.9 Organická chemie v potravinářství

Organická chemie hluboce zasáhla i do potravinářského průmyslu. K mnoha potravinám se přidávají organické sloučeniny za účelem jejich lákavějšího vzhledu, příjemnější vůně, konzervace či větší odolnosti vůči oxidaci vzdušným kyslíkem. Přidávají se k nim i tužidla, emulgátory a v neposlední řadě bývají potraviny obohacovány i vitaminy.

Aditiva zlepšující vůni, vzhled a chuť

Mnoho přírodních sloučenin poměrně jednoduché struktury má velmi příjemnou vůni a užívá se jich jako potravinářských přísad. Jde např. o **estery karboxylových kyselin** (mravenčí, octové, propionové, máselné, valerové, salicylové) nebo o jednoduché deriváty benzenu, nejčastěji **aldehydy** (skořicový aldehyd, vanilin). Rovněž některé terpenoidní látky, např. **menthol**, nalezly v potravinářském průmyslu své uplatnění.

Ke zlepšení vzhledu požívatin, např. cukrářských výrobků, šumivých prášků a uzenin se používá široké palety neškodných **přírodních barviv**. Do uzenin se nadto, kromě solí a koření, přidává za účelem zlepšení jejich chuti **monosodná sůl kyseliny glutamové**.



monosodná sůl kyseliny glutamové

Kyselina glutamová je jednou z dvaceti aminokyselin, obsažených v přírodních bílkovinách, a je tedy zdraví neškodná. Nicméně její požití ve větším množství, např. v mořských řasách, jež jsou významnou surovinou při přípravě čínských a japonských jídel, může u některých osob vyvolávat slabost a bolení hlavy.

Tužidla a emulgátory

Mezi tužidla, užívaná při výrobě některých potravin, patří zejména **polysacharidy** jako škrob, arabská guma či agar a některé jejich deriváty (karboxymethylcelulosa, methylcelulosa).

Příkladem emulgátorů jsou např. monoacyl- a diacylglyceroly, kdy acyly jsou tvořeny dlouhými řetězci.

Konzervační a antioxidační činidla

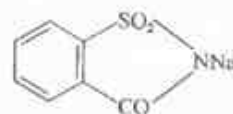
Z organických sloučenin se jako konzervačních prostředků proti plísním, kvasinám a bakteriím užívá především **kyseliny benzoové** a její sodné soli (džusy, marmelády, džemy), alkylesterů kyseliny *p*-hydroxybenzoové, tzv. **parabenů**, (pekařské výrobky, pivo, ovocné výrobky), sodných a vápenatých solí **kyseliny propionové** (pekařské výrobky, sýry), **kyseliny sorbové**, $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{COOH}$ a **kyseliny mravenčí** (ovocné a zeleninové polotovary, hořčice).

K chránění některých potravin, především tuků a olejů, před oxidací se používá směs fenolů substituovaných *terc.* butylovými skupinami.

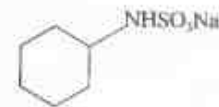
Umělá sladidla

Základním současným přírodním sladidlem je disacharid **sacharosa**. Její používání v masovém měřítku se rozšířilo až v době napoleonských válek, dříve se sladilo medem. Její spotřeba ve vyspělých zemích je vysoká (v USA činí kolem 50 kg na osobu ročně) a to má negativní důsledky na lidské zdraví (zubní kaz, obezita, srdeční choroby). Proto se doporučuje snižovat příjem sacharosy a nahrazovat ji kaloricky chudšími umělými sladidly. Diabetici, kteří mají sacharosu v dietě zcela zakázáno, často sladí **sorbitem**.

Prvým umělým sladidlem byl **sacharin**, který stále zůstává nejrozšířenějším nízkokalorickým sladidlem a užívá se ve formě sodné nebo vápenaté soli. Je asi 500x sladší než sacharosa a má nevýhodu, že zanechává v ústech nahořklou pachůf. Jiným umělým sladidlem je **cyklamát** sodný nebo vápenatý, asi 30 × sladší než sacharosa. Jeho použití je zakázáno ve Velké Británii a USA.



sacharin (sodná sůl)



cyklamát (sodná sůl)

Sladce chutnajících látek je celá řada. Mezi perspektivní sladidla patří **aspartam**, dipeptid vzniklý spojením kyseliny asparagové a fenylylalaninu. Je asi 200 × sladší než sacharosa.

Jednou z nejsladších známých látek je **monellin**, izolovaný z plodů tropické rostliny *Dioscoreophyllum cumminsii*, asi 3 000 × sladší než sacharosa.

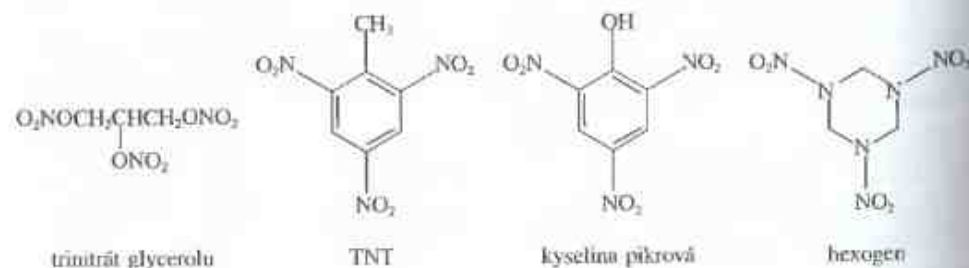
3.10 Výbušniny

Výbušniny (též **výbušiny**) jsou chemické sloučeniny nebo jejich směsi, které jsou schopny se přeměnit ve zlomku sekundy v ohromné množství plynů (především CO_2 , CO , N_2 a vodní páru) za vývoje velkého množství tepla. Tato přeměna, spojená se značným tlakovým, zvukovým a světelným efektem se nazývá **výbuch** či **exploze**.

Výbušniny dělíme na **primární**, vybuchující již zcela nepatrným podnětem, a na **sekundární**, potřebující k výbuchu podnět výbušninou primární. Jiný způsob dělení výbušnin je na **střeliviny**, **trhaviny** a **třaskaviny**.

Střeliviny slouží k vyrazení střely z nábojnice. K tomuto účelu se užívá **bezdýmého střelného prachu**, jehož podstatou jsou nitráty celulosy (část hydroxylových skupin celulosy je esterifikována kyselinou dusičnou). Dříve se používal **černý střelný prach**, sestávající z dusičnanu draselného, dřevěného uhlí a síry.

Trhaviny se užívají k trhání hornin a jejich drcení a k účelům vojenským (náplně nábojů, min, leteckých pum). Mezi nejužívanější patří **nitráty různých alkoholů** jako ethylenglykolu, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, diethylenglykolu, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, glycerolu $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ a pentacythritolu, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, spolu s některými nitrosloucheninami jako jsou **2,4,6-trinitrotoluen** (TNT) a **kyselina pikrová**, (2,4,6-trinitrofenol), zvaná též **ekrazit**. Sem patří dále trinitroderivát hexahydro-1,3,5-triazinu, **hexogen**.



Trinitrát glycerolu, nesprávně nazývaný **nitroglycerin**, je viskózní žlutý olej neobyčejně snadno explodující. Jeho stabilizaci přídavkem některých přírodních hlinek objevil v r. 1867 Švéd **Alfred Nobel**, pozdější zakladatel ceny po něm nazvané a udělované za mimořádné vědecké objevy v přírodních, lékařských a ekonomických vědách, za vynikající díla literární a za významný přínos ku prospěchu lidské společnosti.

Stabilizovaný trinitrát glycerolu se nazývá **dynamit**. Dnešní dynamity mají již poněkud jiné složení, než měl dynamit původní. Obsahují směs nitrátů celulosy a trinitrát glycerolu a stabilizace hlinkami se již neprovádí.

Z anorganických trhavín jsou důležité tzv. **trhaviny amoniedkové**, obsahující především **dusičnan amonný**.

Třaskaviny mají za úkol strhnout k výbuchu nesnadno explodující výbušniny. Jsou to tedy výbušniny primární a patří mezi ně především tzv. **třaskavá rtuť**, což je sůl kyseliny fulminové $(\text{C}\equiv\text{N}-\text{O})_2\text{Hg}$ nebo **azid olova**, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Plní se jimi roznětky a rozbušky, užívané k roznětu stělicin nebo náloží trhavín.

3.11 Toxikomanie

Toxikomanie (narkomanie) představuje chorobnou touhu po opakovaném přívodu euforizujících, tj. pocit blaha vyvolávajících látek, které jsou široké veřejnosti známé jako **drogy**. Protože řada z nich patří mezi léky, užívá se též pro tuto nebezpečnou vášeň výrazu **léková závislost**. Toto označení však není přesné, protože často jde o látky, které nemají s léky nic společného (alkohol, nikotin, heroin, LSD atd.).

Jedním z rysů toxikomanie je **psychická závislost**. Toxikoman potřebuje určitou látku pro zachování duševní pohody a nemá-li ji, vzniká u něho nepřekonatelná touha získat ji i za cenu trestného činu, a tak znovu dosáhnout euforie. Vedle psychické závislosti se objevuje i **závislost fyzická** (somatická). Tělo toxikomana po určité době tuto látku skutečně potřebuje a nemá-li ji, objevují se tzv. **abstinenční příznaky**, jako je neklid, třas, nespavost atd. Konečně se u většiny druhů toxikomanie setkáváme s **tolerancí**, což znamená, že k dosažení určitého euforického stavu toxikomana je postupně zapotřebí dávek stále větších.

Drogy – ať už inhalovány, injikovány, požívány či jinak vpraveny do organismu – jsou vždy člověku nebezpečné. **Existuje naprosto mylná představa, rozšířená zejména mezi mladými lidmi, že jsou schopni kdykoli s aplikací drogy přestat.** Tento blud zavinil u mnoha z nich nesmírné utrpení a u některých dokonce smrt.

Velmi rozšířeným celosvětovým jevem je požívání **ethanolu** v nejrůznějších druzích alkoholických nápojů, které, pokud se vyvine v toxikomanii, **alkoholismus**, je velmi zhoubné, protože se při něm vyvíjí značná psychická i fyzická závislost. Notorickému alkoholikovi, kterému je náhle zamezen přístup k alkoholu, hrozí např. nebezpečí epileptických křečí.

Stav pijáka o váze kolem 70 kg, konzumujícího alkohol jen občas, v závislosti na množství zkonsumovaného alkoholu je uveden v tab. 3.5.

Běžnou látkou, vyvolávající rovněž závislost, je alkaloid **nikotin**, obsažený v tabáku. Do organismu se dostává obvykle vdechováním tabákového kouře z hořících cigaret, doutníků či dýmek. Kouření má nepříznivý vliv zejména na žaludeční sliznici a krevní oběh a výrazně zvyšuje riziko výskytu rakoviny plic.

Tabulka 3.5

Vliv koncentrace alkoholu v krvi na člověka

Obsah alkoholu v krvi	Příznaky
do 0,5 ‰	oživení psychických a motorických funkcí
od 0,5 do 1,0 ‰	ztížené soustředění, ztráta sebekritiky
od 0,1 do 1,5 ‰	opilost
od 1,3 do 3,0 ‰	bezvědomí
nad 3 ‰	nebezpečí smrti

Mezi látky způsobující nejsilnější psychickou závislost patří **kokain**. Jde o alkaloid z listů keře rudodřevu (*Erythroxylon coca*), rostoucího na svazích jihoamerických And. Obvykle se šňupá. Značnou psychickou závislost vyvolává i alkaloid **morfin**, který patří mezi nejzhubnější drogy, protože vede k rychlé a úplné dezintegraci osobnosti se všemi jejími důsledky. Toxikomani – morfinisté si vpichují morfin ve formě roztoku pod kůži. Rychle se u nich rozvíjí tolerance, a tak musí k dosažení požadovaného účinku v krátké době dávky zvyšovat. Neméně nebezpečný je i diacetylderivát morfinu, **heroin**.

Dalšími látkami, zneužívanými toxikomany, jsou léčiva jako např. barbituráty a psychofarmaka. Mezi druhé patří např. **amfetamin** (Psychoton) a od něho odvozený **methamfetamin**, zvaný též **Pervitin**. Jiným takovým zneužívaným lékem je **Fenmetrazin**. Psychofarmaka patří též mezi zakázané dopingové prostředky ve sportu.

Mezi toxikomany nacházíme i takové, kteří se snaží dosáhnout euforie vdechováním par rozpouštědel s narkotickými účinky jako **toluen** nebo **trichlorethylen**, obsažených v některých čisticích prostředcích, lacích nebo lepidlech. Nebezpečí této toxikomanie spočívá v možnosti akutní smrtelné otravy případně udušení (při vdechování rozpouštědel z plastových sáčků).

Co do biochemického účinku na organismus jsou nejzáhadnější **halucinogeny**, které působí na centrální nervový systém a jsou schopny měnit normální lidské vnímání prostoru, času, forem, barev a zvuků. Osoba pod vlivem halucinogenů zůstává při vědomí. Velmi známým halucinogenem je **N,N-diethylamid kyseliny lysergové**, označovaný zkratkou **LSD**, který je strukturálně velmi blízký námelovým alkaloidům.

Mezi nejrozšířenější halucinogeny patří směs **tetrahydrokannabinolů**, známá pod jménem **hašiš** nebo **marihuana** a získávaná z konopě seté (*Cannabis sativa* var. *indica*). Rostlina v sušené formě se obvykle kouří.

Další látky s halucinogenním účinkem jsou **mezkalin** a **psilocybin** z určitých druhů mexických kaktusů a hub.

VÝBĚROVÁ ČÁST

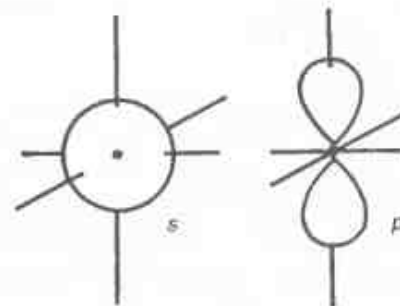
4 MODERNÍ NÁZORY NA KOVALENTNÍ VAZBU

Popis stavu elektronu v okolí atomového jádra i jeho energie vyplývá z **vlnové funkce** ψ (psi), zvané **atomový orbital** (zkráceně AO), kterou lze odvodit ze Schrödingerovy vlnové rovnice. Její druhá mocnina představuje pravděpodobnost, s jakou se elektron vyskytuje v určité vzdálenosti od jádra atomu. Jinak řečeno, tato funkce udává v tomto místě elektronovou hustotu.

Z důvodů větší názornosti se používá ve většině učebnic chemie poněkud méně přesná definice atomového orbitalu, podle níž je atomový orbital prostor, omezený hraniční plochou, tj. plochou obklopující oblast s předem zvolenou a obvykle se značnou, např. 99%, pravděpodobností výskytu elektronu.

V organické chemii hrají důležitou úlohu především orbitály *s* a *p*, přičemž orbitály *s* mají tvar kulový a orbitály *p* tvar rotující osmy, viz obr. 4.1.

Obrázek 4.1
Atomové orbitály *s* a *p*



Přibližováním orbitalů slučujících se atomů dochází k jejich překryvu a ke vzniku **molekulových orbitalů** (zkráceně MO), zaplněných elektrony z původních orbitalů atomových. Tak se vytvoří **kovalentní vazby**. Tato teorie

kovalentní vazby vychází z kvantové chemie a nazývá se **teorie molekulových orbitalů**.

Čím je tento překryv dokonalejší, tím se při jeho vzniku uvolní více energie a tím pevnější kovalentní vazbu mezi oběma atomy vytvoří. Molekulové orbitály, jejichž energie je menší než energie orbitalů atomových, z nichž vznikly, se nazývají **orbitály vazebné**. Je-li jejich energie stejná jako orbitalů atomových, mluvíme o **orbitalech nevazebných**, a je-li dokonce větší, jedná se o **orbitály antivazebné**. Zatímco elektrony ve vazebných orbitalech způsobují přitahování atomových jader, mezi nimiž jsou umístěny, elektrony nevazebných orbitalů se vazebně nijak neprojevují a elektrony v orbitalech antivazebných atomová jádra naopak odpuzují.

Připomeňme, že překryvem n atomových orbitalů vzniká n orbitalů molekulových a že v jediném orbitalu, ať atomovém nebo molekulovém, mohou být nanejvýš dva elektrony. Elektrony se vyskytují vždy jen v atomovém či molekulovém orbitalu, nikdy mimo něj.

Někdy je nutno uvažovat i o orbitalech, které nejsou elektrony obsazeny. Nazýváme je **orbitály vakantní** (tj. prázdné) a mohou být zaplňovány elektrony excitovanými (tj. vybuzenými) z orbitalů o nižších energiích např. ultrafialovým zářením.

Je ovšem třeba si uvědomit, že vakantní orbitály jsou jen pomyslné oblasti kolem atomového jádra a to až do té doby, než se zaplní elektrony.

K překryvům atomových orbitalů dochází dvěma způsoby, a to buď **na spojnici** mezi dvěma slučujícími se atomy za vzniku σ vazby, nebo **mimo ni** za vzniku vazby π . V prvním případě je maximum elektronové hustoty na spojnici mezi oběma atomy, v druhém mimo ni a na ní je nulová.

Překryv atomových orbitalů u vazeb π je méně dokonalý než u vazeb σ , proto jsou vazby π méně stabilní.

Zatímco jednoduché kovalentní vazby mají vždy charakter vazeb σ , obsahují násobné vazby vedle vazby σ ještě jednu nebo dvě vazby π , podle toho, zda jde o vazbu dvojnou nebo trojnou.

Elektrony vazeb σ označujeme jako **elektrony σ** , vazeb π jako **elektrony π** .

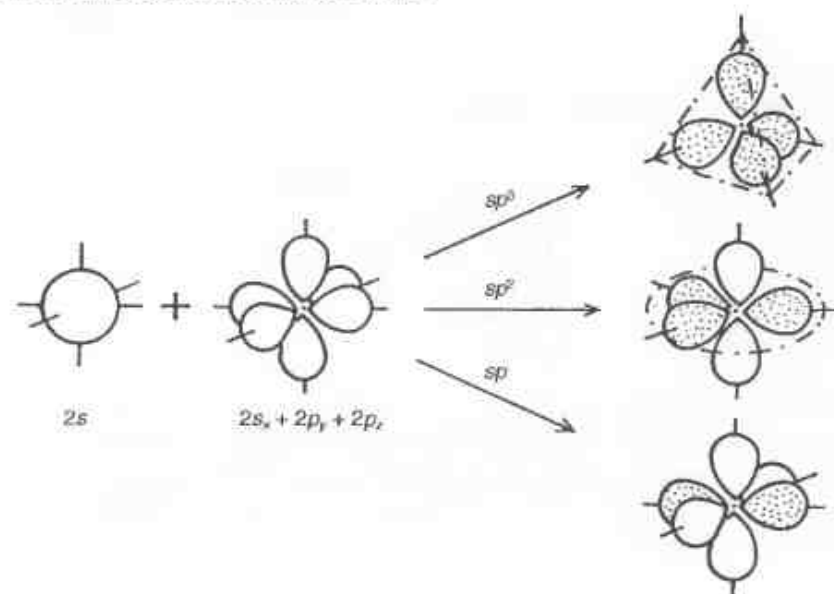
Vedle uvedených atomových orbitalů s , resp. p , případně i dalších zavedli chemici, zabývající se kvantovou chemií (oblast teoretické chemie, aplikující metody kvantové mechaniky na řešení elektronové struktury atomů a molekul) do teorie kovalentní vazby ještě představu **hybridních orbitalů**. Jsou to atomové orbitály, odvozené matematickými operacemi ze základních atomových orbitalů a užitečné při vysvětlování tvarů molekul. Seznámíme se s některými z nich u uhlíkového atomu.

Atom uhlíku obsahuje vedle orbitalu $1s$, o kterém při hybridizaci orbitalů uhlíkového atomu není třeba uvažovat, jeden orbital $2s$ a tři na sebe navzájem kolmé orbitály $2p$. Hybridní orbitály uhlíkového atomu odvozujeme splynutím

orbitalu $2s$ s jedním, dvěma nebo se třemi jeho orbitály $2p$. Jde o jakousi analogii sčítání vektorových sil s tím rozdílem, že výslednicí součtu dvou vektorů je vektor jediný, zatímco splynutím n původních orbitalů vzniká n rovnocenných orbitalů hybridních. Ty orbitály $2p$, které se na hybridizaci nepodílejí, se nemění. Vzniklé hybridní orbitály se označují jako sp (čti *espé*), sp^2 (čti *espé dva*) a sp^3 (čti *espé tři*), a to podle toho, kolik původních orbitalů s a p se na jejich vzniku podílelo. Hybridní orbitály sp jsou dva, sp^2 tři a sp^3 čtyři. Úhel, který spolu svírají osy orbitalů sp je 180° , orbitalů sp^2 120° a orbitalů sp^3 $109^\circ 28'$ (obr. 4.2).

Obrázek 4.2

Tři druhy hybridizace orbitalů uhlíkového atomu



(hybridní orbitály jsou vytečkované)

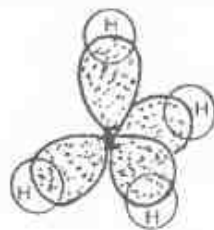
Tvarem se hybridní orbitály blíží více tomu z orbitalů s nebo p , který je v nich více zastoupen.

Hybridní orbitály uhlíkových atomů vytvářejí překryvem s orbitály sousedních atomů pouze vazby σ (nikoli vazby π). Příkladem je molekula **methanu**, v níž se překrývají čtyři hybridní orbitály sp^3 atomu uhlíku s $1s$ orbitály čtyř atomů vodíku (viz obr. 4.3).

Pokud jsou dvojice vazbou σ spojených uhlíkových atomů v hybridizaci sp^2 , jejich nehybridní orbitály $2p$ se orientují v zájmu svého maximálního překryvu vůči sobě rovnoběžně, a vytvoří tak vazbu π . Tím vzniká vazba **C=C**. Nejjednodušším uhlovodíkem, obsahujícím tuto vazbu, je **ethylen** (viz obr. 4.4).

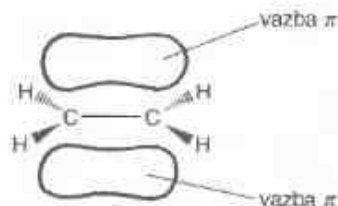
Obrázek 4.3

Překryvy hybridních orbitalů sp^3 uhlíkového atomu s orbitály $1s$ čtyř atomů vodíku v molekule metanu



Obrázek 4.4

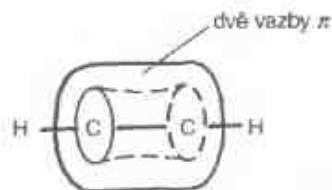
Překryvy nehybridních orbitalů $2p$ v molekule ethylenu



Podobně mohou mezi dvěma atomy vedle vazby σ existovat i dvě vazby π navzájem splývající (při tomto uspořádání jsou uhlíkové atomy v hybridizaci sp). Tak se dospěje k vazbě $C\equiv C$. Nejjednodušší uhlovodík, mající tuto vazbu, je **acetylen** (viz obr. 4.5).

Obrázek 4.5

Překryvy nehybridních orbitalů $2p$ v molekule acetylenu



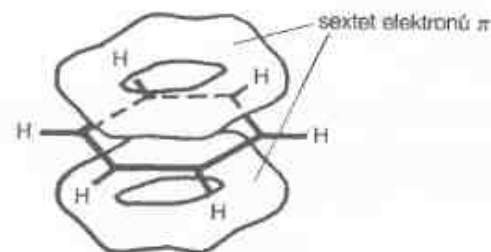
Tři vazby π mezi dvěma uhlíkovými atomy existovat nemohou, což znamená, že čtverná vazba mezi uhlíkovými atomy není možná.

Menší pevnost vazeb π než vazeb σ je příčinou toho, že při chemických reakcích jsou přednostně napadány vazby π .

Se zvláštním uspořádáním elektronů π se setkáváme u **benzenu**. Jeho molekuly tvoří rovinné cykly, vzniklé spojením šesti uhlíkových atomů, z nichž každý váže vazbou σ atom vodíku a je v hybridizaci sp^2 . Nehybridní orbitály $2p$ všech těchto šesti uhlíkových atomů, každý s jedním elektronem, jsou k rovině cyklu kolmé a vzájemně rovnoběžné. Jejich překrytím vzniká systém šesti delokalizovaných elektronů π , rozprostřených ve třech vazebných a vzájemně se prolínajících molekulových orbitálech a tak vytvářejících oblaky nad a pod rovinou cyklu (viz obr. 4.6). Tyto oblaky jsou zodpovědné za elektrofilní substituce na benzenovém jádře, protože přitahují elektrofilní činidla a tím tyto reakce zahajují.

Obrázek 4.6

Překryvy nehybridních orbitalů $2p$ v molekule benzenu



Podobné elektronové uspořádání mají i jiné aromatické monocyklické sloučeniny, jakými jsou např. pyrrol, pyridin nebo thiofen.

5 VZTAH MEZI FYZIKÁLNÍMI VLASTNOSTMI A STRUKTUROU

5.1 Teplota varu

Teplota varu, významná fyzikální konstanta kapalin, stoupá u organických sloučenin obdobné struktury se stoupající relativní molekulovou hmotností. Lze to pozorovat v homologických řadách, tj. v těch, kde se sousední členové liší o skupinu CH_2 .

Jako příklady si uvedme t. v. prvních čtyř členů homologických řad nasycených nerozvětvených acyklických uhlovodíků, alkanů, a dále alkoholů a karboxylových kyselin, viz tab. 5.1.

Tabulka 5.1

Teploty varu prvních čtyř členů homologických řad alkanů, alkoholů a karboxylových kyselin

Název	Vzorec	T. v. (°C)
methan	CH_4	-161
ethan	CH_3CH_3	-88
propan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42
butan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0
methanol	CH_3OH	65
ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78
propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98
butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117
kyselina methanová	HCOOH	101
kyselina ethanová	CH_3COOH	118
kyselina propanová	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	141
kyselina butanová	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	164

Porovnáváme-li teploty varu alkoholů, případně kyselin karboxylových s teplotami varů alkanů, zjistíme, že jsou podstatně vyšší. Je to způsobeno vodíkovými

vazbami mezi hydroxylovými resp. karboxylovými skupinami sousedních molekul. K roztržení těchto vazeb, a tedy i k uvedení těchto sloučenin k varu je proto zapotřebí mnohem vyšších teplot než v případě alkanů¹.

Za upozornění stojí i to, jak s narůstajícím počtem hydroxylových skupin v molekule výrazně narůstá i teplota varu. Jako příklad použijme hydroxyderiváty propanu, viz tab. 5.2.

Tabulka 5.2

Vliv počtu hydroxylových skupin na teploty varu alkoholů

Název	Vzorec	T. v. (°C)
1-propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98
1,2-propandiol	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_3$	188
1,2,3-propantriol	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	290

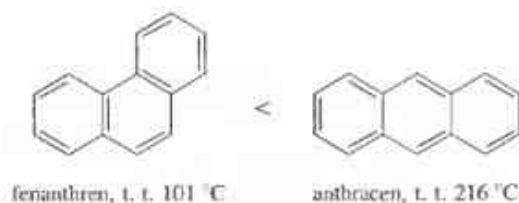
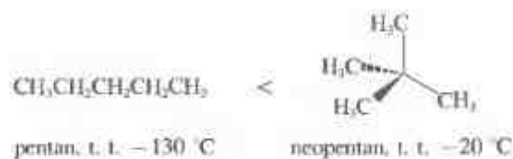
Uvedené sloučeniny jsou za standardních podmínek kapaliny, sloučeniny s ještě větším počtem hydroxylových skupin, např. cukerné alkoholy, jsou pevné látky.

U izomerních sloučenin strukturně blízkých má nejnižší teplotu varu izomer nejrozvětvenější. Tak z izomerních pentanů klesá teplota varu od pentanu (t. v. 36 °C) přes isopentan (t. v. 28 °C) k neopentanu (t. v. 9,5 °C).

5.2 Teplota tání

Teploty tání jsou významnými konstantami tuhých látek. Jsou současně i kritériem jejich čistoty. V čem menším rozmezí látka taje, tím je čistší. Jejich byt jen přibližný odhad na základě struktury sloučeniny je velmi obtížný a málo spolehlivý. Nicméně ve skupině látek, které se strukturně podobají, platí, že nejvyšší teplotu tání má ta sloučenina, jejíž struktura má vyšší stupeň symetrie. Ukažme si to na několika příkladech (stupeň symetrie v jednotlivých dvojicích stoupá zleva doprava):

¹ Sloučeninou s maximální schopností vytvářet intramolekulové vodíkové vazby je voda, H_2O . To se projevuje – ve srovnání se sulfanem H_2S , který tyto vazby není schopen vytvářet – její relativně vysokou teplotou varu. T. v. vody je 100 °C, t. v. sulfanu -61 °C, ač má proti vodě dvojnásobnou relativní molekulovou hmotnost. Díky této vysoké teplotě varu je voda v pozemských podmínkách kapalná, což je ve Vesmíru zřejmě jev zcela výjimečný a je jedním ze základních předpokladů pro vznik a následnou existenci pozemského života.



5.3 Rozpustnost

Reakce se uskutečňují ponejvíce v homogenním prostředí, umožňujícím co nejúčinnější styk reagujících částic. Proto je znalost rozpustnosti látek ve vztahu k jejich struktuře velmi významná.

Rozpouštědla dělíme do dvou skupin, a to na **rozpouštědla inertní**, která s rozpouštěnou látkou nereagují, a na **rozpouštědla reakční**, kdy rozpustnost rozpouštěné látky je umožněna její reakcí s rozpouštědlem. Příklady reakčních rozpouštědel jsou např. anorganické kyseliny, schopné rozpouštět ve vodě nerozpustné aminy za tvorby jejich solí, nebo vodný roztok hydrogenuhlčitanu, rozpouštějící ve vodě nerozpustné karboxylové kyseliny za vzniku jejich solí (za současného uvolňování CO_2).

Voda má mezi rozpouštědly mimořádné postavení a ve většině případů má charakter rozpouštědla inertního. Některé sloučeniny však hydrolyzuje.

Platí, že ve vodě se dobře rozpouštějí sloučeniny se skupinami schopnými vytvářet s molekulami vody vodíkové vazby, tedy zejména sloučeniny se skupi-

nami hydroxylovými, karboxylovými nebo s aminoskupinami, pokud nemají příliš velkou relativní molekulovou hmotnost (zhruba do 6 uhlíkových atomů v řetězci). Čím více těchto skupin sloučenina obsahuje, tím snadněji se bude ve vodě rozpouštět. Příklady ve vodě dobře rozpustných sloučenin jsou nízkomolekulární alkoholy, aminy, aldehydy, ketony a karboxylové i sulfonové kyseliny. Vodíkový atom aldehydové skupiny sám vodíkové vazby netvoří, ale kyslíkový atom karboxylové skupiny s molekulami vody ano.

Sloučeniny, které sice obsahují polární skupiny, ale nevytvářejí vodíkové vazby, jako např. nitrosloučeniny nebo halogenové deriváty, jsou ve vodě nerozpustné. Aromatické sloučeniny s více kruhy jsou většinou ve vodě též nerozpustné.

Při úvahách o rozpustnosti je dobře se řídit poučkou, že podobné se rozpouští v podobném. Nemůžeme proto předpokládat, že iontové sloučeniny jako např. chlorid draselný se budou rozpouštět v nepolárních uhlovodících, zato můžeme očekávat jeho rozpustnost v rozpouštědlech polárních, především ve vodě. Naopak voda nebude rozpouštět sloučeniny nepolární nebo málo polární, jako jsou např. tuky, které se zase budou dobře rozpouštět v nepolárních rozpouštědlech jako např. v diethyletheru, chloroformu či petroletheru.

Polární organické sloučeniny, např. aminy, alkoholy nebo aldehydy se budou dobře rozpouštět v polárních organických rozpouštědlech jako v ethanolu, acetonu nebo v kyselině octové.

Rozpustnost se obvykle výrazně zvyšuje zahříváním.

Správně odhadovat rozpustnost organických sloučenin je především věcí zkušenosti, ale uvedená pravidla při tomto odhadu orientačně poslouží.

5.4 Rotace rovinně polarizovaného světla

Sloučeniny, jejichž molekuly nejsou ztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem, se nazývají **chirální** (řec. *cheir*, dlaň) a vytvářejí dvojice **stereoizomerů**, v tomto případě zvané **enantiomery** nebo **optické antipody**.⁴ Tyto jsou opticky aktivní, tj. každý z nich otáčí rovinu polarizovaného světla, a to sice stejnou mírou, ale jeden, **pravotočivý**, vpravo, a druhý, **levotočivý**, vlevo.

Pro posouzení, zda molekula je či není ztotožnitelná se svým zrcadlovým obrazem, je užitečné sestavit oba modely a porovnat je. Protože to je ale často

⁴ S chiralitou se setkáváme i v běžném životě a jejím příkladem jsou pravá a levá ruka, pravotočivý a levotočivý šroub, pravá a levá plic.

nesnadné, zhotovíme jen model jeden a zjišťujeme, lze-li jím proložit rovinu souměrnosti či zda obsahuje střed souměrnosti.⁵

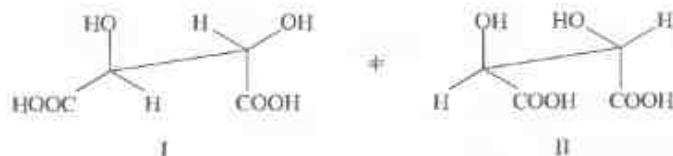
Pokud na takovém modelu molekuly (případně na jejím perspektivním vzorci) nalezneme jeden nebo druhý prvek souměrnosti (případně oba), a to třeba jen v jediné z jejích konformací, je molekula totožná se svým zrcadlovým obrazem, a tudíž je achirální a opticky inaktivní.

Optická aktivita je ve většině případů vázána na chirální (asymetrický) uhlíkový atom, tj. na atom, nesoucí čtyři nesejné ligandy. Každá sloučenina, obsahující ve své molekule jediný chirální atom, existuje ve dvou enantiomerních formách.

Počet stereoizomerů, odpovídajících určitému vzorci, souvisí s počtem chirálních uhlíkových atomů v molekule a odpovídá výrazu 2^n , kde n je rovno počtu těchto atomů. Přitom je ale třeba brát v úvahu i celkovou souměrnost molekuly, takže všechny teoreticky odvozené stereoizomery nemusí být opticky aktivní a mnohé z nich jsou dokonce totožné. V takovém případě je jejich počet menší, než jak by vyplývalo z výše uvedeného výrazu 2^n . Tak v obecném vzorci kyseliny vinné



jsou sice dva chirální uhlíkové atomy (označeny *), ale přesto tomuto vzorci odpovídají nikoli 2^2 , tedy 4, ale jen 3 stereoizomery. Dva z nich jsou enantiomery, I a II, z nichž prvý, kyselina L-vinná (I), je pravotočivý a druhý, kyselina D-vinná (II), levotočivý.



⁵ Rovina souměrnosti molekuly je taková rovina, která půlí těleso na dvě zrcadlově souměrné poloviny (jedna polovina molekuly je zrcadlovým obrazem její druhé poloviny). Některými molekulami lze proložit dokonce několik těchto rovin.

Střed souměrnosti molekuly je takový bod, že jakákoli přímka jím vedená protíná molekulu ve stejné vzdálenosti po obou stranách od něho a v kvalitativně stejném místě. Mnohé molekuly mají jak rovinu, tak i střed souměrnosti. Příkladem je již zmíněný benzen, ale oba tyto prvky souměrnosti nacházíme např. i v židličkové konformaci molekuly cyklohexanu. Jiné mají jen střed souměrnosti, např. 2,5-dioxopiperazin.

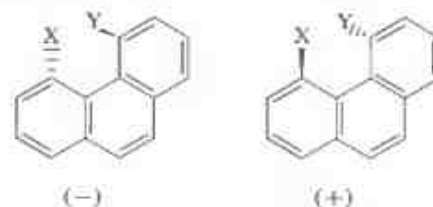


Perspektivní vzorce III a IV jsou totožné, odpovídají opticky inaktivní kyselině mesovinné a představují jen různé konformace téhož stereoizomeru. Jeho optická inaktivita je zřejmá ze vzorce III, který má střed souměrnosti (v polovině centrální vazby C—C) i ze vzorce IV, jímž lze proložit rovinu souměrnosti (půl vazbu mezi prostředními atomy C).⁶

Do stereochemie byl zaveden užitečný pojem diastereomerie. Porovnáváme-li dva stereoizomery, pak jako diastereomery označíme ty, které nejsou svými neztotožnitelnými zrcadlovými obrazy. Tedy jakákoli dvojice stereoizomerů musí být buď enantiomerní, nebo diastereomerní. Tak kyselina mesovinná je diastereomerem jak pravotočivé, tak levotočivé kyseliny vinné. Diastereomery jsou podle této definice i *cis-trans* izomery, tedy např. kyseliny fumarová a kyselina maleinová, protože jde o stereoizomery, které nejsou svými enantiomery.

Většina sloučenin s chirálními uhlíkovými atomy, např. sacharidy nebo steroidy, však obsahuje větší množství chirálních atomů a jeví optickou aktivitu.

V některých případech existence dvojice enantiomerů není vázána na chirální atomy, ale souvisí s celkovou chiralitou molekuly. Příkladem enantiomerů je dvojice 4,5-disubstituovaných fenanthrenů, připomínajících pravotočivé a levotočivé závity. Skupiny X a Y si navzájem překáží (i když to přímo z obrázku není zřejmé), a tak u levotočivého (–) enantiomeru se ocitá skupina X pod skupinou Y a u pravotočivého (+) je tomu naopak.

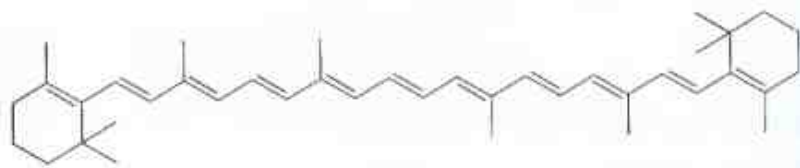


⁶ Opticky inaktivní je i racemická směs, ale tu lze na rozdíl od kyseliny mesovinné rozložit na dvě opticky aktivní složky, tedy na oba enantiomery, které ji tvoří. U kyseliny mesovinné je její inaktivita způsobena vzájemnou kompenzací obou chirálních uhlíkových atomů.

5.5 Barevnost

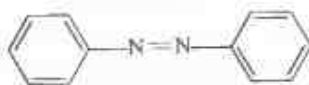
Ani barevnost organických sloučenin není náhodná, ale je důsledkem jejich struktury. Je způsobena tím, že sloučeniny s určitým vnitřním uspořádáním jsou schopny pohlcovat jistou oblast viditelného záření, takže naše oko je vnímá v tzv. **doplňkové barvě**, tj. registruje jen tu jeho část, která nebyla sloučeninou absorbována.

Sloučeniny s jednoduchými vazbami jsou vždy bezbarvé, protože jsou schopny absorbovat jen v oblasti záření pro nás neviditelné, v ultrafialovém záření. Barevnost se projeví až tehdy, když dojde ke konjugaci většího počtu $C=C$ vazeb v molekule, jak je tomu např. u přírodních barviv **karotenů**.



