

ORGANICKÁ CHEMIE A BIOCHEMIE

pro vyšší stupeň Gymnázia v Duchcově

1. díl

JIŘÍ ROUBAL

motto:

- 1. Nikdy nemůžete zvítězit, v nejlepším případě dosáhnete nerozhodného výsledku.**
- 2. Nerozhodného výsledku můžete dosáhnout pouze při teplotě absolutní nuly.**
- 3. Teploty absolutní nuly nemůžete nikdy dosáhnout.**

Walter J. MOORE – fyzikální chemik

Předmluva k třetímu vydání.

Tato dvoudílná skripta obsahují základní poznatky z organické chemie a biochemie. Jsou určena studentům gymnázia v Duchcově, kde se uvedené chemické obory přednášejí v třisemestrovém kursu ve II. a III. ročníku čtyřletého studia, resp. v VI. a VII ročníku osmiletého studia. Svým pojetím navazují na, rovněž dvoudílná, skripta "Obecná a anorganická chemie", se kterými tvoří ucelený soubor základních poznatků nejdůležitějších chemických oborů

Z technických důvodů nebylo možné do skript zahrnout složité vzorce a rozsáhlé soubory reakcí probíhající v organismech. Proto je pro studenty nezbytná aktivní účast na přednáškách, kde prostřednictvím modelů a promítaných obrázků získají další důležité informace.

Toto třetí vydání skript je doplněno o kapitolu "Syntetické makromolekulární látky". Proto je důkladné probrání celé látky časově velmi náročné a ukončení studia organické chemie a biochemie je posunuto až do samého závěru školního roku. Dále byly zpřesněné některé formulace a odstraněné drobné chyby a překlepy. Přeji studentům hodně úspěchů při práci s touto učební pomůckou, zejména při studiu tolik oblíbených kapitol "Otázky a úkoly".

Přímou součástí skript nejsou tabulky názvosloví, které byly naskenované z jiné literatury. Tyto tabulky by neúměrně zvětšily velikost tohoto počítačového souboru a proto je nutné si je opatřit zvlášť.

Jiří ROUBAL

Duchcov, únor – srpen 1994
červenec 1995
srpen 1998
leden 2001

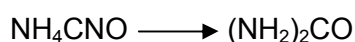
I. ZÁKLADY ORGANICKÉ CHEMIE

1. Úvod do studia organické chemie

1.1 Předmět studia organické chemie.

Název organická chemie je historický. Koncem 18. století byly všechny tehdy známé chemické látky děleny podle zdrojů, z nichž byly získány (podle původu) do tří skupin: látky minerální, látky rostlinné a látky živočišné. Později chemici začali **látky izolované z rostlinných a živočišných organismů** označovat společným názvem – **organické sloučeniny**. Švédský chemik **Jacob BERZELIUS** (1807) poprvé použil pro vědní obor chemie zabývající se izolací organických sloučenin z organismů a studiem jejich vlastností název **organická chemie**. (**Sloučeniny** minerálního [= **neživého**] **původu** chemici pojmenovali **anorganické sloučeniny** a obor chemie zabývající se jejich studiem **anorganická chemie**).

Zpočátku byli chemici přesvědčeni, že vznik organických sloučenin je výlučně spojen s chemickými reakcemi probíhajícími pouze v organismech, odborně řečeno *in vivo* (lat. v živém). Byli přesvědčeni, že organické sloučeniny nemohou mimo organismus vzniknout. V první polovině 19. století se však ukázalo, že **organické sloučeniny lze připravit i uměle, bez účasti organismů**, odborně řečeno *in vitro* (lat. ve skle [ve zkumavce]). Prvním chemikem, kterému se podařilo uměle připravit organickou sloučeninu, byl německý chemik **Friedrich WÖHLER**, který v roce 1828 tepelným rozkladem kyanatanu amonného získal močovinu:



Druhým chemikem, který zpochybnil myšlenku o výlučném vzniku organických látek *in vivo* byl rovněž Němec **Adolf KOLBE** (1845), který z anorganických látek – dřevného uhlí, síry, chloru a vody – připravil kyselinu octovou. Protože organické sloučeniny lze připravit i uměle bez účasti organismů ztratil přívlastek organická (sloučenina, chemie) svůj původní význam. Vzhledem k tomu, že všechny sloučeniny organické v původním slova smyslu obsahují ve svých molekulách (jak prokázaly analytické zkoušky již v 19. století) vždy uhlík a vodík definovali chemici organické sloučeniny jako sloučeniny uhlíku. **V současné době se organickou sloučeninou rozumí každá sloučenina uhlíku s výjimkou nejjednodušších** (oxid uhelnatý a uhličitý, kyselina uhličitá, uhličitany a hydrogenuhličitany, sirouhlík, karbidy, kyanovodík a kyanidy a kyanatany).

Pojmenování organické chemie a organických sloučenin je příkladem pojmenování na základě něčeho, co se později ukázalo jako nepravdivé (nesprávné). První (původní) význam názvu dnes již nedostatečně charakterizuje organické sloučeniny i obor chemie, který je studuje.

Rozdělení látek na anorganické a organické je umělé a nemá chemické zdůvodnění. Pro obě skupiny látek platí stejné přírodní a chemické zákony.

1.2. Společné vlastnosti organických sloučenin.

Přestože rozdělení látek na anorganické a organické (a stejně tak rozdělení chemie na chemii anorganickou a chemii organickou) není vědecky podložené, má své opodstatně-

ní. Organické sloučeniny (ve smyslu sloučeniny uhlíku) se v mnohém odlišují od sloučenin anorganických. Rozdíly se týkají složení, počtu i vlastností.

1. Molekuly organických sloučenin jsou vybudovány z atomů malého počtu prvků (ve srovnání se sloučeninami anorganickými). **Kromě uhlíku a vodíku** jsou v molekulách organických sloučenin **často** zastoupeny **atomy kyslíku, dusíku, síry, fosforu a halogenů**. **Všechny tyto prvky se nazývají organogenní**. Jiné prvky se na složení organických sloučenin podílejí jen výjimečně.

Protože organické sloučeniny jsou v původním smyslu biologického původu, jsou všechny organogenní prvky zároveň i prvky biogenní. Množina biogenních prvků je však ve srovnání s množinou prvků organogenních mnohem rozsáhlejší (biogenní jsou např. i Na, K, Ca, Mg, B, Fe, Cu, které ale nepovažujeme za organogenní).

2. Množina organických sloučenin je daleko početnější než množina sloučenin anorganických, a to i přes velmi malý počet organogenních prvků. Počet dosud poznaných organických sloučenin dosahuje asi 15 milionů a každoročně se zvyšuje asi o 100 000 nově připravených látek. Počet známých anorganických látek je asi 300 000. Příčiny tohoto rozdílu jsou vysvětleny v kapitolách 1.3 a 1.4.

3. Přes značný počet různých organických sloučenin a velmi značné rozdíly ve stavbě jejich molekul, většina organických sloučenin má některé vlastnosti podobné:

a) Většina organických sloučenin má nízké teploty tání a varu, zpravidla do 200 °C. Příčinou této skutečnosti je velmi rozsáhlé uplatnění slabých Van der WAALSOVÝCH sil mezi velmi často nepolárními molekulami organických látek v jejich kapalném a pevném skupenství.

b) Většina organických sloučenin je nestálá za vyšších teplot (již kolem 400 °C) a rozkládá se (nebo v přítomnosti kyslíku hoří, popř. explodují).

c) Většina organických sloučenin je nerozpustná ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech. Příčinou je opět nepolárnost molekul většiny organických sloučenin a tím jejich "odolnost" polárním molekulám rozpouštědla. Z téhož důvodu **většina organických sloučenin je rozpustná v nepolárních rozpouštědlech**. **Kapalné organické látky jsou často samy dobrými nepolárními rozpouštědly** (např. ethanol, aceton, ether, chloroform, benzen). Proto také:

d) Většina organických sloučenin jsou neelektrolyty nebo jen slabé elektrolyty.

e) Většina organických sloučenin je hořlavá, některé jsou velmi snadno zápalné a některé (zejména těkavé kapaliny) tvoří se vzduchem výbušnou směs. Příčinou je značná slučivost uhlíku obsaženého v molekulách organických sloučenin s kyslíkem na oxid uhličitý.

f) Chemické reakce organických sloučenin probíhají až na výjimky mnohem pomaleji než reakce sloučenin anorganických a také výtěžek jejich reakcí (zisk produktu) bývá mnohem menší. Příčinou nejčastěji bývá značná velikost a složitost molekul organických sloučenin a z toho vyplývající malá pohyblivost v soustavě a tím i malý počet srážek strukturních jednotek. Obtížně se také naplňuje podmínka vhodné prostorové orientace molekul při srážce.

g) Mnoho organických sloučenin má fyziologické účinky (ovlivňují činnost organismů). **Mnoho organických sloučenin je jedovatých nebo má karcinogenní účinky** (narušují regulaci buněčného cyklu).

Protože všechny organické sloučeniny bez výjimky jsou sloučeninami uhlíku je zřejmé, že právě **uhlíkové atomy** v jejich molekulách **mají rozhodující vliv na strukturu a vlastnosti organických sloučenin**.

1.3. Vlastnosti uhlíkových atomů a chemické vazby v molekulách organických sloučenin.

Rozhodující vliv na strukturu molekul organických sloučenin a tedy i na jejich vlastnosti mají atomy uhlíku. To proto, že jsou velmi početně v molekulách zastoupeny, jsou středovými atomy a rozhodují proto o tvaru molekul.

Chemické (= vazebné) vlastnosti (= schopnosti) uhlíkových atomů a charakter vytvořených vazeb vyplývají z elektronové konfigurace valenčních orbitalů, typu hybridizace a rozdílu elektronegativit:

C základní stav:



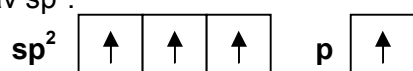
C excitovaný stav:



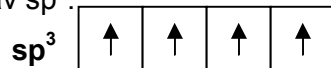
C hybridní stav sp :



C hybridní stav sp^2 :



C hybridní stav sp^3 :



V excitovaném stavu a z něho odvozených stavů hybridních má uhlíkový atom čtyři nespárované elektrony. Z uvedeného zjištění vyplývá že, **ve všech organických sloučeninách jsou uhlíkové atomy vždy čtyřvazné a v hybridním stavu buď sp^3 nebo sp^2 nebo sp .** Uhlíkové atomy v hybridním stavu sp^3 tvoří čtyři vazby σ . Uhlíkové atomy v hybridním stavu sp^2 tvoří tři vazby σ a jednu vazbu π . Uhlíkové atomy v hybridním stavu sp tvoří dvě vazby σ a dvě vazby π .

Pozoruhodnou a mezi prvky výjimečnou vlastností uhlíku je schopnost snadno tvořit pevné kovalentní vazby uhlík-uhlík. Tato schopnost je jednou z příčin existence ohromného počtu organických sloučenin. **Uhlíkové atomy mají schopnost se navzájem vázat a tvořit různě dlouhé a různě složité řetězce.** Podle typu hybridizace mohou být vazby mezi uhlíkovými atomy v řetězcích jednoduché, dvojně nebo trojně.

Podobně jako uhlík projevuje i křemík určitou schopnost řetězení. Jednoduchá vazba Si—Si se sice vyskytuje ve sloučeninách křemíku zcela běžně, ale ve srovnání s vazbami Si—O nebo Si—halogen je toto spojení mnohem slabší. Řetězce Si—Si jsou proto kratší. Snadno se také štěpí, takže je obtížné tyto sloučeniny připravit a blíže charakterizovat. Život založený na "organických" sloučeninách křemíku je proto nemožný.

Z porovnání elektronegativit uhlíku a ostatních organogenních prvků a z četnosti jednotlivých vazeb v molekulách organických sloučenin vyplývá, že **chemické vazby v molekulách organických sloučenin jsou nejčastěji nepolární, méně často polární a jen zcela výjimečně iontové.**

1.4. Izomerie organických sloučenin.

Vlastnosti všech látek a tedy i organických sloučenin závisí na jejich struktuře. V organické chemii se často místo pojmu struktura používají pojmy konstituce a konfigurace.

Konstituce je způsob jakým jsou atomy v molekulách spolu vázány. Konstituce je dána druhy a počty chemických vazeb.

Konfigurace je konkrétní prostorové uspořádání atomů v molekule při daných druzích a počtech chemických vazeb (= při dané konstituci).

Struktura je pojem nadřazený pojmům konfigurace a konstituce:

Struktura = konstituce + konfigurace.

Izomerie je jev, kdy jednomu souhrnnému (molekulovému, sumárnímu) vzorci odpovídá několik různých konstitucí (= několik různých způsobů uspořádání atomů v molekule) nebo několik různých konfigurací (několik konkrétních uspořádání atomů v prostoru). V důsledku izomerie jeden souhrnný vzorec přísluší několika různým sloučeninám lišícím se od sebe strukturou (=konstitucí nebo konfigurací) a tedy i vlastnostmi. Sloučeniny, které sice mají stejný souhrnný vzorec, ale liší se strukturou a vlastnostmi svých molekul, se nazývají izomery. Protože izomery se mohou lišit buď konstitucí, nebo konfigurací svých molekul, existují dva základní typy izomerie: izomerie konstituční (příčinou vzniku izomerů jsou rozdíly v konstituci molekul) a izomerie konfigurační (příčinou vzniku izomerů jsou rozdíly v konfiguraci jejich molekul). Jsou tři konkrétní příčiny v rozdílné konstituci molekul a tedy tři konkrétní druhy konstituční izomerie. Jsou dvě konkrétní příčiny v rozdílné konfiguraci molekul a tedy dva konkrétní druhy konfigurační izomerie.

1. Konstituční izomerie.

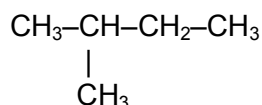
a) Konstituční izomerie řetězová.

Její příčinou je rozdílné uspořádání uhlíkových atomů v řetězci. Izomery se liší tvarem (vzhledem) uhlíkového řetězce:

sloučenina 1 – souhrnného vzorce C_5H_{12} má konstituci:



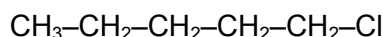
sloučenina 2 – téhož souhrnného vzorce C_5H_{12} má konstituci:



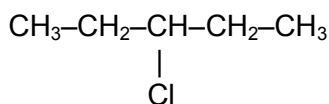
b) Konstituční izomerie polohová.

Její příčinou je rozdílná poloha násobné vazby v řetězci nebo rozdílné umístění některého atomu nebo skupiny atomů v molekule:

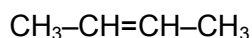
sloučenina 1 – souhrnného vzorce $C_5H_{11}Cl$ má konstituci:



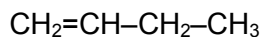
sloučenina 2 – téhož souhrnného vzorce $C_5H_{11}Cl$ má konstituci:



sloučenina 3 – souhrnného vzorce C_4H_8 má konstituci:



sloučenina 4 – rovněž souhrnného vzorce C_4H_8 má konstituci:



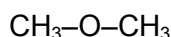
c) Konstituční izomerie skupinová.

Příčinou je přítomnost rozdílných charakteristických skupin atomů v molekulách se stejným souhrnným vzorcem:

sloučenina 1 – souhrnného vzorce $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ má konstituci:



sloučenina 2 – téhož souhrnného vzorce $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ má konstituci:

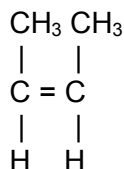


2. Konfigurační izomerie.

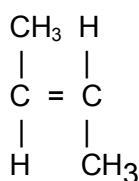
a) Konfigurační izomerie geometrická.

Příčinou tohoto typu izomerie je přítomnost dvojné vazby v molekule, kolem které neexistuje volná otáčivost atomů. Tím je dána možnost rozdílného prostorového rozmístění některých skupin atomů:

sloučenina 1 – souhrnného vzorce C_4H_8 má konfiguraci:



sloučenina 2 – rovněž souhrnného vzorce C_4H_8 má konfiguraci:

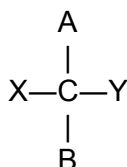


Obě uvedené konfigurace nejsou navzájem převeditelné jedna v druhou bez zásahu do konstituce (zrušení některých chemických vazeb a vznik chemických vazeb nových).

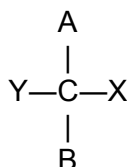
b) Konfigurační izomerie optická.

Příčinou je přítomnost uhlíkového atomu v hybridním stavu sp^3 , který k sobě váže čtyři různé atomy nebo skupiny atomů. Tím je dána možnost rozdílného prostorového uspořádání těchto atomů nebo skupin atomů:

sloučenina 1 – obecného souhrnného vzorce $\text{C}(\text{ABXY})$ má konfiguraci:



sloučenina 2 – rovněž obecného souhrnného vzorce C(ABXY) má konfiguraci:



Podrobnosti o jednotlivých typech izomerie a pojmenovávání izomerů jsou uvedeny v kapitolách systematické organické chemie.

Z uvedených příkladů vyplývá, že **pro přesné určení konstituce nebo konfigurace** (= pro přesné určení druhu izomerie a pojmenování izomeru) **je nutné znát strukturní** (v některých případech stačí alespoň racionální) **vzorec organické sloučeniny**. Konfiguraci atomů v molekule znázorňují geometrické nebo konfigurační strukturní vzorce.

Čím větší jsou rozdíly v konstituci nebo konfiguraci molekul izomerů, tím větší jsou rozdíly ve fyzikálních a chemických vlastnostech izomerů. **Největší rozdíly ve vlastnostech izomerů způsobuje skupinová izomerie, nejmenší rozdíly izomerie optická.**

Izomerie je (po schopnosti uhlíkových atomů tvořit různě dlouhé a různě složité řetězce) druhou příčinou ohromného počtu organických sloučenin.

1.5. Rozdělení organických sloučenin.

Vzhledem k ohromnému počtu organických sloučenin je nutné jejich rozdělení (= klasifikace) do menších skupin podle určitých hledisek (= kritérií). Každá vytvořená skupina potom zahrnuje organické sloučeniny s některými shodnými znaky (např. s podobnou konstitucí nebo podobným chemickým složením a tedy i s podobnými vlastnostmi).

Nejčastěji používaná hlediska pro třídění organických sloučenin a jejich zařazování do skupin jsou:

1. Přítomnost charakteristické skupiny v molekule
2. Typ uhlíkového řetězce
3. Druh chemické vazby (zda vazba jednoduchá nebo násobná) mezi uhlíkovými atomy v řetězci.

1. Rozdělení organických sloučenin podle přítomnosti charakteristické skupiny v molekule.

Charakteristická skupina je atom nebo skupina atomů, charakteristická pro danou skupinu (množinu) organických sloučenin. Udílí dané skupině organických sloučenin charakteristické vlastnosti. Nazývá se též funkční skupina.

Podle přítomnosti (nebo nepřítomnosti) **charakteristické skupiny se organické sloučeniny rozdělují na uhlovodíky a deriváty uhlovodíků**. Uhlovodíky ve svých molekulách nemají žádnou charakteristickou skupinu. Jejich molekuly jsou vybudovány pouze z atomů uhlíku a vodíku. **Deriváty uhlovodíků lze myšlenkově odvodit náhradou jednoho**

nebo několika atomů vodíku v molekule uhlovodíku charakteristickou skupinou (*derivate* = lat. odvozovat).

Přehled důležitých charakteristických skupin a derivátů uhlovodíků: (Převzato z VACÍK a kol. Přehled středoškolské chemie, SPN I990)

Charakteristická skupina		Derivát uhlovodíku	
Název skupiny	Vzorec skupiny ¹	Název derivátu	Vzorec derivátu
halogenová	—X	halogenid	R—X
hydroxylová	—OH	hydroxysloučenina ²	R—OH
etherová	—O—	ether	R—O—R
hydrogensulfidová	—SH	hydrogensulfid	R—SH
sulfidová	—S—	sulfid (thioether)	R—S—R
sulfonová	—SO ₃ H	sulfonová kyselina	R—SO ₃ H
aminová primární	—NH ₂	amin primární	R—NH ₂
aminová sekundární	—NH—	amin sekundární	R—NH—R
aminová terciární	—N— 	amin terciární	R—N—R R
Nitro	—NO ₂	nitrosloučenina	R—NO ₂
Nitroso	—NO	nitrososloučenina	R—NO
isokyanátová	—NCO	isokyanát	R—NCO
karbonylová	—CO	karbonylová sloučenina ³	R—CO—R
Karboxylová	—COOH	karboxylová kyselina	R—COOH
Esterová	—COOR	ester	R—COOR
Amidová	—CONH ₂	amid	R—CONH ₂
Nitrilová	—CN	nitril	R—CN

tabulka 1

1 Čárkami je vyznačena vaznost skupin.

² Hydroxysloučeniny s nearomatickým uhlovodíkovým zbytkem se nazývají alkoholy, s aromatickým uhlovodíkovým zbytkem fenoly.

³ Pokud oba R jsou atomy vodíku nebo jeden R je uhlovodíkový zbytek a druhý atom vodíku, jde o aldehydy, pokud oba R jsou uhlovodíkové zbytky, jde o ketony.

2. Rozdělení organických sloučenin podle typu uhlíkového řetězce.

Uhlíkové řetězce mohou být buď otevřené (mají dva konce) **nebo uzavřené** (uhlíkové atomy jsou uzavřeny do kruhu). Uzavřené řetězce se nazývají cyklické. Otevřené řetězce se nazývají acyklické. **Otevřené řetězce mohou být nerozvětvené nebo rozvětvené.**

Organické sloučeniny s otevřenými řetězci se nazývají acyklické sloučeniny (dříve alifatické). **Organické sloučeniny s uzavřenými řetězci se nazývají cyklické** sloučeniny.

3. Rozdělení organických sloučenin podle násobnosti chemické vazby mezi uhlíkovými atomy v řetězci.

Chemické vazby mezi uhlíkovými atomy v řetězci mohou být jednoduché, dvojně nebo trojně. Organické sloučeniny s jednoduchými vazbami v uhlíkových řetězcích se nazývají nasycené.

Organické sloučeniny s alespoň jednou násobnou vazbou v uhlíkovém řetězci se nazývají nenasycené.

Kromě nasycených a nenasycených sloučenin existuje zvláštní **skupina cyklických organických sloučenin, v jejichž uhlíkových řetězcích nejsou vazby ani na 100 % jednoduché, ani na 100 % násobné. Tyto sloučeniny tedy nejsou ani nasycené, ani nenasycené. Nazývají se aromatické sloučeniny.**

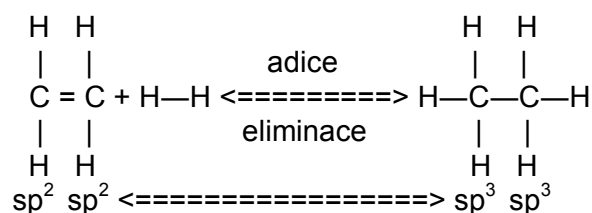
Pozn. Druhé a třetí kriterium se používá hlavně k třídění uhlovodíků, které jsou nejpočetnější množinou organických sloučenin.