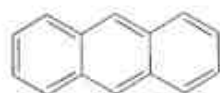
β -karoten

Barevnost způsobuje i kombinace dvojné vazby $N=N$ s dvěma benzenovými jádry. Jejich příkladem je oranžový **azobenzen**, základ velmi důležitých azobarviv.



azobenzen

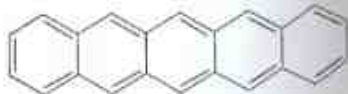
Barevně se projevují i **kondenzované aromatické uhlovodíky**, a to od čtyř jader počínajíc. Uhlovodík se třemi jádry, anthracen, ani jeho izomer fenanthren ještě barevně nejsou.



anthracen,
bezbarvý



tetracen,
žlutý



pentacen,
modrý

Je zajímavé, že k vyvolání barevnosti je dostačující konjugace jen dvou karbonylových skupin, jak to dokazuje žlutá barva **ethandialu** (glyoxalu), $O=CH-CH=O$.

Barevné jsou i **chinony**, nenasycené diketony, v jejichž molekulách jsou v konjugaci karbonylové skupiny $C=O$ s vazbami $C=C$.

Tu část molekuly, která je zodpovědná za absorpci světla, se nazývá **chromofor**.

6 SPONTÁNNOST DĚJŮ A CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

6.1 Spontánní průběh dějů

Podle druhé věty termodynamiky probíhají děje **spontánně** čili **samovolně**, pokud při nich dochází k vzrůstu entropie izolovaného systému. **Entropií** rozumíme stavovou veličinu, která vyjadřuje určitý stupeň neuspořádanosti.

Entropie vzrůstá, pokud se nějaký systém rozpadá na menší části (rozpad skal na balvany až písek), rozptyluje se do okolí (expanze stlačeného plynu do vakua, rozliti kapaliny po povrchu, vyrovnávání opačných elektrických nábojů) nebo dochází k přeměně tzv. ušlechtilé energie, např. mechanické nebo elektrické, v energii méně ušlechtilou, tj. teplo.

Entropie představuje míru **neuspořádanosti systému**. Lze ji přesně definovat matematicky a souvisí s pravděpodobností vzniku určitého uspořádání. Tak např. při smíchání dostatečně velkého množství černých a bílých kuliček a po jejich důkladném protřepání v nádobě je pravděpodobnost, že v jedné polovině nádoby budou jen bílé a v druhé jen černé kuličky, prakticky nulová. Tento stav odpovídá nízké entropii. Naopak pravděpodobnost, že v každé z obou polovin bude přibližně stejný počet bílých i černých kuliček je značná, a tedy i entropie takového uspořádání bude vysoká.

Podobně rozstříháme-li stránku v této knize na jednotlivá písmena, pak je prakticky zcela vyloučené, že by se po jejich promísení samovolně uspořádala tak, aby vznikl původní text.

Stejně tak má hromada cihel větší entropii než jakýkoli dům z nich postavený a napadaný sníh má větší entropii než jakýkoli z něho uplácený sněhulák.

Nejpravděpodobnější stav je stav s nejvyšší entropií a na tento stav pohlížíme jako na stav nejméně uspořádaný.

Všechny děje, probíhající spontánně, nelze uskutečnit v opačném směru dodáním tepla, které se v průběhu děje uvolnilo. Příkladem je roztočený setrvačnick, který se

dříve nebo později zastaví, protože se jeho energie postupně třením přeměňuje v teplo. Ale není možné dodáním tohoto tepla uvést setrvačnick zpět do pohybu.

Přírodní zákony, tedy i zákony termodynamiky, platí nejen ve fyzice, ale i v jiných přírodních vědách, tedy také v chemii, i když jejich projev může mít v každé z nich jinou podobu. Pokusme se najít společné rysy spontánních dějů fyzikálních a chemických, a to na příkladu zřícení laviny s vrcholku hory do údolí a na oxidaci pentanu na oxid uhličitý a vodu.

V prvním případě přechází část potenciální energie padající laviny v důsledku tření sněhové hmoty po svahu hory v teplo. Je tedy tento děj podle toho, co jsme si uvedli, spontánní. Kromě toho se lavina po dopadu roztrhne na menší kusy, což rovněž přispívá k vzrůstu entropie systému.

V druhém případě probíhá chemická reakce, kterou můžeme zapsat rovnicí:



Entropie tohoto systému vzrůstá, protože se při reakci přeměňuje chemická energie, obsažená v reagujících částicích, částečně v teplo (v průběhu reakce se uvolňuje 3 573 kJ·mol⁻¹) a kromě toho dochází k zvětšení počtu molů, a to z původních devíti (1 + 8) na jedenáct (5 + 6), což rovněž přispívá k nárůstu entropie.¹

U chemických reakcí, probíhajících za konstantní teploty a tlaku, lze jejich spontánnost předpovědět z výpočtu **Gibbsovy energie**, která je závislá na **entalpii**, tj. na tepelném zbarvení reakce, a na již zmíněné **entropii** systému, v níž je zahrnuta jak entropie jednotlivých chemických sloučenin (např. entropie acyklických sloučenin je větší než jim odpovídajících cyklických, aromatických větší než obdobných nearomatických), tak i jednotlivé další faktory, jako je počet výchozích a vzniklých částic nebo skupenství vzniklých produktů (entropie stoupá při změně kapaliny v plyn nebo pevné látky v kapalinu).

Vztah mezi Gibbsovou energií G, enthalpií H a entropií S lze vyjádřit vztahem

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{rovnice 1})$$

kde Δ představují rozdíly uvedených stavových veličen v konečném a počátečním stavu (tedy mezi produkty a edukty) a indexy ^o znamenají, že hodnoty jsou vztaheny na standardní podmínky, tj. na teplotu 25 °C, tlak 0,1 MPa a koncentrace výchozích látek v jednotkách mol.

¹ To, že některou reakci označujeme jako spontánní, ještě neznamená, že probíhá za jakýchkoli podmínek. Tak směs par pentanu a kyslíku zreaguje až po zapálení, tedy až když jí byla dodána potřebná **aktivací energie** k uskutečnění reakce. Další potřebné teplo se pak získává v průběhu reakce samé.

Reakce může za standardních podmínek spontánně proběhnout jen v případě, že její ΔG° je záporné. V jejím průběhu záporné ΔG , jehož hodnota se původně rovnala hodnotě ΔG° , postupně vzrůstá, aby po dosažení rovnovážného stavu nabylo nulové hodnoty.

Rozdíl entalpií ΔH° odpovídá teplu pohlcenému nebo uvolněnému při reakci probíhající za konstantního tlaku. Pokud se teplo při reakci pohlcuje, jde o **reakci endotermní**, pokud se uvolňuje, jde o **reakci exotermní**. Hodnota ΔH° u reakcí endotermních je kladná, u exotermních záporná.

Původně se chemici domnívali, že reakce probíhají spontánně tehdy, jsou-li exotermní. Později se ukázalo, že spontánně mohou probíhat i reakce endotermní, pokud při nich dochází k výraznému vzrůstu entropie systému. Americký matematik **J. Gibbs**, žijící v minulém století, ukázal, že o spontánnosti reakce nerozhoduje jenom entalpie, ale i entropie systému.

Je užitečné uvažovat jednak o entropii vesmíru S_{univ} , jednak o entropii uvažovaného systému (chemické reakce) S_{sys} , a to proto, že reakce může probíhat spontánně i tehdy, je-li její $\Delta S_{\text{sys}} < 0$. Pokles entropie ΔS_{sys} totiž ještě neznamená pokles ΔS_{univ} , protože může být převážen velkou zápornou hodnotou ΔH° . To tedy znamená, že spontánnost reakce nezávisí jen na entropii systému ΔS_{sys} , ale i na Gibbsově energii, a lze matematicky dokázat, že její úbytek znamená vzrůst entropie vesmíru.

Záporné ΔG° rovněž znamená, že reakce je schopna za standardních podmínek konat práci.

Předním zájmem chemika je zjistit, zda určitá reakce bude či nebude spontánně probíhat, tedy zda její ΔG° je záporné a reakce je z termodynamického hlediska možná. K tomu je, podle rovnice 1, zapotřebí zjistit ΔH° a ΔS° .

Pro výpočet ΔH° lze použít hodnot **disociačních energií vazeb**. Tyto hodnoty představují ta množství energie, která jsou zapotřebí ke štěpení jednotlivých vazeb (tab. 6.1).

Tabulka 6.1

Některé hodnoty disociačních energií vazeb (v kJ·mol⁻¹ vazby)

	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H	432	414	389	464	565	293	318	339	431	368	297
C		347	293	351	439	289	264	259	331	276	238
N			159	201	272	—	209	—	201	243	—
O				138	184	368	351	—	205	—	201
F					154	540	490	285	255	197	—
Si						176	213	226	360	289	213
P							213	230	331	272	213
S								213	251	213	—
Cl									243	218	209
Br										192	180
I											151

C=C 601
C≡C 837
C=O 732

Tyto hodnoty jsou průměrné, protože kolísají podle chemického okolí vazby.

Při vzniku jakékoli vazby se energie uvolňuje, při jejím štěpení je naopak třeba energii dodat. Hodnota energie vazby uvolněná při vzniku vazby je přesně stejná jako hodnota energie potřebná k jejímu štěpení, ale má záporné znaménko.

ΔH° zjistíme z rozdílu hodnot energií uvolněných při vzniku vazeb nově vytvořených a vazeb původních. Vazby, které se v průběhu reakce nemění, nemá smysl do výpočtu zahrnovat.

Uvedme si výpočet ΔH° pro reakci vodíku s fluorem



Energie uvolněná při vzniku vazby H—H je -432 kJ , F—F -154 kJ a H—F -565 kJ , vždy pro 1 mol, takže

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-565 \text{ kJ}) - [-432 \text{ kJ} + (-154 \text{ kJ})] = -1130 \text{ kJ} + 586 \text{ kJ} = -544 \text{ kJ}$$

Protože vypočtené ΔH° má velkou zápornou hodnotu, znamená to, že reakce má dobré předpoklady spontánně proběhnout, pokud tomu nezabrání entropický faktor $T\Delta S^\circ$ rovnice I (v tomto případě tomu tak není a reakce skutečně probíhá spontánně).

Hodnoty rozdílů entropií produktů a eduktů, tedy ΔS° , lze někdy zjistit z tabulek, ale jindy je to obtížné. Proto se při předpovědi, jestli bude reakce probíhat, často uchylujeme jen k odhadu jeho hodnoty, a to na základě těchto kritérií:

ΔS° bude kladné, a tedy pro vznik produktů příznivé, jestliže:

- reakce je provázána změnou skupenství pevného v kapalné či plynné nebo kapalného v plynné,
- počet molů produktů je větší než počet molů eduktů (hoření uhlovodíků, dehydrogenace cykloalkanů),
- z molekul cyklických vznikají molekuly acyklické (oxidace cyklohexanonu na kyselinu adipovou)⁸,
- dochází k zániku elektrických nábojů v částicích nebo aspoň k jejich rozptýlení (delokalizaci), případně k rozptýlení elektronů π či nevazebných elektronových párů v molekulách na více atomů (např. delokalizace elektronů π v molekule benzenu).

Z rovnice I vyplývá, že ΔG° má zápornou hodnotu tehdy, je-li ΔH° záporné a ΔS° kladné. Bude-li naopak ΔH° kladné a ΔS° záporné, pak ΔG° je kladné

⁸ Někdy ale pozorujeme naopak spontánní cyklizace acyklických sloučenin, např. u monosacharidů. Vysvětlení spočívá v tom, že tak vznikají pevnější vazby, takže ΔH převáží nad $T\Delta S$.

a reakce neprobíhá. Při ΔH° kladném a ΔS° kladném stejně jako při ΔH° záporném a ΔS° záporném nemůžeme odhadnout, zda reakce bude či nebude probíhat.

Jestliže ΔG° určité reakce je sice kladné, ale nepřesahuje o mnoho víc než jednu desítku $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, může se někdy úpravou reakčních podmínek, např. koncentrací eduktů, dosáhnout toho, aby ΔG (tedy rozdíl Gibbsových energií produktů a eduktů za nestandardních podmínek) bylo záporné a reakce probíhala spontánně.

Hodnota ΔG° reakce, probíhající z výchozího do konečného stavu, má stejnou absolutní hodnotu, ale opačné znaménko než ΔG° reakce přesně opačné. Tak v případě oxidace vodíku kyslíkem na vodu má ΔG° hodnotu $-237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zpětná reakce, tedy rozklad vody na oba plyny, musí mít tedy hodnotu $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a tedy spontánně proběhnout nemůže. Nicméně dodá-li se toto množství energie jednomu molu vody formou elektrické energie, lze zpětnou reakci uskutečnit (elektrolýza vody).

Závěrem je třeba znovu připomenout, že nutným předpokladem pro spontánní, tedy pro úspěšný průběh reakce za standardních podmínek je, aby její ΔG° bylo záporné ($\Delta G^\circ < 0$), ale i když je tento předpoklad splněn, nemusí se ještě reakce z důvodů kinetických uskutečnit.

6.2 Chemické rovnováhy

Uskutečňuje-li se chemický děj v uzavřené soustavě, kdy všechny částice zůstávají ve vzájemném styku a žádné z ní neunikají, pak probíhá nejen přeměna eduktů v produkty, ale i zpětná přeměna produktů v edukty. Jde tedy o dvě protichůdné reakce, které probíhají různou rychlostí. Rychlost jedné postupně klesá a druhé se zvětšuje a to až do okamžiku, kdy se vyrovnají. Tento dynamický děj označujeme jako **chemickou rovnováhu**, tedy stav, kdy za jednotku času vznikne stejné množství produktu jako se jej rozloží.

Uvažujme reakci eduktů A a B, které se zčásti mění v produkty C a D, takže po dosažení rovnováhy je přítomno konstantní množství každé ze složek reakční směsi. Tento rovnovážný stav vyjadřuje reakční schéma



kde m , n , p , q jsou stechiometrické koeficienty.

Rovnovážná konstanta reakce má tvar zlomku, v jehož čitateli jsou součiny koncentrací produktů a ve jmenovateli součiny koncentrací eduktů, případně součiny jejich mocnin. Její hodnota závisí na teplotě.

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

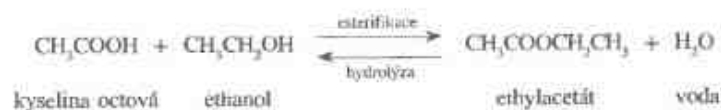
Přitom [A], [B], [C] a [D] představují molární koncentrace eduktů a produktů v rovnovážném stavu (tedy za podmínek, kdy je relativní koncentrace všech složek reakční směsi konstantní a dále se nemění).

Hodnota K se může pro různé reakce pohybovat od nuly (kdy výchozí látky vůbec spolu nereagují) prakticky do nekonečna (kdy výchozí látky spolu reagují kvantitativně). Pro reakci $A + B \rightleftharpoons C + D$, vycházející jen z eduktů smíchaných ve stechiometrickém poměru, bude za konstantního objemu pro $K = 1$ po dosažení rovnováhy ve směsi stejné množství eduktů i produktů:

$$1 = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad 1 - 2x + x^2 = x^2, \quad x = 0,5$$

x je molární koncentrace produktů, $(1-x)$ molární koncentrace eduktů.

Stanovení rovnovážných konstant zvrtných reakcí si můžeme předvést na systému kyseliny, alkoholu, esteru a vody, např.:



Provádí se v rozpouštědle, např. v dioxanu, v němž se edukty i produkty neomezeně rozpouštějí, a tak je zajištěno homogenní prostředí.

Jde o dynamickou rovnováhu, po jejímž ustavení je množství produktů vzniklých za jednotku času rovno množství eduktů za tutéž dobu zaniklých.

Po smíchání 1 mol kyseliny a 1 mol alkoholu se za standardní teploty po několika dnech sníží koncentrace obou přibližně na 1/3 mol a vzniknou 2/3 mol esteru a 2/3 mol vody. Je tedy rovnovážná konstanta této esterifikace rovna

$$K = \frac{2/3 \text{ mol} \cdot 2/3 \text{ mol}}{1/3 \text{ mol} \cdot 1/3 \text{ mol}} = 4$$

Vydeme-li naopak z 1 molu esteru a 1 molu vody, sníží se za týchž podmínek koncentrace obou na 2/3 molu a vznikne 1/3 molu kyseliny a 1/3 molu alkoholu.

Rovnovážná konstanta hydrolyzy je tedy

$$K' = \frac{1/3 \text{ mol} \cdot 1/3 \text{ mol}}{2/3 \text{ mol} \cdot 2/3 \text{ mol}} = \frac{1}{4}$$

Součin obou těchto konstant, $K \cdot K'$, je roven jedné, protože jedna je reciprokou hodnotou druhé. Tento vztah rovnovážných konstant zvrtných reakcí platí obecně.

Je třeba poznamenat, že ustavení rovnováhy lze v tomto případě výrazně urychlit katalýzou minerální kyselinou, např. kyselinou sírovou (na hodnoty K nemá katalyzátor žádný vliv).

Pokud chceme zvýšit výtěžky produktů, lze to učinit využitím principu Le Chateliera, např. porušováním rovnovážného stavu odstraňováním některého ze vznikajících produktů, v tomto případě vody (jejím azeotropním oddestilováním z reakční směsi), nebo výrazným zvýšením koncentrace jedné z reagujících složek, lhostejno které, např. na desetinásobek.

Potom

$$K = \frac{x^2}{(10-x) \cdot (1-x)} = 4, \quad x = 0,978$$

Výtěžek se tedy takto výrazně zvýší, protože za těchto podmínek vzniká 0,978 mol ethylacetátu a totéž množství vody oproti jen 0,66 mol týchž sloučenin, vzniklých při výchozích koncentracích 1 mol kyseliny octové a 1 mol ethanolu.

Hodnotu rovnovážné konstanty K je možno vypočítat z rovnice II:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K \quad \text{rovnice II}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

kde ΔG° je rozdíl Gibbovy energie produktů a eduktů a vypočte se z již dříve uvedené rovnice I:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Bude-li $\Delta G^\circ < 0$, musí být $K > 1$, a tedy množství produktů po ustavení rovnováhy převáží nad edukty.

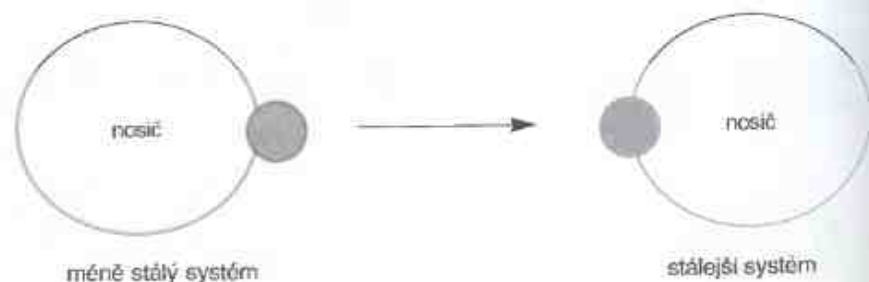
7 REAKCE REDOXNÍ A ACIDOBAZICKÉ

Společnou vlastností **elektronů** a **protonů** je to, že **soustřeďují na nepatrné hmotě jednotkový elektrický náboj**. To je důvod, proč jsou tyto částice mimořádně reaktivní a proč se v průběhu chemických reakcí nevyskytují samostatně, ale vždy připojeny k nějakému „nosiči“. Z něho se mohou přesunovat na jiný za předpokladu, že nově vytvořený systém bude **stálejší**, než byl původní. Jde tedy o určitou formu soupeření „nosičů“ o elektrony, resp. o protony.

Formálně si to můžeme přiblížit obrázkem, představujícím přesun elektronu či protonu (mřížkovaný kruh) z jednoho na druhý nosič, do něhož bude lépe „zasazen“.

Obrázek 7.1

Přesun elektronu nebo protonu za vytvoření stálejšího systému



Pokud se přesuny týkají elektronů, označujeme je jako **reakce redoxní**, pokud přesunu protonů, jde o **reakce acidobazické**.

7.1 Reakce redoxní

Uvažujme přenos elektronů při reakci železnatých iontů s ionty ceričitými



Při ní jedny ionty své elektrony poskytují (Fe^{2+}) a druhé je přijímají (Ce^{4+}). Ionty elektrony poskytující se označují jako **redukční činidla** a ionty elektrony přijímající jako **oxidační činidla**. Redukčním činidlem je tedy v tomto případě Fe^{2+} a oxidačním činidlem Ce^{4+} .

Označení **reakce redoxní** byl pro tento typ zaveden proto, že **redukce** jedněch iontů může probíhat jen tehdy, pokud se druhé současně oxidují.

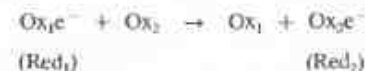
Pro lepší pochopení těchto dějů je vhodné pohlížet na **redukční činidlo jako na jeho oxidovanou formu, vazající elektron (případně elektrony) a schopné jej (je) poskytovat**, a na **redoxní reakce pohlížet jako na soupeření dvou oxidovaných forem o elektron**.

Podle toho můžeme považovat ionty železnaté za ionty železité, poutající elektron, jimž se ionty ceričité snaží tento elektron odejmout. A to se jim také daří, protože vzniklý systém $[\text{Ce}^{4+}]\text{e}^-$, tedy Ce^{3+} , je **stálejší než původní systém $[\text{Fe}^{3+}]\text{e}^-$, tedy Fe^{2+}** .

Podle toho může výše uvedená rovnice mít formu:



Použijeme-li pro oxidační činidlo obecný symbol Ox a pro redukční Red, můžeme průběh redoxních dějů vyjádřit takto:



Obecně platí, že **čím silnější je redukční činidlo Red, tedy Ox e^- , tím slabší je jeho oxidovaná forma Ox a naopak**.

To znamená, že produktem redoxních reakcí je opět dvojice činidel, redukčního a oxidačního, avšak **při spontánním průběhu reakce je vzniklé oxidační i redukční činidlo vždy slabší, než bylo oxidační a redukční činidlo původní**.



Uvedená oxidace železnatých iontů ionty ceričitými probíhá kvantitativně, a proto je možno ji využívat v analytické chemii.

Uvedme si ještě jiný příklad redoxní reakce, a to reakci draslíku s chlorem (pro zjednodušení uvažujme reakci atomu draslíku ne s molekulou, ale s atomem chloru).



Tato reakce, v níž atom K představuje redukční činidlo ($[\text{K}^+]\text{e}^-$) a atom Cl činidlo oxidační ($[\text{Cl}^-] - \text{e}^-$), proběhne bouřlivě, což znamená, že draslík je velice silným redukčním činidlem a chlor velice silným činidlem oxidačním. Nicméně zpětná přeměna iontů K^+ a Cl^- v atomy K a Cl je též uskutečnitelná, ale nikdy spontánně, nýbrž dodáním elektrické energie. To je případ elektrolýzy taveniny chloridu draselného.

7.2 Reakce acidobazické

Všimneme si nyní přesunu jiného druhu částic, **protonů**. Protože, podobně jako elektrony, jsou to částice o velmi malé hmotnosti s jednotkovým elektrickým nábojem, nejsou schopny při chemických reakcích samostatné existence a **jsou vždy vázány na jinou částici**. Typickým příkladem jsou **hydroxoniové ionty**, H_3O^+ , kde je proton H^+ vázán na jeden z ne vazebných elektronových párů molekuly vody. Tato částice je již dostatečně stálá a setkáváme se s ní ve vodných roztocích kyselin.

Chemikům je již dlouhou dobu známo, že některé látky mají **kyselé** a jiné **bazické** (zásadité) vlastnosti a že jejich vzájemným působením se jejich agresivní, žíravé účinky ruší, **neutralizují**. Vysvětlení podal koncem minulého století švédský chemik **Arrhenius** (spolu s německým chemikem Ostwaldem). Je založené na představě, že v kyselém prostředí existují vodíkové kationty, H^+ , a v alkalickém prostředí anionty hydroxidové, OH^- , které se vzájemně neutralizují za tvorby vody.



Tato teorie, jakkoli sehrála v chemii významnou úlohu, je nepřesná v tom, že vodíkové ionty jako takové v roztocích neexistují, a navíc je nepoužitelná při vysvětlování reakcí kyselin a bazí v nevodném prostředí.

Dnes užívanou definici kyselin a zásad vypracovali nezávisle na sobě začátkem dvacátých let dánský chemik **Brønsted** a anglický chemik **Thomas**

Lowry a podle nich je toto pojetí kyselin a zásad označováno jako **Brønstedova-Lowryho teorie kyselin a zásad**.⁹

Podle ní je **kyselinou každá částice, schopná poskytovat proton**, H^+ , a **bazí či zásadou každá částice schopná proton přijmout**.

V praxi to znamená, že každá částice, molekula či kation, obsahující vodík, je v tomto smyslu **kyselinou**, protože může, více či méně snadno, jej odštěpit jako proton.

Příklady kyselin:

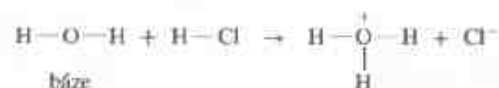


Bazí může být každá částice, molekula či anion, schopná vázat proton na svůj ne vazebný elektronový pár, případně na elektrony π .¹⁰

Příklady bazí:



Každá částice, která obsahuje jak vodíkový atom, tak i ne vazebný elektronový pár, se může chovat jako kyselina, tedy proton odštěpovat, i jako báze, tedy proton přijímat. Takové sloučeniny označujeme jako **amfoterní** a jejich příkladem je voda. Ta např. vůči hydridu sodnému, NaH, přesněji vůči jeho hydridovému aniontu, H^- , se chová jako kyselina a poskytuje mu proton, kdežto vůči plynnému chlorovodíku, $\text{H}-\text{Cl}$, jako báze, protože váže jeho proton na svůj ne vazebný elektronový pár.



Znamená to tedy, že **pojmy kyselina a báze jsou relativní**, a že to, zda se amfoterní sloučenina bude chovat jako kyselina či jako báze, záleží na tom, s čím reaguje. V uvedených případech si velice silná báze, hydridový anion, vynutí, že se voda vůči němu chová jako kyselina, kdežto velice silná kyselina, plynný chlorovodík, donutí vodu, aby se vůči němu chovala jako báze.

⁹ Jméno dánskému chemikovi se vyslovuje *brønsted*, anglického *lowry*. V učebnicích se často v souvislosti s touto teorií uvádí jen jméno Brønstedovo.

¹⁰ Je to případ reakce protonů s elektrony π násobných vazeb nebo aromatických jader.

Po odštěpení protonu z kyseliny se mění původní vazebný elektronový pár na nevazebný a zůstává poután k částici, z níž se proton odštěpil, naopak po přijetí protonu báze se z původního nevazebného elektronového páru báze stává pár vazebný.

Z výše uvedených konstatování vyplývá, že každá kyselina je vlastně bazí poutající proton a že při reakcích kyselin s bázemi, tzv. reakcí acidobazických,¹¹ spočívajících v přesunu protonu z kyseliny na bázi, jde vlastně o soupeření dvou bazí o proton, při němž je úspěšnější ta, která poutá přijatý proton pevněji.

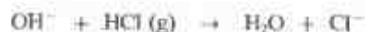
V chemické symbolice se kyseliny obecně značí písmenem A (lat. *acidum*, kyselina) a báze B (lat. *basis*, báze). Jestliže jsme řekli, že kyselinu můžeme považovat za zásadu poutající proton, můžeme reakci mezi kyselinou a bazí psát takto:



Má-li tato reakce spontánně probíhat, pak musí být vzniklá zásada B_2 slabší než původní zásada B_1 , a tedy i vzniklá kyselina A_1 slabší než kyselina původní, A_2 .

Uvedme si tři konkrétní příklady:

a) reakce probíhá spontánně



Báze OH^- je tedy mnohem silnější než Cl^- , stejně jako kyselina HCl než H_2O .

b) ustavuje se rovnováha



Báze OH^- a CH_3O^- jsou přibližně stejně silné obdobně jako stejně silné jsou dvojice kyselin CH_3OH a H_2O .

c) reakce prakticky neprobíhá



Báze Br^- je mnohem slabší než voda, H_2O , a kyselina H_3O^+ mnohem slabší než plynný bromovodík, HBr .

¹¹ Acidobazické reakce se týkají přesunu protonů a jsou obdobou redoxních reakcí, které se týkají přesunu elektronů.

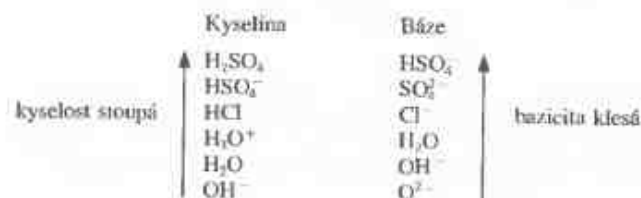
¹² Ide o dokonalou analogii mezi $Red (= Ox e^-)$ a $A (= HB)$, tak i mezi Ox a B .

Máme-li odhadnout, zda reakce kyseliny s bazí proběhne či nikoli, potřebujeme k tomu porovnávat sílu původních kyselin a zásad se silou kyselin a zásad při reakci vznikajících. Jak jsme uvedli výše, pokud budou vznikající kyseliny a zásady slabší než původní, bude reakce spontánně probíhat.

Už jsme si řekli, že kyselina je vlastně báze poutající proton. Proto na sílu kyseliny můžeme usuzovat podle síly báze od ní odvozené.

Kyselinu a bázi, od ní odvozenou odtržením protonu, označujeme jako konjugovanou kyselinu a konjugovanou bázi, obě společně pak jako konjugovaný pár.

Čím silnější je konjugovaná báze, tím slabší je k ní konjugovaná kyselina a naopak. Příklady konjugovaných párů:



Síla kyseliny se udává pomocí disociační konstanty K_a , která se odvozuje z její reakce s vodou:



Čím větší je K_a , tím jde o silnější kyselinu. Častěji než disociační konstanty K_a se ale užívá jejího záporného logaritmu, pK_a . V tomto případě naopak platí, že čím menší je hodnota pK_a , tím je kyselina silnější. Hodnoty pK_a silných kyselin leží kolem nuly, středně silných kyselin nejsou větší než 5, slabých kyselin jsou nad touto hodnotou.

Analogicky existuje i disociační konstanta K_b a pK_b pro báze.

7.3 Acidobazické vlastnosti jednoduchých hydridů

Pro pochopení acidobazických vlastností mnohých derivátů uhlovodíků je důležité porozumět acidobazickým vlastnostem některých jednoduchých hydridů 2. periody, a to methanu, amoniaku, vody a fluorovodíku. K těmto hydridům

připojme ještě vzácný plyn 2. periody neon, jehož hydrid sice není známý, ale v našich úvahách o kyselosti a bazicitě má s uvedenými hydridy patrnou souvislost.

Budeme se tedy zabývat řadou:



a všimneme si nejprve jejich **bazicity**. V případě methanu nemůžeme o bazicitě uvažovat, protože jeho molekuly neobsahují nevazebný elektronový pár, a tedy nemají schopnost poutat proton. O ostatních členech uvedené řady známe z experimentální zkušenosti, že jejich bazicita klesá takto



tedy od amoniaku k neonu, který je vůči napadení protonem absolutně inertní. Hledáme-li strukturní důvody tohoto poklesu bazicity, dojdeme k překvapivému **paradoxu**, že čím víc nevazebných elektronových párů má atom, tím menší je jeho bazicita.

Tento jednoduchý závěr hraje významnou roli v chápání acidobazických vlastností a reaktivity vůbec, a to nejen těchto hydridů, ale i řady jiných sloučenin. Dá se předpokládat, že se stoupajícím počtem nevazebných elektronových párů dochází k jejich interakci, a tím ke snížení jejich reaktivity.

Podle již dříve uvedených kritérií platí, že čím snadněji nějaká částice přijímá proton, tedy čím je bazičtější, tím slabší je její konjugovaná kyselina. Připojením protonu k jednotlivým členům uvedené řady bazí odvodíme jejich konjugované kyseliny, v tomto případě kationty, jejichž kyselost stoupá v řadě



Částice $[\text{NeH}^+]$ je samozřejmě zcela hypotetická, nicméně vhodně zapadá do našich úvah.

Kyselost hydridů stoupá ve směru



Vynecháváme neon, protože ten se jako kyselina chovat nemůže. V tomto případě tendence odštěpovat proton, tedy **kyselost, naopak stoupá s narůstajícím počtem nevazebných elektronových párů na atomu, poutajícím vodíkový atom.**

Bazicita odpovídajících konjugovaných bazí ve stejném směru klesá



tedy v soulase s tím, jak se zvětšuje počet nevazebných elektronových párů těchto aniontů.

Uvažujme nyní o jiné řadě hydridů, o **halogenovodících**. Je dobře známo, že jejich **kyselost stoupá v řadě**



a to přesto, že elektronegativita v nich obsažených atomů halogenů stejným směrem klesá. V tomto případě je počet nevazebných elektronových párů ve valenční slupce týž.

Z fyziky je známo, že stálost systému izolovaných koulí z téhož kovu, nesoucích též elektrický náboj, stoupá s jejich rostoucím povrchem. Aplikujeme-li toto pravidlo na báze k těmto halogenovodíkům konjugované, dospějeme k závěru, že jejich stálost stoupá v řadě



a že tedy ve stejném směru se zmenšuje jejich **bazicita**.

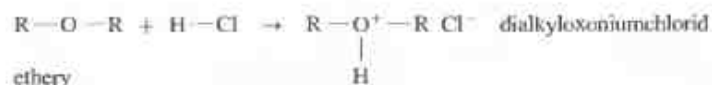
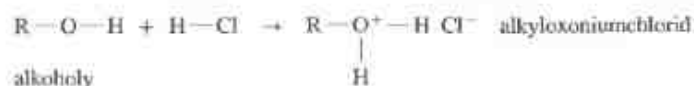
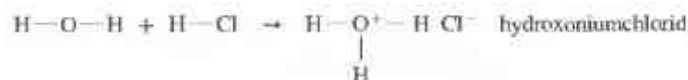
A protože jodidový anion I^- je nejslabší bazí, musí být jemu konjugovaná kyselina, tedy jodovodík, nejsilnější ze všech halogenovodíků.

7.4 Acidobazické vlastnosti derivátů hydridů

I zde samozřejmě platí, že bazicita částice je nepřímo úměrná kyselosti její konjugované kyseliny a naopak. Všimát si budeme derivátů vody, amoniaku a methanu a budeme uvažovat o postupném nahrazování jejich vodíkových atomů alkylovými, Alk, arylovými, Ar, acylovými, RCO, a alkyloxykarbonylovými skupinami, COOR.

7.4.1 DERIVÁTY VODY

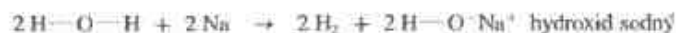
Náhradou vodíkových atomů alkylovými skupinami v molekulách vody dospějeme k molekulám **alkoholů**, $\text{R}-\text{OH}$ nebo **etherů**, $\text{R}-\text{O}-\text{R}$. Bazicita jejich kyslíkových atomů zůstává srovnatelná s bazicitou kyslíkových atomů vody, takže účinkem kyselin se tvoří rovněž analogické oxoniové soli. Ukažme si to na jejich reakci s plynným chlorovodíkem:



Oxoniové soli jsou stále jen v roztoku a při pokusu o jejich izolaci se rozkládají na původní složky. Jsou proto mnohem méně stálé než soli amonné či amoniové,¹³ které izolovat lze. To souvisí s větší bazicitou amoniaku a jeho derivátů ve srovnání s vodou a jejími deriváty.

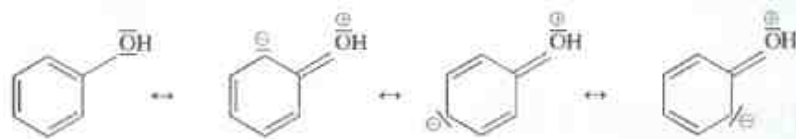
Oxoniové soli jsou meziproducty mnoha organických reakcí.

Kyselé vlastnosti vody a alkoholů jsou velmi slabé a projevují se teprve tehdy, když na ně působíme silnými bázemi, jakými jsou např. alkalické kovy. V těchto případech vznikají hydroxidové nebo alkoxydové (alkoholátové) ionty. V případě etherů žádné takové ionty nevznikají, protože na kyslíkovém atomu atomy vodíku nejsou.



Bazicita hydroxidových a alkoxydových iontů je přibližně stejná.

Zaměníme-li vodíkový atom vody arylem, např. fenylem, dospějeme k **fenolům**. Jejich bazicita je menší než bazicita alkoholů, a to proto, že jejich nevázané elektronové páry na atomech O jsou vtahovány do aromatického jádra a tím méně ochotné se protonizovat:



rezonanční struktury fenolu

¹³ Amonné soli jsou analogií solí hydroxoniových, amoniové soli zase solí alkyl- nebo dialkyl-oxoniiových.

Z nich dále vyplývá, že obě polohy *ortho* i poloha *para* jsou elektronově obohaceny a že reakce fenolu s elektrofilními činidly bude probíhat přednostně v těchto polohách.

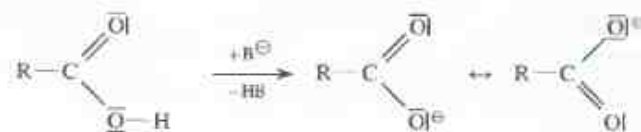
Fenoly jsou však proti alkoholům o několik řádů kyselější, a to proto, že po odštěpení protonu z molekuly fenolu je fenolátový anion – oproti alkoxydovému – výrazně stabilizován delokalizací.



rezonanční struktury fenolátového anionu

Kyselost fenolu, byť nedosahuje takové síly jako karboxylových nebo dokonce minerálních kyselin, dala mu dnes již téměř zapomenuté jméno, kyselina karboxylová.

Ještě výrazněji ovlivní kyselost zavedení acetylové skupiny, R—CO, na místo vodíkového atomu vody. Vznikají tak **kyseliny karboxylové**, které jsou zase o několik řádů kyselější než fenoly. Jejich kyselost je způsobena tím, že karboxylátový anion je stabilizován delokalizací svého náboje rovnoměrně na oba kyslíkové atomy.



kyselina karboxylová

anion karboxylové kyseliny

Protože obecně platí, že snadnost odštěpení protonu kyseliny vždy závisí na síle báze, kterou na kyselinu působíme, bude rozdíl ve snadnosti odštěpení protonu z molekul karboxylových kyselin účinkem slabé báze, jakou je voda, nebo účinkem silné báze, jakými jsou hydroxidové ionty. Tak reakcí s vodou odštěpují karboxylové kyseliny protony jen v malé míře, s hydroxidy alkalických kovů se uskutečňuje jejich odštěpení velmi snadno. Rovnováha reakce je tedy v prvním případě výrazně posunuta ve prospěch eduktů,¹⁴ v druhém případě ve prospěch produktů, tedy solí karboxylových kyselin.¹⁵

¹⁴ V Arrheniově pojetí kyselin a bází mluvíme o disociaci karboxylových kyselin ve vodě.

¹⁵ Soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy reagují mírně alkalicky, protože v rovnovážné směsi jsou stále přítomny hydroxidové ionty. Podle Arrheniovy teorie jde o hydrolyzu solí slabých kyselin se silnými zásadami.



anion karboxylové kyseliny

Kvantitativní porovnání kyselosti vody, alkoholů, fenolů a karboxylových kyselin vyplývá z jejich hodnot pK_a , z nichž je zřejmé, že ze srovnávaných sloučenin jsou nejkyselější karboxylové kyseliny.

	pK_a
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	≈ 14
$\text{AlkOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AlkO}^-$	≈ 16
$\text{ArOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ArO}^-$	≈ 10
$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{RCOO}^-$	≈ 5

Rozdílnost fenolů a karboxylových kyselin dokazuje i to, že zatímco karboxylové kyseliny reagují i s tak slabou bazí jako je hydrogenuhličitan HCO_3^- za uvolnění oxidu uhličitého, fenoly nejsou dost kyselé na to, aby jej také rozkládaly.

Bazické vlastnosti kyslíkových atomů jsou v kyselinách sice stále zachovány, ale bazicita je tak malá, že se projevuje až vůči velmi silným kyselinám. Nicméně protonované formy karboxylových kyselin¹⁶ jsou meziprodukty mnoha reakcí, např. při kyselé katalyzované esterifikaci karboxylových kyselin.

7.4.2 DERIVÁTY AMONIAKU

Zavedením alkylových skupin do molekuly amoniaku namísto atomu nebo atomů vodíků nepřináší výrazné změny bazicity oproti amoniaku. Takto vzniklé **aminy** s vodou vytvářejí jen malé množství amoniových a hydroxidových iontů, protože rovnováha je výrazně posunuta ve prospěch eduktů:



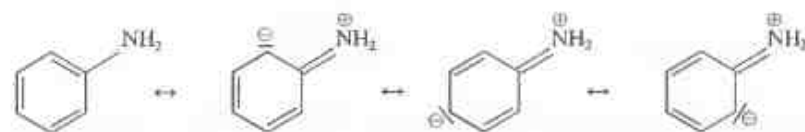
(nejméně jeden R je alkyl, zbylé jsou H)

¹⁶ U karboxylové skupiny může docházet k protonaci kteréhokoli z jejích dvou kyslíkových atomů.

S kyselinami tvoří aminy ochotně **solí amoniové**.¹⁷ Jako příklad může posloužit reakce trialkylaminu s chlorovodíkem:



Jinak je tomu v případě zavedení skupiny nebo skupin arylových. Porovnáme-li bazicitu fenylderivátu amoniaku, **anilinu**, s amoniakem, zjistíme, že anilin je přibližně 10^6 krát slabší bazí než amoniak. Tento dramatický rozdíl je způsoben tím, že ne vazebný elektronový pár na atomu dusíku je delokalizován na fenylové skupině, a tedy méně ochotný přijímat proton.

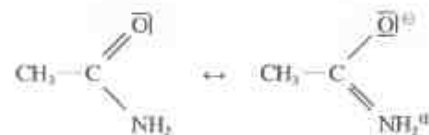


rezonanční struktury anilinu

Z těchto struktur současně vyplývá, že v obou polohách *ortho* i v poloze *para* se objevuje elektronové zhuštění a že v těchto místech dochází k snadnějšímu napadení molekuly elektrofilními činidly.

Zavedení dalších fenylových skupin do molekuly amoniaku jeho bazicitu dále zeslabuje, protože jeho ne vazebný elektronový pár může být delokalizován i na ně. Zatímco anilin reaguje se zředěnými kyselinami a tvoří např. se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou **hydrochlorid anilinu**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, je **trifenylamin**, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ již tak málo bazický, že je inertní i vůči konc. kyselině sírové.

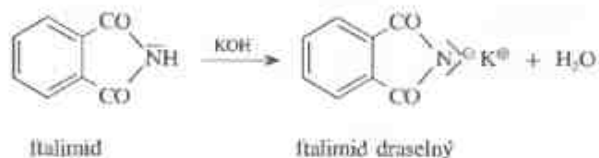
Účinnější skupinou, schopnou delokalizovat elektrony, než jsou arylly, je skupina acylová. O tom jsme se přesvědčili již u aniontů RCOO^- . Substitucí amoniaku acylem dospějeme k **amidům**, konkrétně substitucí acylem dojdeme k **acetamidu**. Jeho ne vazebný elektronový pár na atomu dusíku je velmi účinně delokalizován acetylovou skupinou, takže jeho protonace je obtížná a původní bazické vlastnosti amoniaku se v tomto jeho derivátu ztrácejí.



rezonanční struktury acetamidu

¹⁷ Amonné soli jsou soli amoniaku, amoniové soli jsou soli aminů.

Zavedení dvou acylových skupin do molekuly amoniaku vede k **imidům** o vzorci $(RCO)_2NH$. Ty nejenže nevazebným elektronovým párem atomu N s ohledem na jeho delokalizaci do obou acylových skupin nejsou schopny poutat proton, ale dokonce vodíkový atom dusíku je kyselý. Typickým příkladem kyselé povahy vodíkového atomu v imidu je **ftalimid**, imid kyseliny ftalové, který účinkem hydroxidu draselného vytváří draselnou sůl, **ftalimid draselný**.

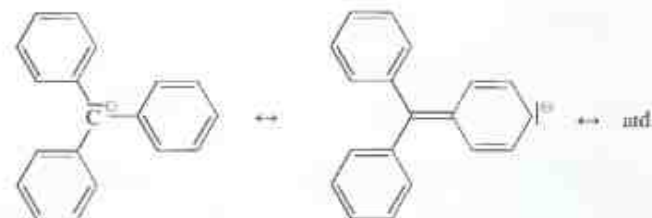


Ve srovnání s imidy jsou amidy mnohem méně kyselé a odštěpení protonu z amidové skupiny je obtížné a je možné jen za použití nejsilnějších bazí, např. hydridu sodného.¹⁸

7.43 DERIVÁTY METHANU

Homology methanu, podobně jako methan sám, nemají nevazebné elektronové páry, a proto nemají ani bazický charakter, ale pro přítomnost vodíkových atomů v jejich molekulách je lze řadit ke kyselinám. Methan sám je kyselina jen teoreticky, protože odštěpením protonu z jeho molekuly by vznikla nesmírně silná báze, CH_3^- . I když zavedením fenylové skupiny namísto jednoho z jeho vodíků kyselost stoupne o mnoho řádů, protože z toluenu vzniklý anion $C_6H_5CH_2^-$ svůj nevazebný elektronový pár delokalizuje do jádra, je **toluen** stále kyselinou velice slabou. Teprve záměnou tří vodíkových atomů fenylely dospějeme k **trifenylnmethanu**, od něhož je možno připravit jeho sodnou sůl, **trifenylnmethylnatrium**, $(C_6H_5)_3C^- Na^+$. Vysvětlení tohoto jevu opět spočívá v tom, že trifenylnmethanový anion je stabilizován delokalizací svého nevazebného elektronového páru třemi aromatickými jádry.

¹⁸ Bazickou složkou hydridu sodného je hydridový anion $:H^-$

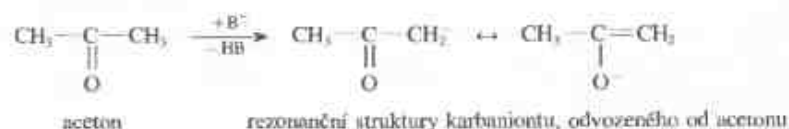


Kyselost methanu, toluenu a trifenylnmethanu je zřejmá z hodnot příslušných pK_a :

	pK_a
CH_4	≈ 55
$C_6H_5CH_3$	≈ 42
$(C_6H_5)_3CH$	≈ 30

Přesto, že kyselost trifenylnmethanu je přibližně o 25 řádů větší než methanu nelze o jeho výraznější kyselosti mluvit. To vyplývá ve srovnání s kyselinou octovou, která má $pK_a \approx 5$, tedy asi o dalších 25 řádů méně, a přesto nepatří k silným kyselinám.

K patrnějšímu zvýšení kyselosti dojde náhradou vodíkového atomu molekuly methanu skupinou COR nebo COOR. Mluvíme o tom, že tyto skupiny jsou **aktivujícími skupinami**, které usnadňují odštěpení vodíkových atomů z uhlíkového atomu ve svém sousedství, tedy zvyšují jejich kyselost. Vodíkové atomy na uhlíkovém atomu vedle aktivující skupiny označujeme jako **α -vodíky**, skupinu CH_3 , resp. CH_2 jako **aktivní methylovou** nebo **methylenovou skupinu**. Tento jev je opět umožněn tím, že po odštěpení protonu je vzniklý **karbanion** stabilizován delokalizací nevazebného elektronového páru do sousední karbonylové nebo alkyloxykarbonylové skupiny. Uvedme si to na příkladu karbaniontu, odvozeného od acetonu:

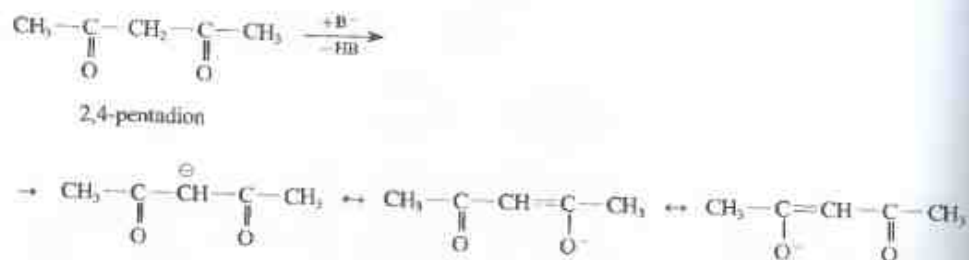


Podobně je tomu např. u acetaldehydu, CH_3CHO , nebo u ethylacetátu, $CH_3COOCH_2CH_3$. Vznik karbaniontu je jedním ze stupňů reakčního mechanismu alkalicky katalyzovaných aldolových kondenzací či kondenzací Claisenových.

Porovnáváme-li delokalizační vliv karbonylové a fenylové skupiny, jak se promítá do hodnot pK_a , vidíme, že přítomnost tří fenylových skupin ovlivní snadnost odštěpení protonu méně než jedné skupiny karbonylové.

	pK_a
trifenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$	≈ 30
aceton, CH_3COCH_3	≈ 20

K ještě rozsáhlejší delokalizaci nevazebného elektronového páru dochází pochopitelně zavedením dvou karbonylových skupin do molekuly methanu, jak je tomu např. u 2,4-pentadionu:



rezonanční struktury karbaniontu, odvozeného od 2,4-pentadionu

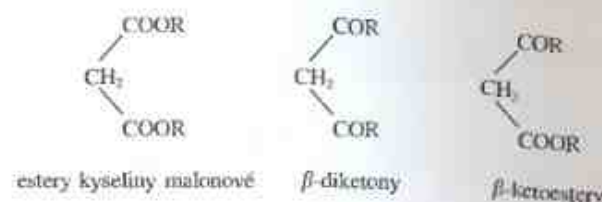
Delokalizace se uskutečňuje jak směrem k jedné, tak i k druhé karbonylové skupině. Prakticky se to projevuje v tom, že kyselost významně stoupne (2,4-pentadion má $pK_a = 9$, tedy je o 11 řádů menší než aceton).

Podobný vliv, založený na stejném principu, mají i jiné skupiny, vesměs ty, které obsahují násobnou vazbu. Jsou to zejména již zmíněná alkyloxykarbonylová skupina COOR, a dále nitroskupina NO_2 nebo nitrilová skupina CN.

Jedním z nejtypičtěších příkladů vlivu dvou takových aktivujících skupin na kyselost vodíkových atomů vázaných na uhlíkovém atomu, je **acetocetan ethylnatý**, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. V tomto případě je methylenová skupina CH_2 aktivována jednak skupinou karbonylovou, jednak skupinou ethyloxykarbonylovou. Podobně je tomu u ethylesteru kyseliny malonové, běžně nazývaného **malonester**. Jak z jeho vzorce $CH_2(COOC_2H_5)_2$ plyne, je v tomto případě aktivace methylenové skupiny uskutečněna dvěma ethyloxykarbonylovými skupinami. S aktivací také souvisí značná reaktivita acetocetanu ethylnatého i malonesteru a jejich využívání v organické syntéze.

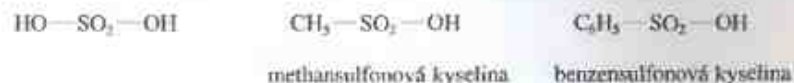
Karbonylová skupina nejeví aktivující charakter, protože její vodíkový atom je značně kyselý a dříve, než by došlo k odštěpení α -vodíku, dojde k odštěpení vodíkového atomu z karboxylu a karboxylátový anion COO^- již aktivací vliv nejeví (má nadbytek elektronů, a tedy není schopen delokalizovat nevazebný elektronový pár karbaniontu).

Příklady typů sloučenin s aktivními methylenovými skupinami:

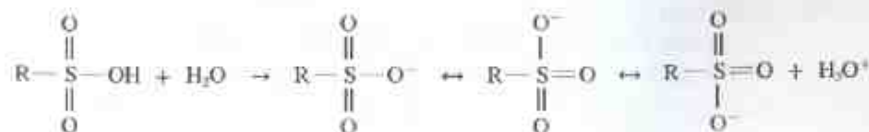


7.5 Sulfonové kyseliny

Sulfonové kyseliny jsou deriváty kyseliny sírové, v jejichž molekulách je jedna ze dvou hydroxylových skupin nahrazena uhlíkovým zbytkem. Podle jeho charakteru rozeznáváme **alkyl-** a **arylsulfonové kyseliny**, jejichž příkladem jsou kyseliny methansulfonová a benzensulfonová.



Sulfonové kyseliny jsou nejsilnějšími organickými kyselinami. Důvod jejich kyselosti spočívá v tom, že po odštěpení protonu, k němuž dochází kvantitativně již účinkem tak slabé báze jakou je voda, se tvoří velice stálý anion, RSO_3^- , jehož elektrony (a tím i jeho záporný náboj) jsou rovnoměrně delokalizovány po všech kyslíkových atomech. Vyplývá to z jeho tří rovnocenných rezonančních struktur.



Jde o podobnou situaci jako v molekulách kyseliny sírové, kde po odštěpení protonů vzniká anion SO_3^{2-} s dokonale delokalizovanými elektrony. To je příčinou jeho stálosti a tím i značné síly této kyseliny.

8 REAKČNÍ MECHANISMY

Reakční mechanismy představují podrobný popis postupné přeměny eduktů v produkty a informují o struktuře přechodových stavů a meziproduktů reakce. Poznání reakčních mechanismů mnoha reakcí umožnilo pochopit vnitřní souvislosti mezi reakcemi, které na prvý pohled spolu nesouvisí, např. mezi alkalicky katalyzovanou aldolovou kondenzací aldehydů a kondenzací acetoacetonovou.

Základními typy elementárních reakcí jsou adice, substituce, eliminace a přesmyky, přičemž na přesmyky lze pohlížet jako na vnitřní, intramolekulární substituci, někdy následovanou ještě další elementární reakcí, např. adicí nebo eliminací.

Důležitou roli u reakčních mechanismů hraje struktura reagujících molekul. Tak např. zatímco primární alkylhalogenidy podstupují vešměs ochotně nukleofilní substituce, jsou podobné reakce u terciálních halogenidů provázeny často eliminací. Hodně přitom záleží na reakčních podmínkách a v neposlední řadě na rozpouštědle, které mnohdy dokáže průběh reakce výrazně ovlivnit.

Všimněme si ještě rozdílu mezi dvojnými vazbami $C=C$ a $C=O$. Zatímco v prvním případě probíhá na prosté dvojně vazbě $C=C$ elektrofilní adice, setkáváme se u dvojně vazby $C=O$ především s nukleofilní adicí, umožněnou částečným kladným nábojem na uhlíkovém atomu karbonylu, vyvolaném posunem elektronů π k elektronegativnějšímu atomu kyslíku.

Často je nukleofilní adice na karbonylový uhlíkový atom okamžitě následována eliminací, což je třeba případ kyselé katalyzované esterifikace karboxylových kyselin alkoholy.

Podle způsobu štěpení vazeb probíhají reakce buď iontově, nebo radikálově.

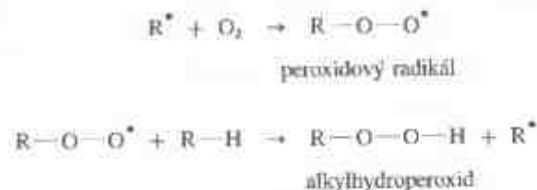
8.1 Radikálová substituce

Reakční mechanismus oxidace alkanů kyslíkem i chloraci alkanů chlorem označujeme jako **radikálovou substituci**, protože se při ní atomy vodíků v molekulách alkanů zaměňují radikály kyslíku nebo chloru za případného štěpení i vazeb C—C.

K oxidaci je zapotřebí dodat nejprve energii potřebnou k zahájení, k **iniciaci** reakce. Přitom se vytvářejí alkylové radikály a vodíkové atomy (radikály)



kteří pak rychle reagují s kyslíkem za uvolňování tepla a vzniku peroxidových radikálů, jež štěpí další molekuly uhlovodíku.



Tato fáze reakce se nazývá **propagace** a mnohokrát se opakuje. Proto se takové reakce, jejichž určitý stupeň se v jejich průběhu obnovuje, nazývají **reakce řetězové**.

Alkylhydroperoxydy se rozpadají na další meziprodukty, mimo jiné na oxid uhelnatý a hydroxylové radikály OH^\bullet , které se spojují na oxid uhličitý a vodu.



Ukončení řetězové reakce je spojeno se zánikem radikálů a označuje se jako **terminace**.

Celý průběh oxidace alkanů je ve skutečnosti daleko složitější, než je zde naznačeno, a není dostatečně prozkoumán, především proto, že reakce probíhá velkou rychlostí.

Chlorace probíhá poněkud přehledněji. Je iniciována rozpadem molekuly chloru na chlorové atomy, tedy radikály, protože každý chlorový atom má nepárový elektron. Tento rozpad se uskutečňuje vlivem vysokých teplot nebo účinkem UV záření.



Atomy chloru pak napadají molekuly alkanu, vytrhávají z nich atomy vodíku. Tvoří se alkylové radikály dále reagující s molekulami chloru.



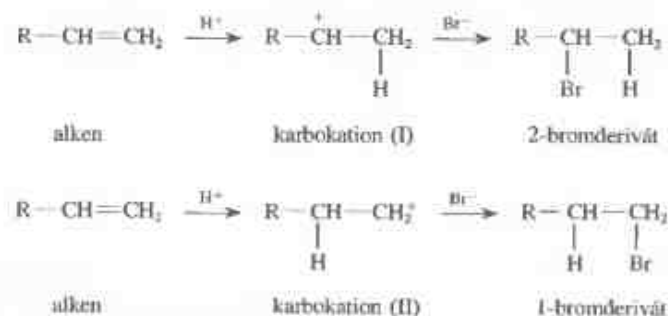
Vzniká chloralkan a atomy chloru. Tato fáze reakce, propagace, se může mnohokrát opakovat. Jde tedy opět o řetězovou reakci, která je zakončena terminací, spojením dvou radikálů, např.



V nadbytku chloru může pak pokračovat další chlorace již vzniklého chloralkanu, jejímž výsledkem je dichloralkan, případně i ještě více chlorované deriváty alkanu.

8.2 Elektrofílní adice bromovodíku na alkeny

Tato reakce je zahájena tím, že elektrofílní částice HBr po srážce s molekulou alkenu vytvoří komplex, který se rozpadne za připoutání protonu k jednomu z uhlíkových atomů dvojné vazby a bromidového aniontu k druhému. U nesouměrných alkenů, např. $\text{RCH}=\text{CH}_2$, může reakce probíhat dvěma způsoby:

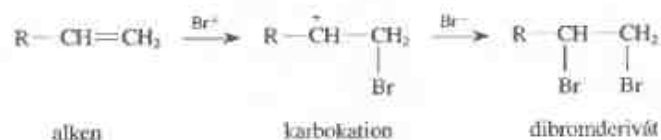


Protože bylo dokázáno, že karbokation (I) s kladným nábojem umístěným na sekundárním uhlíkovém atomu je stálejší než karbokation (II) s nábojem na

uhlíkovém atomu primárním, proběhne reakce podle prvního schématu, kdežto podle druhého schématu nikoli. Tomu také odpovídá empirické **pravidlo Markovnikovo** o iontové adici halogenovodíků na nesouměrné alkeny.

8.3 Elektrofilní adice bromu na alkeny

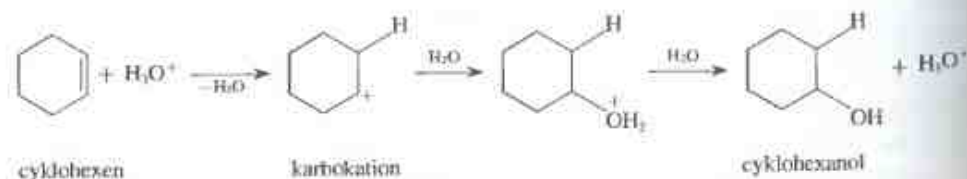
Tato adice probíhá velmi podobně jako adice bromovodíku jen s tím rozdílem, že komplex se rozpadne za připoutání bromidového kationtu Br^+ k jednomu a bromidového aniontu Br^- k druhému uhlíkovému atomu dvojně vazby.



Na rozdíl od adice bromovodíku může v tomto případě vznikat jen jeden produkt.

8.4 Adice vody na cyklohexen

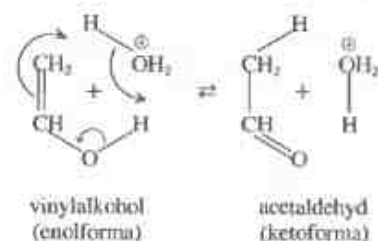
Provádí se účinkem vodného roztoku kyseliny sírové. Jde o **elektrofilní adici**, která je zahájena napadením elektronů π dvojně vazby hydroxoniovými ionty, přítomnými v roztoku kyseliny, za vzniku karbokationtu. K uhlíkovému atomu, nesoucímu kladný náboj, se potom připojí molekula vody. Tím se kladný náboj přesune na atom kyslíku, z něhož se účinkem vody regeneruje hydroxoniový ion, a tvoří se alkohol.



Analogicky probíhá adice vody na vazbu $\text{C}=\text{C}$ alkenů.

8.5 Rovnováha keto-enol

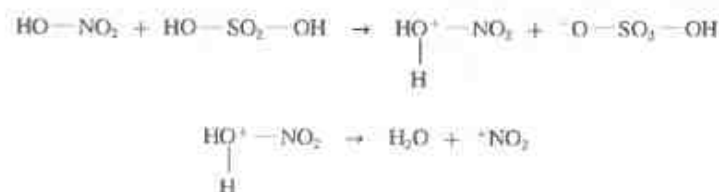
Rovnováha se ustavuje v kyselém prostředí, tedy se na ní podílejí i hydroxoniové kationty. Cyklickým mechanismem se proton z iontu H_3O^+ přesune na uhlíkový atom a naopak proton hydroxylové skupiny se přemístí na kyslíkový atom kationtu. Výsledkem tohoto posunu je přeměna enolformy v keto a vznik „nového“ hydroxoniového kationtu.



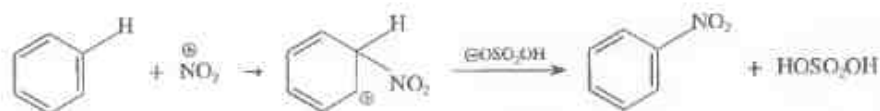
Zatímco v tomto případě je rovnováha posunuta zcela ve prospěch ketoformy, je v jiných případech, např. u acetoctanu ethylnatého, množství enolformy v rovnovážném stavu nezanedbatelné.

8.6 Elektrofilní substituce

Vlastním **elektrofilním činidlem** při nitraci arenů je **nitroniový kation** $^+\text{NO}_2$, který se tvoří z kyseliny dusičné a kyseliny sírové takto:



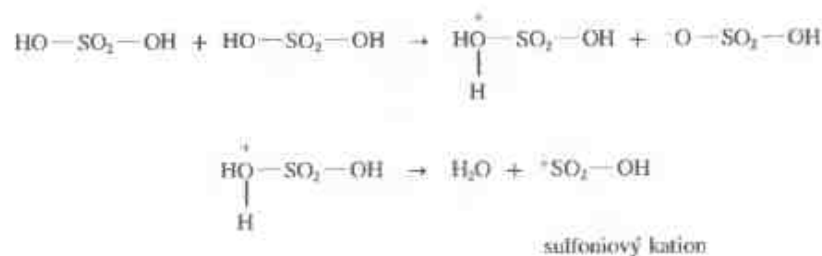
Pro snazší pochopení průběhu reakce si představme, že benzen reaguje v jedné ze svých rezonančních struktur a že dochází k adici nitroniového kationtu na jednu z jeho dvojných vazeb. Tím se dočasně poruší aromatický charakter jádra, ale to se hned následně rearomatizuje odštěpením protonu účinkem aniontu $^-\text{OSO}_3\text{OH}$. Vzniklý ne vazebný elektronový pár pak zaplní elektronovou mezeru a znovu se vytvoří aromatický elektronový sextet benzenu.



benzen
(ve vzorci je znázorněn H, který se substituuje)

nitrobenzen

Sulfonace probíhá obdobně a je zahájena **sulfoniovým kationtem** $^+SO_3H$, vzniklým ze dvou molekul kyseliny sírové:



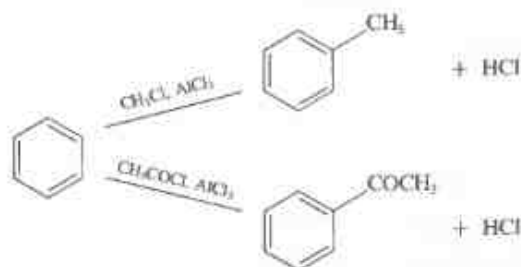
Při chloraci nebo bromaci vzniká zase potřebný **halogeniový kation** Cl^+ nebo Br^+ za katalýzy solemi železitými:



Vzniklý bromoniový kation pak zahájí vlastní elektrofilní substituci stejně jako u nitrace nebo sulfonace. Činidlem odnímajícím proton je v tomto případě anion $FeBr_4^-$, který se přemění v $HFeBr_4$ a vzápětí se rozpadne na HBr a $FeBr_3$.

K elektrofilním substitucím se řadí ještě **Friedelovy-Craftsovy syntézy**, které spočívají v zavedení alkylové nebo acylové skupiny do aromatického jádra.

Methylaci nebo acetylaci benzenu vyjadřuje schéma:



Reakce se uskutečňuje účinkem alkyhalogenidů RX nebo acylhalogenidů $RCOX$ za přítomnosti bezvodého halogenidu hliníku. Vlastním alkylačním nebo acylačním činidlem je alkylový nebo acylový anion, R^+ , resp. RCO^+ .



I v tomto případě je částicí, odštěpující z meziprojektu reakce proton, anion $AlCl_4^-$, který se po přijetí protonu rozpadne na HCl a $AlCl_3$.

Elektrofilní substituci benzenu, kde elektrofilní činidlo označujeme obecně jako E^+ ($E^+ = NO_2^+, ^+SO_3H, X^+, R^+, RCO^+$) lze zobecnit takto:



8.7 Nukleofilní substituce a eliminace u alkyhalogenidů

Při zjišťování rychlosti **substituce** bromového atomu methylbromidu a *tert.* butylbromidu hydroxidovými ionty za vzniku alkoholů se ukázalo, že v prvním případě se rychlost mění v závislosti na koncentraci těchto iontů, v druhém nikoli. Protože celková rychlost reakce je závislá na nejpomalejším stupni reakčního mechanismu (analogie: rychlost, s níž vytéká kapalina z lahve, je závislá nikoli na jejím objemu, ale na profilu hrdla lahve), můžeme soudit, že u *tert.* butylbromidu dochází nejprve k pomalému rozpadu jen jeho samotných molekul. Přitom vznikají, vedle bromidových aniontů Br^- , karbokationty $(CH_3)_3C^+$, stabilizované částečným snížením kladného náboje kladným indukčním efektem methylových skupin. Karbokationty pak rychle reagují s ionty OH^- .

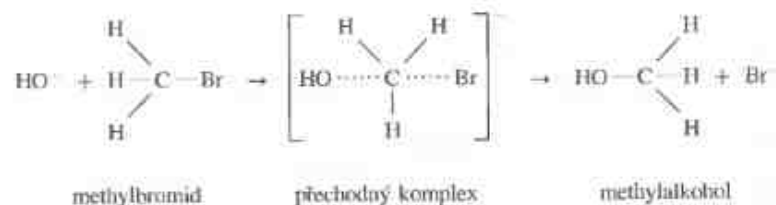


tert. butylbromid karbokation



tert. butylalkohol

U methylbromidu naopak je rychlost reakce závislá i na koncentraci hydroxidových iontů, a proto lze předpokládat tento její průběh:

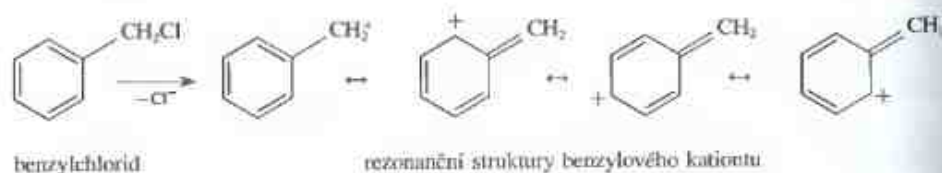


Obě reakce řadíme k **nukleofilním substitucím**, přičemž reakční mechanismus přeměny *tert.* butylbromidu v *tert.* butylalkohol označujeme jako **substituci nukleofilní monomolekulární, S_N1**, což znamená, že se částice substrátu nejprve sama rozpadne na kation a anion a tento kation pak následně reaguje s hydroxidovým aniontem.

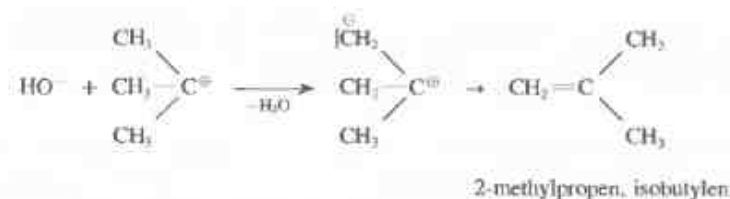
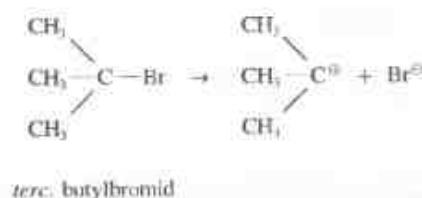
U methylbromidu ke vzniku kationtu nedochází, protože vodíkové atomy, na rozdíl od skupin alkylových, nemají schopnost jej stabilizovat. Proto reakce probíhá za vzniku meziproductu, přechodného komplexu, vzniklého spojením dvou částic, který se rychle rozpadá na alkohol a bromidový anion. Reakce se označuje jako **substituce nukleofilní bimolekulární, S_N2**.

Se *sek.* alkyhalogenidy může reakce probíhat oběma uvedenými mechanismy.

U benzylchloridu převažuje mechanismus S_N1 vzhledem ke stabilizaci benzylového kationtu delokalizací náboje do jádra.

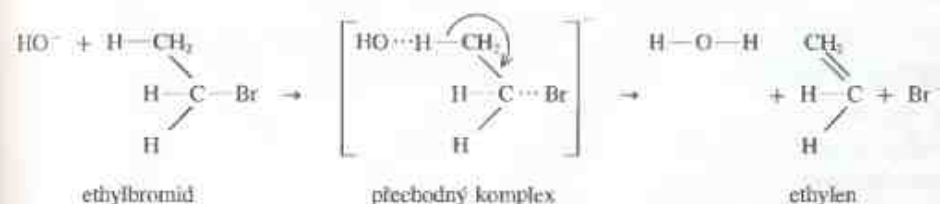


Vedle substituce probíhá, především u *tert.* alkyhalogenidů, i **eliminace halogenovodíku**. V tomto případě nenapadne hydroxidový anion kladně nabitý uhlíkový atom karbokationtu, ale vytrhne proton z jedné z methylových skupin a vytvořený nevázaný elektronový pár zaplní elektronový deficit za vzniku dvojné vazby, tedy za tvorby alkenu.



Tento reakční mechanismus se označuje jako **eliminace monomolekulární, E1**, protože jako u S_N1 je zahájena vznikem karbokationtu a teprve pak dochází k eliminaci.

U primárních alkyhalogenidů, kde nevzniká volný karbokation, probíhá eliminace obtížně, ale jako u S_N2 za vytvoření komplexu, na němž se účastní jak alkyhalogenid, tak i hydroxidový anion. Proto mluvíme o **eliminaci bimolekulární E2**.



Rozpad komplexu je jakousi „vnitřní nukleofilní substitucí“, kdy „nukleofilním činidlem“ je nevázaný elektronový pár, vzniklý po odštěpení protonu a napadající uhlíkový atom za tvorby molekuly alkenu a za odštěpení bromidového aniontu.

Substituce a eliminace u alkyhalogenidů jsou dvě reakce, které si konkurují, a záleží na druhu halogenidu a na reakčních podmínkách, jaká z nich převládne. Při reakci primárních alkyhalogenidů s hydroxidovými ionty ve zředěných roztocích převládá substituce, při reakcích *tert.* alkyhalogenidů s hydroxidovými ionty v koncentrovaných roztocích eliminace. Většinou se ale obě reakce provázejí.

8.8 Nukleofilní adice na karbonylovou skupinu

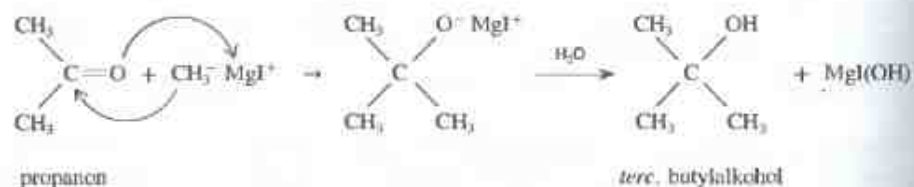
Nukleofilní adice se vyznačují připojením nukleofilního činidla na karbonylový uhlíkový atom. Jako příklad si uvedeme adici organohorečnatých sloučenin na karbonylovou skupinu, tvorbu poloacetalů a alkalicky katalyzované aldolové kondenzace. V prvním případě jde o adici karbaniontu R⁻, v druhém o adici molekuly alkoholu a ve třetím o adici karbaniontu, vzniklého v průběhu reakce.

8.8.1 ADICE ORGANOHOŘEČNATÝCH SLOUČENIN NA KARBONYLOVOU SKUPINU

Při reakcích těchto sloučenin o obecném vzorci RMgX , nazývaných **sloučeniny Grignardovy**, se předpokládá karbanion R^- , a to pro značnou ochotu atomu hořčíku elektrony poskytovat. Proto např. se organohořečnaté sloučeniny snadno rozkládají vodou (karbanion R^- vytrhává z molekuly vody proton a mění se v uhlovodík):

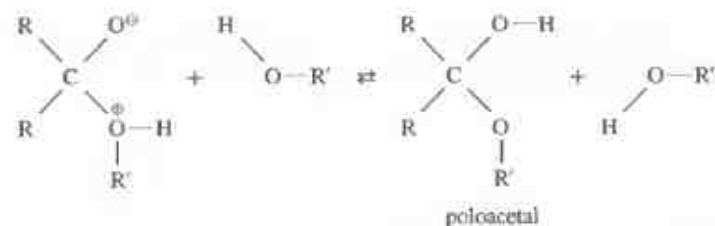
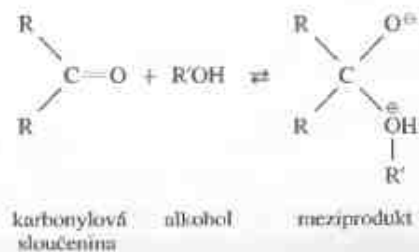


Jako příklad nukleofilní adice si uvedeme reakci methylmagnesiumjodidu s propanonem. Reakční mechanismus spočívá v připojení methylového karbaniontu CH_3^- , na jehož existenci v Grignardově sloučenině z výše uvedených důvodů můžeme usuzovat, na elektronově deficitní karbonylový uhlíkový atom molekuly propanonu a v rozkladu vytvořené hořečnaté soli vodou:



8.8.2 TVORBA POLOACETALŮ

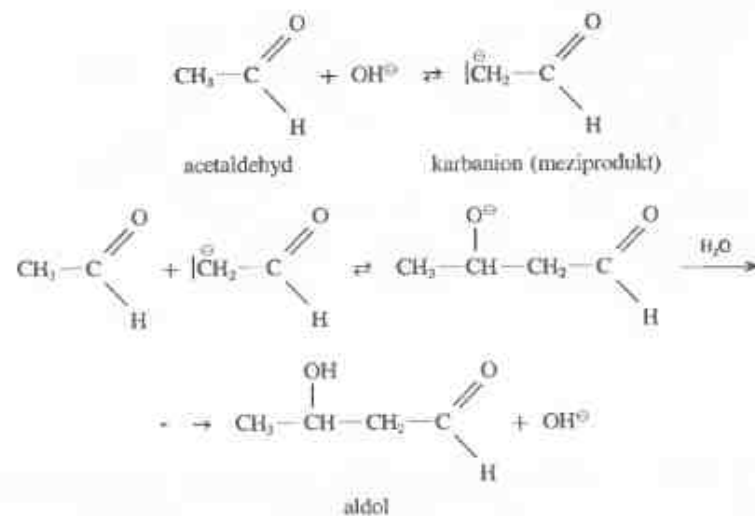
Mechanismus vzniku poloacetalů spočívá v tom, že nevázeby elektronový pár molekuly alkoholu se připojí ke karbonylovému atomu uhlíku a proton z kladně nabitého kyslíkového atomu meziprojektu se přesune na kyslíkový atom s nábojem záporným za pomoci další molekuly alkoholu. Edukty i produkty jsou v rovnováze.



V kyselém prostředí v nadbytku alkoholu vznikají z poloacetalu acetyly $\text{R}_2\text{C}(\text{OR}')_2$.

8.8.3 ALKALICKY KATALYZOVANÁ ALDOLOVÁ KONDENZACE

Jako příklad těchto reakcí si uvedeme reakci acetaldehydu se zředěným vodným roztokem hydroxidu sodného. Její průběh spočívá v tom, že jedna molekula aldehydu účinkem báze odštěpí proton z methylové skupiny, jejíž vodíkové atomy jsou aktivovány sousedstvím karbonylové skupiny, a takto vzniklý karbanion se aduje na druhou molekulu aldehydu. Jde tedy v podstatě o nukleofilní adici **karbaniontu** na karbonylovou skupinu. Výsledkem reakce je β -hydroxyaldehyd, obecně označovaný jako **aldol**, a reakce se podle toho nazývá **aldolová kondenzace**.



Obdobné aldolové kondenzace probíhají i s jinými aldehydy a ketony, pokud obsahují alespoň jeden vodíkový atom na α -uhlíku.

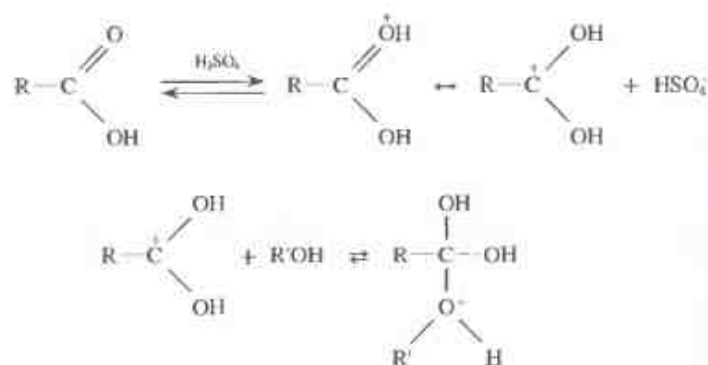
Aldolové kondenzace probíhají i v kyselém prostředí, ale jiným reakčním mechanismem (meziproduktem je enolforma karboxylové sloučeniny).