1.6. Základní typy reakcí organických sloučenin.

V ohromném počtu provedených reakcí organických sloučenin lze zjistit, že tyto na první pohled rozdílné reakce mají určité společné rysy. **Většinu reakcí organických sloučenin lze zařadit do jedné ze čtyř základních skupin reakcí organických sloučenin. Základní skupiny (typy) reakcí organických sloučenin jsou: adice, eliminace, substituce a přesmyk.**

1. Adice (= připojení).

Adice je reakce, při které dochází ke spojení dvou nebo více strukturních jednotek reaktantů za vzniku jen jedné strukturní jednotky produktu. Předpokladem tohoto spojení je zánik vazeb π a vznik vazeb σ . Příkladem adice je "sycení" molekuly nenasycené sloučeniny vodíkem, tzv. hydrogenace:



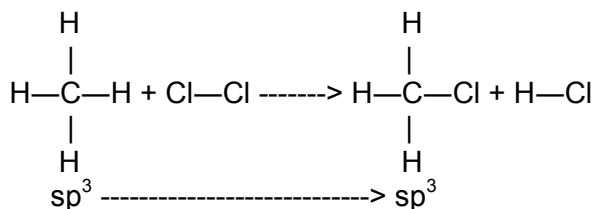
Při adici se hybridní stav uhlíkových atomů zvyšuje.

2. Eliminace (= odtržení).

Eliminace je opakem adice. Jedna strukturní jednotka reaktantu se přeměňuje na dvě nebo více strukturních jednotek produktů. Při eliminaci vznikají vazby π . Příkladem eliminace je odnímání vodíku organické sloučenině, tzv. dehydrogenace. **Při eliminaci se hybridní stav uhlíkových atomů snižuje.**

3. Substituce (= nahrazení).

Substituce je reakce, při které dochází ve strukturní jednotce reaktantu k nahrazení atomu nebo skupiny atomů jiným atomem nebo skupinou atomů:

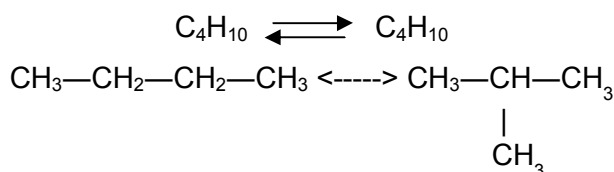


Při substituci se hybridní stav uhlíkový atomů nemění.

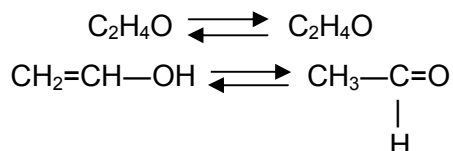
4. Přesmyk.

Přesmyk je reakce, kdy přesunem atomu nebo skupiny atomů v molekule organické sloučeniny se změní její konstituce nebo konfigurace. Souhrnný vzorec molekuly se nemění. Výsledkem přesmyku je produkt izomerní s reaktantem.

Příkladem přesmyku je přeměna uhlovodíku s nerozvětveným řetězcem na uhlovodík s rozvětveným řetězcem. Reaktant a produkt jsou řetězové izomery. Hybridní stav uhlíkových atomů se v uvedeném příkladu nemění:



Jiným příkladem přesmyku je přeměna nenasyceného alkoholu na aldehyd. Reaktant a produkt jsou skupinové izomery. Hybridní stav uhlíkových atomů se při tomto přesmyku mění:



Pozn. Pojmy oxidace a redukce se v organické chemii chápou a definují poněkud odlišně od chemie anorganické. Transport elektronů při redoxních přeměnách organických sloučenin bývá zpravidla spojen s transportem vodíku nebo kyslíku. Přitom vodík je nosičem elektronu (dárce) a kyslík příjemcem elektronů.

Oxidace organické sloučeniny = odnětí vodíku (dehydrogenace) nebo přijetí kyslíku (oxygenace).

Redukce organické sloučeniny = přijetí vodíku (hydrogenace) nebo odnětí kyslíku (deoxygenace).

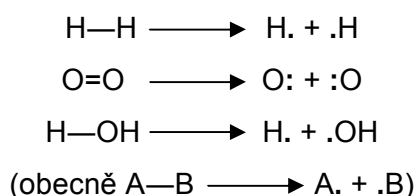
1.7. Substráty a činidla.

Reaktanty se v organické chemii nazývají substrát a činidlo. Jako substrát bývá označována organická sloučenina se složitější molekulou. Činidlo je buď anorganická látka, nebo (v případě, že reaktanty jsou dvě organické sloučeniny) organická sloučenina s jednodušší strukturní jednotkou.

Chemická reakce organické sloučeniny se v souladu se srážkovou teorií vysvětluje tak, že **strukturní jednotka činidla** (která pro svoji menší velikost je v soustavě podstatně pohyblivější) **způsobí nárazem do strukturní jednotky substrátu** (vedeným s alespoň aktivací energií) **rozštěpení některých chemických vazeb ve strukturní jednotce substrátu**.

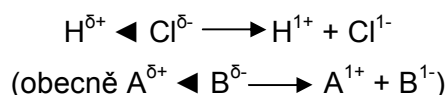
Štěpení chemické vazby je buď homolytické nebo heterolytické.

Při homolytickém štěpení chemické vazby získají oba původně vázané atomy po jednom elektronu z vazebného elektronového páru:



Výsledkem homolytického štěpení vazeb je vznik strukturních jednotek s nespárovanými elektrony. Tyto strukturní jednotky jsou (právě z důvodu obsahu nespárovaných elektronů) velmi reaktivní a **nazývají se radikály**. Homolytickému štěpení podléhají zpravidla nepolární chemické vazby, ve kterých vazebný elektronový pár je zhruba uprostřed mezi vázanými atomy.

Při heterolytickém štěpení chemické vazby zůstává celý vazebný elektronový pár u elektronegativnějšího z obou atomů:



Výsledkem heterolytického štěpení vazeb je vznik opačně nabitých iontů. Heterolytickému štěpení podléhají vždy iontové chemické vazby a velmi často polární chemické vazby. **Ve výjimečných případech však lze heterolyticky rozštěpit i vazby zcela nepolární,** např. mezi atomy v molekule prvku.

1.7.1. Druhy činidel.

Činidla, která způsobují homolytické štěpení vazeb v substrátu, se nazývají činidla homolytická. Jejich strukturní jednotky jsou zpravidla radikály.

Činidla, která způsobují heterolytické štěpení vazeb v substrátu se nazývají činidla heterolytická. Jejich strukturní jednotky jsou buď ionty (každý ion je vždy heterolytické činidlo) nebo molekuly (heterolytickým činidlem může být molekula, která obsahuje buď prázdný orbital, nebo volný elektronový pár na některém z atomů).

Heterolytická činidla se dělí na nukleofilní a elektrofilní. Rozdělení je podle znaménka částečného elektrického náboje na atomu ve strukturní jednotce substrátu, který vyhledávají a do kterého narážejí. (*nucleus* = lat. jádro [zde v přeneseném smyslu kladný náboj], *fileó* = řec. milovat, mít rád).

Nukleofilní = vyhledávající (doslova milující) kladný náboj ve strukturní jednotce substrátu.

Elektrofilní = vyhledávající (doslova milující) záporný náboj ve strukturní jednotce substrátu.

Nukleofilní činidla napadají v molekule substrátu atomy s částečným kladným nábojem. **Strukturní jednotky nukleofilních činidel jsou buď anionty** (všechny anionty jsou

nukleofilními činidly) **nebo molekuly s volným elektronovým párem** (např. H_2O , NH_3). Nukleofilní činidlo se zpravidla zapisuje **Nu** nebo **|Nu**.

Elektrofilní činidla napadají v molekule substrátu atomy s částečným záporným nábojem. **Strukturní jednotky elektrofilních činidel jsou buď kationty** (každý kation je elektrofilní činidlo) **nebo molekuly s prázdnými orbitaly některých atomů** (např. BF_3 , AlCl_3). Elektrofilní činidlo se zpravidla zapisuje **E** nebo E^+ .

Při tvorbě koordinačních chemických vazeb **nukleofilní činidla jsou dárci elektronového páru a elektrofilní činidla jsou příjemci elektronového páru**.

1.8. Otázky a úkoly.

1. Vysvětlete původní a současný význam názvů "organická chemie" a "organická sloučenina". Proč se původní význam liší od současného?
2. Co jsou organogenní prvky? Jaký je rozdíl mezi organogenními a biogenními prvky?
3. Které vlastnosti uhlíkových atomů se nejvíce uplatňují v molekulách organických sloučenin?
4. Které jsou nejtypičtější fyzikální a chemické vlastnosti organických sloučenin?
5. Vysvětlete příčiny ohromného počtu organických sloučenin.
6. Vysvětlete pojmy: struktura, konstituce, konfigurace.
7. Co je izomerie? Uveďte druhy izomerie a jejich příčiny.
8. Vyjmenujte kritéria pro třídění organických sloučenin a uveďte a charakterizujte jednotlivé skupiny organických sloučenin.
9. Roztřídte podle používaných kritérií uhlovodíky, vyjmenujte a charakterizujte jejich skupiny.
10. Zopakujte učivo o chemických vzorcích a uveďte a charakterizujte druhy vzorců používaných k popisu molekul organických sloučenin. Uveďte přednosti a nedostatky jednotlivých druhů vzorců.
11. Které jsou základní typy reakcí organických sloučenin? Charakterizujte jednotlivé typy reakcí.
12. Co se rozumí oxidací a redukcí organických sloučenin?
13. Vysvětlete pojmy substrát a činidlo a jejich role v chemické reakci.
14. Které jsou způsoby štěpení chemických vazeb a které strukturní jednotky vznikají?
15. Které jsou druhy činidel a jak působí na substrát? Uveďte příklady.

2. Názvosloví organických sloučenin.

2.1. Obecná charakteristika názvosloví.

Chemické názvosloví stanovuje a formuluje pravidla, podle nichž se tvoří názvy a vzorce anorganických i organických sloučenin. Charakteristickým rysem současného chemického názvosloví je snaha, aby se z názvu chemické látky dal odvodit její vzorec a naopak (= aby byl vyjádřen vztah mezi názvem a strukturou [vzorcem] a naopak).

Tvorba názvů organických sloučenin, které by splňovaly uvedený požadavek, je poměrně obtížná. To proto, že molekuly organických sloučenin se většinou vyznačují poměrně velkým počtem atomů (i když malého počtu prvků) a složitou konstitucí.

V historickém vývoji organické chemie (zhruba od začátku 19. století) vznikly tři nejdůležitější názvoslovné systémy. Z toho vyplývá, že některé organické sloučeniny lze pojmenovat třemi různými názvy, které se od sebe liší množstvím informace o složení a

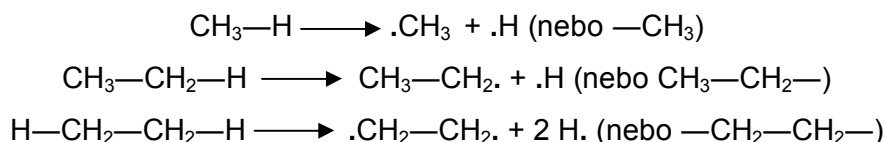
struktúře dané látky a tedy i složitostí názvu. Jsou to názvosloví triviální (= jednoduché, tradiční), názvosloví dvousložkové (= radikálové, radikálově funkční) a názvosloví systematické (= substituční, ženevské). Výsledkem triviálního názvosloví jsou triviální názvy sloučenin, výsledkem dvousložkového názvosloví jsou dvousložkové názvy a výsledkem systematického názvosloví jsou systematické názvy sloučenin.

Je nutné správně chápat pojmy názvosloví (= názvoslovný systém) a název sloučeniny. Názvosloví (= názvoslovný systém) je soubor pravidel (= algoritmů) pro tvorbu názvu nebo vzorce. Název sloučeniny (popř. její vzorec) je výsledek využití těchto pravidel.

2.2. Základní pojmy názvosloví organických sloučenin.

2.2.1. Uhlovodíkové zbytky a jejich názvy.

Uhlovodíkové zbytky vznikají skutečným nebo myšleným odtržením jednoho nebo několika atomů vodíku od molekuly uhlovodíku po homolytickém rozštěpení chemické vazby:



Uhlovodíkové zbytky skutečně existující obsahují alespoň jeden nespárovaný elektron. **Jsou velmi nestálé, jsou radikály.**

Podle počtu nespárovaných elektronů **uhlovodíkové zbytky jsou jednovazné, dvojevazné a vícevazné.** Chemicky i názvoslovně **nejdůležitější jsou jednovazné uhlovodíkové zbytky acyklických uhlovodíků. Souhrnně se nazývají alkyly a označují R—.** **Ve svých názvech mají příponu -yl.** (Jednovazné uhlovodíkové zbytky cyklických nearomatických uhlovodíků jsou cykloalkyly. Označují se rovněž R—. **Jednovazné uhlovodíkové zbytky aromatických uhlovodíků, které nespárovaný elektron obsahují na benzenovém jádře, se nazývají aryly a označují se Ar—.**

Nejdůležitější alkyly jsou: methyl CH₃—, ethyl CH₃—CH₂—, propyl CH₃—CH₂—CH₂—, butyl CH₃—CH₂—CH₂—CH₂—, vinyl CH₂=CH—.

Nejdůležitější cykloalkyly jsou: cyklohexyl a benzyl (viz tab. 4).

Nejdůležitější aryly jsou: fenyl, 1-naftyl, 2-naftyl (viz tab. 4).

Výjimečně se v názvosloví organických sloučenin uplatňují i dvojevazné uhlovodíkové zbytky. **Nejdůležitější dvojevazné uhlovodíkové zbytky acyklických uhlovodíků jsou methylen —CH₂—, ethylen —CH₂—CH₂—, trimethylen —CH₂—CH₂—CH₂—, propylen —CH₂—CH=CH₂—.**

Z příkladů vyplývá, že názvy dvojevazných uhlovodíkových zbytků tvořících dvě vazby z mají příponu -ylen.

2.2.2. Základní pojmy systematického názvosloví.

Pro osvojení nomenklatury (termín nomenklatura znamená totéž co názvosloví v anorganické chemii se častěji používá pojem názvosloví, v organické chemii je běžnější vý-

raz nomenklatura [*nomen* = lat. jméno, *cleo* = řec. vyvolávání] organických sloučenin je důležitá znalost následujících termínů:

Základní sloučenina – je uhlovodík (nebo heterocyklická sloučenina – viz kap. Heterocyklické sloučeniny), **kteřý zůstává po myšleném nahrazení všech substituentů atomy vodíku:**

organická sloučenina: $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

její základní sloučenina: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Substituent – je atom nebo skupina atomů nahrazující vodíkové atomy v základní sloučenině. Substituentem může být charakteristická skupina nebo uhlovodíkový zbytek. Např. v předešlé organické sloučenině jsou substituenty dvě hydroxylové skupiny -OH.

Charakteristická skupina – je každý substituent s výjimkou uhlovodíkových zbytků (a heterocyklických sloučenin). Charakteristická skupina je tedy takový atom nebo skupina atomů, která uhlovodík mění na derivát. **Charakteristické skupiny mají různý názvoslovný** (nikoliv chemický) **význam** – jsou různě názvoslovně důležité.

Nejčastější charakteristické skupiny v pořadí klesajícího názvoslovného významu:

(Převzato z BLAŽEK, J., MELICHAR, M., Přehled chemického názvosloví, SPN 1986)

Derivát	Charakteristická skupina ¹⁾	Předpona	Zakončení
Karboxylová kyselina	-COOH -(C)OOH	karboxy- —	-karboxylová kyselina -ová kyselina
Sulfonová kyselina	-SO ₃ H	sulfo-	-sulfonová kyselina
Nitril	-CN -(C)N	kyan- —	-karbonitril -nitril
Aldehyd	-CHO -(C)HO	formyl- oxo-	-karbaldehyd -al
Keton	-CO-	oxo-	-on
Alkohol, fenol	-OH	hydroxy-	-ol
Thiol	-SH	merkaptó-	-thiol
Amin	-NH ₂	amino-	-amin
Ether	-O-R ²⁾	R-oxy-	—
Sulfid	-S-R ²⁾	R-thio-	—
Halogenderivát	-X ³⁾	halogen-	—
Nitroderivát	-NO ₂	nitro-	—

tabulka 2

¹⁾ Atomy uhlíku uvedené v závorkách jsou zahrnuty do názvu základní sloučeniny, nikoli však do předpony nebo zakončení.

²⁾ R značí uhlovodíkový zbytek.

³⁾ X značí halogen.

Hlavní skupina – je charakteristická skupina, která je v dané organické sloučenině názvoslovně nejdůležitější. Je názvoslovně nadřazena ostatním charakteristickým skupinám v molekule. **Přítomnost hlavní skupiny (jako jediné) se v názvu vyjadřuje příponou.** Přítomnost všech ostatních charakteristických skupin v molekule (názvoslovně méně důležitých než hlavní skupina) a také všech uhlovodíkových zbytků se vyjadřuje předponami.

Hlavní řetězec – je řetězec uhlíkových atomů (popř. i dalších prvků), který tvoří základní sloučeninu.

2.2.3. Jazyková struktura systematických názvů.

Systematické názvy organických sloučenin jsou jednoslovné. Název organické sloučeniny je složený ze základu (= kmene), předpon a zakončení (= přípony):

Název = předpony + (předpony + základ + zakončení) + zakončení
|
název základní sloučeniny (= uhlovodíku)

Další částí názvu jsou lokanty doplňující předpony i zakončení – viz dále.

Základ je odvozen od názvu základní sloučeniny (nejčastěji se jedná o název uhlovodíku). **Udává počet uhlíkových atomů v hlavním řetězci.** Počet uhlíkových atomů v hlavním řetězci se v základu názvu vyjadřuje takto:

1 C: meth	5 C: pent	9 C: non
2 C: eth	6 C: hex	10 C: dek
3 C: prop	7 C: hept	11 C: undek
4 C: but	8 C: okt	12 C: dodek atd.

Zakončení názvu základní sloučeniny vyjadřuje druh vazeb mezi uhlíkovými atomy hlavního řetězce a počet dvojných a trojných vazeb:

Přípona:	-an	pouze jednoduché vazby
	-en	jedna vazba dvojná
	-adien	dvě vazby dvojně
	-atrien	tři vazby dvojně atd.
	-yn	jedna vazba trojná
	-adiyn	dvě vazby trojně
	-atriyn	tři vazby trojně atd.

Zakončení celého názvu vyjadřuje přítomnost hlavní skupiny (viz tabulka názvoslovného významu charakteristických skupin – zakončení).

Zakončení má buď mezinárodní platnost, např. -id, -yl, -an, -en, -yn atd. nebo je českého původu a potom vyjadřuje hodnotu oxidačního čísla, např. -ný, -natý, -ečnan, -istan atd.

Předpony jsou části názvu předřazené před jeho základ. **Předpony jsou názvoslovné, číslovkové a strukturní.**

Názvoslovné předpony vyjadřují přítomnost substituentů (= pojmenovávají substituenty), např. methyl-, nitro-, chlor-, kyano-, **popř. označují uzavřenost hlavního řetězce (cyklo-).**

Číslovkové předpony jsou jednoduché a násobné.

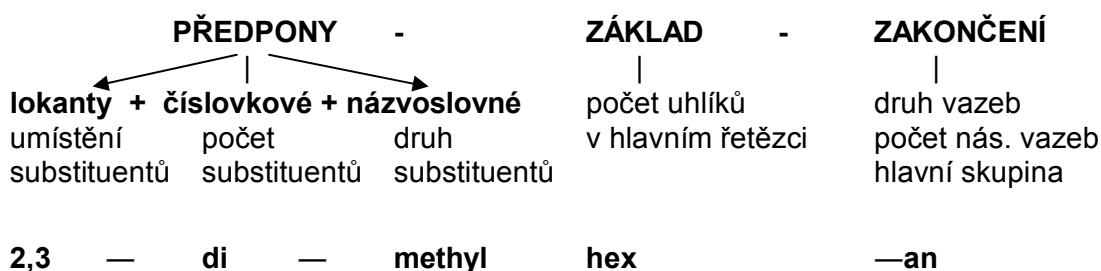
Jednoduché číslovkové přepony jsou řecké nebo latinské názvy číslovek (mono- 1, di- 2, tri- 3, tetra- 4, penta- 5, hexa- 6, hepta- 7, okta- 8, nona- 9, deka- 10, undeka- 11, dodeka- 12, atd.). **Udávají počet substituentů daného druhu v molekule** (např. trimethyl-, dichlor-, tetrahydroxo-). Číslovková předpona mono- se zpravidla v názvu neuvádí.

Násobné číslovkové předpony jsou používané hlavně v názvosloví anorganických sloučenin. V nomenklatuře organických sloučenin je jejich používání poměrně vzácné. **Používají se k vyjádření počtu složitějších skupin atomů (kolikrát je daná skupina v molekule přítomna)** a to tehdy, jestliže by použití jednoduchých číslovkových předpon postrádalo jednoznačnost.

Strukturní předpony se používají ke zpřesnění systematického názvu, především **k označení konkrétních konfiguračních izomerů** (viz kapitoly systematické organické chemie).

Lokanty jsou číslice 1,2,3,4, atd. Doprovázejí ostatní druhy předpon a zakončení a **udávají polohu (= umístění) substituentu v hlavním řetězci nebo umístění násobné vazby v hlavním řetězci**. Lokanty se od sebe v názvu oddělují čárkou, např. 1,2 nebo 2,2,4 apod. Lokanty jsou od číslovkových nebo názvoslovných předpon nebo od základu odděleny pomlčkou, např. 4-ethyl-2,2,5-trimethylheptan, **pent-2-yn** (základ názvu je úmyslně zvýrazněn). **Lokanty se v názvu umísťují bezprostředně před tou částí názvu, kterou popisují.**

Názvoslovná předpona a zakončení se píše dohromady se základem, např. methylpropan.



2.3. Názvosloví triviální.

Je nejstarším názvoslovným systémem. Vzniklo v době, kdy chemikům ještě nebyla známa struktura organických sloučenin. Proto poznávané a z organismů získávané **sloučeniny byly pojmenovávány:**

1. Podle jejich zdroje v přírodě.

Zpravidla podle jména organismu, ze kterého byla látka poprvé získána nebo podle jména organismu, ve kterém se vyskytuje v nadprůměrném množství, např. kyselina citrónová, kyselina šťavelová, kyselina jablečná, močovina.

2. Podle charakteristické vlastnosti látky.

Např. kyselina pikrová (*pikros* = řec. hořký), glycerin (*glykeros* = řec. sladký). Triviální názvy jsou jednoduché, ale neinformují o složení a konstituci molekul. Neumožňují určit a napsat vzorec sloučeniny.

Triviální názvy dosud používají u sloučenin všeobecně známých a rozšířených (voda, amoniak, močovina, kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina šťavelová) **nebo u**

sloučenin, jejichž pojmenování jiným způsobem by bylo příliš složité (vzhledem ke složitosti molekul), např. názvy sacharidů, heterocyklických sloučenin, steroidů apod.

2.4. Názvosloví dvousložkové.

Je dokonalejší, protože **respektuje požadavek vyjádření vztahu mezi strukturou a názvem**. Dvousložkové názvosloví lze použít k pojmenování derivátů, které mají jen jednu charakteristickou skupinu a mají ji umístěnu na konci nerozvětveného uhlíkového řetězce. Dvousložkové názvosloví nelze použít k pojmenování uhlovodíků.

Dvousložkový název je složen ze dvou složek (= částí): **z názvu uhlovodíkového zbytku a názvu derivátu**. Tyto dvě části tvoří jedno slovo. Protože součástí názvu je název uhlovodíkového zbytku, který je radikálem, nazývá se toto názvosloví také radikálové, popř. radikálově funkční (součástí názvu je jméno derivátu určené podle funkční [= charakteristické] skupiny).

název uhlovodíkového zbytku + název derivátu = dvousložkový název

CH ₃ — methyl	—OH alkohol	methylalkohol CH ₃ —OH
CH ₃ —CH ₂ — ethyl	—Cl chlorid	ethylchlorid CH ₃ —CH ₂ —Cl
CH ₃ — methyl	—NH ₂ amin	methylamin CH ₃ —NH ₂

2.5. Názvosloví systematické.

Je nejdokonalejší a použitelné pro všechny organické sloučeniny. **Ze systematického názvu lze jednoznačně určit složení, konstituci i konfiguraci molekuly a tím i její přesný strukturní vzorec** (v jeho geometrické podobě). Proto také **systematické názvy jsou nejsložitější**. Protože toto názvosloví je založeno na principu myšlenkového nahrazování (substituci) vodíkových atomů v základní sloučenině substituenty, nazývá se toto názvosloví substituční. Ve starší literatuře se lze setkat i s označením názvosloví ženevské, protože základní principy (= pravidla) tohoto názvoslovného systému chemici stanovili na kongresu v Ženevě v roce 1892.

Základem systematického názvosloví je názvosloví uhlovodíků.

2.5.1. Základní úkoly při tvorbě systematického názvu.

Základními úkoly při vytváření systematického názvu organické sloučeniny jsou:

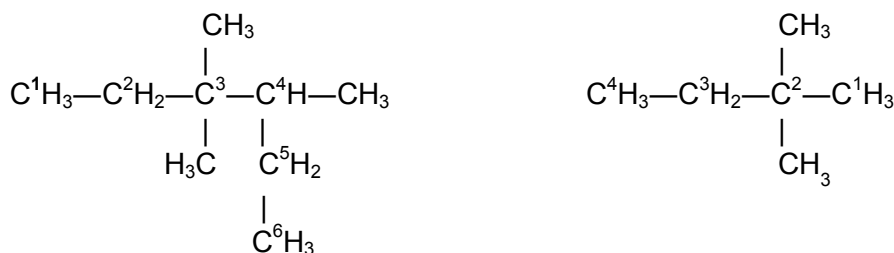
1. Správná volba (= určení) hlavního řetězce a správné očíslování jeho atomů.
2. Správný výběr hlavní skupiny.

2.5.1.1. Správná volba hlavního řetězce a správné očíslování jeho atomů.

Správná volba hlavního řetězce je rozhodující pro vytvoření základu názvu a správné očíslování jeho atomů je rozhodující pro vytvoření lokantů v názvu.

Určení hlavního řetězce závisí na druhu organické sloučeniny. U různých skupin organických sloučenin jsou různá pravidla pro určování hlavního řetězce. V zásadě mohou nastat čtyři situace v určování hlavního řetězce.

1. U acyklických nasycených uhlovodíků je hlavním řetězcem nejdelší řetězec v molekule. Hlavní řetězec se čísluje tak, aby substituentům byla přiřazena pokud možno nejnížší čísla, např.:



2. U acyklických nenasycených uhlovodíků je hlavním řetězcem ten, který

a) obsahuje nejvyšší počet násobných (dvojných i trojných) vazeb. Je-li takových řetězců několik, volí se za hlavní ten, který:

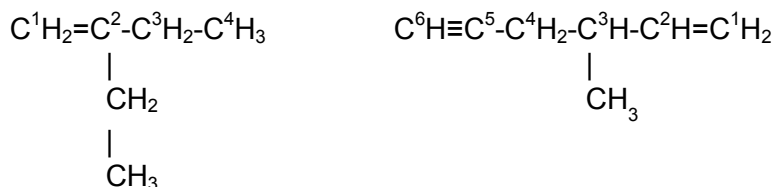
b) má největší počet uhlíkových atomů (je nejdelší). Jsou-li si řetězce i v tomto kritériu rovny, je hlavním řetězcem ten, který:

c) má největší počet dvojných vazeb.

Takto určený hlavní řetězec se čísluje tak, aby

a) poloha násobných vazeb byla vyjádřena nejnížšími čísly. Je-li možnost výběru, potom

b) poloha dvojně vazby se označí nižším číslem než poloha vazby trojně, např.:



3. U acyklických sloučenin s charakteristickými skupinami (derivátů) se hlavní řetězec volí podle následujících kritérií, která se uplatňují postupně v uvedeném pořadí, až se dosáhne jednoznačného rozhodnutí:

- maximální počet hlavních skupin,
- maximální počet násobných vazeb,
- maximální počet uhlíkových atomů,
- maximální počet dvojných vazeb.

Ve stejném pořadí se postupuje i při číslování uhlíkových atomů hlavního řetězce, např.:



4. U cyklických sloučenin bývá nejčastěji hlavním řetězcem řetězec cyklické sloučeniny. Uhlíkové atomy se číslují tak, aby nejmenšími čísly byly označeny:

- polohy násobných vazeb
- polohy substituentů.

(Číslování řetězce u nejběžnějších arenů a heterocyklických sloučenin je však smluvně zavedeno a přítomnost substituentů toto číslování nijak neovlivňuje – viz příslušné kapitoly systematické organické chemie).

2.5.1.2. Správná volba hlavní skupiny.

Správné určení hlavní skupiny je rozhodující pro vytvoření zakončení a názvoslovných i číslovkových předpon.

Přítomnost substituentů se v systematických názvech vyjadřuje názvoslovnými předponami nebo zakončením. Číslovkovými předponami se současně vyjadřuje počet totožných substituentů.

Přítomnost uhlovodíkových zbytků se vyjadřuje pouze názvoslovnou předponou.

Přítomnost některých charakteristických skupin (názvoslovně méně důležitých – viz tab. 2 názvoslovná důležitost charakteristických skupin) se rovněž vyjadřuje pouze názvoslovnou předponou.

Přítomnost většiny charakteristických skupin (názvoslovně důležitějších) lze vyjádřit názvoslovnou předponou i zakončením. Přitom platí, že zakončením lze vyjádřit přítomnost pouze jedné charakteristické skupiny, a to skupiny hlavní. Ostatní charakteristické skupiny (pokud jich je v molekule sloučeniny více druhů) se v názvu vyjadřují názvoslovnými předponami, které se řadí abecedně.

V případě potřeby se zakončení i názvoslovné předpony doplní předponami číslovkovými a numerickými.

2.5.2. Názvosloví acyklických uhlovodíků s nerozvětveným řetězcem.

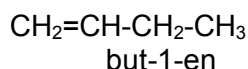
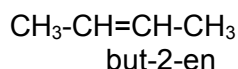
Pro pojmenování acyklických uhlovodíků s nerozvětveným řetězcem platí tyto zásady:

1. Základ názvu je odvozen z řecké nebo latinské číslovky udávající počet uhlíkových atomů v řetězci (který je zároveň hlavním). Výjimkou jsou názvy uhlovodíků s jedním až čtyřmi uhlíkovými atomy. Základy jejich názvů jsou historického původu (nejsou odvozeny od názvů číslovek): 1 meth, 2 eth, 3 prop, 4 but.

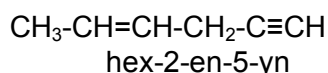
2. Zakončení názvu vyjadřuje druh vazby mezi uhlíkovými atomy v řetězci:

-an	pouze jednoduché vazby
-en	jedna dvojná vazba
-adien	dvě dvojné vazby např. buta-1,3-dien
-atrien	tři dvojné vazby, atd.
-yn	jedna trojná vazba
-adiyn	dvě trojné vazby např. buta-1,3-diyn
-atriyn	tři trojné vazby, atd.

3. V názvech nenasyčených uhlovodíků se čtyřmi a více uhlíkovými atomy je nutné lokanty vyjádřit umístění násobných vazeb a odlišit tak od sebe možné polohové izomery. Lokanty jsou umístěné před příponu označující násobnou vazbu, např.:



4. Jsou-li v molekule současně přítomny dvojná i trojná vazba, pak lokant označující polohu dvojné vazby je umístěn před příponu -en a lokant označující polohu trojné vazby je umístěn před zakončení -yn, např.:



2.5.3. Názvosloví acyklických uhlovodíků s rozvětveným řetězcem.

Název acyklického uhlovodíku s rozvětveným řetězcem obsahuje název hlavní sloučeniny (příslušného uhlovodíku s nerozvětveným řetězcem). Numerickými, číslovkovými a názvoslovnými předponami se vyjádří umístění, počet a druh substituentů připojených k hlavnímu řetězci. Substituenty jsou vždy uhlovodíkové zbytky.

Algoritmus tvorby názvu acyklického uhlovodíku s rozvětveným řetězcem:

1. Určit hlavní řetězec a očíslovat jeho uhlíkové atomy.
2. Z počtu uhlíkových atomů hlavního řetězce a z vazeb mezi nimi určit základ názvu a příponu s lokanty označujícími umístění násobných vazeb.
3. Pojmenovat uhlovodíkové zbytky připojené k hlavnímu řetězci a seřadit je podle abecedy.
4. Názvy uhlovodíkových zbytků doplnit lokanty a číslovkovými předponami a předřadit je před základ názvu. Lokanty násobných vazeb umístit těsně před příponu – viz bod 2.

Algoritmus tvorby vzorce acyklického uhlovodíku s rozvětveným řetězcem:

1. Zapsat hlavní uhlíkový řetězec, který odpovídá základu názvu a očíslovat atomy uhlíku. Podle přípony a lokantů zapsat chemické vazby.
2. K hlavnímu řetězci připojit uhlovodíkové zbytky, jejichž umístění, počet i druh vyplývají z předpon a lokantů názvu.
3. Doplnit vzorec o značky vodíkových atomů tak, aby každý uhlíkový atom byl čtyřvázný.

2.5.4. Názvosloví cyklických nearomatických (alicyklických) uhlovodíků.

Pro tvorbu názvů nearomatických cyklických uhlovodíků (tzv. alicyklické uhlovodíky) platí stejné zásady jako pro tvorbu názvů acyklických uhlovodíků. **Uzavřenost řetězce se v názvu vyjadřuje předponou cyklo-.** **Uzavřený řetězec je řetězcem hlavním.** Pro číslování jeho atomů platí pravidla uvedená v kap. 2.5.1.1. ad 4.

2.5.5. Názvosloví aromatických uhlovodíků (arenů).

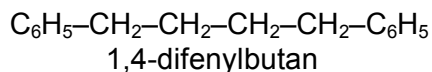
Mezi areny (aromatické uhlovodíky) patří benzen C_6H_6 a uhlovodíky od něj odvozené. **Areny s jedním benzenovým jádrem v molekule jsou monocyklické areny. Areny s více benzenovými jádry jsou polycyklické. Polycyklické areny mohou mít benzenová jádra spojena v jednom bodě (např. bifenyl) nebo ve dvou bodech (tzv. konjugovaná benzenová jádra, např. naftalen, anthracen, fenanthren).** **Číslování uhlíkových atomů benzenového jádra se provádí tak, aby poloha substituentů byla vyjádřena nejmenšími možnými čísly.** Vzájemnou polohu dvou substituentů na benzenovém jádře lze v případě pojmenování triviálním názvem kromě čísla vyjádřit i předponami: polohu 1,2 předponou *ortho-* (značí se jen *o-*), polohu 1,3 předponou *meta-* (*m-*), polohu 1,4 předponou *para-* (*p-*). **Některé polycyklické areny (např. naftalen, anthracen, fenanthren, bifenyl) mají číslování uhlíkových atomů benzenových jader trvale zavedeno a přítomností substituentů se nemění.**

Většina arenů je pojmenována triviálními názvy. Kromě toho lze areny pojmenovat (polo)systematickým názvem. (Polo)systematický je název proto, že obsahuje triviální po-

jmenování základní sloučeniny (benzen, naftalen, anthracen, atd.). Přehled triviálních a polosystematických názvů nejrozšířenějších arenů viz tabulka 3.

Uhlovodíkové zbytky arenů se nazývají aryl. Nespárovaný elektron mají vždy na uhlíkovém atomu benzenového jádra. Přehled nejrozšířenějších arylů viz tabulka 4.

Uhlovodíky, v jejichž molekule je k jednomu acyklickému řetězci připojeno několik zbytků cyklických uhlovodíků, se pojmenovávají jako deriváty acyklického uhlovodíku, např.:



Etymologie názvů některých sloučenin.

Názvy prvních čtyř alkanů – methan, ethan, propan, butan – jsou odvozeny od názvů jim odpovídajících alkylů, které vznikly dříve.

Methyl pochází z řeckého *méthé* znamenající opilost, opojení a řeckého *hýle* = dřevo. Název zřejmě souvisí s methanolem, který vzniká při destilaci dřeva a má opojné, byť rovněž prudce jedovaté účinky.

Ethyl pochází z řeckého slova *aithein* = hořeti. Název se zřejmě vztahuje k některým snadno zápalným sloučeninám obsahujícím ethylové uhlovodíkové zbytky, např. ethanol nebo diethylether.

Propyl je odvozen z názvu propionové kyseliny, latinsky *acidum propionicum*. Tato kyselina je nejjednodušší karboxylová kyselina obsažená v glyceridech (tucích a olejích). Název této kyseliny zřejmě vznikl z řeckých slov *prótos* = první a *píon* = mastný, tučný.

Butyl je odvozen z latinského názvu máselné kyseliny *acidum butyricum*. Latinské slovo *butyrum* = máslo zřejmě souvisí s řeckými slovy *bus* = kráva a *tyros* = sýr.

Název **petrolej** obsahuje latinská slova *petra* = skála a *oleum* = olej. Názvem petrolej se původně označovala ropa (angl. *petroleum*), tedy olej tryskající ze skály. Dnes se slovem petrolej v češtině rozumí pouze jedna ze složek (= frakcí) ropy.

Název **benzen** byl vytvořen podle jeho přípravy z kyseliny benzoové, která se získávala z pryskyřice zvané benzoe. Francouzsky se benzen v minulém století nazýval *phéne* (čti fén). Dodnes se toto slovo zachovalo v názvech jako fenyl, fenol nebo thiofen (řec. *thei-ón* = síra) neboli sirný benzen.

Toluen byl pojmenován podle kolumbijského města Santiago de Tolu, odkud se kdysi exportoval do Evropy toluánský balzám, z něhož se připravoval toluen.

Název **naftalen** je odvozen z perského slova *nafta* = ropa a název vyjadřuje skutečnost, že naftalen je jednou ze součástí ropy.

Název **anthracen** je řeckého původu (řec. *anthrax* = žhavý uhel). Název zřejmě vyjadřuje přítomnost anthracenu v černouhelném dehtu získávaném vysokotepelem karbonizací uhlí.

3. Uhlovodíky.

Uhlovodíky tvoří velmi rozsáhlou množinu organických sloučenin. Jejich početnost je způsobena především řetězovou a u nenasycených i polohovou izomerií. Proto je běžné uhlovodíky třídit do několika menších skupin. Jako první kritérium se pro třídění používá typ

uhlíkového řetězce a jako druhé kritérium druh chemické vazby mezi uhlíkovými atomy v řetězci (viz kap. 1.5.).

Podle typu uhlíkového řetězce se uhlovodíky rozdělují na acyklické a cyklické.

Podle druhu chemické vazby mezi uhlíkovými atomy v řetězci se uhlovodíky rozdělují na nasycené, nenasycené a aromatické.

Acyklické i cyklické uhlovodíky s jednoduchými vazbami jsou nasycené a nazývají se alkany a cykloalkany.

Acyklické i cyklické uhlovodíky s alespoň jednou násobnou vazbou jsou nenasycené. Dále se rozdělují podle druhu a počtu násobných vazeb a typu uhlíkového řetězce na alkeny (resp. cykloalkeny) s dvojnou vazbou, a alkyny (resp. cykloalkyny) s trojnou vazbou. Počet násobných vazeb umožňuje detailnější rozřídění (např. alkadieny – acyklické uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami, alkatrieny – acyklické uhlovodíky se třemi dvojnými vazbami, alkadiyny – acyklické uhlovodíky se dvěma trojnými vazbami, cykloalkadieny – cyklické uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami atd.).

Zvláštní skupinou cyklických uhlovodíků jsou **aromatické uhlovodíky (areny)**. Pro zvláštní charakter vazby mezi uhlíkovými atomy **nejsou ani nasycené, ani nenasycené.**

3.1. Acyklické nasycené uhlovodíky – alkany.

3.1.1. Obecná charakteristika.

Všechny uhlíkové atomy alkanů jsou v hybridním stavu sp^3 . Hybridní stav uhlíkových atomů se již nemůže zvýšit. **Alkany jsou nasycené uhlovodíky.**

Všechny alkany lze seřadit podle vzrůstajícího počtu uhlíkových atomů v molekule do řady: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} . Vzniklá **řada se nazývá homologická řada.**

Porovnáním souhrnných vzorců dvou sousedních členů homologické řady lze zjistit, že se sousední členy homologické řady liší od sebe o jeden uhlíkový a dva vodíkové atomy (CH_2). Tento počet atomů (CH_2) **se nazývá homologický rozdíl.**

Z uvedených souhrnných vzorců lze vypočítat zákonitost v počtu uhlíkových a vodíkových atomů. Tuto zákonitost lze obecně vyjádřit zápisem C_nH_{2n+2} (n = přirozené číslo). **Vzorec C_nH_{2n+2} se nazývá homologický (= obecný) vzorec alkanů** a umožňuje vypočítat složení molekuly kteréhokoliv členu homologické řady.

Platí, že členy jakékoliv množiny organických sloučenin (uhlovodíky nebo deriváty) lze vždy seřadit do homologické řady, určit homologický rozdíl mezi sousedními členy a určit homologický (obecný) vzorec dané množiny organických sloučenin.

3.1.2. Fyzikální vlastnosti alkanů.

Ze všech fyzikálních vlastností organických sloučenin **jsou nejsledovanější teploty tání a varu**, protože umožňují zjistit skupenství látky za normálních podmínek a **rozpuštěnost ve vodě a ostatních rozpouštědlech.**

Teploty tání a varu prvních dvaceti členů homologické řady alkanů:

Alkan	teplota varu	teplota tání	skupenství
methan CH ₄	-161,6 °C	-182,6 °C	(g)
ethan C ₂ H ₆	-88,5	-183,3	(g)
propan C ₃ H ₈	-42,2	-187,7	(g)
butan C ₄ H ₁₀	-0,5	-138,3	(g)
pentan C ₅ H ₁₂	36,1	-127,7	(l)
hexan C ₆ H ₁₄	68,8	-94,0	(l)
heptan C ₇ H ₁₆	98,4	-90,5	(l)
oktan C ₈ H ₁₈	125,7	-56,8	(l)
nonan C ₉ H ₂₀	150,8	-53,7	(l)
dekan C ₁₀ H ₂₂	174,0	-30,1	(l)
undekan C ₁₁ H ₂₄	195,8	-25,6	(l)
dodekan C ₁₂ H ₂₆	216,3	-9,7	(l)
tridekan C ₁₃ H ₂₈	235,4	-5,5	(l)
tetradekan C ₁₄ H ₃₀	253,7	-5,4	(l)
pentadekan C ₁₅ H ₃₂	270,6	10,0	(s)
hexadekan C ₁₆ H ₃₄	280	18,1	(s)
heptadekan C ₁₇ H ₃₆	303	22	(s)
oktadekan C ₁₈ H ₃₈	308	28	(s)
nonadekan C ₁₉ H ₄₀	330	32	(s)
eikosan C ₂₀ H ₄₂	343	36,4	(s)

tabulka 5

Z uvedených příkladů je zřejmé, že alkyany mají nízké teploty tání a varu. Velikost teploty varu i (až na výjimky) teploty tání stoupá v homologické řadě. Stejně závěry platí i pro všechny ostatní skupiny uhlovodíků.

Nízké hodnoty teplot tání i varu jsou dány druhem mezimolekulových přitažlivých sil působících v kapalném a pevném skupenství. V kapalném a pevném skupenství působí mezi molekulami uhlovodíků Van der WAALSOVY síly. Jsou velmi slabé, ale jejich velikost stoupá s velikostí molekuly a tedy s pořadím uhlovodíku v homologické řadě.

Teploty tání a varu alkanů jsou v menší míře ovlivněny i řetězovou izomerií:

př.:	butan	C ₄ H ₁₀	teplota varu:	-0,5 °C	teplota tání:	-138,3 °C
	methylpropan	C ₄ H ₁₀		-12,2		-145,0
	pentan	C ₅ H ₁₂		36,1		-127,7
	methylbutan	C ₅ H ₁₂		27,9		-159,6

Rozvětvené izomery mají nižší teplotu tání i varu než izomery nerozvětvené, protože rozvětvení znesnadňuje uložení molekul do krystalové struktury a zmenšuje velikost Van der WAALSOVÝCH sil.

Počet řetězových izomerů alkanů se v homologické řadě prudce zvyšuje. Alkan C₄H₁₀ tvoří 2 řetězové izomery (butan, methylpropan), alkan C₅H₁₂ tvoří tři izomery (pentan, methylbutan, dimethylpropan), alkan C₆H₁₄ 5 izomerů, C₇H₁₆ 9 izomerů, C₈H₁₈ 18 izomerů, C₉H₂₀ 35 izomerů, C₂₀H₄₂ 366 319 izomerů a alkan C₆₀H₁₂₂ 2,2 · 10²² řetězových izomerů.

Pro nepolární charakter molekul jsou všechny uhlovodíky nerozpustné ve vodě a ostatních polárních rozpouštědlech. Rozpouštějí se však v celé řadě nepolárních rozpouštědel (především organických). Kapalně uhlovodíky jsou zpravidla dobrými nepolárními rozpouštědly (např. benzen, toluen, benzín [směs některých kapalných alkanů]).