8.9 Kyselá katalyzovaná esterifikace karboxylových kyselin

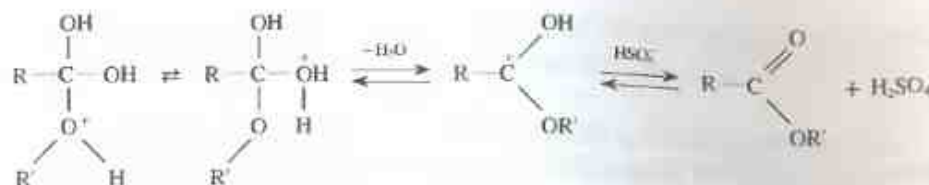
Estery karboxylových kyselin lze připravit z karboxylových kyselin a z alkoholů. Bez katalýzy probíhá tato reakce pomalu, přidávkem silných kyselin, např. kyseliny sírové, se značně urychluje. **Bazicky esterifikaci katalyzovat nelze**, protože se tvoří soli karboxylových kyselin, které vzhledem ke svému zápornému náboji nejsou schopny reagovat s nukleofilním činidlem, jakým je alkohol.

K dosažení vyšších výtěžků se často používá jedné z reagujících složek, obvykle alkoholu, v nadbytku.

Při kyselá katalýze se protonuje kyslíkový atom karboxylové skupiny karboxylu. Vzniklý oxoniový kation lze formulovat ještě druhou rezonanční strukturou, odvozenou posunem elektronů π dvojné vazby ke kyslíkovému atomu a kladným nábojem na atomu uhlíku. V této struktuře pak kation reaguje s jedním z nevazebných elektronových párů kyslíku molekuly alkoholu za vzniku komplexu s kladným nábojem na kyslíkovém atomu.



Přesunem protonu z kladně nabitého kyslíkového atomu na jeden z hydroxylů a následným odštěpením molekuly vody vzniká karbokation, z něhož se působením hydrogensíranového aniontu odštěpí proton za vzniku esteru a regenerace molekuly kyseliny sírové.



Protože všechny jednotlivé kroky reakčního mechanismu jsou zvrátané a výsledkem reakce je rovnovážná směs, v níž vedle karboxylové kyseliny a alkoholu je zastoupen i ester a voda, je plynulé odstraňování vody z této směsi jedním ze způsobů, jak posouvat rovnováhu ve prospěch vzniku esteru.

Kyselá katalyzovaná esterifikace tedy sestává z adice alkoholu a následné eliminaci vody, takže jejím výsledným efektem je substituce skupiny OH karboxylu skupinou OR'.

8.10 Hydrolýza esterů karboxylových kyselin

Výše uvedený mechanismus esterifikace je souborem zvrátých reakcí, takže z esteru a vody se v přítomnosti kyselého katalyzátoru tvoří karboxylová kyselina a alkohol. V zájmu vyšších výtěžků kyseliny a alkoholu se na rozdíl od esterifikace místo odstraňování vody použije jejího nadbytku. V tomto případě mluvíme o **kyselá hydrolýze esterů**.

Průběh kyselá hydrolýzy je zcela shodný s průběhem esterifikace, jenže reakce probíhají opačným směrem.

Na rozdíl od esterifikace lze hydrolýzu esteru urychlit i přidávkem alkalií. V tomto případě mluvíme o **alkalická hydrolýze esterů**, často nazývané **zmýdlením** (podle toho, že alkalickou hydrolýzou esterů vyšších karboxylových kyselin s glycerolem vznikají mýdla).

8.11 Acetoctanová kondenzace

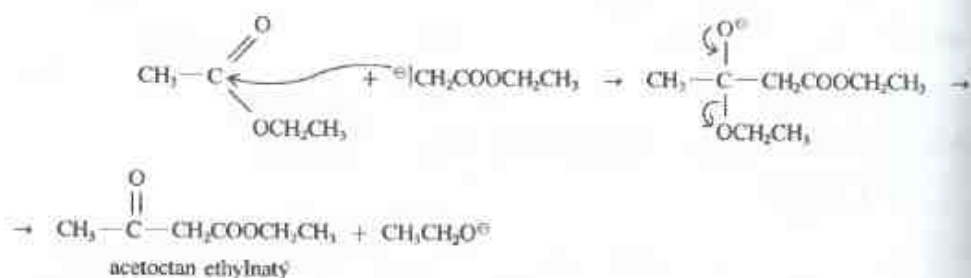
Acetoctanová kondenzace patří do velké skupiny reakcí esterů karboxylových kyselin, nazývaných **Claisenovy kondenzace**. Její podstata spočívá v tom, že α -vodíkové atomy esteru, tedy vodíkové atomy aktivované sousedstvím alkyloxy-

karbonylové skupiny COOR, se účinkem bazí, obvykle alkoholátů, odštěpí a vzniklý karbanion se aduje na alkyloxykarbonylovou skupinu původní molekuly esteru.

Nejjednodušším příkladem Claisenovy kondenzace je právě **kondenzace acetocetanová**, spočívající ve spojení dvou molekul esteru karboxylové kyseliny, obsahujícího α -vodík, účinkem alkoholátu alkalického kovu, za tvorby β -ketoesteru. Např. z ethylacetátu účinkem ethanolátu sodného nejprve vzniká karbanion,



kteří se pak aduje na další molekulu ethylacetátu za vzniku acetocetanu ethylnatého a ethanolátu.



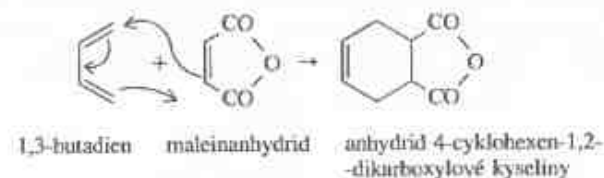
Acetocetanová kondenzace se velmi podobá alkalicky katalyzované aldolové kondenzaci. K vytvoření karbanionu však v tomto případě, na rozdíl od aldolových kondenzací, nelze jako báze použít hydroxidy alkalických kovů, protože ty by přednostně hydrolyzovaly ester na sůl karboxylové kyseliny, z níž se už žádné α -vodíkové atomy nemohou odštěpovat.

Jinými případy reakcí, patřících mezi Claisenovy kondenzace, jsou reakce sloučenin s aktivními α -vodíky v sousedství např. karbonylové nebo nitrilové skupiny, tedy aldehydů, ketonů či nitrilů, s alkyloxykarbonylovou skupinou esterů.

8.12 Cykloadiční reakce

Konjugované dieny a nenasycené sloučeniny aktivované skupinou karbonylovou nebo karboxylovou spolu reagují a vytvářejí nenasycené šestičlenné cyklické **adukty**. Při reakci zanikají dvě vazby π a tvoří se dvě vazby σ . Právě tato

skutečnost je hnací silou reakce. Tento typ reakce se označuje jako **reakce dienová** nebo, podle jejích objevitelů, **reakce Dielsova-Alderova**, a řadí se mezi **reakce cykloadiční**. Partner dienu, tedy ethylen nebo jeho derivát, se v této souvislosti označuje jako **dienofil** (řec. *filein*, milovati). Jako příklad dienové syntézy si uvedme reakci 1,3-butadienu s maleinanhydridem, která probíhá synchronním posunem elektronů π .

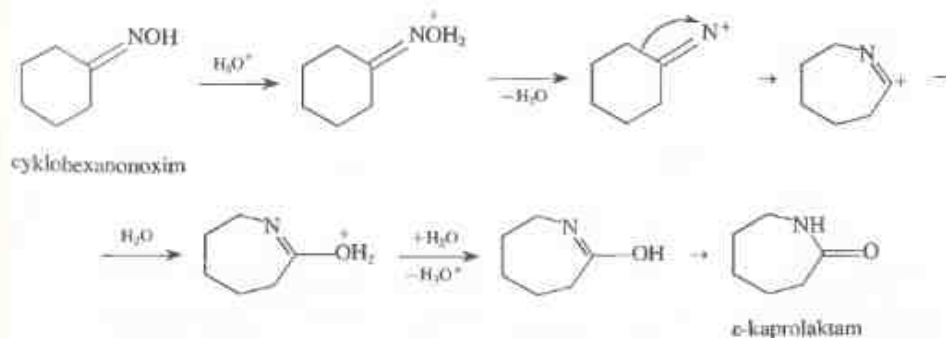


Jde o reakci termickou, zatímco existuje řada jiných cykloadičních reakcí, které se uskutečňují výlučně fotochemicky.

8.13 Přesmyk cyklohexanonoximu

Cyklohexanonoxim, oxim cyklohexanonu, vznikající nukleofilní adicí hydroxylaminu na cyklohexanon za odštěpení vody, se izomerizuje v kyselém prostředí na sedmičlenný cyklický amid ϵ -kaprolaktam.

Předpokládaný mechanismus této reakce, patřící mezi **přesmyky Beckmannova typu**, spočívá v protonaci kyslíkového atomu, odštěpení vody, přesmyku a následné adici vody:



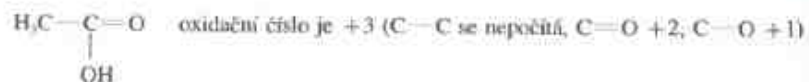
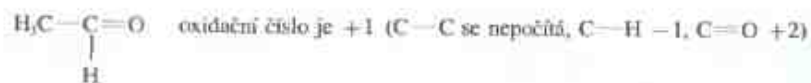
ϵ -Kaprolaktam je surovinou pro výrobu silonu, který z něho vzniká polymerací.

8.14 Oxidační čísla v organické chemii

Redoxní reakce v organické chemii jsou velice časté. Rozdíl oproti redoxním reakcím anorganickým spočívá v tom, že při nich obvykle nedochází k přesunům elektronů mezi částicemi, jak je tomu při reakcích mezi ionty, ale jen k jejich posunům v rámci kovalentních vazeb, čímž dochází ke zvyšování nebo snižování elektronové hustoty na uhlíkových atomech. Tak např. záměnu atomu vodíku ve vazbě C—H za hydroxylovou skupinu OH považujeme za oxidaci uhlíkového atomu, protože v důsledku větší elektronegativity O ve srovnání s H dochází k snížení elektronové hustoty na atomu uhlíku.



Přes odlišnost průběhu oxidace u sloučenin iontových a kovalentních je pro výpočty redoxních rovnic v organické chemii rovněž používán pojem **oxidační číslo**, odvozený z předpokladu, jako by i v organických sloučeninách existovaly iontové vazby, vzniklé úplným posunem elektronů ve směru k elektronegativnějším atomům (např. na vazbu C—Cl pohlížíme jako na vazbu C⁺Cl⁻). Z oxidačního čísla uhlíkového atomu před a po reakci potom vypočteme, kolik molů iontového činidla je pro oxidaci či redukci organické sloučeniny zapotřebí. Oxidační číslo uhlíkového atomu před a po reakci vypočteme tak, že každou vazbu C—H hodnotíme jako -1, každou vazbu C—C jako 0 a každou vazbu C—Y, kde Y je elektronegativnější prvek než C jako +1. Tyto výpočty provádíme jen pro to místo molekuly, kde se oxidace či redukce odehrává. Tak pro oxidaci acetaldehydu na kyselinu octovou vypočteme oxidační číslo uhlíku aldehydové a karboxylové skupiny takto:



To znamená, že na oxidaci aldehydu na kyselinu můžeme pohlížet jako na dvouelektronovou výměnu (3 - 1), a tedy na oxidaci 1 molu aldehydu bude zapotřebí např. 2 moly oxidu stříbrného ($2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$).



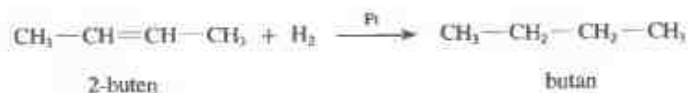
Nejčastějším případem oxidace je děj, při němž organická látka přibírá kyslík nebo ztrácí vodík a redukce děj, při němž naopak organická látka vodík přijímá nebo ztrácí kyslík.

9 ORGANICKÁ SYNTÉZA

9.1 Syntéza alkanů

Katalytická hydrogenace alkenů nebo alkinů¹⁹

Reakce spočívá v působení molekulového vodíku na alken nebo alkin za přítomnosti vhodného katalyzátoru, jímž bývá kov z řady přechodných prvků, např. Pt, Pd nebo Ni.



Cyklopropan, jehož C—C vazby nejsou příliš pevné²⁰, se chová podobně jako alkeny. Lze jej hydrogenovat, stejně jako propen, na propan.

Hydrogenace alkinů probíhá až na alkaný. Při použití zvláště upraveného katalyzátoru Pd, speciálně deaktivovaného, je možné zastavit jejich hydrogenaci ve stadiu alkenů.

Zmíněné katalyzátory se užívají ve formě jemně rozptýleného kovu, aby jeho povrch byl co největší, protože právě na něm probíhá vlastní reakce. Tyto katalyzátory jsou tedy **heterogenní**. Vedle nich se v poslední době používá též katalyzátorů **homogenních**, které tvoří s hydrogenovaným uhlovodíkem (případně s jeho roztokem) jednu fázi. Příkladem takových katalyzátorů jsou komplexní sloučeniny rhodia nebo platiny, obsahující deriváty fosfinu.

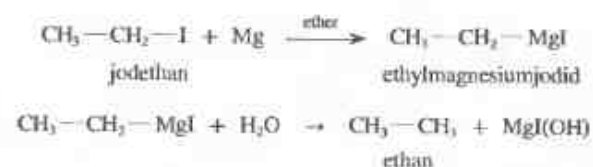
¹⁹ Hydrogenaci rozumíme vnašení vodíkových atomů do molekul organických sloučenin pomocí plynného H₂.

²⁰ Malá pevnost vazeb C—C je důsledkem nedokonalého překryví atomových orbitalů sousedních uhlíkových atomů.

Katalytické hydrogenace mají velký praktický význam při tzv. **ztužování tuků**, spočívajícím v přeměně rostlinných olejů v tuhé tuky. Jde o přeměnu nenasycených triacylglycerolů, obsahujících dvojné vazby C=C, v triacylglyceroly s vazbami jednoduchými.

Nepřímá záměna halogenu vodíkem v halogenových derivátech

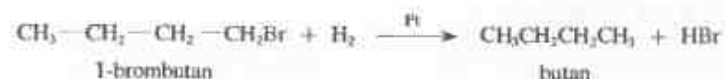
Alkyl- i arylhalogenidy reagují s hořčíkem v bezvodém etheru za vzniku organohofečnatých sloučenin²¹, které se vodou rozkládají na příslušný uhlovodík.



Organohofečnaté sloučeniny se nazývají podle svého objevitele **sloučeniny Grignardovy**.

Dehalogenace alkyhalogenidů

Jde o záměnu halogenu za vodík a jeden ze způsobů, jak se uskutečňuje, je působení molekulového vodíku na alkyhalogenidy za přítomnosti jemně rozptýlené platiny nebo tetrahydridolhitanem lithným, LiAlH₄.



Podobná dehalogenace s arylhalogenidy neprobíhá.

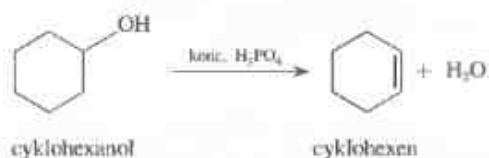
9.2 Syntéza alkenů

Částečná hydrogenace alkinů, o níž již byla řeč u přípravy alkanů

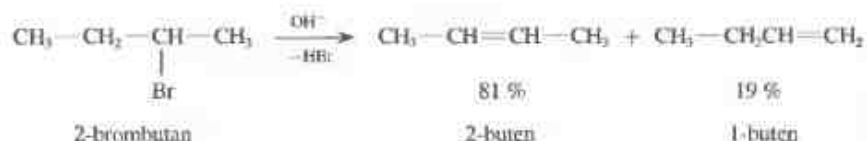


²¹ Organohofečnaté sloučeniny patří ke sloučeninám organokovovým, mezi něž řadíme též sloučeniny organolithné, organortuťnaté, organokadmernaté, organocínitité a další.

Odštěpení vody z alkoholů účinkem kyselin



Odštěpení halogenovodíku z alkylhalogenidů alkaliemi, např. vodně-alkoholickým roztokem hydroxidu sodného

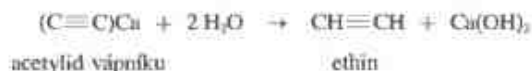
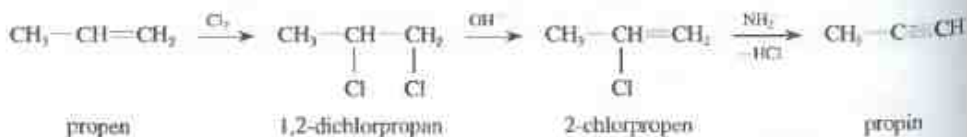


Reakce probíhá **regioselektivně**, to znamená, že ze dvou možných izomerů výrazně převažuje jeden. Obvykle reakce probíhá přednostně za vzniku alkenů, který má na uhlíkových atomech C=C více alkylových skupin (2-buten má dvě, 1-buten jen jednu).

9.3 Syntéza alkinů

Rozklad solí alkinů, acetylidů

Rozkladem acetylidu vápenatého²² vzniká ethin (acetylen).

Odštěpení halogenovodíku z vicinálních dihalogenalkanů²³

²² Acetylid vápenatý se v praxi nazývá **karchid**.

²³ Lat. *vicinus*, *soused*, tedy vicinální znamená sousední.

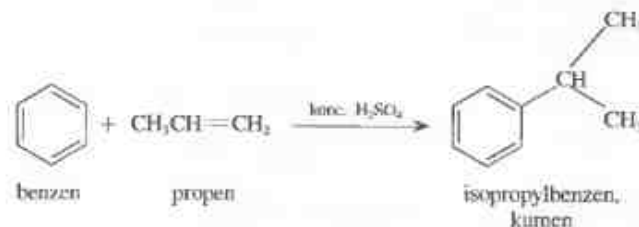
Reakce probíhá postupně. Odštěpení prvního molu chlorovodíku se provádí působením roztoku hydroxidu draselného. Na odštěpení druhého je třeba použít ještě silnější báze, jíž je amid sodný, NaNH_2 . Jeho účinnou složkou je anion NH_2^- .

9.4 Syntéza arenů²⁴

Alkylace arenů alkylhalogenidy



Alkylace arenů alkeny



Oba způsoby zavádění alkylových skupin do aromatického jádra se tradičně nazývají **Friedelova-Craftsova syntéza**.

9.5 Syntéza halogenderivátů

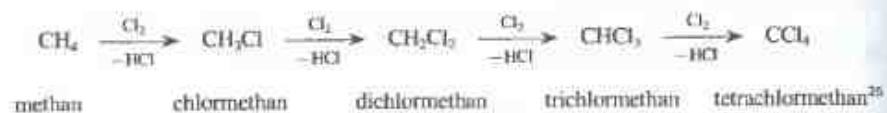
Způsobů, jak připravit halogenderiváty uhlovodíků, je mnoho, přičemž alkylhalogenidy se připravují jinak než arylhalogenidy.

²⁴ **Benzen**, nejvýznamnější areň, se laboratorně nepřipravuje, protože se získává ve velkých množstvích průmyslově petrochemicky, a to buď přímou destilací z ropy, nebo z cyklohexanu katalytickou dehydrogenací (odštěpením vodíku). Rovněž areny s větším počtem kruhů, např. **naftalen** či **anthracen**, se laboratorně nepřipravují, ale jsou k dispozici buď v uhlélném dehtu, nebo se získávají rovněž petrochemickými metodami (naftalen).

9.5.1 SYNTÉZA ALKYLHALOGENIDŮ

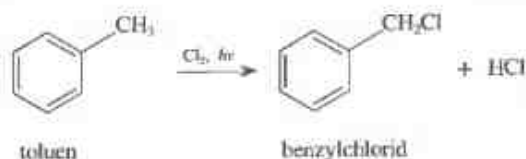
Halogenace alkanů

Tato reakce, která má použití víc průmyslové než laboratorní, poskytuje v případě methanu směs jeho mono-²⁵ až tetrachlorderivátů, přičemž složení reakční směsi záleží především na poměru eduktů (přebytek methanu vede k méně, přebytek chloru k více substituovaným derivátům).



Reakci lze provádět buď za vyšších teplot, nebo za teplot pod 100 °C, ale za ozařování reakční směsi UV paprsky.

Podobně lze připravovat i benzylochloreid²⁷, a to chlorací toluenu za varu a za ozařování slunečním světlem.

*Záměna hydroxylové skupiny v alkoholech halogenem*

Tato záměna se uskutečňuje buď halogenovodíkovou kyselinou



nebo v případě záměny hydroxylové skupiny atomem chloru též účinkem thionylchloridu SOCl_2 nebo chloridů fosforu.

Adice halogenovodíku na alkeny

Tato reakce probíhá sice u symetrických alkenů jednoznačně, např. 2-buten poskytuje adicí chlorovodíku 2-chlorbutan,

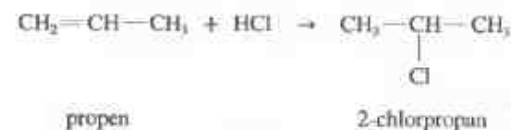
²⁵ Řec. *monos*, jediný.

²⁶ Nazývany též chlorid uhlíčitý.

²⁷ Benzylochloreid řadíme k alkylchloridům, a nikoli arylchloridům, a to proto, že jde o derivát substituovaný v postranním řetězci a nikoli na jádře.



ale u nesymetrických **regioselektivně** tak, že atom halogenu se připojuje na uhlíkový atom dvojné vazby s menším počtem atomů vodíku. Toto pravidlo se nazývá podle svého objevitele ruského badatele **pravidlem Markovnikovovým**.

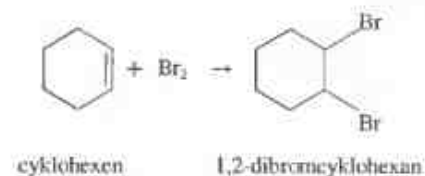


Adice, řídicí se tímto pravidlem, mají charakter iontový.

Adice bromovodíku, pokud je uskutečňovaná za přítomnosti kyslíku a na světle, probíhá proti Markovnikovovu pravidlu. Vysvětlení tohoto jevu spočívá v tom, že za uvedených podmínek má reakce charakter radikálový.

Adice halogenů na alkeny a cykloalkeny

Reakce probíhá se všemi halogeny s výjimkou jodu. Na dvojnou vazbu se adují dva, na alkinu čtyři atomy halogenu.²⁸



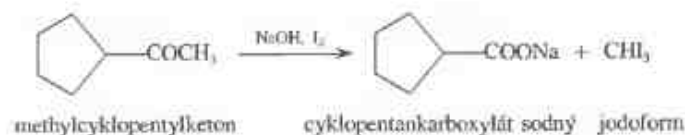
Adice bromu probíhá velmi snadno.²⁹

Jodoformová reakce

Methylketony reagují s jodem v alkalickém prostředí za vzniku jodoformu a soli karboxylové kyseliny.

²⁸ Adicí fluoru na dvojnou vazbu však reakce nekoučí a pro velkou reaktivitu fluoru probíhá nekontrolovaně dále.

²⁹ Reakce slouží ke kvalitativnímu důkazu násobné vazby, protože adukt je bezbarvý, takže původní rudohnědá barva bromu v přítomnosti násobné vazby vymizí.

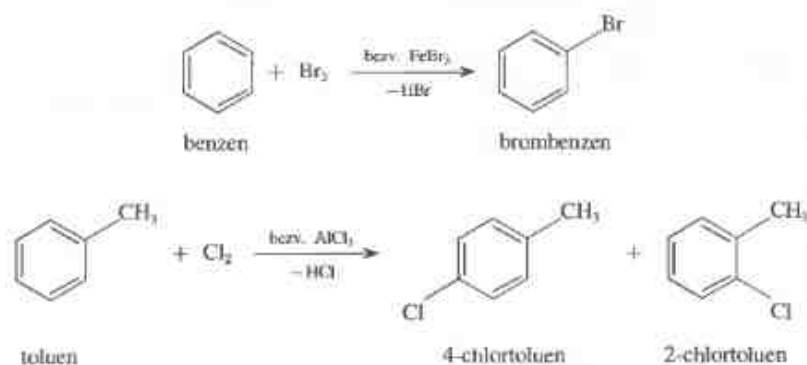


Reakce lze využít ke kvalitativnímu důkazu methylketonů, když pozitivním důkazem je žlutá sraženina jodoformu. Ethanol, na rozdíl od methanolu, se jedem v alkalickém prostředí oxiduje na acetaldehyd, který reaguje rovněž pozitivně.

9.5.2 SYNTÉZA ARYLHALOGENIDŮ

Katalytická halogenace arenů

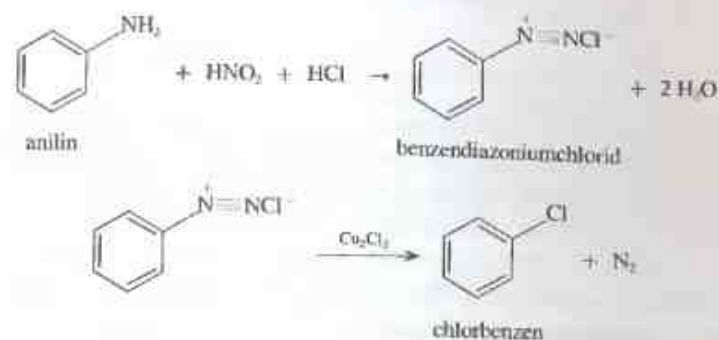
Jde o jednu z metod zavedení substituentu přímo do aromatického jádra a její průběh je velmi podobný již dříve probírané alkylaci arenů. Katalyzátory při této reakci používané jsou **Lewisovy kyseliny**, což jsou sloučeniny, které nemají svoji vnější elektronovou vrstvu plně obsazenou. Příkladem těchto kyselin jsou např. bezvodé halogenidy Zn, Al nebo Fe.



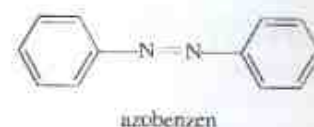
Katalytická chlorace toluenu je zajímavá ze dvou důvodů. Jednak při ní atom chloru nevstupuje, na rozdíl od chlorace toluenu v přítomnosti slunečního záření, do postranního řetězce, jednak výsledkem reakce je směs 2-chlor- a 4-chlortoluenů (*o*- a *p*-chlortoluenů). 3-Chlortoluen (*m*-chlortoluen) vzniká přitom jen ve velmi malém množství. Tyto jevy jsou dobře teoreticky vysvětlitelné. Meziprodukty katalyzované chlorace jsou totiž ionty, kdežto meziprodukty chlorace prováděné za ozařování jsou radikály. To, že hlavními produkty reakce jsou *o*- a *p*-izomery a nikoli izomer *m*- je dáno tím, že methylová skupina na benzenovém jádře vstup atomů halogenu do obou těchto poloh řídí. Patří mezi tzv. substituenty 1. řádu, ještě s dalšími substituenty jako jsou skupiny OH, NH₂ a halogeny. Tyto substituenty současně usnadňují vstup dalších substituentů do aromatického jádra.

Reakce diazoniových solí s měďnými halogenidy

Jde o důležitou reakci, nazvanou podle jejího objevitele **reakcí Sandmeyerovou**. Spočívá v přípravě diazoniové soli z aromatického aminu působením kyseliny dusité v kyselém prostředí a v jejím rozkladu za katalýzy měďnou solí.



Diazoniové soli jsou velice reaktivní a hrají v organické syntéze velmi důležitou roli, např. při přípravě **azobarvivů**, odvozených od azobenzenu.



Tato barviva se používají k barvení textilií a v chemii jako acidobazické indikátory.

9.6 Syntéza nitroderivátů

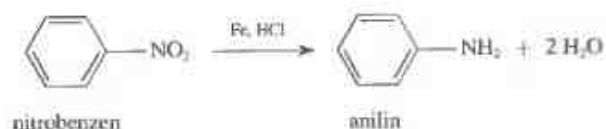
Zatímco příprava nitroalkanů nemá velký význam, protože jde o látky s malým praktickým upotřebením, jsou nitroareny naopak zvláště důležité, protože představují klíčové sloučeniny pro přípravu aromatických aminů.

Nitrace se provádí většinou účinkem směsi konc. kyseliny sírové a konc. kyseliny dusičné. Výsledkem nitrace benzenu je nitrobenzen.



9.7.2 SYNTÉZA ARYLAMINŮ

Syntéza arylaminů se provádí redukcí nitroarenů. Jejím typickým příkladem je redukce nitrobenzenu, kterou lze uskutečnit působením kyseliny chlorovodíkové a železných pilin nebo katalytickou redukcí molekulovým vodíkem.



Tato reakce se provádí jak v laboratoři, tak i v průmyslu, protože anilin je výchozí sloučeninou syntéz mnoha aromatických sloučenin.

9.8 Syntéza hydroxyderivátů

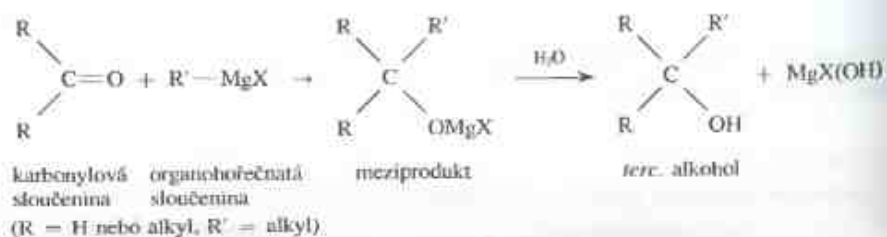
9.8.1 SYNTÉZA ALKOHOLŮ

Reakce alkyhalogenidů s hydroxidy alkalických kovů



Zdrojem hydroxidových iontů bývá vodný roztok hydroxidu sodného. Snadno vznikají primární alkoholy, RCH_2OH , zatímco tvorba alkoholů sekundárních, R_2CHOH , a terciárních, R_3COH , bývá provázena vznikem alkenů.

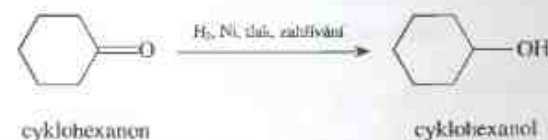
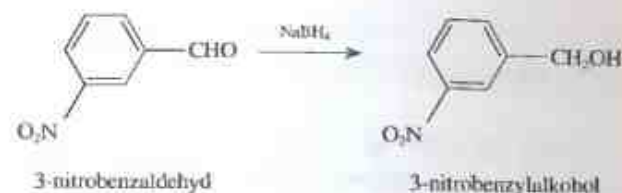
Reakce karbonylových sloučenin se sloučeninami organohorečnatými (Grignardovými)



Tato reakce se musí provádět v bezvodém prostředí, protože jinak se Grignardova sloučenina rozkládá. Provádí-li se reakce s formaldehydem, vznikají primární alkoholy, s aldehydy vznikají alkoholy sekundární a s ketony alkoholy terciární.

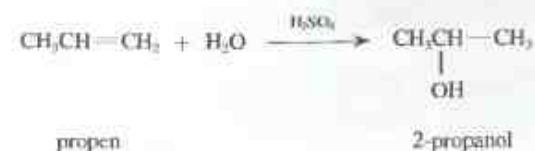
Redukce karbonylových sloučenin

Redukce se provádí buď katalytickou hydrogenací, nebo komplexními hydridy, např. tetrahydridoboritanem sodným.



Hydratace alkenů

Alkeny adují v přítomnosti silných kyselin vodu a poskytují alkoholy. Formálně si můžeme představit tuto reakci jako připojení vodíkového atomu molekuly vody k jednomu a její hydroxylové skupiny k druhému uhlíkovému atomu dvojně vazby.

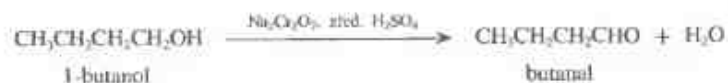


Pokud je alken nesymetrický, pak se hydroxylová skupina připojuje k tomu uhlíkovému atomu dvojně vazby, který má méně atomů vodíku.

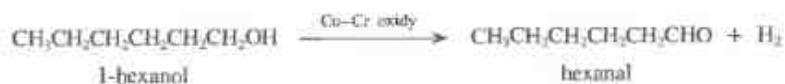
9.10.1 SYNTÉZA ALDEHYDŮ

Oxidace nebo dehydrogenace primárních alkoholů

Nejběžnějším oxidačním činidlem pro tento účel je směs dichromanu se zředěnou kyselinou sírovou.



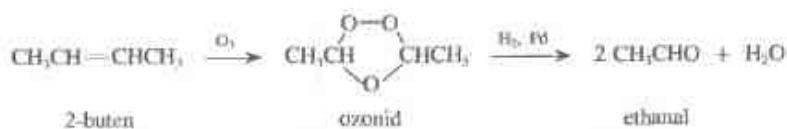
Nevýhodou této syntézy je nebezpečí další oxidace aldehydu až na karboxylovou kyselinu. Dehydrogenace se uskutečňuje za katalýzy směsi oxidů mědi a chromu za vyšších teplot a nepřístupu vzduchu.



Při dehydrogenaci se na rozdíl od oxidace netvoří voda ale vodík.

Ozonolýza alkenů

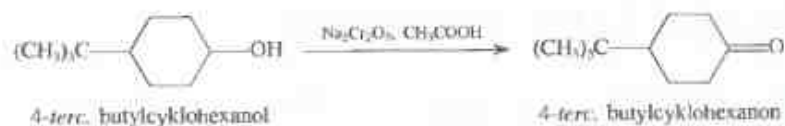
Účinkem ozonu na alkeny dochází k jeho adici na dvojnou vazbu za vzniku ozonidu, který se hydrogenolyzuje na aldehydy a na vodu³³.



9.10.2 SYNTÉZA KETONŮ

Oxidace sekundárních alkoholů

Jde o analogickou oxidaci jako u alkoholů primárních³⁴.

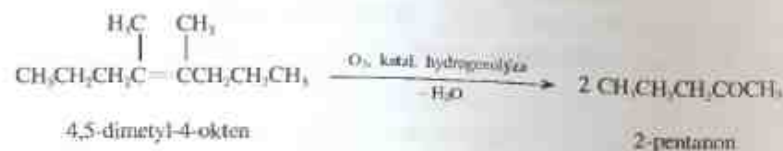


³³ Hydrogenolýzou rozumíme štěpení vazeb za podmínek katalytické hydrogenace (H_2 + kovový katalyzátor). Kdyby se ozonid jen hydrolyzoval, vznikal by při reakci peroxid vodíku, který by mohl aldehydy oxidovat na kyseliny.

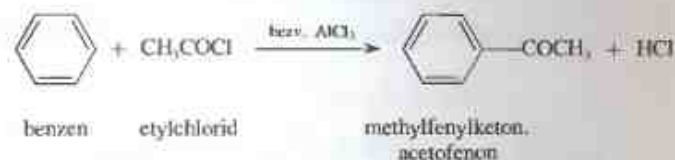
³⁴ Terciární alkoholy se za těchto podmínek neoxidují.

Ozonolýza alkenů

Jde opět o reakci prakticky shodnou s ozonolýzou alkenů, vedoucí k aldehydům. Rozdíl je jen v tom, že pro vznik ketonů je nutné, aby na uhlíkových atomech vazby $\text{C}=\text{C}$ nebyly žádné vodíkové atomy.

*Acylace arenů*

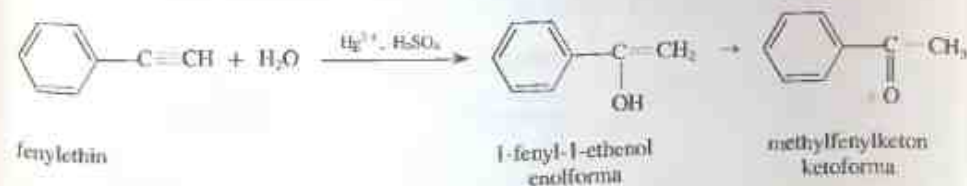
Arylketony lze snadno získat z arenů účinkem chloridů kyselin za přítomnosti Lewisových kyselin, tedy podobně jako je tomu při alkylnaci arenů. Tato acylace se řadí mezi reakce Friedelovy-Craftsovy.



Chlorid kyseliny octové, acetylchlorid. lze nahradit anhydridem kyseliny octové, acetanhydridem, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

Hydrace alkinů

Alkiny adují v přítomnosti zředěné kyseliny sírové a za katalýzy rtuťnatými solemi vodu, a to tak, že přechodně vznikne **enolforma**, která se okamžitě přesmykne na mnohem stálejší **ketoformu**.

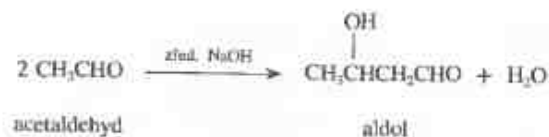


Hydroxylová skupina molekuly vody se aduje na uhlíkový atom trojně vazby chudší vodíkem.

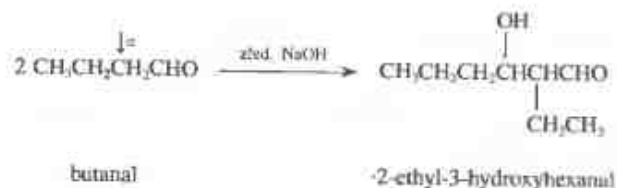
Při podobné reakci acetyleny vzniká takto nejprve enolforma **vinylalkohol**, $\text{CH}_2=\text{CHOH}$, který se též okamžitě přesmykne na ketoformu, **acetaldehyd**, CH_3CHO .

9.11 Syntéza hydroxyaldehydů a hydroxyketonů

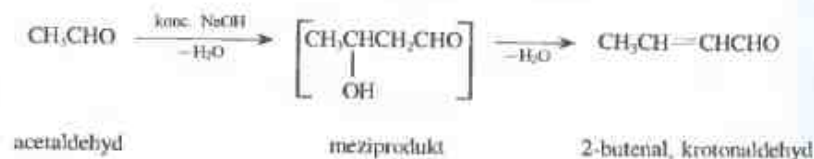
Nejjednodušším příkladem syntézy hydroxyaldehydů je spojení dvou molekul acetaldehydu působením bazí, např. hydroxidu sodného. Vzniklý produkt se nazývá **aldol** a reakce **aldolizace** (zvaná též aldolová kondenzace)³⁵.



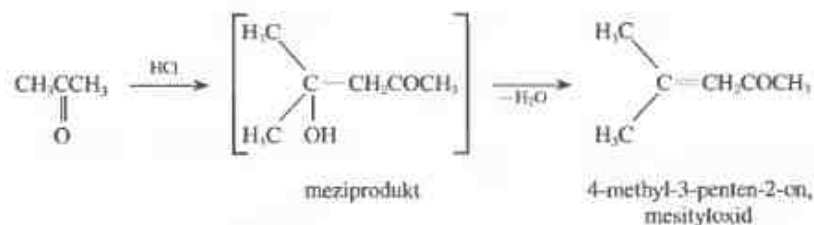
Probíhá-li aldolizace u karbonylových sloučenin s delším uhlíkatým řetězcem, vždy se spojuje uhlíkový atom karbonylové skupiny jedné molekuly s α -uhlíkovým atomem (tj. uhlíkovým atomem v těsném sousedství karbonylové skupiny) druhé molekuly. Např.