Všechny uhlovodíky mají hustotu menší než 1g/cm³. Jsou lehčí než voda.

Studiem energetického obsahu (a tedy pravděpodobnosti existence) molekul uhlovodíků chemici zjistili, že otáčením skupin atomů kolem jednoduché vazby vznikne nekonečně mnoho možností prostorového uspořádání skupin atomů v molekulách acyklických i některých cyklických uhlovodíků. Konkrétní způsob (jeden z mnoha možných) prostorového uspořádání skupin atomů v molekule se nazývá konformace (konformační struktura). (Stejné pojmenování – konformace – se používá pro i pro jev, kterým konformační struktury vznikají, tedy pro otáčení skupin atomů kolem jednoduché vazby).

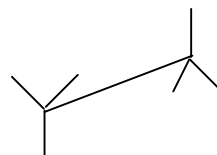
Důsledkem otáčení kolem jednoduché vazby je přibližování a oddalování atomů a skupin atomů v molekule, čímž se zvyšuje nebo snižuje možnost jejich vzájemného ovlivňování. Toto vzájemné ovlivňování může nabýt charakteru přitažlivých nebo odpudivých sil. Platí, že čím dále od sebe jsou atomy nebo skupiny atomů, tím menší je jejich vzájemné ovlivňování a tím energeticky výhodnější je toto uspořádání.

Z nekonečného počtu možných konformací molekul alkanů (s výjimkou methanu) jsou nejdůležitější dvě nejvíce odlišné konformační struktury. Nazývají se zákrytová a nezákrytová konformace. Znázorňují se konformačními vzorci:

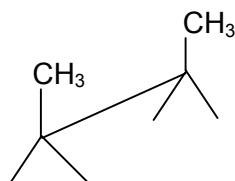
Zákrytová konformace ethanu:



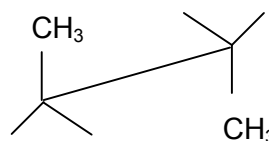
Nezákrytová konformace ethanu:



Zákrytová konformace butanu:



Nezákrytová konformace butanu:



Obě uvedené konformace nemají stejnou energii (= nemají stejnou pravděpodobnost existence za dané teploty). Platí, že molekuly s nezákrytovou konformací (atomy i skupiny atomů jsou nejdále od sebe) jsou energeticky chudší. Velká vzdálenost atomů a skupin atomů způsobuje snížení možnosti vzájemného ovlivňování na minimum. Se vzrůstající teplotou se v soustavě zvyšuje zastoupení molekul se zákrytovou konformací (jsou energeticky bohatší) na úkor konformací s nezákrytovou konformací. Při poklesu teploty je tomu naopak. Jednotlivé konformace nelze od sebe oddělit a izolovat, protože volnou otáčivostí přechází jedna v druhou.

3.1.3. Chemické vlastnosti alkanů.

Chemické vlastnosti alkanů jsou ovlivněny především hybridním stavem uhlíkových atomů a polaritou (resp. nepolaritou) chemických vazeb.

Všechny uhlíkové atomy v molekulách alkanů jsou v hybridním stavu sp^3 . V úvahu tedy přicházejí tyto reakce alkanů: **substituce** (hybridní stav se nemění), **eliminace** (hybridní stav se snižuje) a **přesmyk** (hybridní stav se nemění).

Všechny chemické vazby v molekulách alkanů jsou nepolární. Proto mnohem snadněji se štěpí homolyticky, působením homolytických činidel – radikálů, než heterolyticky.

Z uvedených skutečností vyplývá, že **uskutečnitelné reakce alkanů jsou:**

1. radikálová substituce (S_r)
2. dehydrogenace (= eliminace)
3. izomerace (= přesmyk).

1. Radikálová substituce.

Radikálová substituce má z hlediska reakčního mechanismu (posloupnosti konkrétních přeměn reaktantů a meziproductů) poměrně složitý průběh. **Lze ji rozdělit do tří po sobě následujících fází: zahájení (= iniciace), šíření (= propagace) a zakončení (= terminace).** V praxi nejčastěji prováděné radikálové substituce alkanů jsou halogenace a oxidace.

A) Halogenace.

Halogenací dochází k náhradě jednoho nebo více vodíkových atomů (podle podmínek za kterých reakce probíhá) v molekulách alkanů atomy halogenů. **Produkty halogenace jsou halové deriváty alkanů.** Aktivační energie nutná k vyvolání (= zahájení) reakce se reaktantům dodává buď v podobě ultrafialového záření, nebo tepla (k zahájení halogenace je zapotřebí dosáhnout teploty 250 – 400 °C).

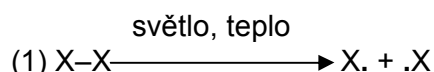
Reaktivita halogenů k alkanům klesá v řadě: $F > Cl > Br > I$. Fluorace probíhá velmi bouřlivě, jodace je prakticky neuskutečnitelná.

O reaktivitě halogenů vůči alkanům svědčí např. hodnoty reakčního tepla halogenací. Zatímco fluorace, chlorace a bromace jsou reakce exotermické (reakční tepla: -427 kJ/mol, -103,5 kJ/mol a -31 kJ/mol), jodace je reakce endotermická (+46 kJ/mol).

Reakční mechanismus halogenace alkanů (radikálové substituce).

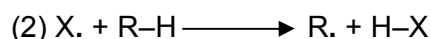
a) zahájení (= iniciace)

V této fázi dochází k homolytickému rozštěpení chemické vazby v molekule halogenu (halogen v reakci vystupuje jako činidlo, alkan je substrát) působením energie ultrafialového záření nebo tepla za vzniku dvou atomů halogenu (radikálů):

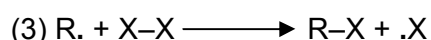


b) šíření (= propagace)

V této fázi reakce narazí jeden ze dvou iniciací vzniklých radikálů do molekuly alkanu a způsobí rozštěpení chemické mezi atomem uhlíku a vodíku. Výsledkem je vznik uhlovodíkového zbytku. Atom halogenu se přitom sloučí s odtrženým atomem vodíku za vzniku halogenovodíku:



Vzniklý uhlovodíkový zbytek působí v reakční směsi jako radikálové činidlo a nárazem do molekuly halogenu způsobí její rozpad na dva atomy halogenu. Přitom se uhlovodíkový sloučí s jedním ze dvou těchto atomů za vzniku halového derivátu alkanu:

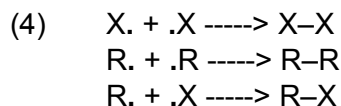


Druhý atom halogenu přebírá funkci radikálu a způsobí homolytické rozštěpení chemické vazby mezi atomem uhlíku a vodíku v molekule alkanu (viz reakce (2)). Reakce (2) a

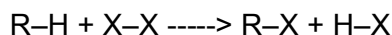
(3) se neustále opakují tak dlouho dokud nedojde k odstranění jednoho z reaktantů z reakční směsi.

c) zakončení (= terminace)

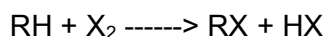
Celá reakce je zakončena sloučením zbylých radikálů v reakční směsi některým z uvedených příkladů:



Souhrmně lze celou halogenaci zapsat obyčejnou chemickou rovnicí:



nebo



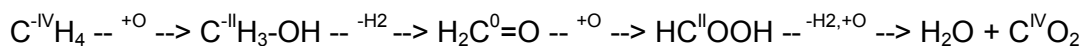
B) Oxidace.

Při oxidaci je radikálovým činidlem biradikál molekuly kyslíku $.O-O.$ nebo atom kyslíku $O(=)$. Podle rychlosti průběhu a možnosti zachycení jednotlivých meziproductů oxidace lze oxidaci rozdělit na katalytickou (kontrolovanou) a hoření (popř. explozi).

Katalytická oxidace probíhá pomalu a jejími produkty jsou kyslíkaté deriváty, vznikající zpravidla v pořadí:

alkan \rightarrow alkohol \rightarrow karbonylová sloučenina \rightarrow karboxylová sloučenina \rightarrow oxid uhličitý a voda

Kontrolovatelnost katalytické oxidace spočívá v tom, že reakci lze ukončit ve fázi vzniku požadovaného produktu. Tak lze laboratorně i průmyslově získat alkoholy, karbonylové i karboxylové sloučeniny:

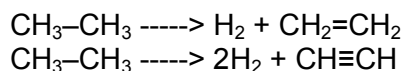


Hoření probíhá velmi rychle až explozivně. Produktem hoření (za předpokladu dostatečného přístupu kyslíku) jsou oxid uhličitý a voda.

Katalytická oxidace i hoření jsou exotermické reakce se stejně velkým výsledným reakčním teplem (viz 2. termochemický zákon).

2. Dehydrogenace.

Při dehydrogenaci dochází k eliminaci vodíkových atomů ze sousedících uhlíkových atomů po homolytickém rozštěpení chemických vazeb. **Dehydrogenací vznikají nenasyčené uhlovodíky** (alkeny, alkadieny, alkyny atd.):



3. Izomerace.

Izomerací alkanů vznikají řetězové izomery. V praxi je nejdůležitější tvorba alkanů obsažených v benzínu (alkany s šesti až devíti uhlíkovými atomy) s co nejrozvětvenějšími řetězci, tzv. reformování (viz kap. 4.1.3.).

3.1.4. Přehled nejdůležitějších alkanů.

Methan CH₄

Výskyt:

1. Je hlavní součástí zemního plynu (60 – 99 %).
2. Vzniká mikrobiálním rozkladem celulosy za nepřístupu vzduchu (např. v močálech) jako tzv. bahenní plyn.
3. Tvoří se při geochemických přeměnách uhlí jako tzv. důlní plyn.
4. V místech značné koncentrace organických zbytků vzniká činností mikroorganismů jako bioplyn.

Vlastnosti:

Jeho směs se vzduchem po zapálení exploduje (nebezpečí výbuchu v dolech).

Použití:

V podobě zemního plynu, svítiplynu (obsahuje asi 25 – 30 % methanu) a bioplynu (vyrábí se mikrobiálním rozkladem zemědělských a městských odpadů organického původu) se používá jako palivo. Methan je rovněž důležitou surovinou chemického průmyslu. Jeho rozkladem vodní párou za vysokého tlaku a teploty asi 900 °C se přeměňuje na syntézní plyn (směs oxidu uhelnatého a vodíku). Syntézní plyn je surovinou pro výrobu mnoha derivátů uhlovodíků (zejména kyslíkatých) a k získání vodíku.

Ethan C₂H₆, CH₃-H₃

Je v menším množství obsažen v zemním plynu. Používá se k průmyslové výrobě ethenu.

Propan C₃H₈, CH₃-CH₂-CH a butan C₄H₁₀, CH₃-CH₂-CH₂-CH₃

Jsou rovněž obsaženy v zemním plynu. Jejich směs se používá jako palivo do vaříčů a k pohonu zážehových motorů (místo benzínu).

Směs izomerů pentanu C₅H₁₂ se pod názvem petrolether (obsahuje v malém množství i izomery hexanu) používá jako laboratorní rozpouštědlo.

3.2. Acyklické nenasycené uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou – alkeny.

3.2.1. Obecná charakteristika.

Alkeny jsou nenasycené acyklické uhlovodíky, v jejichž molekulách jsou dva sousední uhlíkové atomy řetězce v hybridním stavu sp² a mezi těmito atomy je dvojná vazba (jedna vazba σ a jedna vazba π). Podle vzrůstajícího počtu uhlíkových atomů lze je sestavit do homologické řady s homologickým rozdílem CH₂ a homologickým vzorcem C_nH_{2n}.

3.2.2. Fyzikální vlastnosti.

Fyzikálními vlastnostmi se podobají alkanům. Platí stejné pravidlo vzrůstu teploty tání a varu v homologické řadě:

Alken	teplota tání	teplota varu	skupenství
ethen C ₂ H ₄	-169,5 °C	-104,9 °C	(g)
propen C ₃ H ₆	-185	-48	(g)
but-1-en C ₄ H ₈	-190	-6,5	(g)
but-2-en (cis)	-139	3,7	(l)
but-2-en (trans)	-105	1	(l)
methylpropen	-40	-6,6	(g)
pent-1-en C ₅ H ₁₀	-166	30	(l)
pent-2-en (cis)	-151	37	(l)
pent-2-en (trans)	-40	36	(l)
2-methylbut-1-en	-137	31	(l)
3-methylbut-1-en	-168	20	(l)
2-methylbut-2-en	-133	38	(l)

tabulka 6

Z tabulky 6 vyplývá, že **hodnota teploty tání a varu závisí** kromě počtu uhlíkových atomů v molekule a řetězové izomerii (alkeny s rozvětveným řetězcem mívají zpravidla nižší teplotu varu) **také na poloze násobné vazby v řetězci** (polohová izomerie) **a prostorovém uspořádání skupin atomů** (geometrická izomerie). *Trans*-izomery mají obvykle vyšší teplotu tání a varu než *cis*-izomery.

Alkeny jsou nerozpustné ve vodě, ale velmi dobře se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.

3.2.3. Chemické vlastnosti.

Chemické vlastnosti alkenů jsou zejména ovlivněny přítomností méně pevné vazby π . Její odstranění a nahrazení stálejší vazbou σ předpokládá její (zpravidla heterolytické) rozštěpení, změnu hybridního stavu příslušných uhlíkových atomů z sp^2 na sp^3 a připojení (adici) dvou jiných atomů nebo skupin atomů k těmto uhlíkovým atomům. Molekula alkenů jakoby se tímto připojením "dosytila". Proto **alkeny** (a vůbec všechny organické sloučeniny s vazbou π v uhlíkovém řetězci) **se nazývají nenasycené a jejich charakteristickou reakcí je adice.**

Protože elektrony vazby π leží mimo spojnicí jader uhlíkových atomů a jsou proto přístupné činidlům s prázdnými orbitály (tzv. elektrofilní činidla) **typickou reakcí alkenů je elektrofilní adice** (A_E).

Nejčastěji prováděnými adičními reakcemi alkenů jsou:

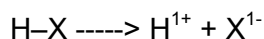
1. elektrofilní adice halogenovodíku
2. elektrofilní adice halogenu
3. radikálová adice vodíku (hydrogenace).

Další průmyslově **velmi významnou reakcí** nejen alkenů, ale **všech nenasycených sloučenin související s přítomností a zánikem vazby π je polymerace.**

1. Elektrofilní adice halogenovodíku.

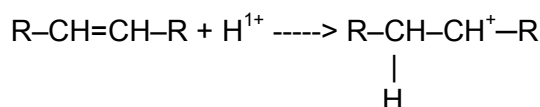
Substrátem této reakce je alken, elektrofilním činidlem halogenovodík. Z hlediska reakčního mechanismu je možné celou reakci rozdělit do tří fází.

První fázi reakce je heterolytické rozštěpení chemické vazby v molekule činidla (halogenovodíku):

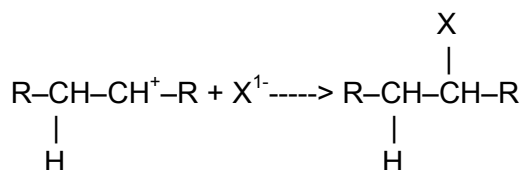


Pozn.: Snadnost heterolytického štěpení chemické v molekule halogenovodíku stoupá od fluorovodíku (nejmenší) k jodovodíku (největší). Snadnost heterolytického rozštěpení chemické vazby je tedy v tomto případě v nepřímé úměrnosti s polaritou chemické vazby. Je proto nutné rozlišovat pojmy polarita chemické vazby (daná rozdílem elektronegativit vázaných atomů) a polarizovatelnost chemické vazby (= snadnost heterolytického rozštěpení chemické vazby, často působením vnějších podmínek, např. přiblížením elektricky nabitě částice). Je pravda, že polární vazba se zpravidla snadněji heterolyticky štěpí než vazba nepolární, ale to platí pouze do určitého rozdílu elektronegativit vázaných atomů. Při velkém rozdílu elektronegativit (např. v iontových vazbách) se pevnost spojení atomů (resp. iontů) zvyšuje o elektrostatické přitahování opačně nabitých iontů. K heterolytickému oddělení vodíku a fluoru v molekule fluorovodíku je zapotřebí nejen disociační energie, ale navíc energie nutná k odtržení iontů od sebe. Důsledkem polarizovatelnosti vazby je, že se i nepolární nebo jen velmi málo polární chemická vazba může heterolyticky rozštěpit.

Ve druhé fázi způsobí elektrofilní činidlo (H^{1+}) heterolytické rozštěpení chemické vazby π v molekule substrátu (alkenu) a připojí se k němu koordinační chemickou vazbou:



Ve třetí fázi se ke vzniklému velmi nestálému meziproductu připojí halogenidový anion:

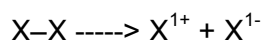


Protože oba ionty adující se postupně na uhlíkové atomy přicházejí z opačných směrů, nazývá se tato elektrofilní adice trans.

Produktem elektrofilní adice halogenovodíků jsou halové deriváty.

2. Elektrofilní adice halogenu.

Reakční mechanismus je stejný jako v případě adice halogenovodíku. V první fázi reakce tedy dochází k heterolytickému rozštěpení molekuly halogenu na dva opačně nabitě ionty:

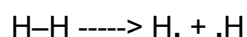


Reakce je uskutečnitelná díky zmíněné polarizovatelnosti zcela nepolární vazby. Reakce alkenů s chlorem nebo bromem probíhá velmi snadno, adici jodu na dvojnou vazbu obvykle nelze uskutečnit. Fluor lze na dvojnou vazbu adovat, ale vzhledem k jeho značné reaktivnosti je nutné reakci provádět za speciálních podmínek. Stejně jako v případě adice halogenovodíku je adice halogenů adicí trans.

Produktem elektrofilní adice halogenů jsou halové deriváty.

3. Adice vodíku (hydrogenace).

Adice vodíku je radikálová reakce. Činidlem je molekula vodíku, která se v první fázi reakce rozštěpí na dva atomy (radikály) vodíku:



Reakce probíhá pouze v přítomnosti jemně rozptýleného katalyzátoru (Pt, Pd, Ni) v reakční směsi. Proto se nazývá katalytická hydrogenace. **Produktem katalytické hydrogenace alkenů jsou alkany.**

Průmyslově zvláště významnou reakcí nejen alkenů, ale všech nenasycených sloučenin je polymerace. Polymerace je druh adice, při které dochází k mnohonásobnému spojení strukturních jednotek, z nichž každá obsahuje alespoň jednu násobnou vazbu mezi uhlíkovými atomy. Výsledkem polymerace je velká strukturní jednotka složená z mnoha strukturních jednotek reaktantů – makromolekula. Polymerace se podobá adici v tom, že dochází k zániku vazeb π a spojení dvou strukturních jednotek v jednu. **Reaktanty polymerace se nazývají monomery. Produkt se nazývá polymer.** Monomerem může při polymeraci být jen jedna látka nebo dvě i více různých látek. **Polymerace dvou nebo více různých monomerů se nazývá kopolymerace.**

Každá polymerace musí být zahájena (= iniciována) činidlem nazývaným iniciátor. Iniciátor způsobí homolytické nebo heterolytické rozštěpení vazby π v molekule monomeru. Podle charakteru iniciátoru se polymerace rozděluje na radikálovou (iniciátorem je radikál), kationtovou (iniciátorem je kation) a aniontovou (iniciátorem je anion).

Po zahájení (= iniciaci) následuje řetězový růst makromolekuly (= šíření, propagace). Celý proces polymerace je zakončen terminací (= zakončením) růstu řetězce.

3.2.4. Přehled nejdůležitějších alkenů.

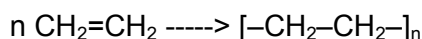
Ethen, ethylen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Výroba:

Ethen se průmyslově vyrábí krakováním různých frakcí ropy (viz kap. 4.1.3.).

Použití:

Ethen je levná a přitom velmi významná surovina chemického průmyslu. Vyrábí se z něho mnoho organických sloučenin, např. ethanol, ethanal (acetaldehyd), ethylbenzen. **Asi polovina jeho produkce se spotřebuje k výrobě polyethylenu polymerací:**



Číslo n je přirozené číslo a nazývá se polymerační stupeň. Vyjadřuje počet molekul monomeru v makromolekule (polymeru). V případě polyethylenu dosahuje hodnot 10^3 až 10^4 .

Z polyethylenu se vyrábějí desky, folie, trubky, lahve apod.

V Česku se polyethylen vyrábí v CHZ Litvínov pod obchodním označením Liten. Dalším českým polyethylenem používaným zejména jako obalový materiál je Mikroten.

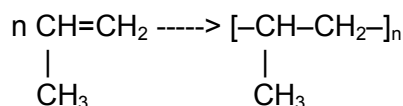
Propen, propylen, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

Výroba:

Propen se průmyslově vyrábí krakováním různých frakcí ropy (viz kap. 4.1.3.) nebo pyrolýzou (tepelným rozkladem za nepřístupu vzduchu) propanu a butanu.

Použití:

Propen je důležitou surovinou chemického průmyslu. Vyrábí se z něho např. glycerol a další tříuhlíkaté sloučeniny. **Polymerací propenu se vyrábí polypropylen:**



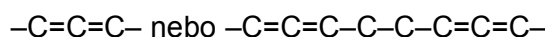
Polypropylen má podobné použití jako polyethylen. Vyrábí se v Litvínově s obchodním názvem Mosten.

3.3. Acyklické nenasycené uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami – alkadieny.

3.3.1. Obecná charakteristika.

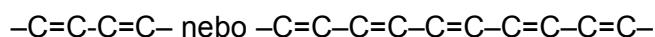
Alkadieny jsou nenasycené uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami. Jsou tři možnosti jejich umístění vůči sobě v uhlíkovém řetězci. Tyto tři možnosti platí nejen pro alkadieny, ale i pro všechny nenasycené sloučeniny s větším počtem dvojných vazeb v uhlíkovém řetězci:

1. Dvojně vazby spolu těsně sousedí:



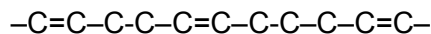
Takové dvojně vazby se nazývají kumulované.

2. Dvojně vazby jsou oddělené právě jednou vazbou jednoduchou:



Takto umístěné dvojně vazby se nazývají konjugované.

3. Dvojně vazby jsou oddělené od sebe alespoň dvěma vazbami jednoduchými:



Takto rozmístěné dvojně vazby se nazývají izolované.

Z hlediska chemických vlastností a z nich vyplývajícího použití nebo biologického významu **jsou nejdůležitější sloučeniny s konjugovanými dvojnými vazbami.** V jejich případě dochází k jakémusi propojení nehybridizovaných p-orbitalů uhlíkových atomů v hybridním stavu sp^2 a vzniku jednoho většího molekulového orbitalu, ve kterém jsou π -elektrony volně rozptýlené (= delokalizované) – viz např. krystalová struktura grafitu nebo v molekulách aromatických uhlovodíků. Proto **nelze v případě sloučenin s konjugovanými vazbami hovořit o střídání typické jednoduché vazba s typicky dvojnou vazbou.** Vytvoření souvislého delokalizovaného orbitalu molekulu vždy stabilizuje. Z toho pramení větší stálost i poněkud jiné chemické vlastnosti sloučenin s konjugovanými dvojnými vazbami ve srovnání se sloučeninami nenasycenými.

3.3.2. Přehled nejdůležitějších alkadienů.

Buta-1,3-dien, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Je surovinou, z níž se polymerací vyrábí syntetický butadienový kaučuk. Jiný druh kaučuku (tzv. butadienstyrenový kaučuk) se vyrábí polymerací směsi buta-1,3-dienu a styrenu (= vinylbenzenu). Tato polymerace dvou různých monomerů je příkladem kopolymerace. **Butadienstyrenový kaučuk je dnes nejdůležitějším druhem syntetického kaučuku pro všeobecné použití.** U nás se vyrábí v Kralupech nad Vltavou s obchodním názvem Kralex.

2-chlor-buta-1,3-dien, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$

Je surovinou, z níž se polymerací vyrábí chloroprenový kaučuk. Je velmi odolný vůči nepolárním rozpouštědlům, olejům a ropě. Proto se používá k vnitřnímu obložení cisteren přepravujících tyto materiály. Z chloroprenového kaučuku se rovněž vyrábějí univerzální lepidla zvaná Alkapreny.

2-methyl-buta-1,3-dien, isopren, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

Je přírodní látka. Je monomerem přírodního kaučuku a gutaperči, které vznikají polymerací isoprenu. Přírodní kaučuk a gutaperča jsou geometrické izomery (kaučuk je *cis*-izomer, gutaperča *trans*-izomer). Oba polymery mají rozdílné fyzikální vlastnosti. Kaučuk je pružný, gutaperča nikoliv. Přírodní kaučuk se získává v podobě koloidního roztoku, tzv. latexu z rostliny kaučukovník brazilský (*Hevea brasiliensis*) jejíž pěstování se z původní amazonské oblasti rozšířilo i do tropických oblastí Asie. Přírodní kaučuk je stejně jako kaučuk syntetický surovinou gumárenského průmyslu.

Přírodní i syntetický kaučuk se před využitím v gumárenském průmyslu upravují přidáním různých přísad (saze, kaolín, křída), změkčovadel (např. kalafuna) a barviv. Dále se zvyšuje stálost kaučuku k vzdušnému kyslíku. Důležitou úpravou kaučuku je vulkanizace (zahřívání kaučuku se sírou). Vulkanizací dochází k zesíťování makromolekul (sírnými můstky) a vzniká pryž, nesprávně nazývaná guma). Charakteristickou vlastností pryže je elasticita (*srovnej plasticitu x elasticitu*). Proces vulkanizace poprvé provedl v roce 1839 americký chemik Charles GOODYEAR. Vulkanizací kaučuku s nadbytkem síry vzniká tzv. tvrdá pryž – ebonit.

3.4. Acyklické nenasycené uhlovodíky s jednou trojnou vazbou – alkyne.

3.4.1. Obecná charakteristika.

Alkyne jsou acyklické uhlovodíky, v jejichž molekulách jsou dva sousední uhlíkové atomy řetězce v hybridním stavu sp a mezi těmito atomy je trojná vazba (1 vazba σ a 2 vazby π).

Podle vzrůstajícího počtu uhlíkových atomů lze alkyne seřadit do homologické řady s homologickým rozdílem CH_2 a homologickým (= obecným) vzorcem $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

3.4.2. Fyzikální vlastnosti.

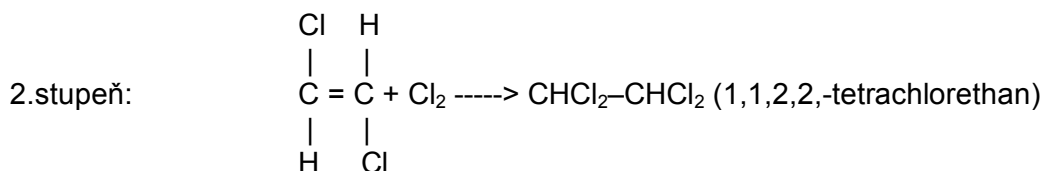
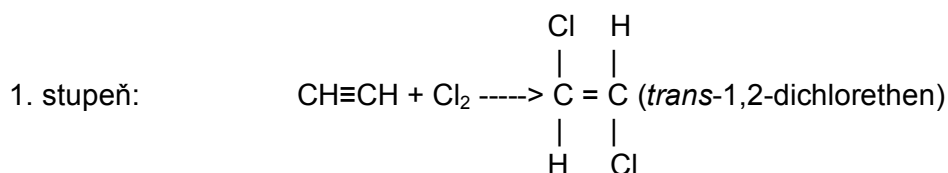
Fyzikálními vlastnostmi se podobají především alkenům (vliv řetězové i polohové izomerie na teploty tání a varu).

3.4.3. Chemické vlastnosti.

Chemickými vlastnostmi se alkyne podobají alkenům (jsou také nenasycené). Charakteristickou reakcí alkynů je adice (elektrofilní i nukleofilní). Z elektrofilních adicí jsou nejvýznamnější adice halogenu a adice halogenovodíku.

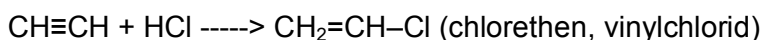
1. Adice halogenu.

Důležitá je zejména dvoustupňová adice chloru na ethyn (acetylen), která je základem výroby některých chlorovaných rozpouštědel:

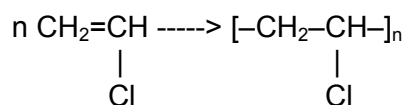


2. Adice halogenovodíku.

Průmyslově nejvýznamnější je adice chlorovodíku na ethyn:



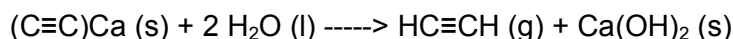
Vinylchlorid je významný monomer pro polymeraci, kterou se vyrábí polyvinylchlorid (PVC):



Polyvinylchlorid se dá za tepla dobře tvarovat (je termoplastický) a lze jej měkčit přidáním změkčovadel. Neměkčený PVC se užívá ke zhotovování tyčí, trubek, desek atd., měkčený k výrobě fólií, filmů, podlahového materiálu pláštěnek, hraček, lahví atp. Polyvinylchlorid se vyrábí pod obchodními názvy, např. Neralit (Spolana Neratovice), Igelit, Novoplast, Novodur.

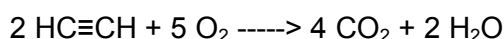
Vodíkový atom vázaný na uhlík v hybridním stavu sp (takový vodíkový atom se vyskytuje v alkynech s trojnou vazbou na konci řetězce: R-C≡CH a v ethynu), **lze nahradit kovem** (podobně jako vodík kyselin). **Tak vznikají sloučeniny zvané karbidy** (obdoba solí kyselin). **Nejdůležitější jsou karbidy** odvozené od **ethynu zvané acetylidy**:

acetylid stříbrný $\text{Ag}^{1+}(\text{:C}^{1-} \equiv \text{C}^{1-})\text{Ag}^{1+}$ a acetylid měďný $\text{Cu}^{1+}(\text{:C}^{1-} \equiv \text{C}^{1-})\text{Cu}^{1+}$ jsou v suchém stavu velmi výbušné látky. Acetylid vápenatý (karbid vápenatý) $\text{Ca}^{2+}(\text{:C}\equiv\text{C})^{2-}$ se používá k laboratorní přípravě ethynu:



3.4.4. Přehled nejdůležitějších alkynů.

Nejpoužívanějším alkynem je **ethyn (acetylen)**. V ocelových tlakových lahvích označených bílým pruhem **se spolu s kyslíkem používá ke svařování a řezání kovů kyslíkoacetylenovým plamenem**:



V chemickém průmyslu se ethyn používá k výrobě vinylchloridu (polymerací → PVC) **a vinylacetátu** (polymerací → vinylacetát sloužící k výrobě např. latexových barev).

3.5. Cyklické nasycené uhlovodíky – cykloalkany.

3.5.1. Obecná charakteristika.

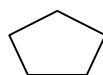
Cykloalkany jsou cyklické uhlovodíky s uhlíkovými atomy v hybridním stavu sp^3 . Proto jsou v jejich molekulách pouze vazby σ (jsou nasycené). Jako ostatní uhlovodíky tvoří homologickou řadu s homologickým rozdílem CH_2 homologickým vzorcem C_nH_{2n} (homologický vzorec je shodný s homologickým vzorcem alkenů). Jejich vzorce znázorňujeme nejčastěji velmi zjednodušeně pomocí víceúhelníků:



cyklopropan



cyklobutan



cyklopentan



cyklohexan



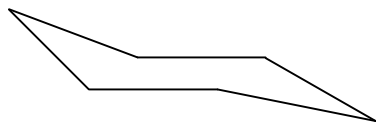
cyklooktan

Liší se od sebe svou reaktivitou. **Cyklopropan je velmi reaktivní sloučenina.** Ze všech cykloalkanů je nejreaktivnější. Jeho nestálost je způsobena prostorovou deformací těch hybridních orbitalů sp^3 , které tvoří chemické vazby mezi uhlíkovými atomy v cyklu. Tyto orbitály musí v tříčlenném cyklu svírat úhly 60° místo optimálních $109^\circ 28'$. Proto velmi snadno proveditelnou reakcí je adice ve smyslu připojení (i když není přítomna násobná vazba) při které se tříčlenný kruh rozevívá, např. reakce s bromem nebo vodíkem. Reakcí s bromem vzniká směs polohových derivátů dibrompropanu, reakcí s vodíkem propan (katalytická hydrogenace).

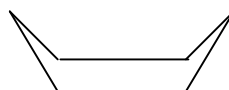
Cyklobutan je reaktivní sloučenina, ale méně než cyklopropan. Prostorová deformace hybridních orbitalů spojujících uhlíkové atomy je menší (90° místo $109^\circ 28'$).

Cyklopentan je stálá sloučenina. Úhly v pravidelném pětiúhelníku jsou 108° a jen velmi málo se liší od optimálních $109^\circ 28'$.

Cyklohexan je rovněž velmi stálý (stejně tak i následující členy homologické řady). Příčinou stálosti cyklohexanu a dalších členů homologické řady cykloalkanů je **prostorové rozmístění uhlíkových atomů** (neleží v rovině) v důsledku volné otáčivosti kolem jednoduchých vazeb. Tím je dána možnost vzniku nekonečně mnoha konformací lišících se od sebe prostorovým rozmístěním uhlíkových atomů. **Základní** (nejvíce od sebe odlišné) **konformace jsou židličková a vaničková konformace:**



židličková konformace



vaničková konformace

Židličková konformace je stálejší než vaničková, protože se vyznačuje největší vzdáleností atomů od sebe, které se tak nemohou navzájem tolik ovlivňovat. Za obvyčné teploty je v cyklohexanu více než 99 % židličkových konformací.

3.5.2. Přehled nejdůležitějších cykloalkanů.

Cyklopropan, C_3H_6 je bezbarvý plyn (teplota tání $-126,9^\circ C$, teplota varu $-33^\circ C$). Používá se k narkózám.

Cyklohexan, C_6H_{12} (teplota tání $6,5\text{ }^\circ\text{C}$, teplota varu $80,7\text{ }^\circ\text{C}$) je důležité nepolární rozpouštědlo.

3.6. Otázky a úkoly.

1. Vysvětlete pojmy: homologická řada, homologický rozdíl, homologický vzorec.
2. Určete homologické vzorce alkanů, cykloalkanů, alkenů, alkadienů a alkynů.
3. Vyjmenujte nejdůležitější fyzikální vlastnosti acyklických uhlovodíků. Které skutečnosti je ovlivňují?
4. Vysvětlete příčiny vzniku konformací. Nakreslete konformační vzorce ethanu a cyklohexanu a vysvětlete pravděpodobnost existence dané konformace za normální teploty.
5. Vysvětlete příčinu vzniku geometrických izomerů but-2-enu a pojmenujte izomery.
6. Objasněte průběh radikálové substituce chloru na methan.
7. Objasněte průběh elektrofilní adice bromu na ethen a pojmenujte produkt.
8. Vysvětlete rozdíl mezi polaritou a polarizovatelností chemické vazby.
9. Vyjmenujte nejdůležitější alkyly a uveďte jejich výskyt a použití.
10. Vysvětlete podstatu a provedení polymerace a její praktický význam.
11. Vyjmenujte monomery důležité při výrobě plastů.
12. Z čeho a jak se vyrábí polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), polypropylen (PP), butadienový kaučuk, butadienstyrenový kaučuk, chloroprenový kaučuk. Jaké je použití uvedených látek?
13. Napište racionální vzorce prvních čtyř členů homologické řady cykloalkanů a vysvětlete jejich rozdíl stálost.
14. Napište reakční schéma bromace cyklopropanu a nakreslete racionální vzorce všech polohových izomerů produktu. Pojmenujte všechny izomery.
15. Které uhlovodíky se používají:
 - a) jako rozpouštědlo,
 - b) k dozrávání ovoce,
 - c) k narkóze.
16. Jaké je chemické složení přírodního kaučuku?
17. V čem spočívají úpravy surového kaučuku?
18. V čem se liší průběh katalytické oxidace uhlovodíků a jejich hořením? V čem se tyto reakce shodují?
19. Charakterizujte kumulované, konjugované a izolované dvojně vazby. Zapište racionální vzorce libovolných uhlovodíků s těmito vazbami a pojmenujte je.

3.7. Aromatické uhlovodíky – areny.

3.7.1. Obecná charakteristika.

Aromatické uhlovodíky (dále jen areny) jsou zvláštní skupinou cyklických uhlovodíků. Název "aromatické" byl těmto uhlovodíkům dán v minulém století pro příjemnou vůni některých z nich. Název nesouvisí se strukturou molekul arenů – je triviální.

Areny mají zcela zvláštní cyklickou strukturu, odlišnou od struktury cykloalkanů, cykloalkenů i cykloalkynů. **V důsledku toho areny mají i zvláštní (= odlišné) vlastnosti než ostatní cyklické uhlovodíky.**

Nejjednodušším arenem je benzen C_6H_6 . Naprostá většina ostatních arenů je odvozena právě od benzenu (substitucí nebo konjugací, viz kap. 2.5.5.). **Molekuly většiny arenů obsahují benzenové jádro.** Proto struktura benzenu rozhodujícím způsobem ovliv-

ňuje vlastnosti většiny arenů. **Souhrn vlastností typických pro areny se nazývá aromatický charakter.** Pro pochopení zvláštních chemických vlastností arenů je nezbytné poznat strukturu (konstituci i konfiguraci) benzenu.

3.7.1.1. Struktura molekuly benzenu.

Základní poznatky o molekule benzenu jsou:

- molekula obsahuje šest atomů uhlíku a šest atomů vodíku (souhrnný vzorec C_6H_6),
- molekula je cyklická,
- všechny uhlíkové i vodíkové atomy leží v jedné rovině,
- všechny chemické vazby leží v jedné rovině.

Z uvedených poznatků vyplývá, že **všechny uhlíkové atomy v molekule benzenu (benzenovém jádře) jsou v hybridním stavu sp^2 . Každý uhlíkový atom benzenového jádra má jeden nehybridizovaný p-orbital s jedním π elektronem.** (Celkem je v molekule benzenu šest nehybridizovaných p-orbitalů a šest π elektronů.

Teoreticky by překrytím sousedních dvojic nehybridizovaných p-orbitalů měly vzniknout tři konjugované vazby π a benzen by měl mít strukturu nenasycené sloučeniny a název cyklohexa-1,3,5-trien. Měl by být velmi reaktivní a jeho charakteristickou chemickou reakcí by měla být adice. Skutečné vlastnosti benzenu jsou však jiné. **Benzen je poměrně málo reaktivní a jeho typickou reakcí je substituce.** Je to proto, že **nehybridizované p-orbitály ve skutečnosti navzájem splývají ve velký molekulový orbital a π elektrony nejsou lokalizovány do tří konkrétních dvuelektronových konjugovaných vazeb π , ale jsou rozptýleny (delokalizovány) po obvodu molekuly (nad i pod její rovinou).** Platí, že **každá molekula s delokalizovanými π elektrony je energeticky chudší a tedy i stálejší a proto pravděpodobněji existující než molekula s reálně existujícími vazbami π .**

Jak bylo uvedeno, molekula s delokalizovanými π elektrony je energeticky chudší než kdyby měla tyto elektrony umístěné v konkrétních π vazbách. **Rozdíl mezi energií nenasycené sloučeniny (neexistující cyklohexa-1,3,5-trien) a energií sloučeniny stejné konstituce i konfigurace s delokalizovanými π elektrony (benzen) je energie uvolněná při delokalizaci a nazývá se delokalizační energie.** Delokalizační energie cyklohexa-1,3,5-trienu a benzenu je 151 kJ/mol. **Čím větší je delokalizační energie, tím je sloučenina s delokalizovanými π elektrony stálejší než sloučenina s opravdovými vazbami π a tím pravděpodobnější je její existence.**

Snaha po delokalizaci (někdy větší, jindy menší) π elektronů je typická pro všechny systémy s konjugovanými dvojnými vazbami (viz zvláštní vlastnosti konjugovaných alkenů). Delokalizací (úplnou či částečnou) se totiž odstraní (úplně nebo částečně) velmi nestálé vazby π , které jsou příčinou reaktivity nenasycených sloučenin.

Delokalizace elektronů a tím vznik aromatického charakteru vyžaduje splnění určitých podmínek. Platí, že **aromatické jsou takové sloučeniny, které:**

1. **mají rovinné molekuly** (podmínka rozhodující pro rozptýlení π elektronů po obvodu molekuly),
2. **počet π elektronů odpovídá číslu $4n + 2$** (n = celé nezáporné číslo, např. 2, 6, 10, 14, ...).

Mezi areny proto patří např. naftalen (10 π elektronů, delokalizační energie 256 kJ/mol), anthracen (14 π elektronů, delokalizační energie 360 kJ/mol) a fenanthren (14 π elektronů, delokalizační energie 414 kJ/mol). Velmi málo aromatický je naproti tomu 1,3-butadien splňuje pouze podmínku rovinnosti (= planarity) molekuly, ale nikoliv podmínku

"správného" počtu π elektronů. Proto delokalizační energie buta-1,3-dienu je pouze 13,8 kJ/mol (ale snaha, resp. "touha" po delokalizaci zde je, stejně jako u všech konjugovaných systémů dvojných vazeb!).

Delokalizace π elektronů způsobuje potíže při zápisu strukturního vzorce sloučenin (dvojně vazby by měly být, ale ve skutečnosti nejsou). Možné strukturní vzorce benzenu (resp. benzenového jádra) se znázorněnými dvojnými vazbami neodpovídají skutečnosti. Proto se často místo konjugovaných dvojných vazeb zakresluje do cyklu kružnice:



Platí, že areny jsou:

- **cyklické uhlovodíky,**
- **mají rovinné molekuly** (rovinnost je dána hybridním stavem jejich uhlíkových atomů sp^2),
- **mají "správný" počet π elektronů,**
- **π elektrony** netvoří vazby π , ale **jsou rozptýlené** (= delokalizované) **po obvodu rovinné molekuly.**

3.7.2. Fyzikální vlastnosti arenů.

Benzen a další **monocyklické areny jsou kapaliny charakteristického zápachu. Jsou nepatrně rozpustné ve vodě a některé jsou výbornými nepolárními rozpouštědly, zejména nátěrových laků. Polycyklické areny jsou pevné látky. Všechny areny jsou hořlavé, většina monocyklických arenů jsou hořlaviny 1. třídy. Areny jsou jedovaté látky, některé jsou karcinogenní (rakovinotvorné). Karcinogenní účinky mají zejména polycyklické areny. Nejsilnější aromatický karcinogen je 3,4-benzpyren.**

Nejnedovatější z arenů je benzen. Vdechování par benzenu může vést k těžkému poškození krve tvorné tkáně. Větší koncentrace par benzenu vyvolává narkózu. Méně jedovaté jsou toluen a izomery xylenu. **Páry toluenu mají halucinogenní účinky.**

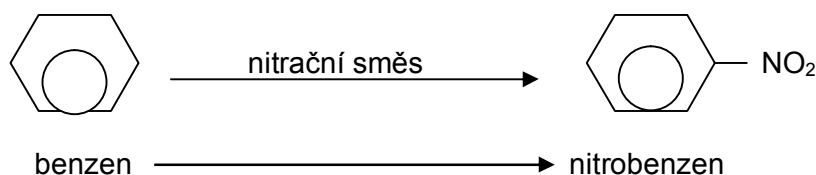
3.7.3. Chemické vlastnosti arenů.

Vzhledem k volně přístupným delokalizovaným π elektronům **areny ochotně reagují s elektrofilními činidly. Charakteristickou reakcí arenů je elektrofilní substituce (S_E).**

Nejvýznamnější elektrofilní substitucí arenů je nitrace. Substrátem při této reakci je aren, **elektrofilním činidlem je nitroniové kation NO_2^{1+} .**

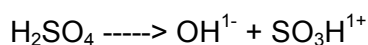
Nitroniové kation vzniká disociací molekuly kyseliny dusičné působením koncentrované kyseliny sírové:

K provedení nitrace je tedy nutné použít směs koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové. Směs těchto dvou kyselin se nazývá nitrační směs. Produktem nitrace je nitroaren.



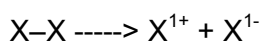
Podobně jako nitrace probíhají i **další důležité elektrofilní substituce arenů**, např. **sulfonace, halogenace, alkylace**.

Při sulfonaci je elektrofilním činidlem sulfoniový kation SO_3H^{1+} . Jeho zdrojem je koncentrovaná kyselina sírová:

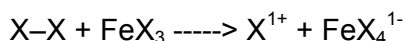


Produktem sulfonace je arylsulfonová kyselina.

Při halogenaci (provádí se především chlorace a bromace) **je elektrofilním činidlem kation halového prvku X^{1+}** . Jeho zdrojem jsou molekuly X_2 :

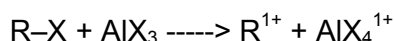


Heterolytické rozštěpení chemické vazby v molekule halogenu se usnadňuje katalýzou kovovými halogenidy, např. FeX_3 , které heterolyticky štěpí molekulu halogenu:



Produktem halogenace je halový derivát arenu.

Při alkylaci je elektrofilním činidlem alkylový kation R^{1+} . Nejčastěji se získává heterolytickým rozštěpením chemické vazby v molekule alkylhalogenidu za katalytického působení AlX_3 :



Produktem alkylace je alkylaren, např. methylbenzen, vinylbenzen atd.