Zvýšením koncentrace hydroxidu lze způsobit, že vzniklý aldol se ihned po svém vzniku dehydratuje, takže výsledkem reakce je nenasycený aldehyd.

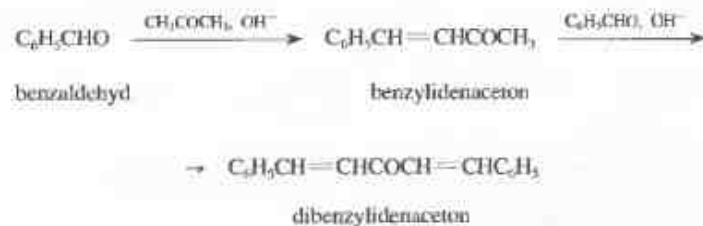


V kyselém prostředí aldolizace rovněž probíhá, ale vede přímo k nenasyceným sloučeninám. Příkladem je vznik nenasyceného ketonu z acetonu.



Sloučeniny, které mají v bezprostředním sousedství karbonylové skupiny vazbu $\text{C}=\text{C}$, se běžně nazývají **α,β -nenasycené aldehydy** nebo **ketony**.

Aldolizace může probíhat i mezi dvěma různými karbonylovými sloučeninami. Pokud jednou z nich je aromatický aldehyd, vede rovněž přímo k nenasyceným sloučeninám.



Reakce je katalyzována alkalicky a lze ji zastavit ve fázi benzylidenacetonu.

Aldolizace jsou velice důležité a v organické syntéze často používané, protože vedou k prodloužení uhlíkového řetězce.

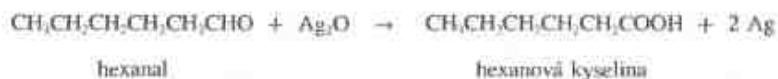
9.12 Syntéza karboxylových kyselin

Oxidace primárních alkoholů nebo aldehydů.

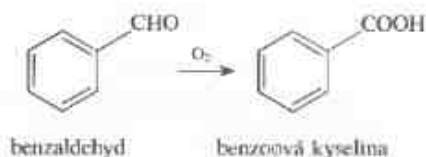
Primární alkoholy lze pomocí dichromanu v kyselém prostředí oxidovat na aldehydy, ale reakci lze upravit i tak, aby proběhla až na karboxylové kyseliny. Provede-li se oxidace manganistanem draselným, tvoří se přímo kyseliny. Aldehydy podléhají oxidaci velmi snadno, již např. komplexními sloučeninami stříbrnými nebo měďnatými³⁶.

³⁵ **Kondenzací** rozumíme nejčastěji spojení dvou molekul, někdy provázené odštěpením menší molekuly jiné, např. H_2O nebo ROH.

³⁶ **Tollensova činidla** (amoniakálního roztoku stříbrných iontů) nebo **Fehlingova činidla** (směs roztoků vinnanu sodno-draselného v roztoku hydroxidu sodného a roztoku síranu měďnatého, uchovávaných odděleně a smíšených těsně před použitím) se užívá ke kvalitativnímu důkazu aldehydů a tzv. redukujících sacharidů. V pozitivním případě se vylučuje stříbro nebo červený oxid měďný.



Mimořádně snadno proběhne oxidace benzaldehydu kyslíkem, a to již během několikahodinového stání na vzduchu.



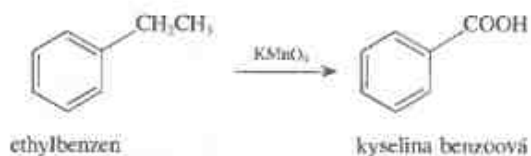
Oxidace alkenů nebo cykloalkenů

Oxidace se provádí vodným roztokem manganistanu draselného za zvýšené teploty.



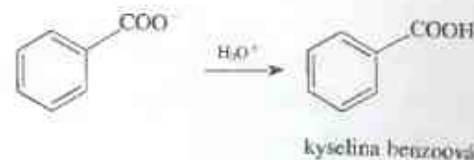
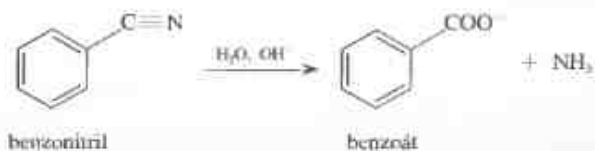
Oxidace postranního řetězce arenů

Postranní řetězce na aromatickém jádře, bez ohledu na jejich délku, se působením roztoku manganistanu draselného odbourají až na karboxylovou skupinu.



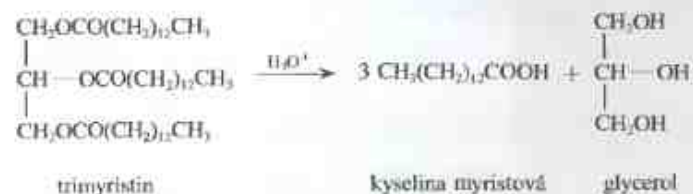
Hydrolyza nitrilů

Nitrily jsou důležitou výchozí sloučeninou pro syntézu karboxylových kyselin. Hydrolyzují se za přítomnosti buď alkálií, nebo kyselin. Účinkem kyselin vznikají přímo karboxylové kyseliny, účinkem alkálií soli těchto kyselin. Z nich se karboxylové kyseliny získávají okyselením.



Hydrolyza derivátů karboxylových kyselin

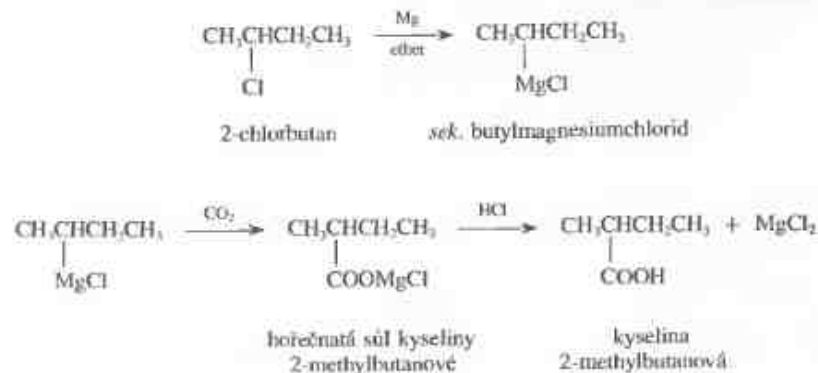
Hydrolyzovat lze všechny deriváty karboxylových kyselin, především estery, RCOOR', halogenidy, RCOX či amidy RCONH₂. Prakticky nejvýznamnější je hydrolyza esterů, především přírodních triacylglycerolů, olejů a tuků.



Hydrolyzu lze uskutečnit i v alkalickém prostředí. Vznikají soli, jejich okyselením kyseliny. Protože sodné a draselné soli vyšších karboxylových kyselin jsou mýdla, označuje se alkalická hydrolyza esterů jako **zmýdelnění**.

Reakce organohořečnatých sloučenin s oxidem uhličitým

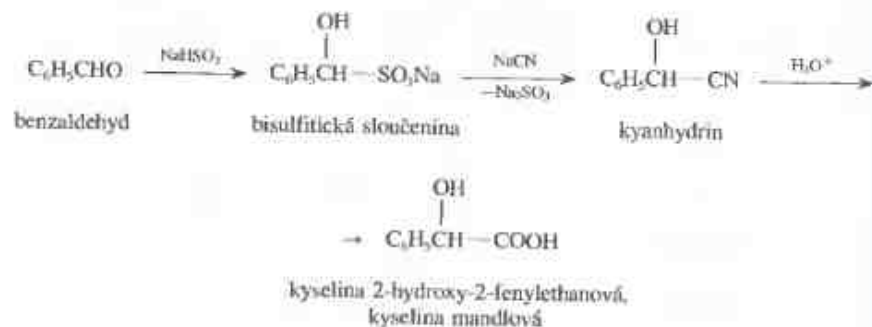
Podobně jako lze reakce organohořečnatých sloučenin uskutečnit s karboxylovými sloučeninami, je známa i reakce těchto sloučenin s oxidem uhličitým. Reakci je nutno, jako všechny reakce organokovových sloučenin, provádět v bezvodném prostředí, protože jinak dochází k jejich rozkladu.



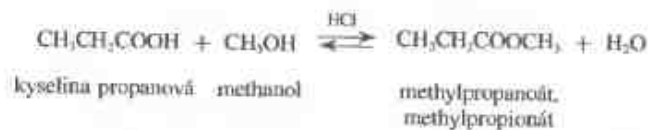
Hořečnatá sůl se rozloží okyselením zředěnou kyselinou chlorovodíkovou na karboxylovou kyselinu a chlorid hořečnatý.

Kyanhydrinová syntéza

Touto metodou dospějeme k α -hydroxyderivátům karboxylových kyselin. Syntéza spočívá v reakci aldehydu s hydrogensířičitanem sodným a izolovatelný adukt, nazývaný **bisulfitická sloučenina**, se ponechá reagovat s kyanidem alkalického kovu. Výsledkem reakce je α -hydroxynitril, označovaný jako **kyanhydrin**, který kyselou hydrolyzou poskytne hydroxykyselinu.

**9.13 Syntéza esterů**

Estery patří mezi nejdůležitější deriváty karboxylových kyselin a nacházíme mezi nimi jak sloučeniny získané synteticky, tak i látky přírodní (např. acylglyceroly nebo vosky). Nejběžnější syntézou esterů je reakce karboxylové kyseliny a alkoholu za katalýzy silnými kyselinami, např. kyselinou sírovou nebo plynným chlorovodíkem.



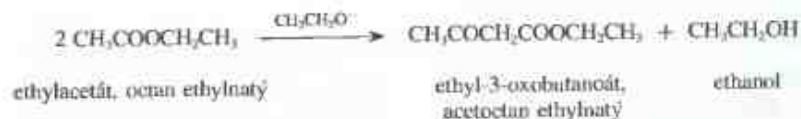
Výtěžek esteru lze zvyšovat posouváním rovnováhy průběžným odstraňováním vody z reakční směsi.

Alkalická katalýza esterifikace (na rozdíl od hydrolyzy esterů) není možná. Vzniklá sůl není schopna s alkoholem reagovat.

Jiným způsobem přípravy esterů je reakce chloridů kyselin s alkoholem.

**9.14 Syntéza β -ketoesterů**

β -Ketoestery vznikají **Claisenovou kondenzací**, která je obdobou kondenzace aldolové. Jde o reakci esterů karboxylových kyselin, katalyzovanou alkoholáty alkalických kovů. Reakci nelze katalyzovat hydroxidy alkalických kovů, protože by přednostně proběhla hydrolyza esteru a vlastní kondenzace se solí kyseliny nelze uskutečnit. Nezbytným předpokladem pro uskutečnění Claisenovy kondenzace je přítomnost α -vodíkových atomů, tedy vodíkových atomů poutaných na uhlíkový atom v těsném sousedství esterové skupiny (esterová skupina je skupinou aktivující vodíkové atomy na sousedním uhlíkovém atomu). Klasickým příkladem Claisenovy kondenzace je reakce ethylacetátu v přítomnosti ethanolátu sodného. Reakci je nutno provádět v bezvodém prostředí.



Tento druh Claisenovy kondenzace se označuje jako **acetoctanová kondenzace**.

Claisenovy kondenzace mají v organické syntéze významnou úlohu, protože vedou k prodloužení uhlíkatého řetězce o dva uhlíkové atomy.

10 EKOLOGIE A ORGANICKÁ CHEMIE

Neustále se zvyšující spotřeba organických sloučenin lidskou společností je pochopitelně provázána i zvyšujícím se stupněm znečištění životního prostředí, kam tyto látky pronikají. Jestliže globální množství ropy, potřebné pro současný způsob života společnosti, a výroba syntetických produktů neustále rostou, nemůžeme se divit stále se zvyšujícímu znečišťování vod, půdy i vzduchu těmito látkami a tedy i tomu, že problém ochrany před nimi je stále naléhavější. Podle OECD (Organization of Economic Cooperation and Development) je lidskou společností užíváno kolem 70 000 převážně organických chemikálií, někdy nazývaných **chemikáliemi antropogenními** (řec. *anthropos*, člověk, řec. *gennan*, tvořit) a tento počet stále stoupá. Ačkoli ne všechny z těchto „každodenních chemikálií“ jsou ekologicky významněji závadné (farmaceutické a kosmetické produkty, aditiva v potravinářství), dostávají se do životního prostředí mnohé jiné, užívané v ohromných množstvích (různá rozpouštědla, součásti čisticích prostředků, barviva, laky, aditiva plastů a textilních materiálů, chemické materiály užívané ve stavebnictví, konzervační činidla, herbicidy, insekticidy, fungicidy). K tomu je třeba připočítat nejružnější velké či malé ekologické katastrofy, především v souvislosti s výrobou chemikálií a zejména pak dopravou ropy, ať už po souši či zejména po moři. Z toho plyne nesmírně náročný úkol hledat v budoucnu náhrady těchto tak rozšířených produktů za jiné, které nebudou rušivě zasahovat do přirozených procesů a cyklů ekosystémů. Prvým krokem k nápravě je pochopení přenosu a přeměn těchto antropogenních chemikálií a studium jejich vlivu na organismy včetně lidského, na jejich společenstvích a na průběh ekologických dějů.

Příklady významných antropogenních chemikálií

Z desítek tisíc těchto chemikálií mají z ekologického hlediska význam především ty, které pronikají do životního prostředí v obrovských množstvích. Musíme si při tom uvědomit, že to není jen chemický průmysl, který toto prostředí

zamožuje, ale i my všichni, kteří antropogenní produkty užíváme, aniž si to vůbec uvědomujeme. Tak k masivnímu znečišťování životního prostředí dochází spalováním **fosilních paliv**, ať už zemního plynu, kapalných produktů získaných zpracováním ropy, nebo uhlí s cílem získat teplo nebo pohyb. Když si připomeneme ročně spotřebované miliardy tun ropy a z ní vyrobený benzin, petrolej či topné oleje, nepřekvapuje, že i jen jejich produkce, transport, zpracování, skladování a disponování s těmito uhlovodíkovými směsmi představují nesmírnou ekologickou zátěž. Jen kolik těchto látek uniká do ovzduší při tankování benzínu do aut či kolik oleje z defektních motorů znečišťuje povrchy vozovek. Nejsou to tedy jen do očí bijící obrovské ekologické katastrofy, jako bylo ztroskotání tankeru Exxon Valdez při aljašských březích, které ohrožují život na naší planetě!

Uvedené skutečnosti ukazují na nesmírné negativní důsledky znečišťování životního prostředí ropnými produkty, ale současně i na nezbytnost studia jednotlivých složek ve smyslu jejich vazby na pevné materiály, fotochemického a bakteriálního rozkladu, karcinogenity takto vzniklých produktů a dalších vlastností těchto znečišťujících látek, **polutantů**.

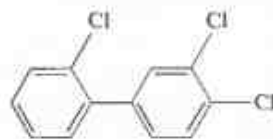
Jinou skupinou sloučenin, výrazně zatěžující kvalitu prostředí, v němž žijeme, jsou halogenové deriváty methanu, ethanu a ethenu, často označované jako **C₁ a C₂-halokarbyony**. Jde o inertní, nehořlavé látky, které v závislosti na druhu a počtu halogenů v molekule jeví rozdílné fyzikální vlastnosti. Proto některé slouží jako hnací plyny do sprejů, náplně do chladicích zařízení, k výrobě potrubních plastů a jako rozpouštědla do nejrůznějších čisticích a odmašťovacích prostředků. Jejich ekologická škodlivost je způsobena především jejich ohromnou spotřebou. Odhaduje se, že asi 85 % všech vyrobených **fluorokarbonů, freonů**, proniká do stratosféry a tam rozrušuje ochranou ozonovou vrstvu, sloužící jako filtr proti nebezpečnému UV záření, přicházejícího ze Slunce. Mezi tyto fluorokarbyony patří zejména **trichlorfluormethan**, CCl₃F, **dichlordifluormethan**, CCl₂F₂, a **chlordifluormethan**, CHClF₂, jejichž roční celosvětová produkce dosahovala až 0,5 miliardy tun. Vzhledem k nebezpečnosti těchto sloučenin byla uzavřena mezinárodní dohoda o postupném snižování jejich výroby (tzv. Montrealský protokol z r. 1987).

Chlorovaná rozpouštědla jako **dichlormethan**, CH₂Cl₂, (0,5 miliardy tun ročně), **trichlorethen**, CHCl=CCl₂, (0,6 miliardy tun ročně), **tetrachlorethen**, CCl₂=CCl₂, (1,1 miliardy tun ročně) a **1,1,1-trichlorethan** (0,6 miliardy tun ročně), CH₃CCl₃, patří mezi deset nejvýznamnějších polutantů spodních vod. Tyto sloučeniny jsou totiž velmi stálé a přitom značně pohyblivé, takže mohou zamořit rozsáhlé oblasti podzemních vodních zdrojů.

Vedle těchto halogenových derivátů s jedním či dvěma uhlíkovými atomy v molekulách jsou z ekologického hlediska mimořádně škodlivé **polychlorované bifenyly** (PCB), a to pro svoji značnou schopnost bioakumulace.



Jde vesměs o směsi víc než 30 sloučenin, jejichž jednotlivé složky se liší polohou i počtem atomů chloru. Mezi složky významně zastoupené patří 2',3,4-trichlorbifenyl a 2,2',3,4,5,5',6-heptachlorbifenyl.



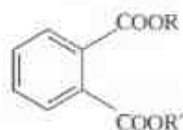
2,3,4-trichlorbifenyl



2,2',3,4,5,5',6-heptachlorbifenyl

Do současnosti bylo vyrobeno více než 1 milion tun PCB, užívaných jako dielektrika, náplně do transformátorů, hydraulické kapaliny, media pro přenos tepla a jako změkčovadla, především PVC. Ačkoli v mnoha zemích bylo jejich používání výrazně omezeno, jsou stále všudypřítomné a zjistíme je, podobně jako DDT, kdekoli na světě od hlubin oceánů po arktický snh. To dokazuje mohutné transportní mechanismy, jimiž takového chemikálie pronikají do všech koutů naší planety i do těl jejích obyvatel. Při zkoumání koncentrací PCB u různých živočichů byl nalezen nejvyšší stupeň zamoření u mořských savců a ptáků včetně jejich vajec.

Jinou velice rozšířenou skupinou sloučenin, s níž jsme v každodenním styku, jsou ftaláty, **estery kyseliny ftalové**.



R, resp. R' = 1 až 10 C

estery kyseliny ftalové

Roční celosvětová produkce těchto sloučenin, užívaných především jako změkčovadla PVC, přesahuje 1 milion tun. Jsou rovněž všudypřítomné a objevují se jako průvodní složka ve všech zkoumaných vzorcích, ať už byly odebrány v jakémkoli prostředí. Ve vodě se zvolna hydrolyzují na kyselinu ftalovou a alkoholy.

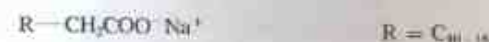
Doposud uváděné polutanty měly výrazně hydrofobní charakter. Existuje ovšem celá řada jiných, které mají úplný nebo aspoň částečný charakter hydrofilní. Jejich významným příkladem jsou látky povrchově aktivní, nazývané **tenzidy** či **surfaktanty**. Ty obsahují jak nepolární, hydrofobní, tak polární, hydrofilní části. Takové

„obojetné“ sloučeniny se označují jako **amfilní** (řec. *amfi*, po obou stranách, řec. *filein*, mít rád). Jak ukazuje následující přehled, jsou **tenzidy**, v nichž je objemná hydrofobní část kombinována buď s hydrofilní skupinou **aniontovou**, **kationtovou**, nebo **neiontovou**. Přitom opět, jako u PCB, nejde o chemicky čisté sloučeniny, ale o směsi, v nichž počet uhlíkových atomů acyklického řetězce kolísá přibližně mezi 10 až 20 atomy uhlíku.

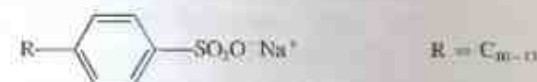
Přehled komerčně významných tenzidů

Aniontové tenzidy

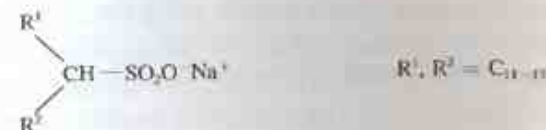
Mýdla



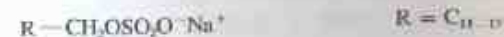
Lineární alkylbenzensulfonáty (LAS)



Sekundární alkylsulfonáty (SAS)



Alkylsulfáty (FAS)



Kationtové tenzidy

Kvarterní amoniové chloridy (QAC)



Neiontové tenzidy

Alkylfenolpolyethylenglykolethery (APEO)



Alkylpolyethylenglykolethery (AEO)



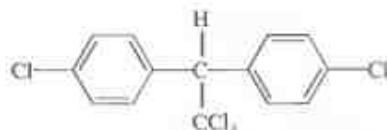
Polární část neiontových tenzidů tvoří seskupení $-(CH_2CH_2O)_n-$.

Vzhledem ke své amfifilitě, kdy hydrofilní část tenzidu jeví afinitu k vodě a hydrofobní k nepolárním částicím, např. kapénkám tuků nebo olejů, jsou tenzidy podstatnou částí mycích a pracích prostředků, **detergentů**. Tenzidy jsou velmi rozšířeny jako smáčecí činidla, disperzní prostředky a emulgátory. Vzhledem k jejich užívání jako mycích a pracích prostředků se většina jejich produkce, která činí celosvětově přes 3 miliony tun ročně, dostává do městských a průmyslových odpadních vod. Stojí za zmínku, že z neiontových tenzidů typu alkylfenolpolyethylenglykoletherů vznikají biologickými transformačními procesy, např. v čistíčkách odpadů, značně jedovaté sloučeniny.

Ještě se krátce všimněme z hlediska chemické struktury těch nejexotičtějších a z hlediska ekologie těch nejnebezpečnějších chemikálií, **pesticidů**. Tyto látky mají mít specifický zhoubný účinek na určitý cílový organismus (rostliny, hmyz, houby) bez významnějšího vlivu na okolí prostředí, v němž jsou aplikovány. Aby se toho dosáhlo, je třeba syntetizovat pesticidy tak řečeno „na míru“, a jejich struktury jsou proto poměrně složité. A právě pro tuto složitost jednotlivých pesticidů je jejich osud v přírodě jen obtížně předvídatelný.

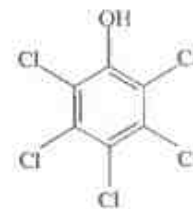
Uveďme si příklady některých významnějších pesticidů včetně toho veřejnosti nejznámějšího, **DDT**, jímž byla éra pesticidů v masovém měřítku za 2. světové války zahájena, a to v boji americké armády v džunglích jihovýchodní Asie proti Japoncům. Tento insekticid byl tehdy určen především k hubení komárů *Anopheles*, přenašejcích původce malárie, a tak ohrožujících americké vojáky. V současnosti je výroba i aplikace DDT v mnoha zemích omezena nebo vůbec zakázána pro jeho nadměrné hromadění v tělech zvířat i lidí v důsledku potravních řetězců.

1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan, DDT
(dříve nazývané dichlordifenyltrichlormethylmethan)



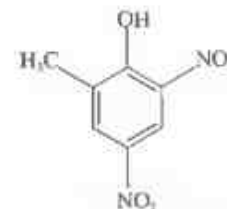
insekticid

Pentachlorfenol, PCP



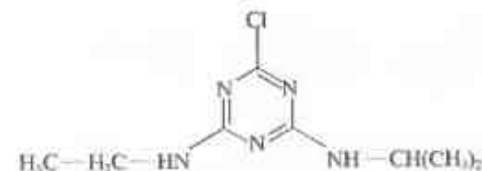
fungicid, ke konzervaci dřeva

2-Methyl-4,6-dinitrofenol



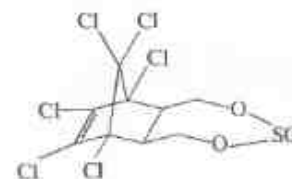
herbicid

Atrazin



herbicid

Endosulfan

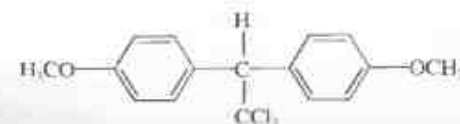


insekticid

Ethoxyethylmerkurichlorid

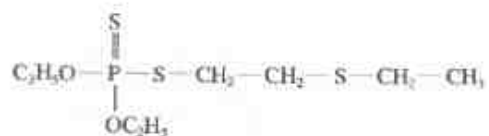


Methoxychlor



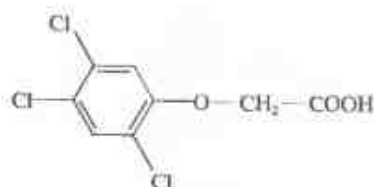
insekticid

Disulfoton



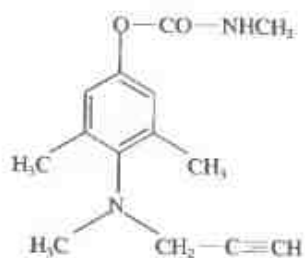
insekticid

2,4,5-Trichlorfenoxyoctová kyselina, 2,4,5-T



herbicid

4-(N'-methyl-2'-propinylamino)-3,5-dimethylfenyl-N-methylkarbamát



herbicid

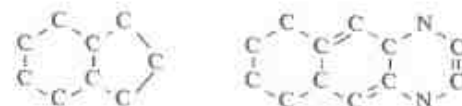
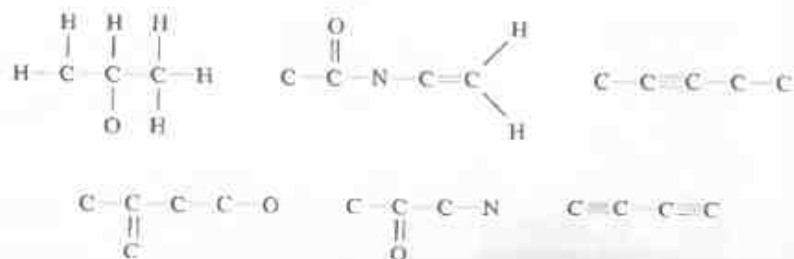
Roční celosvětová produkce pesticidů překračuje dnes 2 miliony tun.

KONTROLNÍ ČÁST

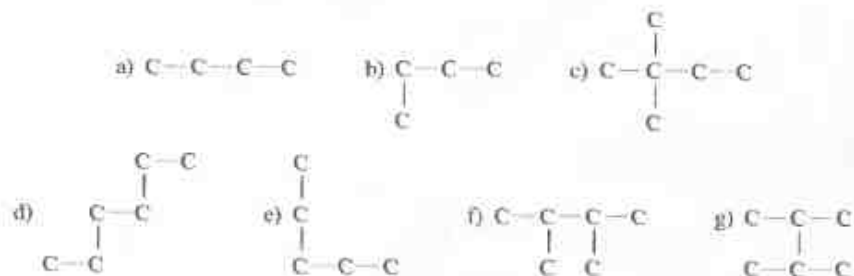
11 KONTROLNÍ ÚLOHY

1. Které z uvedených látek jsou organické nebo převážně organické povahy: bavlna, sádra, modrá skalice, řepný cukr, kyselina octová, voda, síra, apatit, vaječný bílek, terpentýn, zemní plyn, asfalt, salmiak, anilin, Acetylpyrin, morfin, amoniak, kofein.
2. Které z uvedených vzorců představují organické sloučeniny: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 , NH_4CNO , CuSO_4 , CoCl_2 , CO , C_2H_6 , CH_3COCH_3 , CS_2 .
3. Mohou vznikat organické sloučeniny i mimo těla živých organismů?
4. Jaké znáte organické snadno vznětlivé látky?
5. Který prvek se počtem svých sloučenin nejvíce blíží uhlíku?
6. Napište několik příkladů různých typů uhlíkových řetězců.
7. Různorodost organických sloučenin je podmíněna mimořádnou kombinací schopností uhlíkových atomů. Má na ni vliv i kombinací schopnost atomů vodíku?
8. Jak lze ze souhrnného vzorce vypočítat procentuální zastoupení prvků ve sloučenině?
9. Přesvědčte se výpočtem, že procentuální zastoupení prvků ve sloučeninách $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ jsou stejná.
10. Lze vypočítat procentuální zastoupení prvků stejně tak z jejich empirických vzorců, jako ze vzorců souhrnných?
11. Je procentuální zastoupení prvků v kyanatanu amonném a v močovíně totožné?
12. O určité sloučenině ze způsobu syntézy soudíme, že její souhrnný vzorec je $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Elementární analýzou bylo zjištěno, že tato látka obsahuje 46,42 % C, 4,15 % H, 30,63 % Cl, 12,17 % N a dopočtem do 100 % 6,63 % O. Přípustná chyba každého ze stanovení je $\pm 0,2$ %. Je náš předpoklad správný?

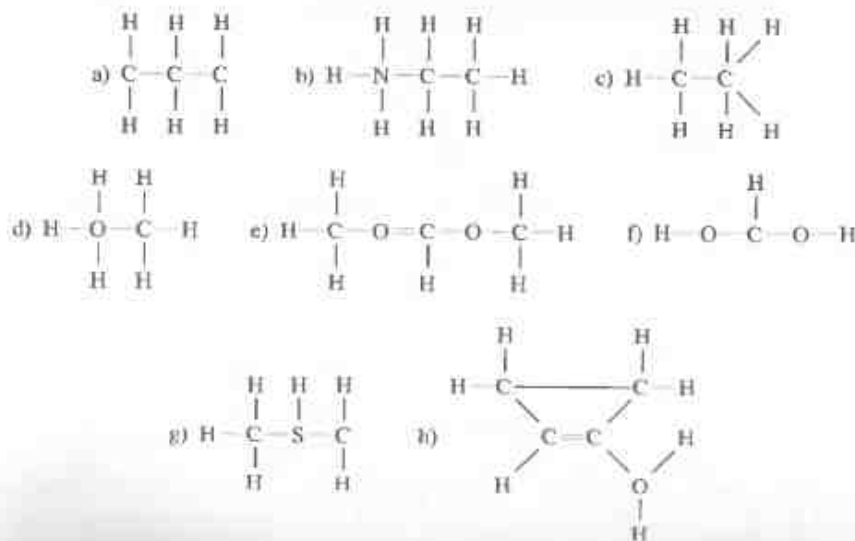
13. Lze stanovit z elementární analýzy sloučeniny její souhrnný vzorec bez znalosti její relativní molekulové hmotnosti?
14. Empirický vzorec sloučeniny je CH_5O , její relativní molekulová hmotnost 180. Jaký je její souhrnný vzorec?
15. Odpovídá libovolnému souhrnnému vzorci vždy nějaká sloučenina?
16. Jak poznáme, že souhrnný vzorec nepředstavuje reálnou sloučeninu? Např. vzorec $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$?
17. Při určité chemické reakci by mělo teoreticky vzniknout 15 g produktu, bylo jej však získáno jen 12 g. Jaký je skutečný procentuální výtěžek produktu?
18. Jak dělíme organické sloučeniny podle jejich relativní molekulové hmotnosti?
19. Jaký je rozdíl mezi přípravou organických sloučenin prováděnou v chemické laboratoři a v průmyslovém závodě?
20. Jaký zdroj energie využívané lidstvem není závislý na sluneční energii?
21. Existují i jiné násobné vazby než jen $\text{C}=\text{C}$ nebo $\text{C}\equiv\text{C}$?
22. Které z uvedených vazeb nemohou existovat: $\text{C}=\text{Cl}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{H}$, $\text{C}=\text{N}$?
23. Může být atom vodíku nebo halogenu uprostřed uhlíkatého řetězce?
24. Je známo, že vazba $\text{C}=\text{C}$ je reaktivnější než vazba $\text{C}-\text{C}$. Znamená to, že dvojná vazba má menší disociační energii než vazba jednoduchá?
25. Co je podmínkou polaritý vazby?
26. Jaké vlastnosti jsou charakteristické pro kovalentní vazby?
27. Kolik elektronů sdílejí dvojice atomů $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}\equiv\text{C}$?
28. Patří vazby $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}\equiv\text{C}$ mezi funkční skupiny?
29. Co soudíte o vzorci $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}-\text{Na}$
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$$
30. Může mít jeden prvek atomy s různou vazností?
31. Doplňte neúplné vzorce symboly vodíkových atomů tak, aby představovaly reálně existující sloučeniny:



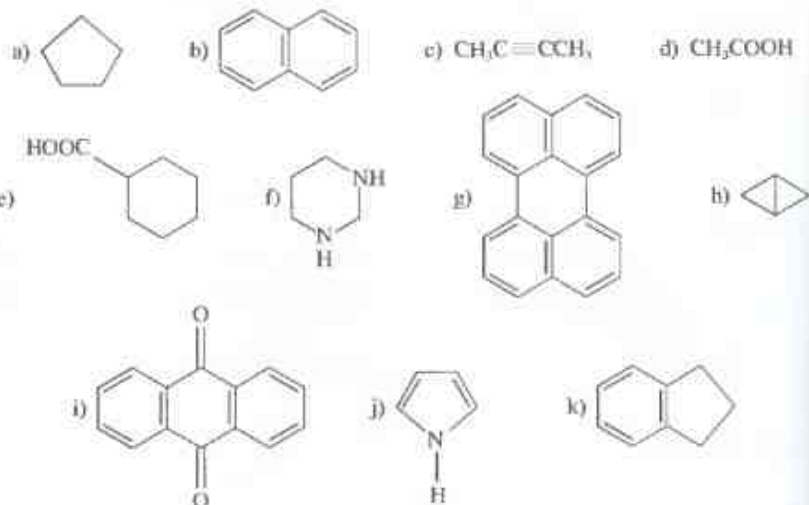
32. Uvažujte různá spojení dvou atomů C, šesti atomů H a jednoho atomu O výlučně pomocí jednoduchých kovalentních vazeb a napište vzorce, představující reálně existující sloučeniny.
33. Rozhodněte, který z uhlíkatých řetězců je rozvětvený:



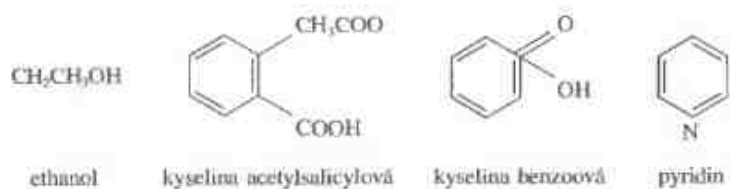
34. Které ze sloučenin, představované níže uvedenými vzorci, jsou schopné existence.



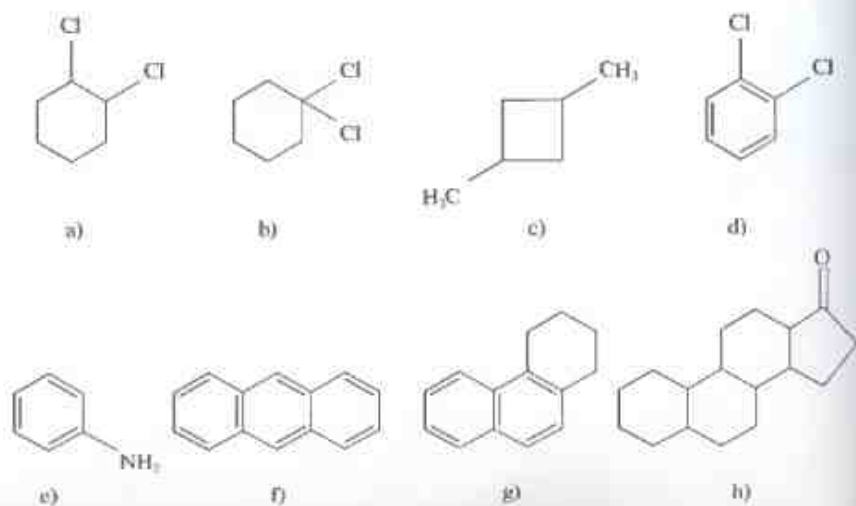
35. Převedte uvedené racionální vzorce na vzorce rozvinuté.



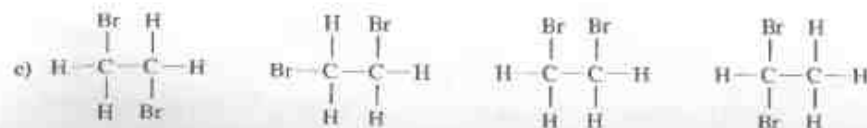
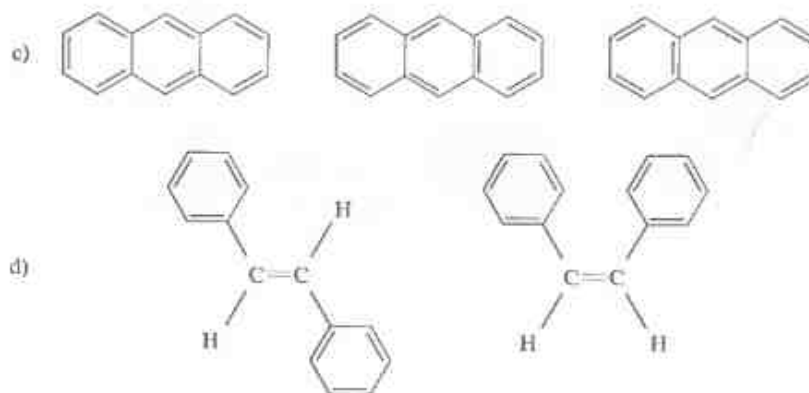
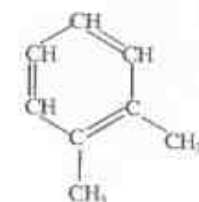
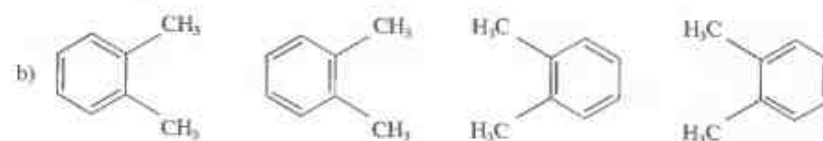
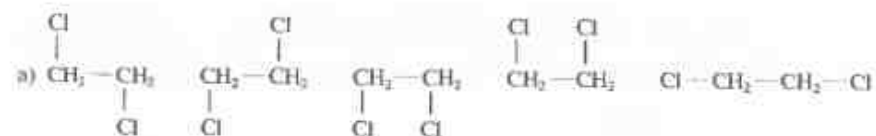
36. Opravte vzorce:

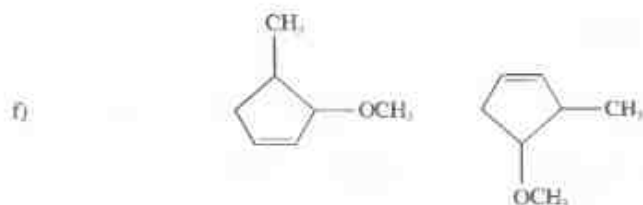


37. Napište souhrnné vzorce těchto sloučenin:

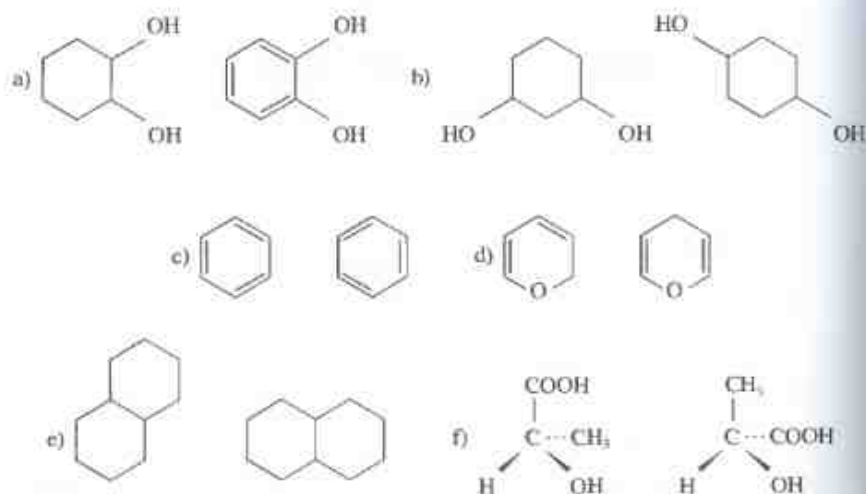


38. Lze ze souhrnného vzorce sloučeniny, např. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, určit správně její konstituci?
39. Mají všechny molekuly jedné sloučeniny stejnou konstituci ve všech třech skupenstvích?
40. Jaký je rozdíl mezi vzorci souhrnnými a konstitučními?
41. Přestavují jednotlivé skupiny vzorců tutéž sloučeninu?