V případě přítomnosti jednoho substituentu na benzenovém jádře je umístění druhého substituentu na benzenové jádro ovlivněno vlastnostmi a působením substituentu prvního:

Substituenty $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ a $-\text{COOH}$ (jsou jako první na uhlíkovém atomu s číslem 1) **usměrňují umístění druhého substituentu do polohy 1,3 (meta-)**.

Substituenty $-\text{R}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ usměrňují umístění druhého substituentu do poloh **1,2 nebo 1,4 (ortho- nebo para-)**.

3.7.4. Přehled nejdůležitějších arenů.

Benzen, C_6H_6

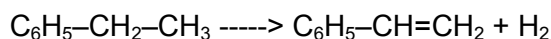
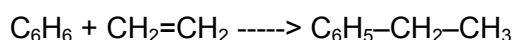
Je znám již od roku 1825. Získává se z dehtu vyrobeného karbonizací uhlí (viz kap. 4.3.2.1.). Taje při 5,5 °C a vře při 80 °C. Je velmi oblíbeným, i když jedovatým a hořlavým **rozpouštědlem**. Je **důležitou surovinou pro výrobu mnoha aromatických sloučenin** (např. styrenu, fenolu, anilinu).

Toluen, methylbenzen, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$.

Výrobou, vlastnostmi i použitím se podobá benzenu.

Styren, vinylbenzen, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$.

Vyrábí se ve dvou stupních z benzenu a ethenu:



Je surovinou pro výrobu polystyrenu a butadienstyrenového kaučuku.

Xyleny, dimethylbenzeny, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$.

Jejich izomery se sice vyznačují rozdílnými teplotami tání, ale pro málo odlišné teploty varu se jen obtížně od sebe dají oddělit destilací. Proto se zpravidla používají jako směs polohových izomerů. V laboratorní praxi má jejich směs uplatnění jako nepolární rozpouštědlo. V chemickém průmyslu se oxidací p-xylynu vyrábí kyselina tereftalová (surovina pro výrobu polyesterových vláken, např. Terylen, Tesil, Trevira, Dacron) a oxidací o-xylynu kyselina ftalová.

Naftalen, C₁₀H₈.

Je krystalická látka o teplotě tání 80 °C. V chemickém průmyslu se používá jako surovina pro výrobu mnoha aromatických sloučenin s kondenzovanými benzenovými jádry.

3.8. Otázky a úkoly.

1. Kterou skutečnost označujeme termínem "aromatický charakter"?
2. Co je delokalizace π elektronů a proč k ní dochází?
3. Které podmínky musí být splněny pro delokalizaci π elektronů?
4. Vyjmenujte nejdůležitější fyzikální vlastnosti arenů a jejich fyziologické účinky.
5. Na příkladu nitrace vysvětlíte průběh elektrofilní substituce arenu. Reakce zapište reakčními schématy.
6. Napište reakční schéma sulfonace, bromace a methylace benzenu. Pojmenujte vzniklé produkty.
7. Uveďte použití benzenu, styrenu, toluenu a polohových izomerů xylynu.

4. Surovinové zdroje organických sloučenin, jejich zpracování a použití.

Organické sloučeniny (přírodní i umělé) **mají** v současnosti **rozhodující význam pro život člověka**. Mají rozsáhlé uplatnění především v průmyslu chemickém a farmaceutickém. Ve farmaceutickém průmyslu tvoří organické sloučeniny nenahraditelné suroviny při výrobě syntetických léčiv (chemoterapeutik). V chemickém průmyslu jsou organické sloučeniny nezbytné při výrobě např. plastů, pohonných hmot a maziv, čisticích a pracích prostředků, lepidel, barviv, textilních vláken, prostředků proti rostlinným i živočišným škůdcům atd. Pro existenci lidstva jsou rozhodující suroviny pro získání nebo výrobu organických sloučenin, tzv. surovinové zdroje. Nejdůležitější jsou suroviny biologického původu. To proto, že organické sloučeniny jsou sloučeninami uhlíku a právě organismy velmi mnoho takových sloučenin svým metabolismem "vyrábí". Podle "času svého vzniku" se suroviny biologického původu rozdělují na fosilní (= předvěké) a recentní (= současné).

Surovinové zdroje organických sloučenin:

1. Zdroje recentní:

Surovina	Zdroj organické sloučeniny	Použití
Dřevo	celulosa	papír, nitrocelulosa (střelný prach, nátěrové laky), buničina, viskózní a acetátové hedvábí, celofán
textilní rostliny (bavlník, len)	celulosa	textilní průmysl – bavlna
cukrová řepa a třtina	sacharosa	potravinářství
obiloviny, brambory	škrob	glukosa, ethanol a další alkoholy, kyselina citrónová, aceton
kaučukovník	kaučuk	pryž, výrobky z pryže
olejiny	rostlinné oleje	potravinářství, bionafta
domácí zvířata	tuk (máslo, sádlo)	potravinářství, mýdlo

2. Zdroje fosilní:

Surovina	Zdroj organické sloučeniny	Použití
ropa	uhlovodíky	energie, uhlovodíky pro výrobu plastů
zemní plyn	methan	energie, kyslíkaté deriváty
uhlí (po chemické přeměně)	areny a deriváty arenů, koks, svítiplyn	energie, areny a deriváty arenů, koks – výroba železa

Fosilní suroviny jsou zároveň i surovinami pro získání energie!

Nejvhodnější suroviny pro výrobu nebo získání organických sloučenin jsou fosilní suroviny, které vznikly fosilizací biologického materiálu. (Fosilizace je souhrn fyzikálních, chemických i biologických procesů, trvajících desítky milionů let, způsobujících proměnu zbytků organismů v nebiologický materiál.) **Nejdůležitější** (z hlediska množství v přírodě, těžební dostupnosti, možnosti zpracování ceny a dalších zejména ekonomických důvodů) **fosilní suroviny jsou ropa, zemní plyn a uhlí**. Původně se tyto fosilní suroviny využívaly především jako zdroj energie, která se uvolňuje jejich spalováním (oxidací). V současné době však jednoznačně (zejména u ropy) převažuje jejich využití jako suroviny pro získání a výrobu nejrůznějších organických sloučenin. Fosilní suroviny jsou neobnovitelné (tzv. neobnovitelné zdroje organických sloučenin). Jejich těžba vede k nenávratnému vyčerpání ze zemské kůry. Méně využívaným zdrojem organických sloučenin je biologický materiál (re-

centní suroviny). Nejznámější a nejvýznamnější je např. použití dřeva a textilních rostlin (len, bavlna) pro získání celulosy nebo využití kaučukovníku při výrobě kaučuku. Recentní suroviny jsou obnovitelné.

Zpracování uhlí se provádí v koksovnách a plynárnách. Zpracování ropy probíhá v palivářských a olejářských rafineriích a petrochemických kombinátech a chemickým využitím produktů zpracované ropy se zabývá petrochemický průmysl.

4.1. Ropa.

4.1.1. Původ a složení ropy.

Ropa je kapalná fosilní surovina složená převážně z uhlovodíků. Předpokládá se, že společný geologický původ mají i další suroviny, jako je zemní plyn, přírodní asfalt a zemní vosk (ozokerit).

Vznik ropy není jednoznačně objasněn. Nejpravděpodobnější je vznik ropy z odumřelých pravěkých organismů, většinou mořského, výjimečně sladkovodního původu za spolupůsobení zprvu aerobní, později anaerobní bakteriální činnosti. Složitý proces přeměny biologického materiálu na ropu probíhal po překrytí minerálními sedimenty působením vysokých tlaků, teplot i vlivem katalyzátorů, jak dokazuje častý nález vanadu a niklu v popelu rop z různých nalezišť. Všechny procesy vzniku ropy proběhly před 600 až 50 miliony let. Tím, že v různých dobách a na různých místech Země se uplatňovaly různé vlivy při vzniku ropy, mají ropy z různých nalezišť a vzniklé v různých geologických dobách odlišné chemické složení.

Ropa je směs kapalných, pevných a plynných uhlovodíků s menším obsahem kyslíkatých, dusíkatých a sirmých derivátů. Obsahuje i malé množství vysokomolekulárních látek (pryskyřice a asfaltény). Ropa neobsahuje nenasycené uhlovodíky. Pevné a plynné uhlovodíky jsou rozpuštěné v kapalných. Ropa je kapalina hnědé až černé barvy, hustoty 0,80 až 1,00 g.cm⁻³. Spálením jednoho kg ropy se uvolní energie 39.000 – 44.000 kJ.

4.1.2. Zpracování ropy.

Již v místě těžby se ropa zbavuje rozpuštěných plynných uhlovodíků. V místě zpracování se nejprve zbavuje nečistot a nežádoucích příměsí (voda, anorganické soli, písek, hlína). Vyčištěná **ropa se zpracovává frakční destilací.** Nejčastěji se provádí dvoukolonová atmosféricko-vakuová frakční destilace. **Frakční destilace je destilace, kterou vznikne několik skupin látek (frakcí) lišících se teplotou varu** (chemické látky tvořící jednu frakci se teplotami varu navzájem podobají). **Důvodem rozdělení ropy na frakce (skupiny) a nikoliv jednotlivé látky je značný obsah různých sloučenin obsažených v ropě (až několik set) a velmi malé rozdíly v teplotách varu mezi sousedními členy přítomných homologických řad.**

Destilace se provádí v technologickém zařízení zvaném destilační kolona. Destilační kolona je válec vysoký asi 50 m o průměru 3 – 4 m. Uvnitř je rozdělen přepážkami asi na 100 pater. Vzdálenost mezi sousedními patry je asi 0,5 m. Patry procházejí trubky. Před destilací se ropa zahřeje na 270 – 320 °C a její větší část se tak převede do plynného skupenství. Zbytek, který má vyšší teplotu varu zůstane kapalným a nazývá se destilační zbytek – mazut. Uhlovodíky v plynném skupenství procházejí trubkami vzhůru do jednotlivých pater, přitom se postupně ochlazují a podle svých teplot varu zkapalňují a zachytávají se na

jednotlivých patrech. Zkapalněné uhlovodíky několika sousedních pater se potom shromažďují do směsi zvané frakce.

Při dvoukolonové atmosféricko-vakuové destilaci se v atmosférické koloně oddestilují za normálního (atmosférického) tlaku frakce s nižšími teplotami varu:

- 1. benzín** (destiluje v rozmezí 30 až 200 °C, obsahuje uhlovodíky se čtyřmi až jedenácti uhlíkovými atomy).
- 2. petrolej** (destiluje mezi 180 až 270 °C, obsahuje uhlovodíky s deseti až osmnácti uhlíkovými atomy).
- 3. plynový olej** (destiluje mezi 250 až 360 °C, obsahuje uhlovodíky s patnácti až dvaceti čtyřmi uhlíkovými atomy).
- 4. mazut** (destiluje při teplotách nad 360 °C, obsahuje uhlovodíky s dvaceti pěti a více uhlíkovými atomy a ropné pryskyřice).

Mazut je destilačním zbytkem destilace za atmosférického tlaku. Menší část mazutu se používá jako palivo v průmyslových topeništích. **Většina mazutu se rozděluje vakuovou destilací na další frakce.**

Vakuová destilace se provádí proto, že snížením atmosférického tlaku v destilační koloně se sníží teplota varu uhlovodíků a tím se usnadní jejich destilace (teplota varu kapaliny závisí na tlaku plynné fáze nad kapalinou). **Vakuovou destilací mazutu se získávají frakce s vyššími teplotami varu:**

- 1 mazací olej** (destiluje při teplotách nad 350 °C, obsahuje uhlovodíky se dvaceti až padesáti uhlíkovými atomy). Mazací olej se zpravidla rozděluje podle složitosti molekul (a z nich vyplývající viskozity a teploty varu) na lehký olej, střední olej a těžký olej.
- 2. asfalt** (obsahuje hlavně ropné pryskyřice a nejsložitější uhlovodíky). **Asfalt je destilačním zbytkem vakuové destilace.**

Protože ropa obsahuje mnoho různých uhlovodíků a rozdíly v teplotách varu mezi sousedními členy jejich homologických řad jsou jen nepatrné, je zřejmé, že **některé uhlovodíky jsou zastoupené (samozřejmě v různém poměru) ve dvou sousedních frakcích.**

Dvoukolonová atmosféricko-vakuová destilace se provádí kontinuálně (nepřetržitě). Proto je nezbytný pravidelný a nepřetržitý přísun suroviny (ropy). Zároveň jsou z destilačních kolon nepřetržitě odebírány jednotlivé frakce destilace k dalšímu zpracování.

4.1.3. Další zpracování a využití jednotlivých frakcí ropy.

1. Benzín.

Benzín získaný destilací ropy se nazývá primární benzín. Primární benzín je směs uhlovodíků C_4 až C_{11} složená z alkanů (s přímým i rozvětveným řetězcem), cykloalkanů (cyklopentan a cyklohexan) a arenů (benzen, toluen, xyleny). **Benzín je bezbarvá, hořlavá kapalina. Ve směsi se vzduchem je výbušný.** Protože obsahuje i malé množství arenů, má charakteristický zápach. **Používá se jako palivo zážehových motorů a je surovinou pro výrobu nenasycených uhlovodíků používaných k výrobě plastů.** Menší část benzínu se používá jako rozpouštědlo.

Protože spotřeba benzínu je mnohem větší než kolik jej lze získat destilací ropy, **vyrábí se i z dalších frakcí ropy krakováním. Krakování je způsob přeměny složitých alkanů (obsažených hlavně v petroleji, mazutu a mazacích olejích) na jednoduché (s menším počtem uhlíkových atomů) alkany a alkeny. Krakování spočívá v tom, že se směs**

složitých alkanů zahřeje v nepřítomnosti kyslíku a za vysokého tlaku na 400 – 500 °C. Přitom dochází k rozštěpení uhlíkových řetězců a vzniku alkanů a alkenů s polovičním počtem uhlíkových atomů. Podle způsobu provedení rozlišujeme krakování tepelné a krakování katalytické. **Krakováním se kromě benzínu z výševroucích frakcí ropy vyrábějí i nenasyčené uhlovodíky důležité pro výrobu plastů (ethen, propen). Benzín vyrobený krakováním se nazývá sekundární benzín.**

Benzín (primární i sekundární) používaný jako palivo **pro zážehové motory musí splňovat určitá kritéria kvality.** Pro dobrý výkon motoru je nutné, aby směs benzínu a vzduchu hořela ve válci motoru takovou rychlostí, která umožňuje plynulý přenos tlaku plynů vzniklých hořením na píst. **Směs benzínu se vzduchem nesmí hořet ani příliš pomalu** (důsledkem je nedostatečný výkon motoru), **ani příliš rychle** (důsledkem jsou detonace [výbuchy] směsi vytvářející tlakové nárazy na píst, projevující se klepáním motoru). Bylo zjištěno, že schopnost hoření souvisí s konstitucí molekul uhlovodíků. **Čím rozvětvenější je uhlíkový řetězec, tím lépe probíhá spalovací proces v motoru.** Naopak čím přímější je uhlíkový řetězec, tím explozivnější je daný uhlovodík. Jeho hoření přechází v detonace projevující se klepáním motoru. **Nejkvalitnější složkou benzínu je z tohoto hlediska 2,2,4-trimethylpentan (isooktan), nejméně žádoucí složkou je heptan. Měřítkem kvality benzínu jako motorového paliva je oktanové číslo (OČ).** Oktanové číslo odpovídá objemovým procentům 2,2,4-trimethylpentanu (isooktanu) v jeho směsi s heptanem. Např. směs 80 dílů isooktanu a 20 dílů heptanu má oktanové číslo 80. **Benzín (směs většího počtu různých uhlovodíků) s daným oktanovým číslem má stejnou schopnost hoření jako směs isooktanu a heptanu se stejným procentovým složením.** Automobilové benzíny mají mít oktanové číslo větší než 90 (speciál 87, super 92 – 96). Oktanová čísla primárních benzínů mají hodnoty od 20 do 70 (nejčastěji 50 – 55). Sekundární benzín vyrobený tepelným krakováním 70 – 72, sekundární benzín vyrobený katalytickým krakováním 77 – 81. Je zřejmé, že primární ani sekundární benzín nelze bez dodatečné úpravy vedoucí ke zvýšení oktanového čísla použít jako palivo zážehových motorů. Zvýšení oktanového čísla je možné v zásadě trojím způsobem:

- přidáním antidetonačních látek (např. tetraethylolovo v množství 8 ml/10 l benzínu),
- **chemickou přeměnou konstituce molekul** (přímé řetězce se izomerací mění na rozvětvené – metoda se nazývá **reformování**),
- **chemickou přeměnou cykloalkanů na areny** (dehydrogenace cykloalkanových uhlovodíků v benzínu za vzniku arenů, které se vyznačují vyššími hodnotami oktanového čísla než alkany, např. benzen má oktanové číslo 109 – metoda se nazývá **hydroformování**).

2. Petrolej.

Petrolej je směs uhlovodíků C_{10} až C_{18} obdobné chemické struktury jako u benzínu. **Velké množství petroleje se krakováním zpracovává na benzín a alkeny (ethen, propen).** Menší část se spotřebuje jako palivo leteckých turbínových motorů.

3. Plynový olej.

Plynový olej je směs uhlovodíků C_{15} – C_{24} s nižším podílem alkanů a větším podílem cyklických a polycyklických uhlovodíků. Plynový olej se nejčastěji mísí s petrolejem. Směs plynového oleje a petroleje se nazývá motorová nafta a používá se jako palivo vznětových (dieselových) motorů.

4. Mazut.

Je destilační zbytek atmosférické destilace ropy. **Používá se buď jako palivo v průmyslových topeništích a kotelnách (např. vytápění sídlišť) nebo se vakuovou destilací rozděluje na mazací olej a asfalt.**

5. Mazací olej.

Větší část této frakce se využívá k výrobě mazacích olejů a tuků. Rafinací se odstraňují nevhodné složky. Rafinace a výroba mazacích olejů se provádí v olejářských rafineriích (např. Paramo Pardubice, Koramo Kolín, Ostramo Ostrava). **Menší část této frakce se krakováním zpracovává na benzín, petrolej, plynový olej a plynné produkty (ethen, propen).**

6. Asfalt.

Je destilační zbytek vakuové destilace ropy. Obsahuje asfalteny (látky podobné ropným pryskyřicím), ropné pryskyřice a nejtěžší olejové podíly. **Většina asfaltu se používá ke stavbě silnic a jako izolační materiál proti vlhkosti a korozi.**

Nejčastějším typem závodu na zpracování ropy je palivářská rafinerie. Protože je zaměřena na maximální produkci pohonných hmot (benzín, nafta) bývá vybavena krakovacím zařízením pro ropné zbytky. Častým doplňkem moderní palivářské rafinerie je zařízení na reformování a hydroformování benzínu.

Mazací oleje vyrobené frakční destilací se buď upravují (rafinují) v samostatných olejářských rafineriích nebo je olejářská rafinerie součástí palivářské rafinerie.

Nejdokonalejším typem na komplexní zpracování ropy je petrochemický kombinát. Obsahuje palivářskou rafinerii s krakovacím zařízením a reformačními (resp. hydroformačními) možnostmi. Dále olejářskou rafinerii a zařízení k využití plynných produktů krakování k výrobě monomerů. Součástí petrochemického kombinátu bývá i výroba polyethylenu, syntetického kaučuku a jiných makromolekulárních látek. Středisky petrochemie v Česku jsou Chemopetrol Litvínov, Spolana Neratovice, Kaučuk Kralupy. Olejářské rafinerie jsou v Ostrově, Kolíně a Pardubicích.

4.2. Zemní plyn.

4.2.1. Původ a složení zemního plynu.

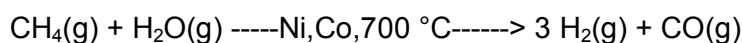
Zemní plyn je plynné fosilní palivo a také důležitá chemická surovina. V přírodě je buď součástí ropných ložisek (doprovází ropu), nebo tvoří samostatná ložiska. **Je směsí plynných uhlovodíků, s převažujícím podílem methanu (90 – 98 %).** Zemní plyn tvořený prakticky čistým methanem (98 %) se nazývá suchý zemní plyn. Obsahuje pouze 0,1 – 0,5 % dalších uhlovodíků (ethan, propan). Zemní plyn s menším obsahem methanu (90 – 95 %) se nazývá mokřý zemní plyn. Obsahuje 0,1 – 1,5 % dalších uhlovodíků a 3 – 10 % dusíku. V zemním plynu z některých ložisek jsou obsaženy sirné sloučeniny (sulfan) nebo síra, které je nutné před dalším zpracováním zemního plynu odstranit.

Zemní plyn se používá:

- 1. jako palivo** (nahrazuje jedovatý svítiplyn a má mnohem větší výhřevnost než ostatní plynná paliva – 32.000 až 46.000 kJ.m⁻³),
- 2. jako surovina petrochemického průmyslu.**

4.2.2. Zpracování zemního plynu jako chemické suroviny.

Chemické zpracování zemního plynu spočívá v jeho přeměně na syntézní plyn (směs vodíku a oxidu uhelnatého), např.:



Syntézní plyn je surovinou pro výrobu mnoha organických i anorganických látek, např. methanolu, aldehydů a ketonů, amoniaku.

Celkem se z ropy a zemního plynu vyrábí přes 2.000 nejrůznějších chemických látek.

4.3. Uhlí.

4.3.1. Původ a složení uhlí.

Uhlí tvoří spolu s rašelinou a hořlavými břidlicemi skupinu fosilních pevných paliv. **Všechna fosilní pevná paliva (a tedy i uhlí) jsou z chemického hlediska makromolekulární látky, které vznikly polykondenzací a polymerací sloučenin původně tvořících těla odumřelých rostlin.** Základními látkami rostlinných těl, z nichž fosilní pevná paliva vznikla, byly **sacharidy** (např. monosacharidy, celulóza, škrob), **bílkoviny, pryskyřice, oleje a vosky.** V malém množství se do vznikajícího uhlí dostaly **anorganické látky tvořící po jeho spálení popel.**

Makromolekulární látky tvořící uhlí a ostatní fosilní pevná paliva mají nejednotnou a ne zcela objasněnou strukturu.

Fosilní pevná paliva vznikla geochemickými přeměnami rostlinných zbytků za nepřístupu vzduchu a působením velkého tlaku a teploty. Tyto geochemické procesy byly nastartovány v různých geologických dobách (od karbonu v prvohorách až po třetihory), probíhaly tedy za různých podmínek a s různým rostlinným materiálem. Proto se jednotlivé druhy pevných fosilních paliv vzniklých v různých geologických dobách od sebe liší svým chemickým složením i vlastnostmi. Obecně platí, že geologicky mladší fosilní pevné palivo obsahuje méně uhlíku a více kyslíku a vody než palivo starší:

Palivo	% C	% H	% O, N, S	Spalné teplo kJ/mol
Rašelina	55 – 60	5 – 6	30 – 40	22 400 – 25 600
Hnědé uhlí	60 – 75	5 – 6,5	20 – 30	29 400 – 32 700
Černé uhlí	75 – 92	4,5 – 5	5 – 20	33 100 – 36 500
Antracit	92 – 98	1,5 – 4,5	1 – 4	34 500 – 35 600

tabulka 7

4.3.2. Zpracování uhlí a využití produktů zpracování uhlí.

Uhlí se používá:

- 1. jako palivo** (současné době však již jen v podobě energetického uhlí v elektrárnách a teplárnách a některých průmyslových provozech),
- 2. jako surovina chemického průmyslu** (je důležitým zdrojem několika set organických sloučenin).

Jsou dva základní způsoby chemického zpracování uhlí: **vysokotepelná karbonizace černého uhlí** (dříve i nízkotepelná karbonizace hnědého uhlí) a **zplyňování.**

4.3.2.1. Vysokotepeľná karbonizace erneho uhlí.

Podstatou vysokotepeľn karbonizace je tepeln rozklad (za teploty 1.000 až 1.100 C) erneho uhlí za nepřistupu vzduchu. **Vysokotepeľnou karbonizací vznikají pevn, plynn a kapaln produkty.**

Pevnm produktem vysokotepeľn karbonizace je koks. Obsahuje asi 96 % uhlíku, 1 % kyslíku, 0,5 % vodíku a mal množství síry a dusíku. **Koks se používá jako redukční činidlo při výrobě některých kovů a jako palivo.**

Plynnm produktem vysokotepeľn karbonizace je koksrensk (karbonizační) plyn. Obsahuje pøedevřím vodík (40 – 60 %obj.), methan (20 – 30 %obj.) a oxid uhelnatý (5 – 10 %obj.), v menřím množství je obsažen dusík, oxid uhliit a nenasycené uhlovodíky. **Koksrensk (karbonizační) plyn se po úpravě (odstranění nečistot) používá jako topn plyn s názvem svtopllyn.**

Prmyslov závody zamøen pøedevřím na výrobu karbonizačního plynu se nazývají plynárny, závody specializované na výrobu koksu koksovny.

Kapalnými produkty vysokotepeľn karbonizace jsou surov koksrensk benzen, ernouheln dehet a pavkov voda.

Surov koksrensk benzen je mnohaslokov smř. Obsahuje hlavn areny

Aren	Teplota varu C	Obsah %
Benzen	80,2	66,0 – 73,0
Toluen	110,6	13,0 – 16,0
Xyleny (izomery)	138,3 – 144,4	2,6 – 3,2
Naftalen	218,0	1,8 – 3,1
Inden	181,6	1,2 – 2,2
Styren	145,6	0,9 – 1,4

tabulka 8

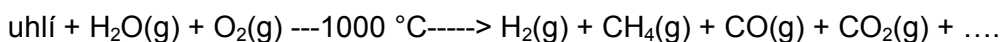
Surov koksrensk benzen je surovinou pro výrobu benzenu, toluenu a xylenu, které se ze surového koksárenského benzenu získevají opakovanou destilací.

ernouheln dehet je smř mnoha organických sloučenin. Pøedpokládá se, že v černouhelném dehtu je obsaženo asi 10 000 sloučenin, z nichž bylo zatím pøukazn identifikováno asi 500. Prmyslov se jich z dehtu získev několik desítek, z toho ve větřím množství 10 až 20. **ernouheln dehet se nejprve frakční destilací rozdělí na několik frakcí. Z jednotlivých frakcí se chemicky čisté látky oddělují krystalizací (napø. naftalen, anthracen, fenanthren) nebo extrakcí (tak se získevají kysel nebo zásadité látky, napø. fenol, kresol, pyridinové zásady). Destilačním zbytkem frakční destilace dehtu je ernouheln dehtov smola. Používá se jako pojivo při výrobě briket a jako izolační stavební materiál (dehtov papír).**

Ze pavkov vody se po úpravách vydestilovv amoniak, z něhož se absorpcí v kyselině sírov získev síran amonn.

4.3.2.2. Zplyňování uhlí.

Při zplyňování uhlí reaguje za vysoké teploty (asi 1.000 °C) se směsí vzduchu a vodní páry. **Produktem zplyňování je generátorový plyn**, který je směsí vodíku (55 %obj.), methanu (18 %obj.), oxidu uhelnatého (20 %obj.) a uhlíčitého (5 %obj.) a dalších látek:



Generátorový plyn se používá k energetickým účelům v průmyslových závodech.

4.4. Otázky a úkoly.

1. Které jsou fosilní a recentní suroviny chemického průmyslu? Uveďte příklady.
2. Vysvětlete původ a složení ropy.
3. Co je frakční destilace?
4. Které frakce vznikají atmosférickou a které vakuovou frakční destilací ropy?
5. Jak vzniká primární a sekundární benzín?
6. Co vyjadřuje oktanové číslo benzínu a jak se zvyšuje?
7. Vysvětlete složení a využití jednotlivých frakcí získaných z ropy.
8. Co je krakování a které látky se krakováním vyrábějí?
9. Vysvětlete původ a složení zemního plynu.
10. Vysvětlete zpracování zemního plynu jako chemické suroviny.
11. Co je syntézní plyn a jaké je jeho využití?
12. Která jsou fosilní pevná paliva? Jak vznikla? Jaké je jejich chemické složení?
13. Vysvětlete princip vysokotepebné karbonizace uhlí.
14. Které jsou produkty vysokotepebné karbonizace uhlí? Jak se dále zpracovávají a k čemu se využívají?
15. Co je surový koksárenský benzen a jak se zpracovává?
16. Co je černouhelný dehet a jak se zpracovává?
17. Co je koksárenský (karbonizační) plyn a k čemu se využívá?
18. Vysvětlete princip zplyňování uhlí.
19. Co je generátorový plyn a k čemu se využívá?

5. Deriváty uhlovodíků.

Deriváty uhlovodíků jsou organické sloučeniny odvozené myšlenkově i skutečně od uhlovodíků nahrazením jednoho nebo několika vodíkových atomů jiným prvkem nebo skupinou prvků. Deriváty tedy obsahují ve svých molekulách kromě atomů uhlíku a vodíku ještě alespoň jeden další organogenní prvek. **Deriváty uhlovodíků jsou nejméně tříprvkové sloučeniny.**

Atomy nebo skupiny atomů, které nahrazují atomy vodíku v daném uhlovodíku, se nazývají charakteristické skupiny. Charakteristické proto, že příslušný atom nebo skupina atomů je charakteristická pro určitý derivát a udílí derivátu charakteristické vlastnosti. **(Starší, v odborné literatuře však často používané, označení charakteristické skupiny je funkční skupina)**

Deriváty lze myšlenkově odvodit spojením uhlovodíkového zbytku s charakteristickou skupinou. Uhlovodíkový zbytek může být jednovazný, dvojevazný nebo trojevazný (uhlovodíkový zbytek methanu i čtyřvazný). Charakteristická skupina může být v derivátu jedna nebo několik (stejných i různých), např.:

uhlovodík: R–H charakteristické skupiny: X, Y, Z

deriváty: R–Z, R=Y, R=X, X–R–X, Y–R–X, Z=R–X a další možnosti

Protože je popsáno mnoho charakteristických skupin, je zřejmé, že existuje značný počet druhů derivátů (viz tabulka 1). Pro zjednodušení **se všechny deriváty rozdělují nejčastěji do pěti skupin, podle nejdůležitějšího organogenního prvku charakteristické skupině** (který svojí přítomností nejvíce ovlivňuje vlastnosti derivátu). **Zpravidla to bývá prvek přímo vázaný k uhlíkovému atomu uhlovodíkového zbytku.** Nejdůležitější skupiny derivátů jsou:

1. halogenové deriváty
2. dusíkaté deriváty
3. kyslíkaté deriváty
4. sirné deriváty
5. ostatní deriváty (např. organokovové, organokřemičité, organofosforečné).

6. Halogenové deriváty.

6.1. Obecná charakteristika.

Halogenové deriváty jsou sloučeniny, které obsahují ve svých molekulách vazbu C–halogen (C–X). Odvozují se od všech skupin uhlovodíků náhradou jednoho nebo více vodíkových atomů v jejich molekulách atomem (resp. atomy) halogenu. **Nejčastější jsou chlorové deriváty. Významné jsou z hlediska nebezpečnosti pro životní prostředí freony – deriváty obsahující alespoň dva různé halogeny, z nichž jeden je fluor.**

6.2. Názvosloví.

K pojmenování halogenových derivátů **se často užívají triviální názvy (T).** Halogenový derivát lze samozřejmě **pojmenovat i názvem systematickým (S), někdy i dvousložkovým (D).**

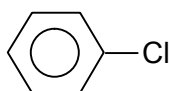
CH₃–Cl T: ----
S: chlormethan
D: methylchlorid

CHCl₃ T: chloroform
S: trichlormethan
D: ----

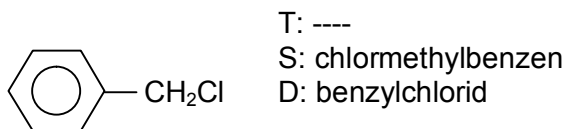
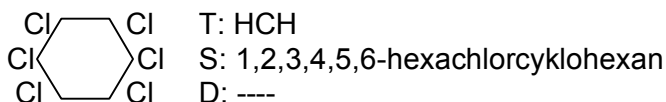
CH₂=CH–Cl T: ----
S: chlorethen
D: vinylchlorid

CH₂=C–CH=CH₂ T: chloropren
|
Cl S: 2-chlor-buta-1,3-dien
D: ----

CCl₂F₂ T: freon 12
S: dichlordifluormethan
D: ----



T: ----
S: chlorbenzen
D: fenylochlordid



6.3. Příprava a výroba.

Halogenové deriváty se připravují i vyrábějí **nejčastěji z uhlovodíků. Z alkanů a arenů substitucí, z nenasycených uhlovodíků adicí.**

6.4. Fyzikální vlastnosti a fyziologické účinky.

Halogenové deriváty jsou nerozpustné ve vodě, rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. **Některé jsou výbornými nepolárními rozpouštědly. Většina halogenových derivátů je kapalného nebo pevného skupenství.** Plynného skupenství jsou např. chlormethan a tetrafluorethen.

Většina halogenových derivátů má fyziologické účinky. Např. **chloroform nebo tetrachlormethan mají narkotické účinky** (tlumí činnost centrálního nervového systému) a proto se některé halogenové deriváty používají v lékařství jako anestetika. **Benzylchlorid má účinky slizotvorné.**

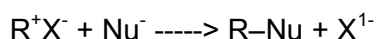
Složitější halogenové deriváty jsou jedovaté (např. HCH nebo DDT [1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan] a používaly se jako insekticidy v zemědělství a k hubení hmyzu přenášejícího původce některých nemocí (např. **komár anopheles** – krvinkovka – malárie, **moucha tse-tse** – trypanosoma spavičná – spavá nemoc). Řada halogenových derivátů jsou karcinogenní.

6.5. Chemické vlastnosti.

Chemické vlastnosti halogenových derivátů určuje chemická vazba C–halogen (C–X). Tato vazba je **polární a poměrně ochotně se heterolyticky štěpí. Schopnost heterolytického štěpení vazeb závisí nejen na jejich polaritě** (dané velikostí rozdílu elektro-negativit), **ale také na jejich polarizovatelnosti.** Polarizovatelností rozumíme deformovatelnost vazby v (až) průběhu reakce, tj. dodatečný (následný) posun vazebného elektronového páru vazby směrem k elektronegativnějšímu atomu, vyvolaný vnějším zásahem, např. přiblížením se nukleofilní nebo elektrofilní částice. Polarizovatelnost nemusí být ve shodě s polaritou. **U vazeb C–X má na odštěpení halogenu jako aniontu (heterolytickém štěpení) větší vliv polarizovatelnost vazby než její polarita.**

V řadě C–F, C–Cl, C–Br, C–I klesá polarita, ale stoupá polarizovatelnost. Proto **nejvíce reaktivní jsou jodové deriváty, nejméně reaktivní fluorové deriváty.**

Charakteristickou reakcí halogenových derivátů je nukleofilní substituce (S_N):



Nu⁻ (nukleofilní činidlo):
OH- (----> R-OH alkohol)
SH- (----> R-SH thiol)
CN- (----> R-CN alkykyanid)
H- (----> R-H alkan)
OR- (----> R-OR ether)

Pozn. Místo R- (alkyl) může v reakcích vystupovat i Ar- (aryl).

6.6. Přehled nejdůležitějších halogenových derivátů.

Freony (např. dichlordifluormethan CCl_2F_2 , trichlorfluormethan CCl_3F a 1,2-dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$) jsou nejedovaté, nehořlavé a chemicky stálé kapaliny, mající uplatnění jako náplně do chladniček sprejů a hasících prostředků.

Halothan (1,1,1-trifluor-2-chlor-2-bromethan $\text{CF}_3\text{-CHBrCl}$) je vynikající anestetikum. (Celkovou anestézií se rozumí stav organismu, kdy reverzibilně [= vratně] vymizely pocity bolesti a svalové a šlachové reflexy. Při celkové anestézii je ztráta vědomí úplná, ale zůstávají zachovány dýchání, krevní oběh a látková výměna).

Tetrafluorethylen (tetrafluorethen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) se polymeruje na polytetrafluorethylen (teflon), plast neobyčejně odolný k chemikáliím všeho druhu, který lze používat v širokém teplotním rozmezí.

Methylchlorid (chlormethan CH_3Cl) je plynná látka používaná jako náplň chladících zařízení. Je karcinogenní a má narkotické účinky.

Dichlormethan (CH_2Cl_2), **trichlormethan** (chloroform CHCl_3) a **tetrachlormethan** (chlorid uhlíčitý CCl_4) jsou kapaliny s karcinogenními a narkotickými účinky. Jsou to důležitá laboratorní i průmyslově používaná nepolární rozpouštědla.

Trichlorethylen (1,1,2-trichlorethen $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$) je kapalina používaná k chemickému čištění látek v čistírnách.

Vinylchlorid (chlorethen $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$) je plyn, z něhož se polymerací vyrábí polyvinylchlorid (PVC).

Chloropren (2-chlor-buta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CCl-CH=CH}_2$) je kapalina sloužící k výrobě chloroprenového kaučuku.

6.7. Otázky a úkoly.

1. Co jsou narkotické a karcinogenní účinky a které halogenové deriváty se jimi vyznačují?
2. Které halogenové deriváty jsou jedovaté a k čemu se jejich jedovatosti využívá?
3. Které halogenové deriváty se používají k výrobě makromolekulárních látek (plastů)?
4. Vysvětlete rozdíl mezi polaritou a polarizovatelností chemické vazby.
5. Proč halogenové deriváty ochotně reagují s nukleofilními činidly?
6. Které halogenové deriváty se používají jako nepolární rozpouštědla?

7. Dusíkaté deriváty.

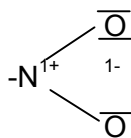
7.1. Obecná charakteristika.

Dusíkaté deriváty ve svých molekulách obsahují vazbu C-N. Nejdůležitější dusíkaté deriváty jsou nitrosloučeniny a aminosloučeniny (aminy).

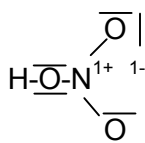
Charakteristickou skupinou nitrosloučenin je nitroskupina $-\text{NO}_2$. Při chemické reakci vzniká z kyseliny dusičné v podobě nitroniového kationtu NO_2^{1+} , který se připojuje k uhlovodíkovému zbytku elektrofilní substitucí. V nitroskupině je dusíkový atom v hybridním stavu sp^2 (rovněž oba kyslíkové atomy jsou v hybridním stavu sp^2). V nitroskupině jsou tedy všechny atomy rozmístěny v jedné rovině a tím je splněna podmínka pro delokalizaci π elektronů. Protože dusíkový atom může být pouze čtyřvázný, je možné předpokládat, že rozmístění jeho valenčních elektronů osciluje (rezonuje) mezi dvěma krajními (mezními) polohami, které znázorňují rezonanční vzorce:



Oba kyslíkové atomy jsou však v nitroskupině rovnocenné a nelze jednomu z nich připsat dvojnou a druhému jednoduchou vazbu. Uvedené vzorce je tedy nutno považovat za **mezní vzorce**, vystihující jen jakési hypotetické **mezní struktury** (podobně jako znázorňujeme mezními vzorci podobu molekuly benzenu). Tyto vzorce se nazývají **mezomerní vzorce** nebo **rezonanční vzorce**. Vzhledem k přítomnosti právě dvou π elektronů (a rovinnosti skupiny) jsou splněny podmínky dokonalé delokalizace π elektronů, jako je tomu např. v arenech a reálná struktura nitroskupiny leží uprostřed mezi oběma mezními strukturami:



S podobným rozmístěním elektronů jako v nitroskupině se lze setkat i v molekule kyseliny dusičné, jejíž strukturní vzorec je nutné znázorňovat buď jako mezní (rezonanční) struktury nebo (což pravdivěji vystihuje skutečnost) jako strukturu s delokalizovanými π elektrony:



Charakteristickou skupinou aminosloučenin (aminů) je aminoskupina. V aminoskupině je atom dusíku v hybridním stavu sp^3 a je trojvázný. Podle počtu uhlovodíkových zbytků vázaných na dusíkový atom se aminy rozdělují na primární, sekundární a terciární:

$\text{R}-\text{NH}_2$ primární amin (R– je alkyl nebo aryl)

$\text{R}-\text{NH}-\text{R}$ sekundární amin

$\text{R}-\text{N}-\text{R}$ terciární amin

|
R

Aminoskupina tedy existuje ve třech podobách:

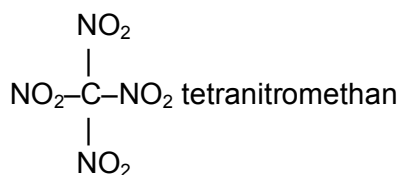
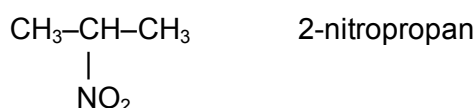
primární aminoskupina	-NH ₂
sekundární aminoskupina	-NH-
terciární aminoskupina	-N-

Pozn. Myšlenkově lze aminy odvodit od amoniaku (považovat je za deriváty amoniaku), ve kterém jsou jeden, dva nebo všechny tři vodíkové atomy nahrazeny uhlovodíkovými zbytky (alkyly nebo arily).

7.2. Nitrosloučeny.

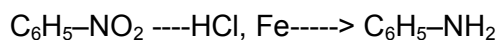
7.2.1. Názvosloví nitrosloučenin.

Uplatňuje se téměř výlučně systematické názvosloví. **Systematický název je tvořen předponou nitro- připojenou k názvu základní sloučeniny**, např.:



7.2.2. Vlastnosti.

Z nitrosloučenin jsou významné především nitrosloučeny aromatické (nitroareny). Jejich **nejdůležitější chemickou reakcí je redukce vodíkem na aromatické aminy**:



7.2.3. Přehled nejdůležitějších nitrosloučenin.

Aromatické nitrosloučeny jsou důležitou surovinou pro výrobu jiných aromatických sloučenin, především aminů.

Nitrobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$ je kapalina (teplota tání 6 °C, teplota varu 211 °C) s vůní připomínající hořké mandle. Připravuje se i vyrábí nitrací benzenu a používá k výrobě anilinu.

2,4,6-trinitrotoluen je pevná látka (teplota tání 80,7 °C, teplota varu 240 °C). Používá se pod názvem tritol nebo pod zkratkou TNT jako výbušnina.

Pozn.: Výbušniny jsou chemické sloučeniny nebo jejich směsi, které jsou schopny se ve zlomku sekundy přeměnit chemickou reakcí (oxidací) v ohromné množství plynů, především

CO₂, CO, N₂ a vodní páru za vývoje velkého množství tepla. Tato přeměna, spojená se značným tlakovým, zvukovým a světelným efektem, se nazývá výbuch (exploze). Výbušniny se rozdělují na střeliviny, trhaviny a třaskaviny.

Střeliviny se používají k vyražení střely z nábojnice. K tomuto účelu se v současné době užívá bezdýmný střelný prach, jehož podstatou jsou nitráty celulosy (část hydroxylových skupin celulosy je esterifikována kyselinou dusičnou). Dříve se jako střelivina používal černý střelný prach, sestávající z dusičnanu draselného, dřevěného uhlí a síry v poměru 75:15:10.

Trhaviny se užívají uvolněnými plyny k trhání hornin a jejich drcení a k účelům vojenským (náplně dělostřeleckých nábojů, min a leteckých pum). Nejužívanějšími trhavinami jsou kromě 2,4,6-trinitrotoluenu ještě kyselina pikrová [2,4,6-trinitrofenol] zvaná ekrazit a trinitrát glycerolu (viz kap. 8.2.4.) nesprávně zvaný nitroglycerin, který je neobyčejně snadno explodující. Jeho stabilizovaná, bezpečnější, forma se nazývá dynamit (vyroben v roce 1867 Švédem Alfredem NOBELEM). Z anorganických trhavin jsou důležité trhaviny amonoledkové, obsahující především dusičnan amonový.

Třaskaviny mají za úkol přivést k výbuchu (dodat svojí explozí potřebnou aktivační energii) nesnadno explodující výbušniny. Plní se jimi roznětky a rozbušky. Příkladem třaskaviny je třaskavé stříbro (acetylid stříbrný) nebo třaskavá rtuť (rtuťnatá sůl kyseliny fulminové).