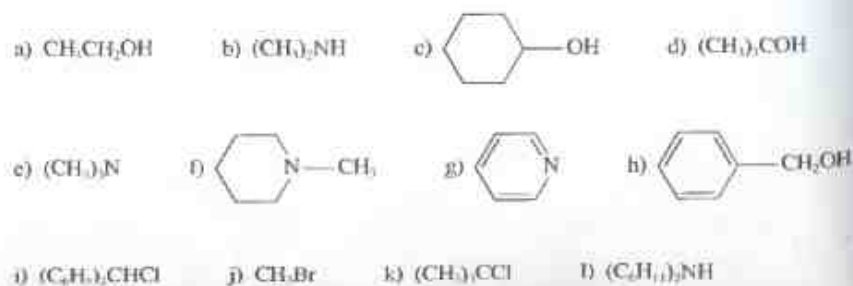




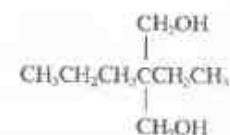
42. Jsou pojmy struktura a konstituce v dnešním pojetí zcela shodné?
43. Představují uvedené dvojice vzorců konstituční izomery?



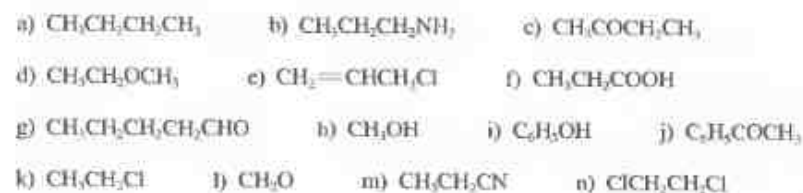
44. Jak rozeznáme dvousložkový název od systematického?
45. Napište vzorce několika funkčních skupin obsahujících atom síry.
46. Lze použít názvy methylaldehyd nebo ethylkyselina?
47. Které z uvedených sloučenin označujeme jako primární, sekundární či terciární.



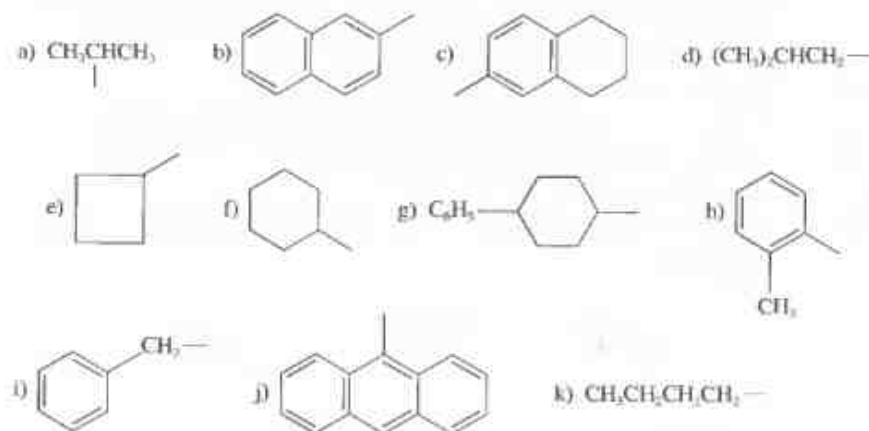
48. Kolik uhlíkových atomů obsahuje hlavní řetězec ve sloučenině



49. Nazvěte vzorce sloučenin pomocí názvosloví systematického a tam, kde je to možné, i pomocí názvosloví dvousložkového:



50. Rozhodněte, které z uvedených názvů jsou triviální a které dvousložkové:
a) kyselina octová, b) butylalkohol, c) kyselina pikrová, d) benzaldehyd,
e) aceton, f) difenylamin, g) acetaldehyd h) guanin, i) isobutylchlorid,
j) methylamin, k) kyselina skořicová, l) ethylen, m) acetylen, n) pyridin,
o) diethylether, p) kyselina palmitová, q) ethylbromid
51. Které z uhlovodíkových zbytků patří mezi alkyly, cykloalkyly nebo aryly:



52. Kolikuhlíkový je hlavní řetězec ve sloučenině o vzorci $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. O jaký druh sloučeniny jde a jaký je její systematický název?

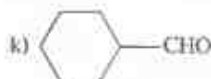
53. Napište vzorec ethylmethanoátu a methylmethanoátu.
 54. Může existovat keton s ketoskupinou na konci hlavního řetězce a aldehyd s aldehydovou skupinou uprostřed jako součást hlavního řetězce?
 55. Jaký je rozdíl mezi názvy benzyl a benzoyl?
 56. Kolik je v molekule 2-methylbutanu primárních, sekundárních, terciárních a kvarterních uhlíků?
 57. Mají všechny fenoly hydroxylovou skupinu?
 58. Které z uvedených sloučenin patří mezi aldehydy nebo ketony:

- a) CH_3CONH_2 b) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ c) HCHO d) CH_2O e) HCONH_2
 f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ g) CO(OH)_2 h) $\text{HCON(CH}_3)_2$ i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$
 j) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

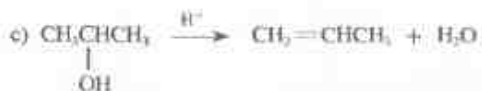
59. Pojmenujte funkční skupiny, přítomné v těchto derivátech uhlovodíků:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ b) CH_3COCH_3 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
 e) CH_3COOH f) CH_3OCH_3 g) CH_3NH_2 h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

- i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ j) $\text{CH}_3\text{CONHC}_2\text{H}_5$

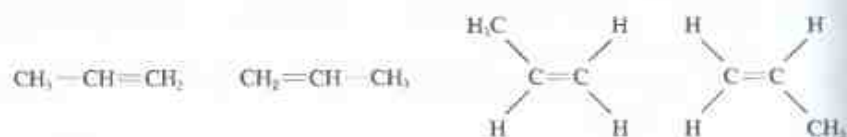


60. Jestliže nějaká chemická syntéza probíhá ve čtyřech stupních a výtěžek každého z nich je 20 %, jaký je celkový výtěžek syntézy?
 61. Definujte termíny reaktanty, edukty a produkty.
 62. V čem se liší homolýza od heterolýzy?
 63. Kdy mluvíme o radikálech a kdy o uhlovodíkových zbytcích?
 64. Jsou podmínkou pro úspěšný průběh fotochemických reakcí srážky mezi reagujícími částicemi?
 65. Mezi které elementární reakce patří ty, které jsou vyjádřeny těmito schématy:

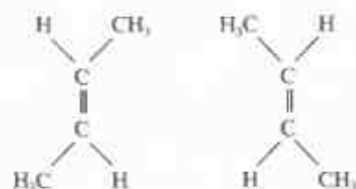


66. Při kterých elementárních reakcích se liší počet částic eduktů a z nich vzniklých produktů?
 67. Má katalyzátor vliv na rovnováhu reakce?
 68. Napište několik příkladů acyklických a cyklických uhlovodíků, nerozvětvených i rozvětvených, nasycených, nenasycených i aromatických.
 69. Řadíme heterocyklické sloučeniny mezi uhlovodíky?
 70. Napište vzorce uhlovodíků se sek. uhlíkovými atomy.
 71. Napište vzorce pěti konstitučních izomerů nasycených acyklických uhlovodíků, majících souhrnné vzorce C_6H_{14} .
 72. Kolik protonů obsahuje molekula oktanu?
 73. Napište souhrnný vzorec alkanu o 12 uhlíkových atomech.
 74. Který ze vzorců C_7H_{14} , C_7H_{12} , C_7H_{16} a C_7H_8 přísluší alkanu, alkenu, alkinu a arenu?
 75. Napište vzorce devíti izomerních uhlovodíků o souhrnném vzorci C_4H_6 .
 76. Kolik uhlíkových atomů obsahuje alkadien s nejmenší možnou relativní molekulovou hmotností?
 77. O jaké uhlovodíky jde, pokud jejich souhrnný vzorec je C_4H_8 a neobsahují-li násobnou vazbu.
 78. Liší se v každé homologické řadě předcházející člen od členu následujícího o skupinu CH_2 ?
 79. Která z homologických řad $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ vytváří více konstitučních izomerů?
 80. Řadíme benzylovou skupinu mezi aryle?
 81. Jaký je souhrnný vzorec:
 a) desátého členu homologické řady alkanů,
 b) sedmého členu homologické řady alkenů,
 c) devátého členu homologické řady alkinů,
 d) devátého členu homologické řady alkadienů,
 e) sedmého členu homologické řady cykloalkanů?
 82. Vysvětlíte dva významy termínu ethylen.
 83. Uhlovodík má vzorec C_8H_{10} a obsahuje jednu dvojnou vazbu. O jaký druh uhlovodíku jde?
 84. Existují jednodušší nenasycené sloučeniny než $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ a $\text{CH}\equiv\text{CH}$?
 85. Napište vzorec cyklooktanu, cyklického uhlovodíku vzniklého spojením osmi CH_2 skupin do kruhu, v jeho různých rozvinutých i racionálních formách.
 86. Můžeme dvě různé konformace téže sloučeniny ztotožnit na modelu pouhou rotací kolem jejích jednoduchých vazeb?
 87. Jak se mění teploty varu členů homologických řad s narůstající relativní molekulovou hmotností?
 88. Vytvořte z modelů nejstálejší konformaci nerozvětveného alkanu hexanu.

89. Jak může skleníkový efekt ovlivnit život na naší planetě?
 90. Probíhá krakování alkanů radikálovým mechanismem?
 91. V čem spočívá hlavní nebezpečí při čištění předmětů benzínem?
 92. Liší se hexan a cyklohexan zásadně svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi?
 93. Napište vzorce cyklobutylu a cyklohexylu.
 94. Sestavte model židličkové a vaničkové konformace cyklohexanu. V jaké z nich se molekuly cyklohexanu za běžné teploty převážně vyskytují?
 95. Nakreslete vzorce *cis*- a *trans*-1,3-dichlorcyklobutanu.
 96. S jakou jinou skupinou uhlovodíků mají alkeny stejný homologický vzorec?
 97. Která z vazeb C=C a C≡C je méně pevná?
 98. S jakým druhem konformační izomerie se setkáváme u alkenů?
 99. Existují *cis-trans* izomery 1-butenu i 2-butenu?
 100. Vyjadřují všechny z uvedených vzorců tutéž sloučeninu?



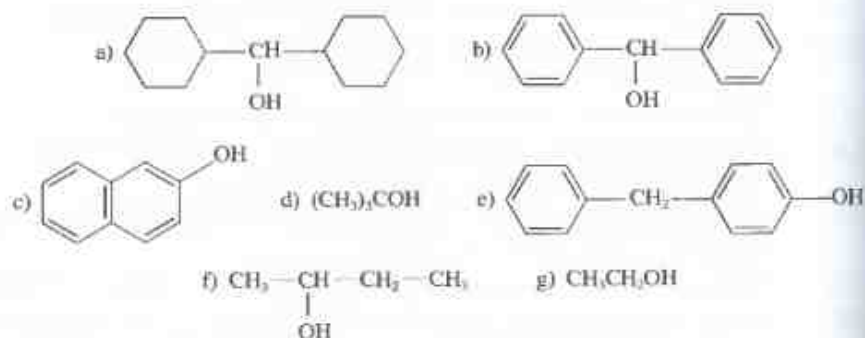
101. Existuje *cis-trans* izomerie u 1,2-, 1,3- a 1,4-dimethylbenzenů?
 102. Vyjadřují oba vzorce 2-butenu tutéž sloučeninu?



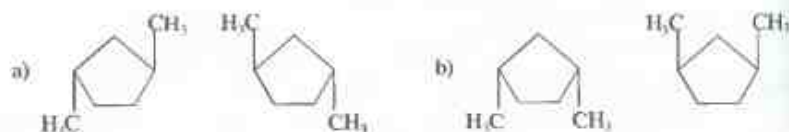
103. Který typ reakce se uplatňuje na dvojnou vazbu C=C?
 104. Vysvětlete Markovnikovovo pravidlo a jeho výjimku.
 105. Jak se kvalitativně dokazuje dvojná vazba?
 106. Ethylen patří ke klíčovým sloučeninám technologie organických sloučenin. Které sloučeniny se z něho vyrábějí?
 107. Je název cyklohexen jednoznačný i bez udání polohy dvojnou vazby?
 108. Které alkadieny mají největší praktický význam a proč?
 109. V čem se podobají alkyly alkenům?
 110. K jakému druhu izomerie řadíme tautomerii?
 111. Jaká sloučenina se vyrábí průmyslově hydratací acetylenu?

112. Lze považovat benzen za 1,3,5-cyklohexatrien?
 113. Je delokalizace elektronů jev omezený výlučně na aromatické uhlovodíky?
 114. Co znamenají předpony *o*- *m*- a *p*- a užívají se i u jiných sloučenin než jen u benzenu?
 115. Jakou dvojici izomerů představuje anthracen a fenantren?
 116. Od kterého uhlovodíku je odvozen uhlovodíkový zbytek fenyl a od kterého benzyl?
 117. Čím je podmíněna reaktivita aromatických uhlovodíků, zejména benzenů?
 118. Ovlivňuje přítomnost určité skupiny na benzenovém jádře vstup dalšího substituentu do tohoto jádra?
 119. Vyjmenujte některé substituenty prvního a druhého řádu.
 120. Jakou nebezpečnou vlastnost má benzen? Existují ještě jiné aromatické uhlovodíky s podobnými zápornými vlastnostmi?
 121. Sulfonací naftalenu lze za různých podmínek připravit dvě různé naftalensulfonové kyseliny. Napište jejich vzorce.
 122. Může být nějaká sloučenina současně uhlovodík i derivát uhlovodíku?
 123. Může molekula derivátu uhlovodíku obsahovat i několik heteroatomů?
 124. Atomy kterých prvků nemohou být součástí cyklů?
 125. Čím se liší primární, sekundární a terciární alkyhalogenidy?
 126. Které halogenderiváty uhlovodíků jsou ekologicky zvláště nebezpečné?
 127. Kolik existuje izomerních dichlor-, trichlor-, tetrachlor- a pentachlorbenzenů?
 128. Jaký indukční efekt jeví atomy halogenů?
 129. Uveďte některé příklady nukleofilních substitucí alkylochloridů.
 130. Jsou alkylochloridy soli kyseliny chlorovodíkové?
 131. Co jsou organokovové sloučeniny?
 132. Vysvětlete, proč nukleofilní substituce neprobíhají u arylhalogenidů.
 133. Uveďte příklady několika nukleofilních a elektrofilních činidel.
 134. Uveďte příklady organokovových sloučenin.
 135. Jaké jsou dva nejběžnější freony?
 136. Vysvětlete skutečné rozložení elektronů π a nevázaných elektronových párů v nitroskupině.
 137. Proč nelze považovat nitroglycerin za nitrosloučeninu?
 138. Působením kyseliny chlorovodíkové na anilin vzniká bezbarvá krystalická sloučenina, která účinkem vodného roztoku hydroxidu sodného se přemění zpět v anilin. Vysvětlete a vyjádřete reakcím schématem.
 139. Napište vzorce čtyř konstitučních izomerů, odpovídajících souhrnnému vzorci C₃H₆N.
 140. Je anilin méně bazický než methylamin?
 141. Jaké znáte reakce benzendiazoniových solí?

142. Proč jsou naftylaminy člověku nebezpečné?
 143. Do kterých dvou skupin s odlišnými vlastnostmi dělíme hydroxylsloučeniny a jak se od sebe zásadně liší?
 144. Co víte o nestálosti hydroxylových skupin na uhlíkovém řetězci?
 145. 2-Propenol je nestálá sloučenina, která se rychle přeměňuje v karbonylovou sloučeninu. V kterou?
 146. Které z uvedených vzorců představují alkoholy a které fenoly?



147. Vysvětlete příbuznost mezi vodou a alkoholy na jedné a hydroxidem sodným a ethoxidem sodným (ethanolátem sodným) na druhé straně.
 148. Vysvětlete význam slova amfoterní a uveďte konkrétní příklady amfoterních sloučenin.
 149. V čem se liší primární, sekundární a terciární alkoholy od primárních, sekundárních a terciárních aminů?
 150. Jaký shodný typ vazby existuje mezi molekulami vody a alkoholů a zač je tento typ vazby zodpovědný?
 151. Jakou vlastnost pozorujeme u dvojice sloučenin, jejichž molekuly jsou svými neztotožnitelnými zrcadlovými obrazy?
 152. Jaký je rozdíl mezi vnitřní rotací a optickou rotací?
 153. Představují oba vzorce dvojice a) stejnou sloučeninu? A dvojice b)?



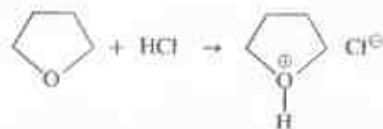
154. Je rovinně polarizované světlo viditelné?
 155. Napište vzorce několika sloučenin, obsahujících chirální uhlíkové atomy.
 156. Lze uskutečnit přímou redukci alkoholů na uhlovodíky?
 157. Proč nelze použít methanol k přípravě alkoholických nápojů?

158. Ethylenglykol a glycerol jsou vícetytné alkoholy. Který z nich je prudce jedovatý?
 159. Co vzniká oxidací *o*- a *p*-benzendiolu?
 160. Jsou *o*-benzochinon a *p*-benzochinon aromatické ketony?
 161. V čem spočívá nebezpečí práce s diethyletherem?
 162. Jaké znáte heterocyklické ethery?
 163. Co vzniká redukcí a co oxidací aldehydů?
 164. Čím je zahájena alkalická aldolová kondenzace?
 165. Jak se kvalitativně dokazují aldehydy a jak methylketony?
 166. Je nutno v názvech 3-pentanon a 1-pentanal uvádět číslice?
 167. Jsou sloučeniny, obsahující karbonylovou skupinu, označované jako nenasycené?
 168. Čím je způsoben kyselý charakter vodíkového atomu karboxylu?
 169. Jak získáme karboxylovou kyselinu z její soli?
 170. Dochází při esterifikaci karboxylové kyseliny alkoholem k ustavení rovnováhy?
 171. Vysvětlete, proč má kyselina mravenčí redukční vlastnosti.
 172. Které dvě izomerní nenasycené kyseliny jsou konfiguračními izomery *cis* a *trans*? Liší se optickou rotací?
 173. Jaký je rozdíl mezi funkčními a substitučními deriváty karboxylových kyselin?
 174. Jaký rozdíl je mezi estery a ethery a mezi aminy a amidy?
 175. Karboxylové kyseliny o vyšší relativní molekulové hmotnosti se ve vodě málo rozpouštějí, ve vodných roztocích NaHCO_3 za uvolnění CO_2 ano. Proč?
 176. Lze považovat acetylchlorid za chlorketon?
 177. Napište vzorce některých funkčních derivátů karboxylových kyselin.
 178. Napište vzorce některých substitučních derivátů karboxylových kyselin.
 179. V čem spočívá nebezpečí práce s organickými (ale i anorganickými) kyanidy?
 180. V čem se liší alkylsulfonové kyseliny od alkylesterů kyseliny sírové?
 181. Jak se projevuje přítomnost chlorových atomů v řetězci karboxylových kyselin v poloze α ?
 182. Jaké postupy se používají k získávání látek z přírodního materiálu?
 183. Jakými metodami se zkoumá jejich struktura?
 184. Vyjmenujte významné přírodní karboxylové kyseliny.
 185. Jak se jmenuje první objevený hormon a jaké má fyziologické účinky?
 186. Jsou esenciální aminokyseliny pro všechny živočichy tytéž?
 187. Napište dva dipeptidy, vzniklé spojením alaninu a serinu.
 188. Proč se v metabolických procesech organismů často setkáváme s fosforečnými estery organických sloučenin?

189. Co rozumíte slovem pentapeptid?
190. Vyjmenujte některé peptidy mající hormonální účinky.
191. Vysvětlete pojmy primární, sekundární, terciární a kvaterní struktura bílkovin.
192. Dochází při přijetí kyslíku hemoglobinem k oxidaci jeho centrálního železnatého iontu na železitý?
193. Podle jakých kritérií se dělí sacharidy a podle jakých monosacharidy?
194. Co znamená neredukující disacharid?
195. Mohou být i jiné neredukující disacharidy než jen sacharosa?
196. Je chemicky čistá sacharosa, získaná z řepného cukru, stejná jako sacharosa, získaná z cukru třtinového?
197. Kolik chirálních uhlíkových atomů obsahuje glukopyranosa?
198. Maltosa je disacharid, složený ze dvou molekul D-glukosy. Kdyby proběhla hydrolyza 100 g tohoto disacharidu na 100 %, vzniklo by při tom víc než 100 g glukosy?
199. Který je nejrozšířenější polysacharid na zeměkouli?
200. Škrob je rezervním polysacharidem rostlin. Který je rezervní polysacharid člověka?
201. V čem spočívá rozdíl mezi acylglyceroly a vosky?
202. Jak se připravují mýdla?
203. Jaké znáte nenasycené vyšší mastné kyseliny?
204. Co jsou silice?
205. Jak se konformačně liší přírodní kaučuk od gutaperči?
206. Od jakého uhlovodíku se odvozují steroidy?
207. Jaké znáte steroidní hormony?
208. Jaké jsou základní stavební kameny nukleových kyselin?
209. Jakou funkční skupinu obsahují všechny alkaloidy?
210. Jaké znáte druhy přírodních barviv?
211. Co to je petrochemie?
212. Jak se vyrábí ze zemního plynu syntézní plyn?
213. Vyjmenujte hlavní naleziště ropy.
214. Používá se benzinu, získaného frakční destilací ropy, přímo jako paliva do automobilových motorů?
215. Co je oktanové číslo?
216. Co je podstata krakování?
217. V čem spočívá nebezpečí používání karbonizačního plynu (svítíplynu) v domácnostech?
218. Jaké jsou produkty karbonizace uhlí?
219. Vyjmenujte některé předměty, vyráběné z plastů.
220. Co jsou elastomery?

221. Jak se liší lineární a zesíťované makromolekuly a jak se to projevuje ve vlastnostech látek, z těchto druhů makromolekul vytvořených?
222. Definujte polymeraci, polykondenzaci a polyadiaci.
223. Jaký společný strukturální rys mají sloučeniny, které polymerují?
224. Jaké znáte druhy syntetického kaučuku a jaké mají použití?
225. Co je podstatou vulkanizace kaučuku?
226. Jaký vzorec má kyselina tereftalová, kyselina ftalová, maleinanhydrid, močovina a glycerol.
227. Napište vzorec molekuly produktu, vzniklé ze dvou molekul 1,4-fenylendiisokyanátu, $\text{OCNC}_6\text{H}_4\text{NCO}$, a dvou molekul ethylenglykolu, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
228. Napište vzorec molekuly produktu, vzniklé ze dvou molekul kyseliny adipové, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ a dvou molekul hexamethylendiaminu, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$.
229. Jaké produkty vznikají hydrolyzou polyvinylacetátu?
230. Napište vzorec kaprolaktamu a ukažte vazbu, která se v něm přerušuje při vzniku polykaprolaktamu.
231. Která je nejdéle známá syntetická pryskyřice?
232. Jakou typickou vlastnost mají silikony ve vztahu k vodě?
233. Jaký je rozdíl mezi barvivem a pigmentem?
234. Do jaké skupiny syntetických barviv patří acidobazické indikátory methyloranž a fenolftalein?
235. V čem spočívá čistící účinek detergentu na odstraňování mastných nečistot?
236. Jak se liší kosmetické prostředky od prostředků farmaceutických?
237. Vysvětlete podstatu „trvalého“ tvarování vlasů.
238. Co je to lanolin a proč se používá v kosmetice?
239. Vyjmenujte některé skupiny léků a uveďte jejich účinnost.
240. Jaké léčivo je vůbec nejpoužívanější a jaké má účinky?
241. Co jsou to sulfonamidy a co antibiotika?
242. Jaký je princip chemické antikoncepce?
243. Jaké znáte druhy pesticidů? Uveďte jejich příklady.
244. Znáte jiné látky než cukry, které mají sladkou chuť?
245. Jaká funkční skupina je nejčastější v molekulách výbušných látek?
246. Co je psychická a fyzická závislost toxikomanů?
247. Co jsou u toxikomanů abstinenci příznaky a co tolerance?
248. Glycerol vře při běžném tlaku při 290 °C. Bude jeho teplota varu při sníženém tlaku vyšší nebo nižší?
249. Lze hasit benzen nebo sirouhlík vodou? Proč?
250. Který z alkenů má vyšší teplotu varu, 1-penten nebo 1-hepten?
251. Můžeme u jednotlivé molekuly mluvit o její teplotě tání nebo teplotě varu?

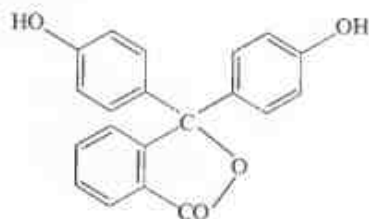
252. Proč mají soli karboxylových kyselin teploty tání bližší anorganickým solím než uhlovodíkům?
253. Který z uvedených uhlovodíků má vyšší a který nižší teplotu varu, pentan nebo isopentan?
254. Proč mají hexanoly vyšší teplotu varu než hexany?
255. Co vytvoří nevazebný elektronový pár po adici protonu?
256. Kolik nevazebných elektronových párů obsahují částice: OH^- , NH_3 , F^- , CH_4 , H_2O , CH_3OH , O^{2-} .
257. Rozhodněte, kterým z atomů karboxylové skupiny budou přednostně přitahovány ionty: a) NH_3 , b) SH^- , c) H^+ .
258. Co je charakteristické pro nukleofilní činidlo?
259. Co je charakteristické pro elektrofilní činidlo?
260. Lze počítat Na^+ k elektrofilním a I^- k nukleofilním činidlům?
261. Která z uvedených činidel jsou radikálová a která nukleofilní či elektrofilní:
 CH_3^+ , OH^- , NH_3 , O_2 , SO_3H^+ , Br^+ , CH_3O^- , CH_3^+ , H_2O , CH_3^- , Cl^+ , SH^- , Br^- , H^+ , CH_3COO^- , NO_2^+ , H_3O^+ , Cl^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.
262. Chová se částice H_3O^+ jako nukleofilní činidlo, protože má jeden nevazebný elektronový pár?
263. Předpokládáme při acidobazických reakcích ve vodných roztocích trvalou existenci volných protonů H^+ ?
264. Může se částice OH^- chovat k vodě jako kyselina?
265. Seřadte sloučeniny $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ podle jejich stoupající kyselosti.
266. Proč jsou vodíkové atomy v molekule CH_3NO_2 kyselé?
267. Proč jsou tetraalkylamoniumhydroxidy svojí bazicitou srovnatelné s hydroxidy alkalických kovů?
268. Jak se bude chovat acidobazický indikátorový papírek ve vodném roztoku octanu draselného?
269. Jak se bude chovat acidobazický indikátorový papírek ve vodném roztoku hydrochloridu anilinu?
270. Účinkem zředěné kyseliny chlorovodíkové na tetrahydrofuran probíhá jeho protonace podle rovnice:



Je vzniklý kation alkohol?

271. V čem tkví naprosto rozdílné vlastnosti chlormethanu a chloridu sodného (prvý je za běžné teploty plyn, druhý taje až kolem 800°C)?
272. V čem spočívá zásadní rozdíl mezi reakcí bromu s cyklohexenem a bromu s benzenem v přítomnosti bezvodého FeBr_3 ?
273. Která reakce často provází nukleofilní substituce alkylhalogenidů, zejména sekundárních a terciárních? Má s nukleofilní substitucí něco společného?
274. Jaký produkt vzniká při adici jodovodíku na 2,5-dimethyl-3-hexen?
275. Vysvětlete zásadní rozdíl mezi neutralizací a esterifikací karboxylových kyselin.
276. Proč nelze esterifikaci karboxylových kyselin alkoholy katalyzovat alkalicky?
277. Při katalyzované reakci sodíku a molekulového vodíku vzniká hydrid sodný, NaH . Co je v tomto případě redukční činidlo?
278. Jaký druh reakce představuje přeměna $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$?
279. Jaký produkt vzniká při
 a) aldolové kondenzaci propionaldehydu b) Claisenově kondenzaci ethylpropionátu?
280. Mezi jaký druh sloučenin řadíme sloučeniny Grignardovy?
281. Které dikarboxylové kyseliny tvoří cyklické anhydridy?
282. Uplatňuje se Markovnikovovo pravidlo při adici bromu na 1-buten a při adici chlorovodíku na 2-buten?
283. Jak lze připravit z 2-butinu 2-chlorbuten?
284. Jakou reakci očekáváte po smíchání butanaminu s ethoxidem sodným v ethanolu?
285. Lze acetylovat acetylchloridem nebo acetanhydridem aminy, alkoholy, alkany, areny či aldehydy?
286. Navrhněte syntézu 3-chloranilinu z benzenu.
287. Navrhněte syntézu 1-chlor-4-jodbenzenu z chlorbenzenu, aby meziproduktem byla diazoniová sůl.
288. Jak lze připravit z acetaldehydu:
 a) kyselinu octovou, b) 1,1-dimethoxyethan, c) ethanol, d) 1-fenylethanol, e) 2-butenal?
289. Navrhněte, jak lze oddělit kyselinu benzoovou od fenolu, když jsou obě tyto sloučeniny spolu rozpuštěny v etheru.
290. Jakými činidly přeměníte:
 a) 1-buten ve 2-butanol, b) 2-propanol v 2-jodpropan?
291. Jak rychle chemicky rozlišíme:
 a) fenylnethylketon a 2-fenylethanol, b) ethylmethylketon a propionaldehyd, c) 1,1-dimethoxyethan a 1,2-dimethoxyethan, d) cyklohexan a cyklohexen, e) 1-hexin a 2-hexin, f) ethanol a ethanal, g) methanol a ethanol, h) fenol a kyselinu jantarovou?

292. Fenolftalein v kyselém prostředí má tento vzorec:

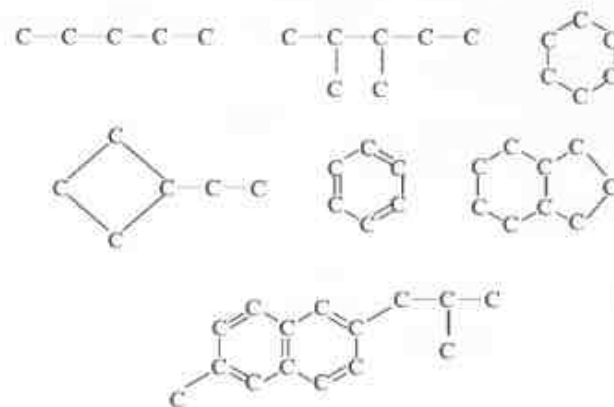


V alkalickém prostředí se odštěpí proton z jedné z hydroxylových skupin za vzniku chinoidního systému červené barvy. Jaký má tedy fenolftalein v alkalickém prostředí vzorec?

293. Lze zaměnit hydroxylovou skupinu v molekule alkoholu vodným roztokem jodidu draselného za jod?
294. Jakými činidly připravíte z 1-butanolu:
a) butanovou kyselinu, b) 1-buten, c) 1-jodbutan, d) butylacetát, e) 1-butoxid sodný?
295. Napište vzorce všech izomerních alkenů C_7 , které poskytují katalytickou hydrogenací 3-methylhexan.
296. Co soudíte o reakci alkenů s chloridem sodným?
297. Lze účinkem sodíku odštěpit i proton z methylové skupiny methanolu?
298. Bude probíhat elektrofilní adice chlorovodíku na tetrafluorethylen a elektrofilní substituce na hexafluorbenzen?
299. Proč 1,3-difluorpropanon a trichlorethanal existují jako hydráty a jejich mateřské sloučeniny, propanon a ethanal nikoli?
300. Proč je kyselina trichloroctová silná kyselina a proč se snadno dekarboxyluje?

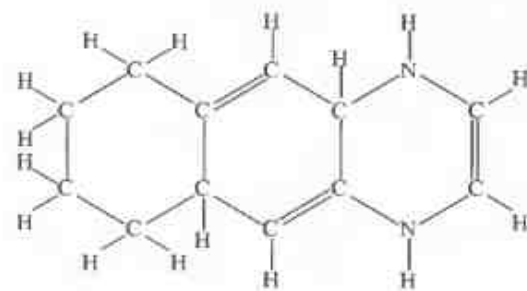
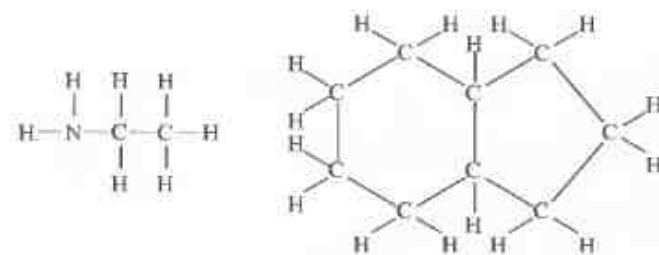
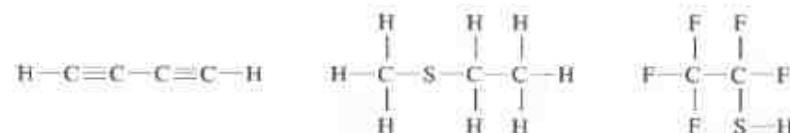
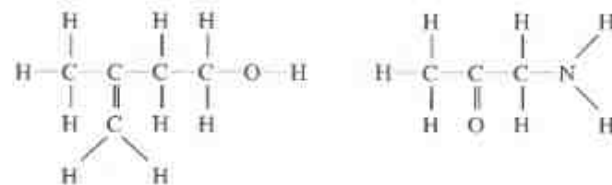
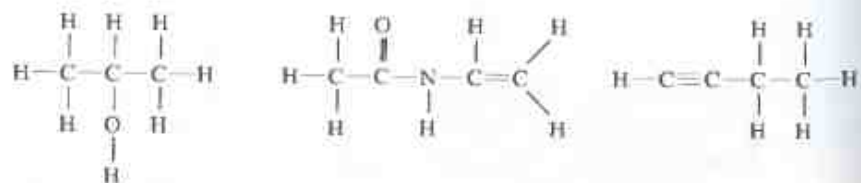
12 ŘEŠENÍ KONTROLNÍCH ÚLOH

1. Bavlna, řepný cukr, kyselina octová, vaječný bílek, terpentýn, zemní plyn, asfalt, anilin, Acylpyrin, morfin, kofein.
2. $C_6H_{12}O_6$, C_2H_6 , CH_3COCH_3 .
3. Připravují se synteticky v laboratořích a chemických závodech.
4. Jsou to především nízkovroucí uhlovodíky a ethery.
5. Vodík je přítomen téměř ve všech organických sloučenin.
- 6.

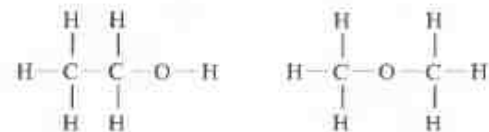


7. Nemá, a to pro jednovaznost vodíkových atomů.
8. Ze zlomků, v jehož čitateli je relativní atomová hmotnost ve sloučenině přítomného prvku vynásobená počtem atomů tohoto prvku v molekule a v jehož jmenovateli je relativní molekulová hmotnost sloučeniny. Celý zlomek se pak vynásobí stem.
9. Výsledek musí být stejný.
10. Ano.

11. Ano.
12. Teoretický obsah prvků ve sloučenině $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ je tento:
46,37 % C, 4,32 % H, 30,42 % Cl, 12,02 % N, 6,86 % O. Protože zjištěné množství N a O se od teoretického jen nepatrně od přípustné normy $\pm 0,2$ % liší a obsah všech ostatních prvků je s teorií v souladu, je náš předpoklad správný.
13. Ne.
14. $C_6H_{12}O_6$.
15. Ne.
16. Protože součet atomů lichovazných prvků (v tomto případě H a N) není sudý, jak musí být. Např. sloučeniny C_5H_9N , $C_5H_{11}N$ či $C_5H_{10}N_2$ existence schopné jsou.
17. $100 \times 12/15 = 80$
18. Na nízkomolekulární a makromolekulární.
19. V laboratoři se pracuje s menšími množstvími a obvykle ve skleněných aparaturách, v průmyslových závodech s velkými množstvími a v kovových zařízeních.
20. Jaderná (nukleární) energie.
21. Ano, např. $C=O$, $C=N$, $C=S$, $C \equiv N$.
22. $C=Cl$, $C=H$.
23. Ne, vzhledem k jeho jednovaznosti.
24. Ne. Větší reaktivnost $C=C$ je způsobena snadnou štěpitelností vazby π ve srovnání s vazbou σ .
25. Rozdíl elektronegativit vázaných atomů.
26. Délka, řád, vazebné úhly, disociační energie a u atomů s nestejnou elektronegativitou polarita.
27. 4, 6, 2, 4, 6.
28. Ne.
29. Je nesprávný, protože vazba mezi O a Na není kovalentní, ale iontová.
30. Může, např. atomy síry mohou být v molekulách dvou-, čtyř- i šestivazné, fosforu troj- i pětivazné.



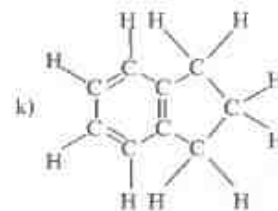
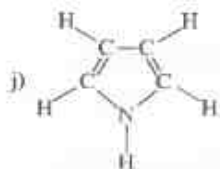
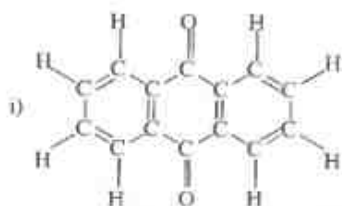
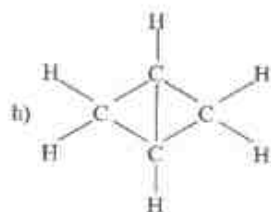
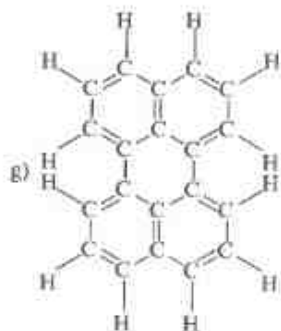
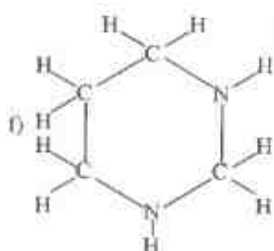
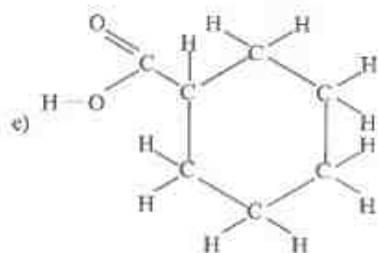
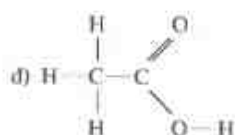
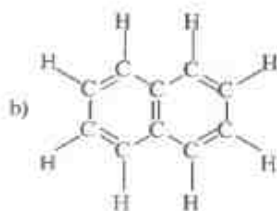
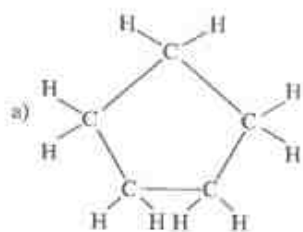
32.



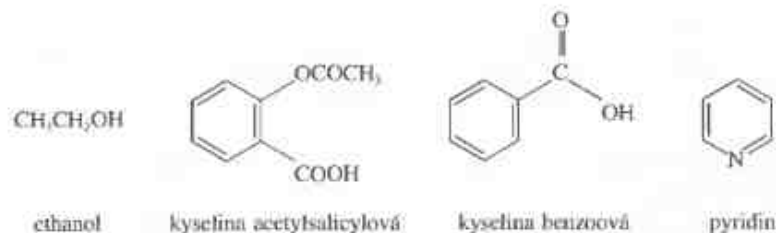
33. Rozvětvené řetězce: c, f, g.

34. Žádná.

35.



36.



37. a) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, b) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, c) C_6H_{12} , d) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ e) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, f) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$,
g) $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, h) $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$.

38. Ne.

39. Ano.

40. Souhrnné vzorce udávají pouze druh a počet atomů v molekule, konstituční vzorce ještě také způsob, jakým jsou tyto atomy spolu spojeny.

41. a) ano, b) ano, c) ano, d) ne, e) ne, f) ne.

42. Struktura je dnes pojem nadřazený konstituci, protože se může týkat i konfigurace nebo konformace.

43. a) ne, b) ano, c) ne, d) ano, e) ne, f) ne.

44. Dvousložkový název obsahuje název uhlovodíkového zbytku (obvykle zakončený příponou -yl), k němuž je připojen skupinový název sloučeniny (amin, alkohol, chlorid, ether, keton atd.).

45. Thiolová —SH, sulfidová —S—, disulfidová —S—S—, sulfonová —SO₃H.

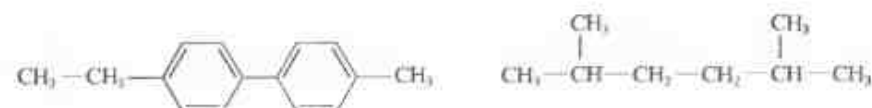
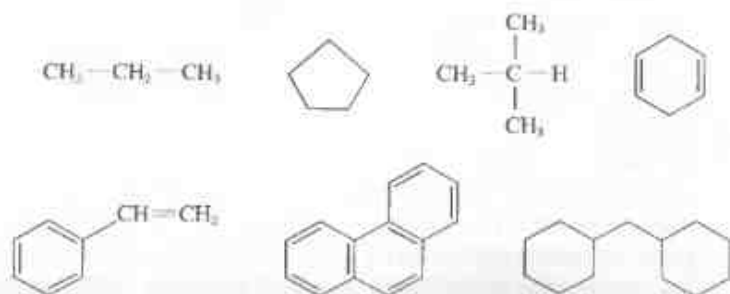
46. Pro aldehydy a karboxylové kyseliny, a samozřejmě i pro uhlovodíky, nelze používat dvousložkové názvosloví.

47. Primární: a, h, j, sekundární: b, c, i, l, terciární: d, e, f, g, k.

48. Tři (hlavní řetězec není nejdelší, ale ten, který obsahuje obě hydroxylové skupiny).

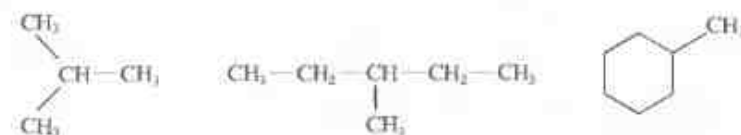
49. a) butan, b) 1-propanamin, propylamin, c) butanon, methylethylketon, d) methoxyethan, methylethylether, e) 3-chlorpropen, allylchlorid, f) propanová kyselina, g) pentanal, h) methanol, methylalkohol, i) benzenol, j) acetylbenzen, methylfenylketon, k) chlorethan, ethylchlorid, l) methanal, m) propannitril, ethylkvanid, n) 1,2-dichlorethan, ethylendichlorid.

50. Triviální názvy: a, c, d, e, g, h, k, l, m, n, p
Dvousložkové názvy: b, f, i, j, o, q.
51. Alkyl: a, d, i, k
Cykloalkyl: e, f, g
Aryl: b, c, h, j.
52. Dvouuhlíkový (pětiuhlíkový řetězec je součástí funkční skupiny, nikoli hlavního řetězce). Jde o ester, pentylethanoát.
53. $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.
54. Ani jeden, ani druhý.
55. Benzyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$, je alkyl, benzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$, je acyl.
56. Tři primární, jeden sekundární a jeden terciární.
57. Ano.
58. Aldehydy: c, d (v obou případech jde o methanal)
Ketony: f, j.
59. a) hydroxylová, b) ketonová, c) etherová, d) esterová, e) karboxylová f) etherová g) aminová, h) nitrilová. i) nitroskupina, j) amidová, k) aldehydová.
60. 0,016 %.
61. Reaktanty jsou všechny sloučeniny, které v průběhu reakce zanikají nebo se tvoří, edukty jsou výchozí sloučeniny a produkty jsou výsledné sloučeniny. Reaktanty jsou tedy edukty i produkty.
62. Ve způsobu štěpení vazby. Při homolýze se vazba štěpí souměrně (vznik radikálů), při heterolýze nesouměrně (vznik iontů).
63. Radikály jsou reálně existující částice s jedním nebo více nepárovými elektrony, uhlovodíkové zbytky jsou jen součástí vzorců. Např. atom chloru je radikál, molekula kyslíku je biradikál (obsahuje dva nepárové elektrony), vzorec toluenu je složen z uhlovodíkového zbytku fenylu, C_6H_5 , a uhlovodíkového zbytku metylu, CH_3 .
64. Ne.
65. Adice a), d), eliminace c), substituce b).
66. Při adicích a eliminacích.
67. Ne, pouze na rychlost reakce.
- 68.

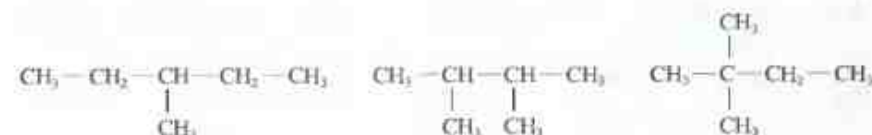
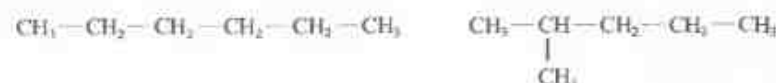


69. Ne, heterocykly jsou deriváty uhlovodíků.

70.



71.

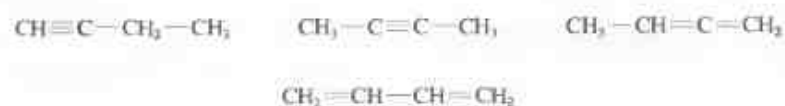


72. 66.

73. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$.

74. Alkan C_7H_{16} , alken C_7H_{14} , alkin C_7H_{12} a aren C_7H_8 .

75.



76. 3.

77. O cykloalkany: methylcyklopropan nebo cyklobutan.

78. Ano.

79. $\text{C}_8\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$.

80. Ne, protože se neodvozuje odtržením symbolu H z aromatického jádra.

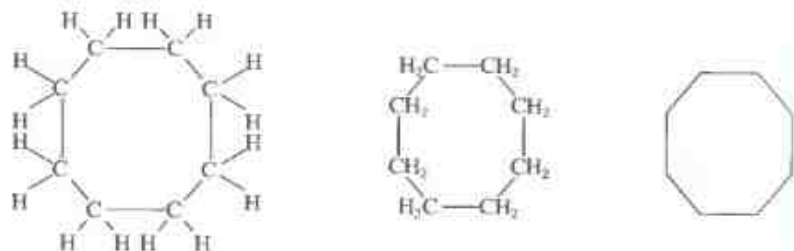
81. a) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, b) C_7H_{14} , c) C_9H_{16} , d) C_9H_{16} , e) C_7H_{14} .

82. Jde jednak o nenasycený uhlovodík $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, jednak o dvou vazný uhlovodíkový zbytek $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

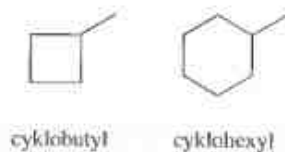
83. O cykloalken.

84. Ne.

85.

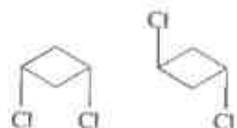


86. Ano.
 87. Vzdůstají.
 88. Je to cik-cak konformace.
 89. Zvyšováním teploty, a tím rozpouštěním ledovců a zvyšováním hladiny moří.
 90. Ano.
 91. Ve výbuchu směsi jeho par se vzduchem po zapálení jiskrou nebo plamenem.
 92. Nijak podstatně.
 93.



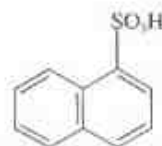
94. V konformaci židličkové.

95.

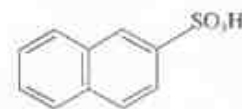


96. S cykloalkany.
 97. Vazba C=C, má menší disociační energii.
 98. S izomerií *cis-trans*.
 99. Pouze 2-butenu.
 100. Ano.
 101. Ne, uhlíkové atomy methylových skupin leží v téže rovině jako uhlíkové atomy benzenového jádra.
 102. Ano.
 103. Elektrofílní adice.

104. Adice, probíhající podle Markovnikovova pravidla, jsou povahy iontové, adice bromovodíku za přítomnosti světla a kyslíku probíhá proti Markovnikovovu pravidlu a má povahu radikálovou.
 105. Adicí bromu nebo oxidací manganistanem.
 106. Především polyethylen, dále ethanol, ethylenoxid, ethylbenzen, ethylchlorid, ethylendichlorid a acetaldehyd.
 107. Ano.
 108. 1,3-Butadien a 2-methyl-1,3-butadien (isopren), které se polymerují na kaučuky.
 109. Tím, že rovněž podstupují adiční reakce a že se jejich trojná vazba rovněž štěpí účinkem oxidačních činidel.
 110. Ke konstituční izomerii.
 111. Acetaldehyd.
 112. Nikoli, ale za určitých okolností, např. při adici chloru v přítomnosti UV záření, se jako 1,3,5-cyklohexatrien chová.
 113. Nikoli, s delokalizací elektronů se setkáváme v mnoha případech, např. u nitroskupiny, karboxylátového aniontu, karbaniontů atd.
 114. Znamenají přítomnost substituentů v polohách 1,2 nebo 1,3 nebo 1,4 na benzenovém jádře. Jinde než u benzenu se nepoužívají.
 115. Jde o konstituční izomery.
 116. Fenyl se odvozuje myšleným odtržením symbolu H ze vzorce benzenu, benzyl myšleným odtržením symbolu H z methylové skupiny vzorce toluenu.
 117. Elektrony π .
 118. Ano, substituenty 1. řádu řídí vstup dalšího substituentu do poloh *o*- nebo *p*-, substituenty 2. řádu do polohy *m*-.
 119. Substituenty 1. řádu: alkyly, halogeny, OH, NH₂.
 Substituenty 2. řádu: CO, COOH, NO₂, SO₃H.
 120. Kromě jedovatosti je benzen karcinogenní. Karcinogenní jsou i jiné kondenzované aromatické uhlovodíky, tj. uhlovodíky s větším počtem aromatických cyklů, sdílející společně dvojici sousedících uhlíkových atomů., např. benzpyren.
 121.



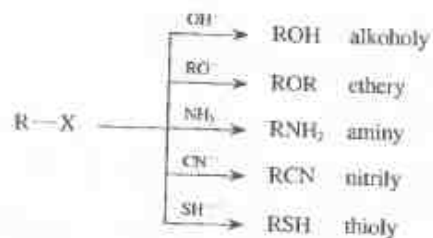
kyselina 1-naftalensulfonová



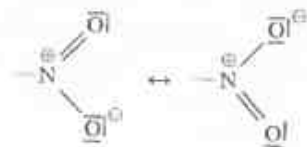
kyselina 2-naftalensulfonová

122. Ne, buď jedno nebo druhé.

123. Ano.
 124. Atomy jednovalných prvků, např. vodíku nebo halogenů.
 125. Počtem vodíkových atomů na uhlíkovém atomu, k němuž je atom halogenu vázán. Primární halogenidy mají na tomto uhlíkovém atomu tři nebo dva vodíkové atomy, sekundární jeden a terciární žádný.
 126. Fluorchloralkany, tzv. freony, pro narušování ozonové vrstvy ve stratosféře.
 127. 3,3,3 a t.
 128. -I-efekt.
 129.



130. Ne.
 131. Sloučeniny, v jejichž molekulách je kovový atom vázán přímo k atomu C.
 132. Protože atom halogenu je v arylhalogenidech poután mnohem pevněji k atomu C než v alkylhalogenidech.
 133. Nukleofilní činidla: H₂O, NH₃, OH⁻, NH₂⁻, X⁻
 Elektrofilní činidla: H₃O⁺, NH₄⁺, NO₂⁺, Br⁺, CH₃⁺, CH₃CO⁺.
 134. Organohorečnaté sloučeniny (Grignardovy sloučeniny), R—MgX, nebo organolithné sloučeniny R—Li.
 135. Freon 11, CCl₃F, a freon 12, CCl₂F₂.
 136. Postavení π-elektronů v nitroskupině lze vyjádřit dvěma rezonančními strukturami



a jejich skutečnému rozložení odpovídá průmět obou struktur. Vazby mezi N a O jsou tedy řádu 1,5.

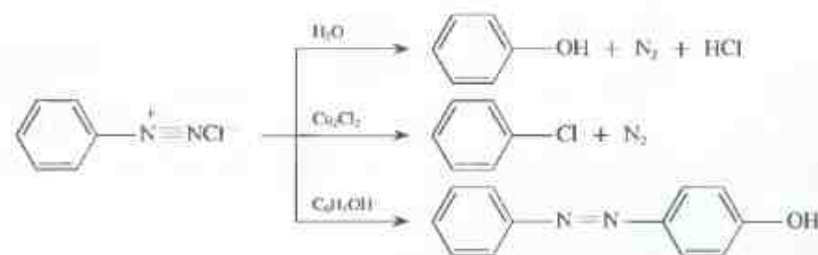
137. Protože nitrosločeniny obsahují vazbu C—N a v nitroglycerinu jsou vazby C—O—N. Nitroglycerin je esterem kyseliny dusičné s glycerolem.
 138. Účinkem kyseliny vzniká sůl, která se působením vodního roztoku sodného hydroxidu rozloží na původní bázi.



139.

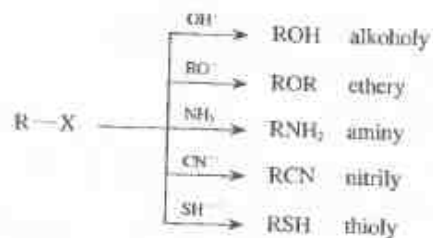


140. Ano, protože je jeho nevazebný elektronový pár na dusíkovém atomu vtažován do benzenového jádra. Tento jev u methylaminu možný není.
 141. Benzendiazoniové soli podstupují řadu reakcí, např.:

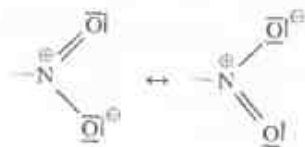


142. Jsou karcinogenní.
 143. Hydroxysločeniny dělíme na alkoholy a fenoly. Hydroxylová skupina ve fenolech je mnohem kyselejší než v alkoholech a je vázána přímo na uhlíkový atom aromatického cyklu.
 144. Více hydroxylových skupin na jednom uhlíkovém atomu obvykle není stálých a odštěpuje molekulu vody. Rovněž hydroxylová skupina na dvojně vazbě se obvykle přesmykuje za vzniku karbonylové sloučeniny.
 145. V aceton, CH₃COCH₃.
 146. Alkoholy: a, b, d, f, g
 Fenoly: c, e.
 147. Alkoholy jsou organické deriváty vody, alkoxy organické obdoby hydroxidů.
 148. Amfoterní, tj. obojaký, značí, že sloučenina má jak kyselé, tak zásadité vlastnosti. Typickým příkladem amfoterních organických sloučenin jsou aminokarboxylové a aminosulfonové kyseliny.
 149. O tom, zda jde o primární, sekundární či terciární alkohol, rozhoduje počet vodíkových atomů (nebo C—C vazeb) na uhlíkovém atomu, nesoucím hydroxylovou skupinu, kdežto o tom, zda jde o primární, sekundární či terciární amin, rozhoduje počet uhlovodíkových zbytků na dusíkovém atomu.
 150. Jde o vodíkové vazby. Jejich existence způsobuje větší soudržnost molekul a tím i zvýšení teploty varu proti stavu, kdyby mezi molekulami tyto interakce neexistovaly.

123. Ano.
 124. Atomy jednovazných prvků, např. vodíku nebo halogenů.
 125. Počtem vodíkových atomů na uhlíkovém atomu, k němuž je atom halogenu vázán. Primární halogenidy mají na tomto uhlíkovém atomu tři nebo dva vodíkové atomy, sekundární jeden a terciární žádný.
 126. Fluorchloralkany, tzv. freony, pro narušování ozonové vrstvy ve stratosféře.
 127. 3,3,3 a 1.
 128. -I-efekt.
 129.



130. Ne.
 131. Sloučeniny, v jejichž molekulách je kovový atom vázán přímo k atomu C.
 132. Protože atom halogenu je v arylhalogenidech poután mnohem pevněji k atomu C než v alkylhalogenidech.
 133. Nukleofilní činidla: H_2O , NH_3 , OH^- , NH_2^- , X^-
 Elektrofilní činidla: H_3O^+ , NH_4^+ , NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ , CH_3CO^+ .
 134. Organohorečnaté sloučeniny (Grignardovy sloučeniny), $\text{R}-\text{MgX}$, nebo organolithné sloučeniny $\text{R}-\text{Li}$.
 135. Freon 11, CCl_3F , a freon 12, CCl_2F_2 .
 136. Postavení π -elektronů v nitroskupině lze vyjádřit dvěma rezonančními strukturami

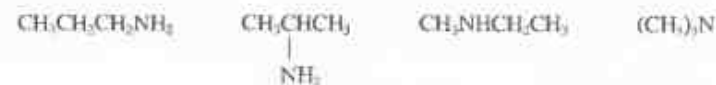


a jejich skutečnému rozložení odpovídá průmět obou struktur. Vazby mezi N a O jsou tedy řádu 1,5.

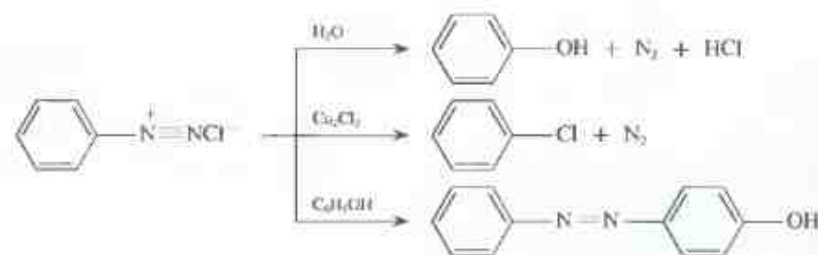
137. Protože nitrosloučení obsahují vazbu C—N a v nitroglycerinu jsou vazby C—O—N. Nitroglycerin je esterem kyseliny dusičné s glycerolem.
 138. Účinkem kyseliny vzniká sůl, která se působením vodního roztoku sodného hydroxidu rozloží na původní bázi.



139.

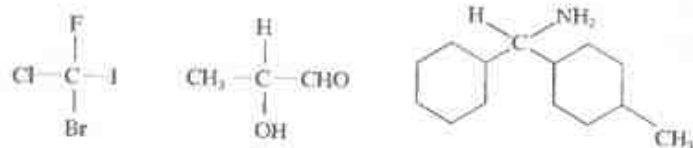


140. Ano, protože je jeho nevazebný elektronový pár na dusíkovém atomu vtažován do benzenového jádra. Tento jev u methylaminu možný není.
 141. Benzendiazoniové soli podstupují řadu reakcí, např.:

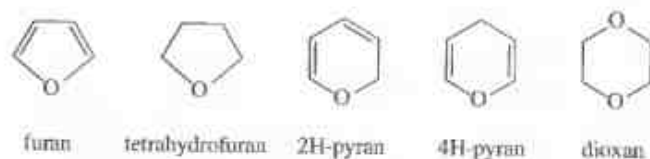


142. Jsou karcinogenní.
 143. Hydroxysloučeniny dělíme na alkoholy a fenoly. Hydroxylová skupina ve fenolech je mnohem kyselejší než v alkoholech a je vázána přímo na uhlíkový atom aromatického cyklu.
 144. Více hydroxylových skupin na jednom uhlíkovém atomu obvykle není stálých a odštěpuje molekulu vody. Rovněž hydroxylová skupina na dvojně vazbě se obvykle přesmykuje za vzniku karbonylové sloučeniny.
 145. V aceton, CH_3COCH_3 .
 146. Alkoholy: a, b, d, f, g
 Fenoly: c, e.
 147. Alkoholy jsou organické deriváty vody, alkoxy organické obdoby hydroxidů.
 148. Amfoterní, tj. obojaký, značí, že sloučenina má jak kyselé, tak zásadité vlastnosti. Typickým příkladem amfoterních organických sloučenin jsou aminokarboxylové a aminosulfonové kyseliny.
 149. O tom, zda jde o primární, sekundární či terciární alkohol, rozhoduje počet vodíkových atomů (nebo C—C vazeb) na uhlíkovém atomu, nesoucím hydroxylovou skupinu, kdežto o tom, zda jde o primární, sekundární či terciární amin, rozhoduje počet uhlovodíkových zbytků na dusíkovém atomu.
 150. Jde o vodíkové vazby. Jejich existence způsobuje větší soudržnost molekul a tím i zvýšení teploty varu proti stavu, kdyby mezi molekulami tyto interakce neexistovaly.

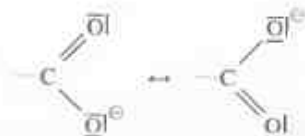
151. Každá z těchto sloučenin je schopna otáčet rovinu polarizovaného světla.
 152. Vnitřní rotaci částí molekul dochází ke změně konformace, optická rotace je fyzikální vlastnost sloučeniny, udávající velikost pootočení roviny polarizovaného světla, které jí prošlo.
 153. a) ne, jde o enantiomery b) ano.
 154. Je to světlo, a proto je i viditelné.
 155.



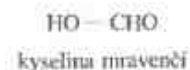
156. Ne.
 157. Protože je prudce jedovatý.
 158. Ethylenglykol.
 159. *o*- a *p*-benzochinony.
 160. Ne, jsou to nenasycené ketony.
 161. V hořlavosti a ve výbušnosti směsi jeho par se vzduchem po zapálení.
 162.



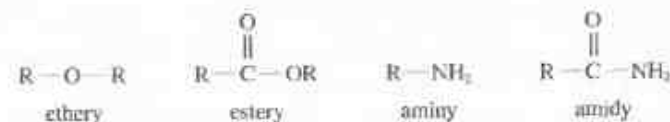
163. Alkoholy a karboxylové kyseliny.
 164. Vznikem karbaniontu účinkem bazí.
 165. Alifatické aldehydy lze dokazovat Schiffovým nebo Fehlingovým činidlem, alifatické i aromatické aldehydy Tollensovým činidlem, methylketony jodoformovou reakcí.
 166. U 3-pentanonu ano, protože existuje i 2-pentanon, u pentanalu je název jednoznačný.
 167. Běžně se za nenasycené nepovažují.
 168. Tím, že po odštěpení vzniká karboxylovátový anion, stabilizovaný delocalizací elektronů:



169. Účinkem silné minerální kyseliny, zejména chlorovodíkové nebo sírové.
 170. Dochází k ustavení rovnováhy mezi kyselinou a alkoholem na jedné straně a esterem a vodou na straně druhé.
 171. Protože lze na ni pohlížet jako na spojení aldehydové skupiny se skupinou hydroxylovou, a má tedy i vlastnosti aldehydu.



172. Kyselina fumarová a kyselina maleinová. Žádná z nich není opticky aktivní.
 173. Funkční deriváty karboxylových kyselin mají substituovanou karboxylovou skupinu, substituční deriváty karboxylových kyselin jsou substituovány na uhlíkovém řetězci.
 174. Estery a amidy mají skupinu OR, resp. NH₂ připojenou ke skupině CO, ethery a aminy k uhlíkovému atomu, který nese kyslíkový atom.



175. Účinkem zásad vznikají z karboxylových kyselin soli ve vodě rozpustné.
 176. Ne.



178. $\text{RCH}(\text{OH})\text{COOH}$ (α -hydroxykyseliny), $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -aminokyseliny), RCCOOH (α -ketokyseliny)

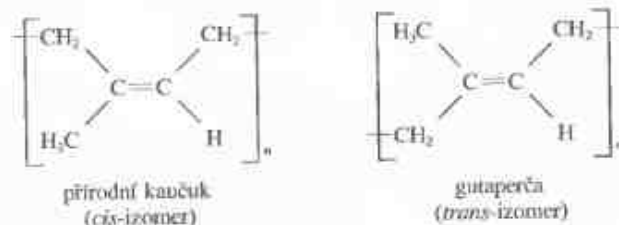
179. Jsou velice jedovaté.
 180. Alkylsulfonové kyseliny vznikají náhradou hydroxylové skupiny v molekule kyseliny sírové alkylem R, estery sírové kyseliny alkoxylovými skupinami OR.



181. Zvýšením jejich kyselosti.
 182. Především extrakce rozpouštědly, krystalizace, destilace, chromatografie.
 183. Převážně různými fyzikálními metodami, zejména spektroskopickými.

184. Kyseliny: mravenčí, octová, máselná, palmitová, stearová, olejová, mléčná, vinná, citronová, pyrohroznová, α -aminokyseliny a mnohé další.
185. Adrenalin, zvyšuje krevní tlak, působí protišokově a povzbuzuje srdeční činnost.
186. Ne.
187.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$$
188. Protože zavedením zbytku kyseliny fosforečné do molekul organických sloučenin se zvyšuje jejich rozpustnost ve vodě, což umožňuje jejich reakce v organismu.
189. Spojení pěti aminokyselinových zbytků pomocí čtyř peptidových vazeb.
190. Oxytocin, vasopresin, insulin nebo adrenokortikotropin.
191. Primární strukturou rozumíme sled (sekvenci) aminokyselin v řetězci bílkoviny, sekundární strukturou prostorové uspořádání bílkovinného řetězce v důsledku vzniku vodíkových vazeb, terciární strukturou celkové prostorové uspořádání řetězce, na němž se podílejí i disulfidické můstky —S—S— mezi vzdálenějšími částmi řetězce a kvarterní strukturou vzájemnou orientací strukturálních podjednotek bílkoviny, pokud tato sestává z několika polypeptidových jednotek, nespojených spolu kovalentními vazbami.
192. Ne.
193. Sacharidy se dělí podle počtu monosacharidů, z nichž se jejich molekuly skládají. Jsou to jednak samotné monosacharidy, dále oligosacharidy, vzniklé spojením několika monosacharidových jednotek, a polysacharidy, obsahující těchto spojených monosacharidových jednotek velké množství. Monosacharidy dělíme podle počtu uhlíkových atomů, podle velikosti kruhu a podle druhu karbonylové skupiny v nich přítomné.
194. Je to sacharid, který nereaguje s Fehlingovým činidlem.
195. Ano.
196. Ano.
197. 5.
198. Ano, protože by se hmotnost produktu zvětšila o do reakce vstoupivší vodu.
199. Celulosa.
200. Glykogen.
201. Acylglyceroly jsou estery glycerolu vesměs s vyššími mastnými kyselinami, vosky estery vyšších alkoholů s vyššími mastnými kyselinami.
202. Alkalickou hydrolyzou acylglycerolů, především tuků.
203. Jsou to zejména kyselina olejová, linolová a linolenová.

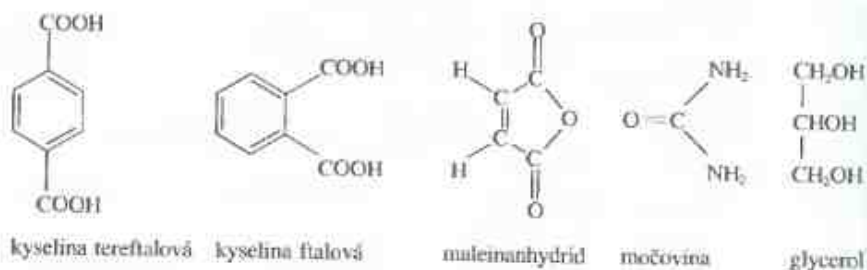
204. Jsou to těkavé látky, získávané z různých částí rostlin mechanickým lisováním, extrakcí rozpouštědly nebo destilací s vodní parou. Obvykle to jsou složité směsi terpenoidů.
205. Prostorovým uspořádáním na dvojné vazbě.



206. Od cyklopentanoperhydrofenanthrenu.
207. Hormony pohlavní (např. estradiol, progesteron, testosteron) a kortikoidní.
208. D-Ribosa nebo 2-deoxy-D-ribosa, kyselina fosforečná a dusíkaté báze.
209. Aminovou.
210. Mezi nejvýznamnější přírodní barviva patří barviva chinonová, pyranová, pyrrolová, karotenoidy a pteriny.
211. Petrochemie je průmyslové odvětví, zabývající se chemickým zpracováním ropy a zemního plynu.
212. Jeho rozkladem vodou za vysokých teplot a v přítomnosti katalyzátorů.
213. Blízký a Střední východ, Sahara, Guinejský záliv, Indonézie, bývalý SSSR, Čína, Venezuela, USA, Mexiko a Severní moře.
214. Ne, nutno jej zušlechtit.
215. Číslo udávající kvalitu benzínu.
216. Zahříváním výševroucích ropných frakcí na vysoké teploty s katalyzátory nebo bez nich dochází k trhání dlouhých uhlíkových řetězců na kratší a vznikají níževroucí frakce, užívané jako benzin.
217. Obsahuje CO, a je proto jedovatý.
218. Karbonizační plyn, dehet a koks.
219. Fólie, tyče, lahve, potrubí, hračky, balicí materiály, filmy, pláštěnky, podlahový materiál, lepidla, gramofonové desky, syntetické omítky, latexy, instalační materiál, protézy, tkaniny, pryže atd.
220. Elastomery jsou pružné materiály, které lze natahovat na několiknásobek jejich původní délky a které se po skončení napětí vracejí do původního stavu.
221. Zesířované makromolekuly jsou lineární makromolekuly navzájem propojené množstvím můstků, takže vytvářejí jednu obrovskou molekulu. Zatímco zahříváním sloučeniny s lineárními makromolekulami měknou, se zesířovanými makromolekulami se rozkládají.

222. Při polymeraci se molekuly monomerů, obsahující C=C vazby, spojují v makromolekuly polymerů. Polyadice a polykondenzace probíhají spojováním dvou různých nízkomolekulárních sloučenin, z nichž každá má dvě funkční skupiny, za tvorby makromolekul. Při polyadici se tyto skupiny na sebe adují, při polykondenzaci se spojují za odštěpování nízkomolekulárních sloučenin, např. vody.
223. Obsahují vazbu C=C.
224. Kaučuk polybutadienový, kaučuk butadien-styrenový, používaný k výrobě pláště, pneumatik, podrážek, latexů, kaučuk butadien-akrylonitrilový, odolný vůči olejům a ropě, a kaučuk chloroprenový, užívaný k výrobě lepidel.
225. Zahřívání kaučuku se sírou. Vytvářejí se sírné můstky mezi makromolekulami, které zvyšují elasticitu kaučuku.

226.



227. $\text{OCNC}_6\text{H}_4\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
228. $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.
229. Polyvinylalkohol a kyselina octová.

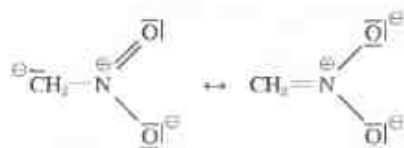
230.



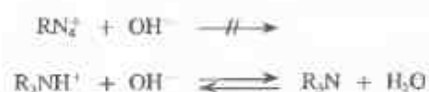
231. Bakelit.
232. Odpudivost.
233. Barviva se používají ve formě roztoků, pigmenty jsou nerozpustné.
234. Methylovanž patří mezi azobarviva, fenolftalein mezi barviva arylmethanová.
235. Částička nepolární nečistoty je obklopena molekulami tenzidu tak, že jejich hydrofobní části směřují do částičky a hydrofilní od ní. Vzniká micela s částičkou nečistoty uvnitř a polárním povrchem s afinitou k vodě, která se nadbytkem vody snadno spláchně.
236. Kosmetické prostředky na rozdíl od farmaceutických neslouží k léčení nemocí a poranění.

237. V průběhu úpravy dochází k odstranění původních disulfidických můstků mezi molekulami keratinu a k vytvoření nových, takže se změnou jejich terciární struktury mění i tvar vlasů.
238. Lanolin je směsí esterů nejrůznějších alkoholů s mastnými kyselinami a je důležitá složka kosmetických přípravků. Slouží jako vynikající prostředek ke zvláčňování a zvlhčování pokožky.
239. Analgetika tlumí bolest, anestetika znecitlivují, antihistaminika se užívají k potlačení alergií, antipyretika snižují horečku, hypnotika tlumí centrální nervový systém, chemoterapeutika potlačují bakteriální infekci, sedativa uklidňují a psychofarmaka příznivě ovlivňují psychiku nemocného. Jsou ovšem ještě mnohé další skupiny léků.
240. Kyselina acetylsalicylová, která je hlavní složkou léku Acylpyrinu (Aspirinu), má účinek protizánětlivý, antipyretický a antirevmatický.
241. Sulfonamidy i antibiotika jsou chemoterapeutika a slouží především k potlačování bakteriálních infekcí.
242. Progesteron zabraňuje v těhotenství ovulaci. Této skutečnosti se využívá při chemické antikoncepci. Byly připraveny sloučeniny, které mají podobný účinek jako hormon progesteron a je možno na rozdíl od něj je aplikovat perorálně. Zamezením ovulace je tedy zabráněno oplodnění.
243. Mezi pesticidy řadíme insekticidy (zabíjí hmyz), herbicidy (hubí plevel), fungicidy (ničí plísně) a rodenticidy (zabíjí hlodavce). Mezi nejznámější insekticidy patří DDT, dnes již v mnoha zemích pro svoje vedlejší nežádoucí účinky na životní prostředí zakázaný. Jinými insekticidy jsou organofosfáty. V boji proti hmyzu se osvědčují juvenilní hormony a feromony. Z herbicidů se hojně používá chlorovaných fenoxycetových kyselin, označovaných jako 2,4-D a 2,4,5-T.
244. Sacharin, sorbit, cyklamát, aspartam jsou umělá sladidla užívaná především diabetiky.
245. Skupina NO_2 .
246. Psychickou závislostí rozumíme silnou touhu toxikomana aplikovat si drogu pro dosažení duševní pohody, v důsledku fyzické závislosti se při abstinenci drogy dostávají u toxikomana poruchy spánku, neklid, deprese atd.
247. Abstinenci příznaky jsou projevem psychické i fyzické závislosti toxikomana. Toleranci se rozumí ta skutečnost, že toxikoman k uspokojení své potřeby užívá stále vyšší dávky drogy.
248. Snížením tlaku kapalina vře při nižší teplotě, proto glycerol při nižším tlaku bude vřít při teplotě pod 290°C .
249. Obě kapaliny se s vodou nemísí, ale protože benzen je lehčí než voda, nelze jej vodou hasit, kdežto sirouhlik je těžší než voda, a ta jej proto při hašení převrství a požár uhasí.

250. 1-Hepten, protože je vyšším homologem 1-pentenu.
 251. Ne. O nich můžeme mluvit jen u souboru molekul, tedy u látek.
 252. Protože obsahují vedle vazeb kovalentních i iontovou vazbu.
 253. Isopentan.
 254. Protože jejich molekuly vytvářejí mezi sebou vodíkové vazby.
 255. Kovalentní vazbu.
 256. 3, 1, 4, 0, 2, 2, 4.
 257. a) a b) atomem uhlíku, c) atomem kyslíku.
 258. Nukleofilní činidlo poskytuje pro vytvoření kovalentní vazby s druhým partnerem elektronový pár.
 259. Elektrofílní činidlo přijímá od nukleofilního činidla jeho elektronový pár k vytvoření kovalentní vazby.
 260. Na^+ není elektrofílní činidlo, I^- je nukleofilní činidlo.
 261. Činidla radikálová: CH_3^\bullet , O_2 , Br^\bullet , Cl^\bullet .
 Činidla nukleofilní: OH^- , NH_3 , CH_3O^- , H_2O , CH_3^- , SH^- , Br^- , CH_3COO^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.
 Činidla elektrofílní: SO_3H^+ , CH_3^+ , Cl^+ , H^+ , NO_2^+ , H_3O^+ .
 262. Nechová, protože nevazebný elektronový pár ztrácí svoji reaktivitu přítomností kladného náboje na kyslíkovém atomu (je jím silně přitahován k jádru).
 263. Ne.
 264. Nemůže. Záporný náboj na kyslíkovém atomu brání odštěpení protonu, kromě toho by vznikal v roztoku nestálý anion O^{2-} .
 265. $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.
 266. Protože vzniklý anion je stabilizován delokalizací záporného náboje.

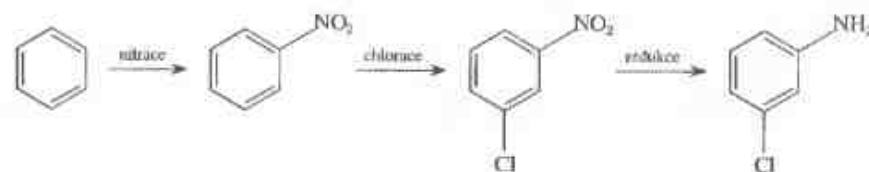


267. Z tetraalkylamoniového kationtu se nemůže odštěpovat proton, který by reagoval s hydroxidovým aniontem za vzniku molekuly vody, takže nedochází ke snížení koncentrace tohoto aniontu jako v případě jiných amoniových kationtů, např. trialkylamoniového:

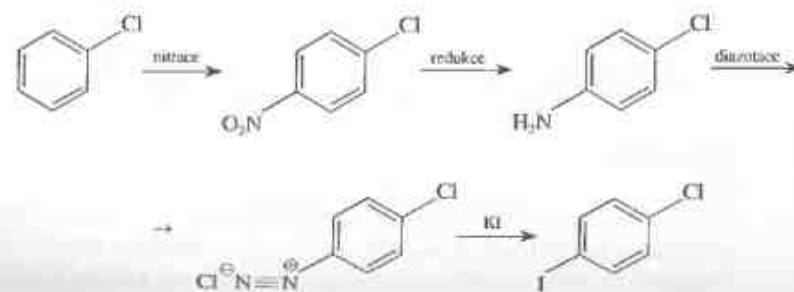


268. Bude indikovat alkalickou reakci.
 269. Bude indikovat kyselou reakci.

270. Ne.
 271. Chlormethan je sloučenina typicky kovalentní, chlorid sodný sloučenina typicky iontová.
 272. S cyklohexenem proběhne elektrofílní adice, s benzenem v přítomnosti bezvodého FeBr_3 elektrofílní substituce.
 273. Eliminace. Můžeme na ni pohlížet jako na vnitřní substituci působením nevazebného elektronového páru β -uhlíkového atomu.
 274. 3-Jod-2,5-dimethylhexan.
 275. Neutralizace je acidobazická, iontová reakce a esterifikace je nukleofilní adice, následovaná eliminací vody.
 276. Protože přednostně vzniká sůl kyseliny, která v důsledku záporného náboje karboxylátového aniontu není schopna adovat alkohol.
 277. Sodík je redukční činidlo.
 278. Oxidaci.
 279. a) 3-Hydroxy-2-methylpentanal, b) ethyl-2-methyl-3-oxopentanoát.
 280. Mezi organokovové sloučeniny.
 281. Kyselina maleinová, kyselina jantarová, kyselina ftalová.
 282. Markovnikovovo pravidlo se může uplatňovat jen při adici nesouměrných činidel na dvojnou vazbu, a tedy nikoli při adici bromu. Při adici chlorovodíku na 2-buten může vznikat jen jediný produkt, 2-chlorbutan, takže ani v tomto případě se Markovnikovovo pravidlo neuplatní.
 283. Adicí 1 molu chlorovodíku na 1 mol 2-butinu.
 284. Žádnou.
 285. Těmito činidly lze acetylovat alkoholy, aminy a areny.
 286.

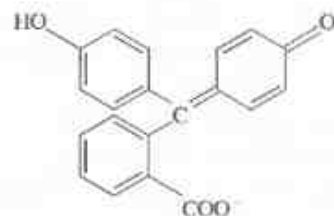


287.

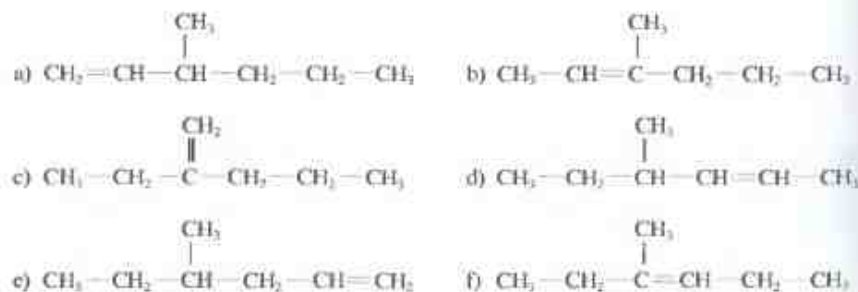


288. a) Oxidací oxidem chromovým, b) reakcí s methanolem v přítomnosti kyselého katalyzátoru, c) redukcí tetrahydridoboritanem sodným, d) reakcí s C_6H_5MgX v etheru, e) aldolovou kondenzací a eliminací vody.
289. Vytřepáním kyseliny do vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného.
290. a) Zřed. H_2SO_4 , b) účinkem HI,
291. a) Jodoformovou reakcí (alkohol ji nedává),
 b) jodoformovou reakcí (propionaldehyd ji nedává),
 c) hydrolyzou v kyselém prostředí na aldehyd a jodoformovou reakcí (ether se nehydrolyzuje ani nedává jodoformovou reakci),
 d) cyklohexen reaguje s bromovou vodou,
 e) 1-hexin tvoří acetylidy,
 f) ethanol účinkem Na uvolňuje H_2 ,
 g) ethanol jodem v alkalickém prostředí poskytne acetaldehyd, který pak dá jodoformovou reakci,
 h) kyselina jantarová uvolňuje účinkem $NaHCO_3$ oxid uhličitý.

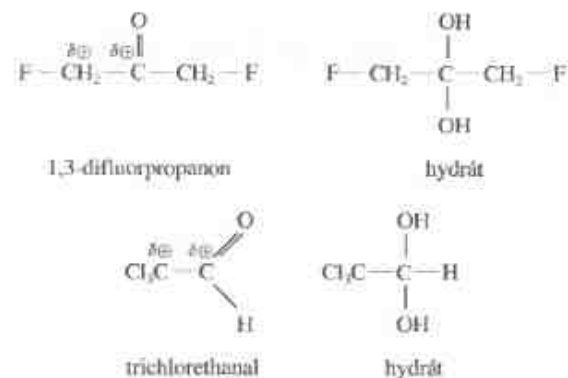
292.



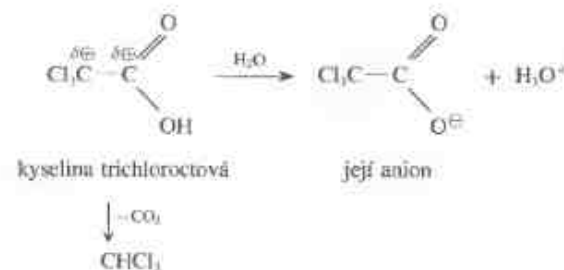
293. Ne.
 294. a) CrO_3 , b) konc. H_2SO_4 , c) HI, d) CH_3COCl , e) Na.
 295.



296. Neprobíhá.
 297. Ne.
 298. Žádná z obou reakcí neprobíhá, protože silný $-I$ -efekt atomů fluoru odčerpává π -elektrony z dvojné vazby i benzenového jádra.
 299. Vznikem hydrátu se odstraní nevýhodné sousedství kladně nabitých atomů.



300. Odštěpením protonu nebo CO_2 se odstraní nevýhodné sousedství kladně nabitých atomů.



REJSTŘÍK

- acetaldehyd 67, 101, 118, 221, 249
acetyly 98, 131
acetamid 211
acetanhydrid 108
acetamid 108
acetáty 104
acetocian ethylnatý 214, 230
aceton 101
acetyl 106
acetylen 67
acetylchlorid 108
acetylcholin 120
acetylidy 67
acylglyceroly 136
acylhalogenidy 106
Acylpyrin 168
acyly 16
adenosintrifosfát 131
adice 41
adice elektrofilní 61, 66, 217, 219, 220
adice halogenovodíku 62, 66, 219
adice halogenů 63, 220
adice nukleofilní 98, 217, 225, 226
adice radikálová 73
adice vody 62, 67, 220
adrenalin 121
adrenokortikotropin 123
adriamycin 171
adukty 230
agar 135
aglykon 131
akrylonitril 108
aktin 126
aktivita optická 91, 189
albuminy 126
aldehydy 86, 97
alditoly 130
aldohexosy 127
aldol 99, 227, 250
aldolizace 250
aldopentosy 127
aldosy 127
alizarin 15, 145
alkadieny 64
alkaloidy 143
alkany 46, 50
alkany, vlastnosti chemické 53
alkeny 59
alkeny, vlastnosti chemické 61
alkiny 65
alkiny, vlastnosti chemické 66
alkoholáty 88, 208
alkoholy 87, 89, 207
alkoholy, vlastnosti chemické 91
alkoxidy 88, 208
alkylhalogenidy 78
alkyly 47
allyl 59
 α -amanitin 124
amantidin 170
amfetamin 172, 180
amidy 106, 211
aminocukry 132
aminokyseliny 111, 120, 121

- aminokyseliny esenciální 122
 aminokyseliny kódované 121
 aminoplasty 160
 aminopolysacharidy 135
 aminy 82, 210
 aminy, vlastnosti chemické 83
 ampicilin 171
 amylopektin 135
 amylosa 135
 anabolika 141
 analgetika 168
 analýza elementární 15, 33, 116
 anestetika celková 169
 anestetika lokální 169
 anhydridy karboxylových kyselin 106
 anilin 85, 86, 211
 anomery 129
 anthokyanidiny 145
 anthokyaniny 145
 anthracen 71
 antibiotika 170
 antikoncepce chemická 172
 antipody optické 91, 189
 antituberkulóza 170
 areny 68
 areny, vlastnosti chemické 72
 Arrhenius 202
 arylhalogenidy 79
 aryle 71
 asfalt 150
 aspartam 177
 Aspirin 168
 atom uhlíkový chirální 91, 190
 atomy uhlíkové 47
 atomy vodíkové aktivní 98, 229, 255
 ATP 131
 atropin 143
 azobarviva 85, 161, 241
 azobenzén 85, 161, 192
 azosloučeniny 85

 bacitracin 123
 barbituráty 169
 barevnost 192
 barviva anthrachinonová 161
 barviva arylmethanová 161
 barviva chinonová 145
 barviva indanthrenová 161
 barviva přírodní 144, 176
 barviva pyranová 145
 barviva pyrrolová 145
 barvivo 160
 báze amoniové kvarterní 84, 243
 báze konjugované 89, 205
 báze purinové 142
 báze pyrimidinové 142
 benzaldehyd 101, 251
 benzen 69, 74, 185
 1,4-benzendiamin 86
 benziny 149
 benzoyl 106
 benzpyren 75
 benzyl 73
 benzylchlorid 80
 Berzelius 13
 bířenyly polychlorované 257
 bilirubin 146
 bílkoviny 108, 124
 bílkoviny jednoduché 125
 bílkoviny složené 125
 biodetergenty 163
 biosyntézy 35
 biotechnologie 35
 bod isoelektrický 122
 Brønsted 202
 buničina 134
 1,3-butadien 39, 64, 68, 231
 butan 48, 54
 1-butanol 93
 Butlerov 28
 butyl 49

 cefalosporiny 171
 celobiosa 133, 134
 celulosa 14, 20, 134
 centra reakční 42
 Couper 28
 cukr invertní 134
 cukry 127
 cukry neredukující 130, 132
 cukry redukující 130, 132
 Cvět 145
 cyklamát 177
 cykloalkany 55
 cykloalkeny 64
 cyklohexan 55, 58
 cyklohexanol 93
 cyklohexanon 101

- cyklohexen 64
 cyklopentanoperhydrofenanthren 139
 cyklopropan 58, 169
 cyklopropen 64
 cyklosporin A 171
 cyklus citrátový 119
 cyklus Krebsův 119

 částice elektrofilní 38
 částice nukleofilní 38
 činidla elektrofilní 221
 činidla nukleofilní 78
 činidlo 35
 činidlo Fehlingovo 100, 130, 251
 činidlo Schiffovo 99
 činidlo Tollensovo 100, 251
 čísla oxidační 232

 DDT 174, 260
 dehet 151
 dehydratace 92
 dehydrogenace alkoholů 92
 děje spontánní 193
 dekarboxylace 104
 délka vazeb 22
 delokalizace elektronů 68
 denaturace 125
 2-deoxy-D-ribosa 131
 deriváty amoniaku 210
 deriváty dusíkaté 76, 80
 deriváty halogenové 76, 77
 deriváty karboxylových kyselin funkční 102, 106
 deriváty karboxylových kyselin substituční 102, 111
 deriváty kyseliny uhličitě 113
 deriváty kyslíkaté 76, 86
 deriváty methanu 212
 deriváty sírné 76
 deriváty uhlovodíků 25, 31, 46, 75
 deriváty vody 207
 destilace 115
 destilace frakční 149
 detergenty 161, 260
 dextriny 135
 diastereomerie 191
 Diazepam 172
 diazoniové soli 85
 diazotace 85
 1,2-dibromethan 80
 dieny konjugované 64
 diethylether 96
 difrakce rentgenového záření 117
 digitoxin 141
 1,2-dichlorethan 80
 dichlormethan 79, 257
 dimethylamin 85
 dimethylformamid 108
 2,4-dinitrotoluen 82
 1,4-dioxan 97
 disacharidy 132
 disulfidy 109
 diterpeny 139
 dodecylbenzensulfonát sodný 162
 duroplasty 153
 dynamit 178

 ebonit 139
 edukty 36
 efekt indukční záporný 78
 ekologie 256
 ekrazit 178
 elastomery 152
 elektrony π 21, 182
 elektrony σ 21, 182
 eliminace 41, 223
 eliminace bimolekulární, E2 225
 eliminace monomolekulární, E1 225
 emulgátory 177
 enantiomery 91, 189
 energie aktivační 42
 energie delokalizační 70
 energie Gibbsova 40, 194
 energie vazeb disociační 22
 enolformy 67, 249
 enthalpie 194
 entropie 40, 193
 enzymy 35, 124
 ergosterol 140
 esterifikace 92, 103
 esterifikace karboxylových kyselin 103, 228
 estery 108
 estery kyseliny akrylové 108
 estery kyseliny ftalové 108, 258
 estradiol 140
 ethan 54
 ethandiol 192
 ethanol 93, 118, 179
 ethen 63

ethery 86, 95, 207
ethin 67
ethyl 47
ethylacetát 108
ethylbenzen 75
ethylen 63, 118, 179
ethylendiamin 85
ethylendibromid 80
ethylendichlorid 80
ethylenglykol 93
ethylenoxid 97
extrakce 115

falloidin 124
Faraday 69
farmakologie 167
fenanthren 71
Fenmetrazin 180
fenol 95
fenoláty 88
fenolftalein 161
fenoly 87, 94, 208
fenoly substituované 114
fenoly, vlastnosti chemické 94
fenoplasty 159
fenoxidy 88
fenyl 71
feromony 175
fibroin 126
Fleming 171
fluorokarbony 257
5-fluoruracil 170
formaldehyd 101
formamid 108
formyl 106
fosfoglyceridy 138
fosfolipidy 137
fosgen 114
fotosyntéza 39, 126
funkce ropné 149
freony 80, 257
D-fruktosa 132
ftalanhydrid 108
ftalimid 212
ftalokyaniny 161
fungicidy 176
funkce vlnové 181
furan 97
furanocy 128

fytyl 139

D-galaktosa 132
D-galaktosamin 132
Gerhard 13
Gibbs 195
globuliny 126
D-glucitol 130, 131
D-glukosa 131
D-glukosamin 132
glyceraldehyd 119
glycerol 93, 118
glykogen 135
glykolipidy 138
glykolýza 120
glykosidy 130, 131
glykosidy steroidní 141
Grignard 79
gutaperča 139

halogenace alkanů 53, 218, 238
halogenace arénů 72, 73, 222, 240
halogenkyseliny 111
halokarbony 257
halucinogeny 180
hašiš 180
hevi 126, 145
hemoglobin 126, 145
hemokyanin 126, 145
heparin 135
heptosy 127
herbicidy 175
heroin 168, 180
heterontomy 25
heterocykly 23, 76
heterocykly dusíkaté 82
heterolýza 37
heteropolysacharidy 134
hexamethyldiamin 85
hexany 54
hexogen 178
hexosy 127
histony 126
hmití bílkovin 125
homolýza 37
homopolysacharidy 134
hormony 123
hormony hmyzí 175
hormony kortikoidní 141

hormony pohlavní 140
hormony steroidní 140
hybridizace 182
hydratace alkenů 62
hydratace alkinů 67, 249
hydridy 2. periody 205
hydrogenace katalytická 63
hydrochinon 95
hydrolyza esterů 104, 107
hydrolyza esterů alkalická 229
hydrolyza esterů kyselá 229
hydrolyza nitrilů 107
hydroxykyseliny 112
hydroxyl poloacetalový 129
hydroxysloučeniny 86, 87
hydroxysloučeniny, vlastnosti acidobazické 88
hypnotika 169

charakter aromatický 69
chemie bioorganická 35
chemie kvantová 182
chemikálie antropogenní 256
chemoterapeutika 170
chinin 144
chinony 94, 135
chiralita 189
chitin 14, 135
chloramfenikol 171
chlorbenzen 80
chlormethan 79
chloroform 79
chlorofyl 146
chloropren 80, 156
Chlorpromazin 172
chlorsuperlutin 173
cholesterol 140
cholin 120
chromatografie 115, 145
chromofor 192

imidy 212
indigo 15, 146
iniciace 218
insekticidy 174
insekticidy chlorované 174
insulin 123
intoforeza 122
isobutan 48,54
isobutyl 49

isooktan 150
isopentan 49
isopren 65
isoprenoidy 138
isopropyl 47
isopropylbenzen 75
IUPAC 31
izomerie 48
izomerie *cis-trans* 57, 60
izomerie optická 90
izomery E/Z 61
izomery konstituční 49

jedy lidí 124

ϵ -kaprolaktam 135, 231
karbanionty 213, 227
karbid 67, 236
karbonizace uhlí 151
karotenoidy 144
karoteny 144, 192
katalýza heterogenní 234
katalýza homogenní 234
katalyzátory 42, 234
katalyzátory Zieglerovy 63
kaučuk butadien-polyakrylový 156
kaučuk butadien-styrenový 156
kaučuk chloroprenový 156
kaučuk přírodní 139
kaučuk silikonový 160
kaučuky syntetické 152
Kekulé 28
keratin 14, 126
ketoformy 67, 249
ketohexosy 127
ketokyseliny 112
ketony 86, 97
ketosy 127
kinetika reakční 40
klovatiny 135
kobalamin 146
kodein 143
kofein 144, 172
kokain 143, 169, 180
koks 151
kolagen 14, 126
komplex aktivovaný 40
kondenzace 250
kondenzace nectooctanová 107, 229, 255

- kondenzace aldolová 99, 227
 kondenzace Claisenovy 229, 255
 konfigurace 58
 konformace 51
 konformace butanu 52
 konformace cik-cak 52
 konformace cyklohexanu vaničková 56
 konformace cyklohexanu židličková 55
 konformace ethanu nezakrytová 51
 konformace ethanu zakrytová 51
 konstanta disociační 103, 205
 konstanta rovnovážná 197
 konstanta rychlostní 40
 konstituce 27
 kopolymerace 154
 kopulace 85
 kosmetika 163
 krakování 54, 150
 kresoly 95
 krystalizace 115
 kamen 75
 kurare 144
 kyanhydriny 254
 kyanin 145
 kyanovodík 108
 kyselina acetylsalicylová 168
 kyselina adipová 101, 105
 kyselina akrylová 105
 kyselina aminooctová 121
 kyselina *p*-aminosalicylová 170
 kyselina arachidonová 137
 kyselina L-askorbová 131
 kyselina barbiturová 169
 kyselina benzoová 105, 177
 kyselina citronová 119
 kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová 175
 kyselina fialová 106, 109
 kyselina fumarová 105, 119
 kyselina gallová 120
 kyselina D-glukonová 130
 kyselina glutamová 176
 kyselina hyaluronová 135
 kyselina cholová 140
 kyselina jablečná 120
 kyselina jantarová 119
 kyselina limolenová 137
 kyselina linolová 137
 kyselina lysergová 144
 kyselina maleinová 105, 109
 kyselina mášelná 119
 kyselina mesovinná 119
 kyselina metakrylová 105
 kyselina mléčná 15, 120
 kyselina močová 121
 kyselina mravenčí 104, 119, 177
 kyselina octová 104, 119
 kyselina olejová 15, 137
 kyselina palmitová 105
 kyselina pikrová 95, 114
 kyselina propionová 177
 kyselina pyrohroznová 120
 kyselina sorbová 177
 kyselina stearová 105
 kyselina štavelová 105
 kyselina tereftalová 106
 kyselina 2,4,5-trichlorfenoxyoctová 175
 kyselina vinná 120
 kyseliny aldonové 130
 kyseliny alginové 135
 kyseliny deoxyribonukleové 141
 kyseliny karboxylové 86, 101, 209
 kyseliny karboxylové, vlastnosti chemické 103
 kyseliny konjugované 89, 205
 kyseliny Lewisovy 38, 240
 kyseliny mastné 136
 kyseliny nukleové 141
 kyseliny ribonukleové 141
 kyseliny sulfonové 106, 215
 kyseliny vinné 190
 kyseliny žlučové 140
 laktosa 134
 lamináty skelné 159
 lanolin 165
 latex 139
 látky přírodní 115
 lecithiny 138
 léčiva 167
 ligandy 60
 lipidy 135
 lipidy jednoduché 136
 lipidy složené 137
 Lowry 202
 LSD 180
 lutein 145
 makromolekuly lineární 153
 makromolekuly zesíťované 153

- maleinanhydrid 105, 108, 231
 malonester 215
 maltosa 133, 134
 marihuana 180
 Markovnikov 62
 mazut 150
 mechanismy reakční 40, 217
 menthol 176
 melaniny 145
 Meprohamat 172
 mer 20, 153
 mestranol 173
 methamfetamin 172, 180
 methan 26, 27, 46, 54, 118, 183
 methanol 93
 methyl 30, 47
 2-methyl-1,3-butadien 65
 methylčerveň 161
 methylsobutylyketon 101
 methylovaně 161
 metody spektroskopické 116
 meziprodukty 40
 mezkalin 180
 močovina 13, 121
 modely 26
 modely kalotové 26
 modely tyčinkové 26
 monellin 177
 monomery 154
 monosacharidy 126
 monoterpény 138
 morfin 143, 168, 180
 movein 161
 muskarin 144
 mutarotace 130
 mýdla 136, 162, 165
 myoglobin 126
 myosin 126
 nafta motorová 150
 naftalen 71, 75
 naftoly 95
 naftyl 71
 naftylaminy 86
 námeč 144
 názvosloví dvoúsložkové 30
 názvosloví systematické 31, 48
 názvosloví systematické substituční 32
 názvosloví triviální 29
 názvy kyselin mezinárodní 30
 neopentan 49
 nikotin 144, 175, 179
 nitrily 107, 108
 nitrobenzen 81
 nitroglycerin 94, 178
 nitrosloučeníny 80
 nitrosloučeníny, vlastnosti chemické 80
 Nobel 178
 noradrenalin 121
 novolaky 159
 nukleosidy 131
 nukleotidy 131
 nylon 158
 olej plynový 150
 oleje 136, 160
 oligosacharidy 126, 132
 opium 143
 orbitály atomové 181
 orbitály hybridní 182
 orbitály molekulové 181
 organofosfáty 174
 Ostwald 202
 oxidace alkenů 63, 252
 oxidace alkoholů 91, 248, 251
 oxidace arenů 73, 252
 oximy 99
 oxytocin 123
 ozonolýza 249
 pativa fosílní 257
 papaverin 143
 pár nevazebný 38
 parabeny 177
 Paracelsus 13
 paracetamol 168
 PCB 257
 péče o pokožku 164
 péče o ústní dutinu 166
 péče o vlasy 164
 pektiny 135
 pelargonidin 145
 penicilin 171
 pentaerythritol 94
 pentachlorofenol 95
 pentany 49, 54
 pentosy 127
 peptidy 123

- Perkin 161
 permitivita reaktivní 38
 pervitin 172, 180
 pesticidy 173, 260
 petrochemie 20, 148
 petrolej 150
 petrolether 54
 pevnost vazeb 21
 pigmenty 161
 plasty 152
 plyn generátorový 151
 plyn karbonizační 151
 plyn syntézní 148
 plyn vodní 151
 plyn zemní 20, 148
 plyny uhlovodíkové 149
 podmínky reakční 36
 polarita vazeb 21
 poloacetyly 98, 226
 poloacetyly cyklické 113, 127, 128
 polutanty 257
 polyadice 154
 polyakrylonitril 155
 polyamidy 158
 poly-1,3-butadien 156
 polyester 159
 polyethylen 155
 polyethylentereftalát 159
 poly-2-chlor-1,3-butadien 156
 polyisopren 139
 polykondenzace 154
 polymerace 63, 154
 polymery 20, 153
 polymethylmetakrylát 155
 polynukleotidy 141
 polypropylen 155
 polysacharidy 126, 134, 177
 polystyren 155
 polytetrafluorethylen 155
 polyurethan 157
 polyvinylacetát 155
 polyvinylalkohol 155
 polyvinylchlorid 155
 porfyriny 145
 posun chemický 116
 pravidlo Markovnikovo 62, 220, 239, 246
 produkty 36
 produkty vedlejší 36
 progesteron 141, 173
 prontosil 170
 propagace 218
 propan 54
 1-propanol 93
 2-propanol 93
 propen 64
 propyl 47
 propylen 64
 prostaglandiny 136, 137
 proteiny 124
 pryskyřice alkydové 159
 pryskyřice epoxidové 160
 pryskyřice syntetické 153
 pryž 139
 přesmyk 41
 přesmyk Beckmannův 231
 přesmyk cyklohexanonoximu 231
 přřstek homologický 50
 psilocybin 180
 psychofarmaka 171
 Psychoton 180
 pteriny 145
 purin 82, 86
 purpur antický 146
 4H-pyran 97
 pyranosy 128
 pyrethryny 174
 pyridin 82, 86
 pyrimidin 82, 86
 pyrokatechol 95
 pyrol 82, 86
 radikály 37, 53
 reakce acidobazické 200, 202
 reakce Claisenovy 35
 reakce cykloadiční 39, 230
 reakce Dielsova-Alderova 231
 reakce diénová 231
 reakce elementární 41, 217
 reakce endotermní 195
 reakce exotermní 195
 reakce fotochemické 39
 reakce Friedelovy-Craftsovy 35
 reakce Grignardovy 35
 reakce iontové 37
 reakce jodoformová 101, 239
 reakce radikálové 37
 reakce redoxní 200, 201
 reakce regioselektivní 236

- reakce řetězové 218
 reakce řízené kineticky 42
 reakce řízené termodynamicky 42
 reakce Sandmeyerova 241
 reakce spontánní 40
 reakce termické 37
 reakce vratné 42
 reaktanty 35
 reaktoplasty 153
 redukce karbonylových sloučenin 100
 redukce nitrilů 243
 reformování 149
 regioselektivita 236
 reserpin 144, 172
 resity 160
 resoly 160
 resorcin 95
 rezonance magnetická nukleární 116
 D-ribosa 131
 Rohypnol 172
 ropa 20, 148
 rotace vnitřní 51
 rovina souměrnosti 190
 rovnováha keto-enol 221
 rovnováhy chemické 42, 197
 rozpouštědla inertní 38
 rozpouštědla nepolární 38
 rozpouštědla organická 38
 rozpouštědla polární 38
 rozpouštědla reakční 188
 rozpustnost 188
 řád vazeb 22
 řady homologické 50
 řetězce acyklické 18
 řetězce cyklické 18
 řetězce hlavní 31, 48
 řetězce kombinované 18
 řetězce postranní 18
 sacharidy 126
 D-sacharidy 128
 L-sacharidy 128
 sacharin 177
 sacharosa 20, 132, 133, 177
 silvarsan 170
 sedativa 169
 seskviterpeny 138
 sfingoproteiny 125
 sfingolipidy 138
 sfingosin 138
 Scheele 15
 schéma reakční 36
 síla vitální 13
 sílice 138
 silikony 160
 sílon 159
 skleroproteiny 125
 skupina alkoxylová 96
 skupina karbonylová 86
 skupina karboxylová 86
 skupina methylenová aktivní 213
 skupina methylová aktivní 213
 skupiny funkční 25, 30, 75
 sladidla umělá 177
 slízy rostlinné 135
 sloučeniny alkylmagnesiové 79
 sloučeniny amifilní 259
 sloučeniny amfeterní 203
 sloučeniny Grignardovy 79, 226, 235, 253
 sloučeniny heterocyklické 46
 sloučeniny karbonylové 86, 97
 sloučeniny karbonylové, vlastnosti chemické 98
 sloučeniny makromolekulární 19
 sloučeniny nízkomolekulární 19
 sloučeniny organohořecnaté 79, 235, 253
 sloučeniny organokovové 79, 235
 směs racemická 91, 191
 S_N1 224
 S_N2 224
 soli amoniové 83
 soli amoniové kvarterní 84, 243
 soli diazoniové 85
 soli oxoniové 88
 sorbit 131, 177
 spektroskopie hmotnostní 117
 spektroskopie infračervená 116
 spektroskopie ultrafialová 116
 spektroskopie ve viditelné oblasti 116
 spektrum absorpční 116
 stav přechodový 40
 stereoisomery 57, 91
 steroidy 139
 steroly 140
 streptomycin 171
 struktura 28, 115
 struktura chemická 28
 struktury bílkovin 124

- struktury rezonanční 68
 strychnin 144
 střed souměrnosti 190
 střílný prach 178
 stupeň polymerační 153
 stupeň určující rychlost 41
 styren 75
 substituce 41
 substituce elektrofilní 72, 221
 substituce nukleofilní 223
 substituce nukleofilní bimolekulární 224
 substituce nukleofilní monomolekulární 224
 substituce radikálová 218
 substituenty 32, 48
 substituenty 1. řádu 73, 79, 240
 substituenty 2. řádu 79, 242
 substrát 35
 sulfanilamid 170
 sulfonamidy 170
 surfaktanty 258
 suroviny fosilní 20
 suroviny recentní 20
 světlo rovinně polarizované 91, 189
 syntéza 34
 syntéza aldehydů 248
 syntéza alkanů 234
 syntéza alkenů 235
 syntéza alkinů 236
 syntéza alkoholů 244
 syntéza alkylaminů 242
 syntéza alkylhalogenidů 238
 syntéza arenů 237
 syntéza arylaminů 244
 syntéza arylhalogenidů 240
 syntéza esterů 254
 syntéza etherů 247
 syntéza fenolů 246
 syntéza hydroxyaldehydů 250
 syntéza hydroxyketonů 250
 syntéza β -ketoesterů 255
 syntéza ketonů 248
 syntéza kyanhydrinová 254
 syntéza kyselin karboxylových 251
 syntéza nitroderivátů 241
 syntézy Friedelovy-Craftsovy 222
 škrob 20, 135
 taniny 120

- tautomerie 67, 221, 249
 tenzidy 161, 258
 teorie Brønstedova-Lowryho 83, 203
 teorie molekulových orbitalů 182
 teorie rezonance 68, 69
 teplota tání 187
 teplota varu 186
 terminace 218
 termodynamika chemická 40
 termoplasty 153
 terpenoidy 138
 tesil 159
 testosteron 140
 tetraalkylamoniumpchlorid 84, 243
 tetraacykliny 171
 tetraethylolovo 79, 149
 tetrafluorethylen 80
 tetrahydrokannabinoly 180
 tetrachlorethylen 80
 tetraaterpeny 139
 tetrosy 127
 thioalkoholy 109
 TNT 178
 toluen 70, 74, 180, 212
 toxikomanie 179
 triacylglyceroly 136
 trifenylamin 211
 trifenylmethan 161, 212
 triglyceridy 136
 trichlorethylen 80, 169, 180, 257
 trichlormethan 79
 trinitrát glycerolu 178
 2,4,6-trinitrotoluen 82, 178
 triterpeny 139
 tibokurarin 144
 tuky 136
 tužidla 177

- uhlí 20, 150
 α -uhlík 98
 uhlovodíky 24, 44
 uhlovodíky acyklické 44
 uhlovodíky alicyklické 45
 uhlovodíky alifatické 45
 uhlovodíky aromatické 45, 71, 192
 uhlovodíky cyklické 44
 uhlovodíky nasycené 45
 uhlovodíky nenasycené 45
 úhly vazeb 22

- úprava vzhledu 166
 urobilin 146
 Valium 172
 vasopresin 123
 vazba amidová 123
 vazba peptidová 123
 vazby axiální 55
 vazby dvojné izolované 64
 vazby dvojné konjugované 64
 vazby dvojné kumulované 64
 vazby ekvatoriální 55
 vazby kovalentní 19, 181
 vazby kovalentní dvojné 21
 vazby kovalentní jednoduché 21
 vazby kovalentní násobné 21
 vazby kovalentní trojné 21
 vazby π 21, 182
 vazby σ 21, 182
 vazby vodíkové 90, 186
 vzrůst 23
 vinyl 59
 vinylbenzen 75
 vinylchlorid 80
 vinylalkohol 67, 221, 249
 vitamin A 139, 145
 vitamin B₁₂ 146
 vitamin C 131

- vitamin D₂ 140
 vlákna syntetická 152
 α -vodíky 98
 vosky 137
 vulkanizace 139, 157
 vybušniny 178
 výtěžek reakce 36
 vzorce empirické 33
 vzorce homologické 50
 vzorce konformační 51
 vzorce konstituční 27, 28
 vzorce projekční 127
 vzorce racionální 27
 vzorce rozvinuté 27
 vzorce souhrnné 26, 34, 48
 vzorce strukturní 28

Wöhler 13, 15

xanthofyly 144
 xyleny 70, 75

zařízení motorová katalytická 150
 zbytek uhlovodíkový 30, 76
 zeleň malachitová 161
 zpracování 229
 zplyňování uhlí 151
 ztužování tuků 137

Prof. RNDr. Josef Pacák, Dr.Sc.

**JAK POROZUMĚT
ORGANICKÉ
CHEMII**

Vydalo Karolinum, Vydavatelství Univerzity Karlovy,
Ovocný trh 5, Praha 1
Praha 1997

Prorektor-editor prof. MUDr. Pavel Klener, Dr.Sc.
Redaktorka publikace ing. Jolana Malátková
Obálka a grafická úprava
Karolinum

Sazba a tisk: Tercie, s.r.o., Tuchoměřická 343, Praha 6
Vydání 1,
ISBN 80-7184-261-3



Prof. RNDr. JOSEF PACÁK, Dr.Sc.

se narodil v roce 1927 ve Staném. Je emeritním profesorem organické chemie na přírodovědecké fakultě UK v Praze, kde pracoval 45 let, nejprve jako asistent (1950), později jako docent (1964) a posléze jako profesor (1990). Vědeckou hodnost doktora věd získal v roce 1987 obhajobou disertační práce z oboru sacharidů.

Během svého působení na přírodovědecké fakultě publikoval několik desítek původních vědeckých prací z oblasti monosacharidů a napsal téměř 30 skript z organické chemie. Je též autorem a spoluautorem 12 knižních publikací, z nichž mnohé se staly pro svoji přehlednost a srozumitelnost velmi oblíbenými zejména mezi středoškolskými a vysokoškolskými studenty a které byly vydány i v zahraničí. Řadu let byl rovněž autorem úloh z organické chemie pro chemické olympiády.

Kromě organické chemie se prof. Pacák zabývá i problematikou výuky chemie vůbec a je znám zvláště dobře středoškolským profesorům chemie, jimž se snaží v jejich náročné práci systematicky pomáhat.

V letech 1962 a 1963 přednášel na Universidad de Oriente v Santiagu de Cuba a tam byl také v roce 1967 jmenován čestným profesorem této instituce.

Během své životní dráhy zastával řadu funkcí, např. v letech 1965–1967 byl vedoucím katedry chemie na pedagogické fakultě UK, v letech 1990–1994 vedoucím katedry učitelství a didaktiky chemie na přírodovědecké fakultě UK a v téže době byl prorektorem Univerzity Karlovy.

Za svoji práci byl odměněn cenou Českého literárního fondu, zlatou medailí přírodovědecké fakulty UK, zlatou medailí Univerzity Karlovy a v roce 1992 i medailí ministra školství za zásluhy o rozvoj výuky chemie.

**Třicet organických sloučenin,
s výjimkou syntetických polymerů,
patřících podle objemu jejich světové výroby
mezi průmyslově nejvýznamnější**

ethylen
propylen
benzen
močovina
ethyldichlorid
methanol
vinylchlorid
ethylbenzen
formaldehyd
styren
p-xylen
fenol
kyselina tereftalová
dimethyltereftalát
cyklohexan
1,3-butadien
ethylenoxid
ethylenglykol
kumen
ethanol
kyselina octová
isopropylalkohol
aceton
propylenoxid
kyselina adipová
akrylonitril
tetrachlormethan
o-xylen
ftalanhydrid
cyklohexanon

NEBEZPEČNÉ ORGANICKÉ CHEMIKÁLIE

Látky zdraví škodlivé (toxické)

a) Zvlášť nebezpečné jedovaté látky

Acetonitril, fenylhydrazin, kyanovodík, methanol, methylbromid, propionitril, tetraethylplumban (tetraethylolovo).

b) Jiné jedovaté látky

Akrylonitril, anilin, diazomethan, dioxan, ethylenglykol, fosgen, halogenderiváty (např. methylchlorid, chloroform, tetrachlormethan, vinylchlorid, 1,2-dichloroethan, 1,2-dibromethan, chloraniliny, chlorfenoly), kyselina fluoroctová, kyselina chloroctová, kyselina trichloroctová, kyselina šťavelová, nitroderiváty (např. nitrobenzen, nitrotolueny, nitroaniliny, nitrofenoly, nitrochlorfenoly), organofosforečné estery.

c) Látky karcinogenní nebo z karcinogenity podezřelé

Benzen, xyleny, naftylaminy, benzidin, deriváty azobenzenu a bifenyly, methylační činidla, chlorované uhlovodíky (např. chloroform, tetrachlormethan, trichlorethylen, vinylchlorid), nitrosaminy, složitější polycyklické a kondenzované uhlovodíky (např. benzopyren).

Látky explodující stlačením, nárazem nebo zahřátím

Acetylen, acetylidy těžkých kovů, azidy, diazomethan, diazoniové soli (v tuhém stavu), fulmináty, nitráty (nitrát močoviny, glyceroltrinitrát), peroxidy (dibenzoylperoxid, peroxidy vzniklé účinkem kyslíku a světla na ethery), polynitrosoučinniny (trinitrotoluen, trinitrofenol).

Látky hořlavé

(vznítí se snadno při styku s plamenem či jiskrou, směsi jejich par se vzduchem po zapálení vybuchují)

Nejnižší těkaví členové homologických řad, především uhlovodíků a etherů, ale i alkoholů a kyselin karboxylových.

Poznámka

Zvýšené nebezpečí výbuchu hrozí při styku většího množství látek spolu snadno reagujících, např. organických sloučenin se silnými oxidačními činidly, např. se solemi Cr^{VI} , KMnO_4 , H_2O_2 , HNO_3 , F_2 atd., nebo chlorderivátů uhlovodíků s alkalickými kovy.

Posláním této knížky je seznámit čtenáře se základními poznatky z organické chemie a ukázat, jak tato vědní disciplína zasahuje i do našeho každodenního života. Studentům i učitelům se tak dostává do rukou netradiční učebnice, rozdělená do tří částí. V první, základní, jsou vysvětlovány skutečně jen základy organické chemie, potřebné pro případné další studium, včetně ukázek aplikací v každodenní praxi. V druhé, výběrové, části jsou některé partie základní látky doplněny podrobnějším teoretickým výkladem. Velmi cenný je soubor řešených příkladů, který tvoří třetí část knihy.

Učebnice je určena studentům gymnázií pro přípravu k maturitě a k přijímacímu řízení na vysoké školy, středoškolským profesorům poslouží jako základní literatura pro přípravu a výuku a jistě ji ocení i všichni další zájemci o organickou chemii.