7.3. Aminosloučeniny.

7.3.1. Názvosloví aminosloučenin.

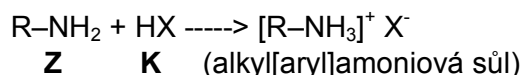
Názvy aminosloučenin s jednovaznými uhlovodíkovými zbytky a aminoskupinou na konci řetězce mohou být dvousložkové. **Systematický název se tvoří spojením buď předpony amino- nebo přípony -amin se jménem základní sloučeniny.** Sekundární a terciární aminy je jednodušší pojmenovávat dvousložkovým názvem:

CH ₃ -NH ₂	D: methylamin	S: aminomethan, methanamin
CH ₃ -NH-CH ₃	D: dimethylamin	
CH ₃ -N-CH ₃	D: trimethylamin	
 CH ₃		
C ₆ H ₅ -NH ₂	T: anilin	S: aminobenzen, benzenamin

7.3.2. Chemické vlastnosti aminosloučenin.

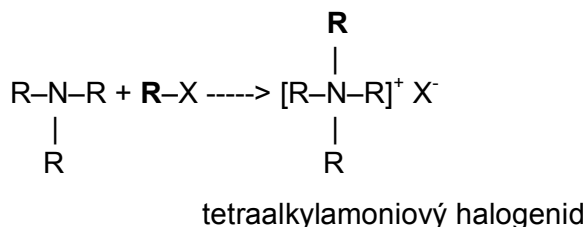
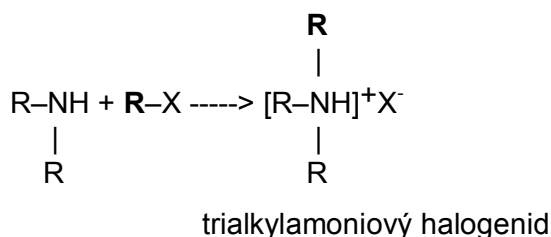
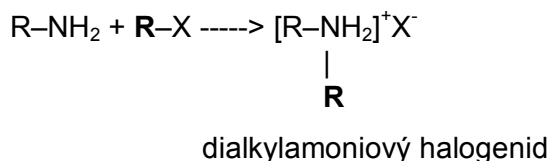
Chemické vlastnosti aminosloučenin jsou ovlivněny přítomností volného elektronového páru na atomu dusíku v aminoskupině. V důsledku toho aminosloučeniny jsou zásady a nukleofilní činidla.

Aminy jako zásady reagují s kyselinami za vzniku alkyl(aryl)amoniových solí:



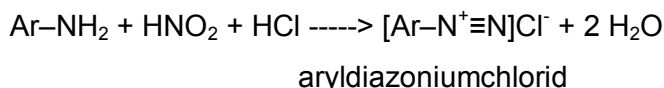
(R je alkyl nebo aryl, HX kyselina)

Aminy jako nukleofilní činidla reagují např. s halogenovými deriváty. Nejvýznamnější jsou reakce alkylaminů s alkylhalogenidy. Produkty jsou dialkyl-, trialkyl- a tetraalkylamoniové halogenidy:

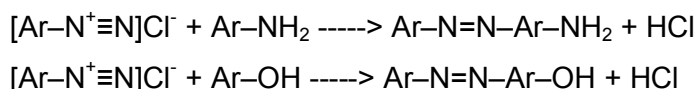


Aromatické aminy (zejména anilin) jsou důležitou surovinou pro výrobu azobarviv. Azobarviva se vyrábějí dvěma po sobě následujícími reakcemi. První reakce se nazývá **diazotace**, druhá reakce **kopulace**.

Diazotace je reakce arylaminů s kyselinou dusitou v přítomnosti silné anorganické kyseliny, např. kyseliny chlorovodíkové. Produktem diazotace je diazoniová sůl:



Kopulace je reakce diazoniové soli s fenoly (viz kap. 8.2) nebo arylaminy. Produktem jsou sloučeniny vyznačující se seskupením atomů -N=N- zvané azobarviva:



Azobarviva se používají k barvení textilních materiálů. Mezi azobarviva patří i některé acidobazické indikátory, např. methyloranž nebo kongočerveně.

Nositelem barevnosti látek je přítomnost tzv. chromoforů v jejich molekulách. V případě azobarviv je jím azoskupina -N=N- v konjugaci s oběma benzenovými jádry. Chromofor z bílého světla absorbuje (= pohlcuje) některou vlnovou délku (= barvu) a látka se potom jeví v doplňkové barvě. Sloučeniny, které mají schopnost pohlcovat určitou vlnovou délku na ně dopadajícího světla a jevit se tak v barvě doplňkové se nazývají barviva.

7.3.3. Přehled nejdůležitějších aminosloučenin.

Hexan-1,6-diamin (1,6-hexamethylendiamin, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$) slouží k výrobě polyamidu 6,6 používaného k výrobě syntetického vlákna nylon 6,6 (čti najlon 6,6).

Benzenamin (anilin, $C_6H_5-NH_2$) je jedovatá kapalina velmi významná pro syntézu dalších aromatických sloučenin.

7.4. Otázky a úkoly.

1. Které jsou nejrozšířenější dusíkaté deriváty?
2. Vysvětlete složení a stavbu nitroskupiny.
3. Vysvětlete složení a stavbu aminoskupiny.
4. Co jsou mezomerní (= rezonanční) vzorce a co je příčinou jejich existence?
5. Co jsou primární, sekundární a terciární aminy? Jaké složení mají jejich charakteristické skupiny?
6. Nakreslete racionální vzorce pěti různých nitrosloúčenin (s jednou i více nitroskupinami) a pojmenujte je systematickými názvy.
7. Nakreslete racionální vzorce tří primárních, tří sekundárních a tří terciárních aminů a pojmenujte je dvousložkovými názvy.
8. Co jsou výbušniny a na které skupiny se rozdělují? Uveďte použití jednotlivých skupin výbušnin.
9. Která je nejdůležitější reakce nitrosloúčenin? Napište obecné reakční schéma této reakce.
10. Uveďte příklad reakce primárního aminu jako zásady a napište reakční schéma.
11. Uveďte příklad reakce primárního aminu jako nukleofilního činidla a napište reakční schéma.
12. Proč mají aminy zásadité vlastnosti a zároveň se chovají jako nukleofilní činidla?
13. Co jsou diazotace a kopulace? Čím jsou tyto reakce v organické syntéze významné?
14. Co jsou azobarviva a proč jsou barevné?
15. K čemu se azobarviva používají?
16. Která aminosloúčenina se používá k výrobě syntetického vlákna?

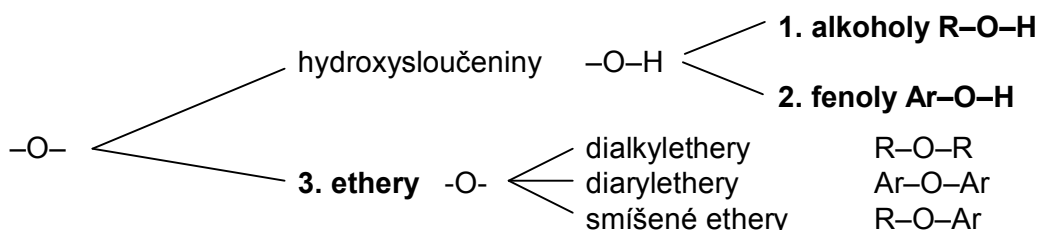
8. Kyslíkaté deriváty.

8.1. Obecná charakteristika a rozdělení kyslíkatých derivátů.

Kyslíkaté deriváty jsou nejpočetnější skupinou derivátů. **Obsahují ve svých molekulách chemickou vazbu mezi uhlíkem a kyslíkem.**

Ve všech kyslíkatých derivátech je atom kyslíku dvojnásobný a může být v hybridním stavu sp^2 nebo sp^3 . V hybridním stavu sp^3 tvoří atom kyslíku dvě vazby σ ($-O-$). V hybridním stavu sp^2 tvoří atom kyslíku jednu vazbu σ a jednu vazbu π ($O=$).

Kyslíkaté deriváty s atomem kyslíku v hybridním stavu sp^3 jsou hydroxysloúčeniny a ethery. Hydroxysloúčeniny se podle druhu uhlovodíkového zbytku rozdělují na alkoholy a fenoly:



Hydroxysloúčeniny i ethery lze považovat za deriváty vody, podobně jako aminosloúčeniny za deriváty amoniaku:

8.2. Hydroxysloučeniny.

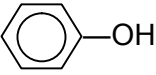
8.2.1. Názvosloví a rozdělení hydroxysloučenin.

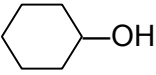
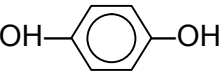
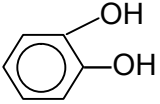
V názvosloví hydroxysloučenin se uplatňují všechny tři názvoslovné systémy.

Systematický název je složen z názvu základní sloučeniny (uhlovdík), ke kterému je přidána přípona -ol. Je-li třeba upřesňuje se počet a umístění hydroxylových skupin číslovkovými a numerickými předponami.

Dvousložkové názvy se používají pouze u alkoholů. **Dvousložkový název je tvořen názvem uhlovdíkového zbytku, ke kterému je přidáno slovo -alkohol:**

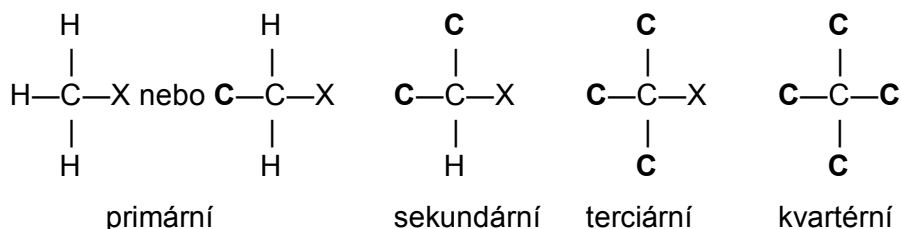
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH-OH}$
S: methanol	propan-2-ol	ethenol
D: methylalkohol	isopropylalkohol	vinylalkohol

$\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	
S: 1,2-ethandiol	propan-1,2,3-triol	S(T): fenol
T: ethylenglykol	glycerol	

		
S: cyklohexanol	benzen-1,4-diol	benzen-1,2-diol
T:	hydrochinon	pyrokatechol

Alkoholy i fenoly se rozdělují podle počtu hydroxylových skupin na **jednosytné a vícesytné** (dvojsytné, trojsytné, atd.)

Jednosytné alkoholy se rozdělují podle toho, zda uhlíkový atom nesoucí hydroxylovou skupinu je primární, sekundární nebo terciární **na primární alkoholy, sekundární alkoholy a terciární alkoholy.** Výrazy primární, sekundární a terciární vyjadřujeme počtem uhlovdíkových zbytků vázaných na uhlíkový atom nesoucí charakteristickou skupinu (to neplatí pro aminosloučeniny, u kterých výrazy primární, sekundární a terciární mají jiný význam – znamenají počet uhlovdíkových zbytků vázaných k dusíkovému atomu aminoskupiny), např.:



Primární uhlíkový atom váže jeden uhlovdíkový zbytek (resp. je spojen s jedním uhlíkovým atomem) nebo žádný (jsou k němu připojeny kromě charakteristické skupiny tři vodíkové atomy).

Sekundární uhlíkový atom váže dva uhlovdíkové zbytky (je spojen se dvěma uhlíkovými atomy).

Terciární uhlíkový atom váže tři uhlovodíkové zbytky (resp. je spojen se třemi dalšími uhlíkovými atomy).

Kvartérní uhlíkový atom váže čtyři uhlovodíkové zbytky (popř. je spojen se čtyřmi dalšími uhlíkovými atomy).

butan-1-ol (C₄H₉OH) je primární alkohol: CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH

butan-2-ol (C₄H₉OH) je sekundární alkohol: CH₃-CH-CH₂-CH₃

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$$

methylpropan-2-ol (C₄H₉OH) je terciární alkohol: CH₃-C-CH₃

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

Uvedené příklady primárního, sekundárního a terciárního alkoholu jsou polohové a řetězové izomery. Je zřejmé, že pro odlišnou konstituci molekul mají poněkud odlišné některé fyzikální i chemické vlastnosti. Proto má dělení alkoholů (ale i jiných derivátů) na primární, sekundární a terciární své opodstatnění.

8.2.2. Fyzikální vlastnosti hydroxysloučenin.

Z důvodu přítomnosti polární chemické vazby v hydroxylové skupině působí mezi molekulami hydroxysloučenin přitažlivá síla dipól-dipól (= vodíková vazba). Molekuly hydroxysloučenin proto mohou snáze vytvářet větší celky (= shluky). Z tohoto důvodu **hydroxysloučeniny mají vyšší teploty tání a varu než jejich základní sloučeniny** (= uhlovodíky). Proto **alkoholy jsou za normálních podmínek kapalné a fenoly pevné látky**., zatímco jejich základní sloučeniny (= uhlovodíky) jsou plyny, resp. kapaliny.

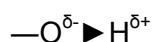
	methan – methanol		ethan – ethanol	
t.t.(°C)	-182,5	-97,7	-183,3	-114,1
t.v.(°C)	-164	64,7	-88,6	78,3

	benzen – fenol		naftalen – 2-naftol	
t.t.(°C)	5,5	40,9	80,3	123
t.v.(°C)	80,1	181,8	217,9	295

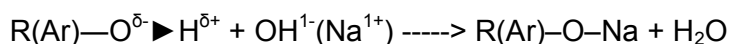
Ze stejného důvodu (= tvorba vazeb dipól-dipól mezi molekulami) **hydroxysloučeniny s málo objemným uhlovodíkovým zbytkem jsou rozpustné ve vodě**. Zejména první členy homologické řady alkoholů jsou s vodou neomezeně mísitelné.

8.2.3. Chemické vlastnosti hydroxysloučenin.

Chemické vlastnosti hydroxysloučenin jsou dány především **vlastnostmi hydroxylové skupiny**. V důsledku rozdílných elektronegativit kyslíku a vodíku je chemická vazba mezi atomy těchto prvků polární s částečnými elektrickými náboji na obou atomech:

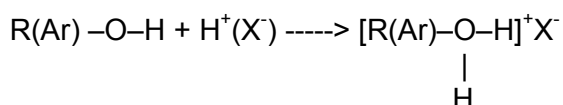


Působením silných zásad (např. alkalických hydroxidů) lze vodík z hydroxylové skupiny odtrhnout v podobě H^{1+} . **Hydroxysloučeniny mohou odštěpovat** (působením zásad) **kation vodíku a proto mají vlastnosti** (sice velmi slabých) **kyselin. Fenoly jsou kyselější než alkoholy:**



kyselina + zásada ----> alkoholát(fenolát)=sůl

Vzhledem k přítomnosti volných elektronových párů na atomu kyslíku **hydroxysloučeniny mají schopnost poutat kation vodíku** (v přítomnosti dárce kationtu vodíku = kyseliny) **a proto mají vlastnosti** (sice velmi slabých) **zásad:**



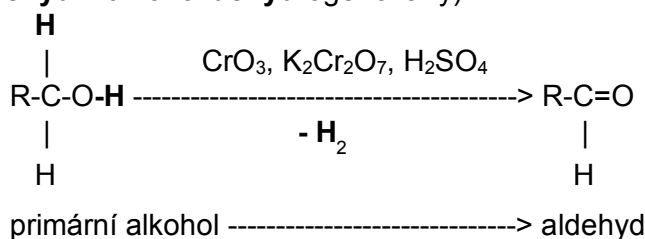
zásada + kyselina ----> alkyl(fenyl)oxoniová sůl

Z uvedených reakcí (= schopností) vyplývá, že **hydroxysloučeniny mají amfoterní charakter. Vůči silným zásadám se hydroxysloučeniny chovají jako kyseliny** (fenoly silnější než alkoholy) **a vytvářejí s nimi soli alkoholáty** (= alkoxidy) **a fenoláty** (= fenoxidy). **Vůči silným kyselinám se hydroxysloučeniny chovají jako zásady a vytvářejí s nimi alkyl(fenyl)oxoniové soli.**

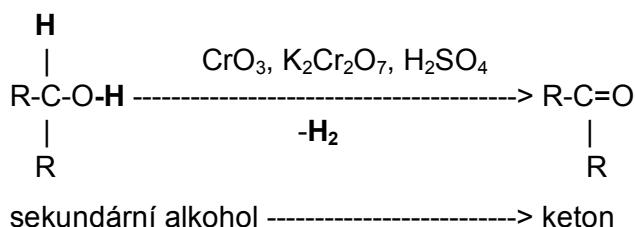
Alkoholáty a fenoláty jsou důležitá nukleofilní činidla v preparativní organické chemii (preparativní chemie se zabývá laboratorní přípravou látek) a hojně užívané acidobazické katalyzátory.

Velmi důležitými reakcemi hydroxysloučenin jsou oxidace a esterifikace.

Oxidace organické sloučeniny spočívá v odnětí dvou atomů (= jedné molekuly) vodíku. Proto se taková reakce nazývá dehydrogenace. **Oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy** (aldehyd = alkohol **dehydrogenovaný**):

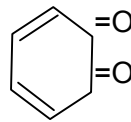
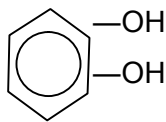


Oxidací sekundárních alkoholů vznikají ketony:

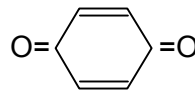
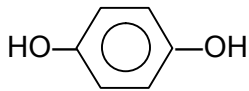


Terciární alkoholy a jednosytné fenoly nelze oxidovat (nemají vodíkový atom na uhlíku nesoucím hydroxylovou skupinu).

Dvojsytné fenoly (s výjimkou benzen-1,3-diolu [= resorcinolu]) **se oxidují za ztráty aromatického charakteru** (v cyklu zůstanou pouze 4 π elektrony) **na chinony** (chinony jsou ketony):

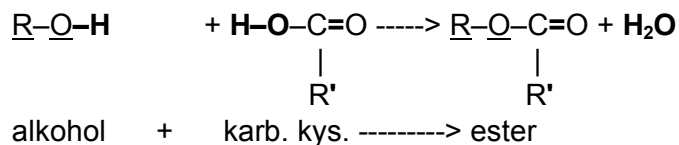
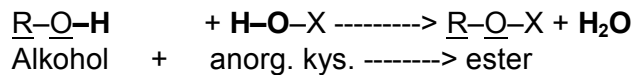


benzen-1,2-diol (= pyrokatechol) -----> 1,2-benzochinon



benzen-1,4-diol (= hydrochinon) -----> 1,4-benzochinon

Esterifikace je reakce alkoholů (esterifikace fenolů probíhá obtížněji a produkty jsou méně důležité) **s karboxylovými i anorganickými kyslíkatými kyselinami. Produktem jsou estery** (mnohé jsou biologicky velmi významné, např. lipidy) **a voda:**



Zpětná reakce k esterifikaci je **hydrolyza esteru:**

ester + voda -----> alkohol + karboxylová (nebo anorganická) kyselina

V laboratorní i průmyslové praxi se hydrolyza provádí místo vodou (je velmi málo reaktivní) alkalickým hydroxidem. **Hydrolyza esteru alkalickým hydroxidem se nazývá zmýdelnění.** (To proto, že alkalickou hydrolyzou některých esterů se vyrábějí mýdla).

ester + alkalický hydroxid → alkohol + sůl (karboxylové. nebo anorganické. kyseliny)

8.2.4. Přehled nejdůležitějších hydroxysloučenin.

Mnoho hydroxysloučenin (alkoholů i fenolů) je nezbytných pro organismy. Mezi hydroxysloučeniny patří např. všechny sacharidy, mnohé steroidy nebo alkaloidy. Rovněž mnohé estery alkoholů jsou biologicky velmi významné.

Methanol (methylalkohol, CH₃-OH) je bezbarvá, prudce jedovatá kapalina (t.v. 65 °C), neomezeně mísitelná s vodou. Používá se jako rozpouštědlo, jako palivo některých typů vznětových motorů a k průmyslové výrobě formaldehydu, kyseliny octové a různých methylesterů. V přírodě se nevyskytuje (nevzniká činností organismů).

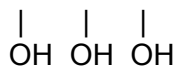
Ethanol (ethylalkohol, CH₃-CH₂-OH) je příjemně vonící kapalina (t.v. 78 °C). S vodou a s většinou organických rozpouštědel se mísí bez omezení. Průmyslově se vyrábí adicí vody na ethen, pro lihovarnické účely kvašením sacharidů. Používá se jako rozpouštědlo a surovina pro výrobu např. kyseliny octové, acetaldehydu (= ethanalu) a různých ethylesterů. V různých koncentracích je obsažen v alkoholických nápojích (pivo, víno, destiláty). Pro laboratorní účely se znehodnocuje (= denaturuje) benzínem nebo pyridinem, aby se stal nepoživatelným.

Propan-2-ol (CH₃-CH(OH)-CH₃) se používá k výrobě acetonu (propanon, dimethylketon).

Cyklohexanol ($C_6H_{11}OH$) je kapalina používaná pro výrobu syntetických vláken.

Ethan-1,2-diol (ethylenglykol, $HO-CH_2-CH_2-OH$) je jedovatá, viskózní s vodou neomezeně mísitelná kapalina. Je základní složkou nemrznoucích chladících směsí (např. fri-dex). Je rovněž surovinou pro výrobu plastů a syntetických vláken.

Propan-1,2,3-triol (glycerol, glycerin, $CH_2-CH-CH_2$)



je vysokovroucí kapalina sladké chuti a neomezeně mísitelná s vodou. Má rozsáhlé upotřebení zejména v kosmetice a potravinářství. Jeho ester s kyselinou dusičnou – glyceroltrinitrát – nesprávně zvaný nitroglycerin velice snadno vybuchuje zahřátím i nárazem a je základem dynamitu (viz kap. 7.2.3.). Slouží rovněž jako účinný lék některých srdečních chorob (např. *angina pectoris*).

Fenol (systematický název **benzenol** se zatím nevžil, C_6H_5OH) je v čistém stavu bezbarvá, krystalická látka, která na vzduchu a světle červená a tmavne. V chemickém průmyslu je důležitou surovinou pro výrobu plastů (např. fenolformaldehydové pryskyřice – fenoplasty), syntetických vláken a mnoha aromatických sloučenin. Nitrací fenolu se vyrábí 2,4,6-trinitrofenol (= kyselina pikrová), jejíž krystaly nárazem nebo zahřátím vybuchují. V praxi se používá jako výbušnina pod názvem ekrazit.

Polohové izomery hydroxytoluenu (jejich směs se nazývá **kresol**) slouží jako dezinfekční prostředek.

Benzen-1,2-diol (pyrokatechol) a **benzen-1,4-diol** (hydrochinon) jsou součástí mnoha druhů fotografických vývojek.

1-naftol a **2-naftol** jsou suroviny pro výrobu azobarviv.

8.3. Ethers.

8.3.1. Názvosloví etherů.

V pojmenování etherů se upřednostňuje systematické názvosloví. Ethers s jednoduchými uhlovodíkovými zbytky se pojmenovávají názvy dvousložkovými. Ethers s cyklickými a aromatickými zbytky se označují zpravidla názvy triviálními.

Systematický název je tvořen předponou alkoxy- (předpona pro skupinu R-O-) **a názvem uhlovodíku, který tvoří základní sloučeninu.**

CH_3-O- methoxy-

CH_3-CH_2-O- ethoxy-

Dvousložkový název je tvořen jmény obou uhlovodíkových zbytků seřazených podle abecedy, za které se připojí slovo –ether:

	CH_3-O-CH_3	$CH_3-O-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
S:	methoxymethan	methoxyethan	ethoxyethan
D:	dimethylether	ethylmethylether	diethylether

8.3.2. Fyzikální vlastnosti etherů.

Mezi molekulami etherů nevznikají a nepůsobí přitažlivé síly dipól-dipól jako u hydroxysloučenin. Proto **ethery jsou mnohem těkavější** (mají nižší teploty varu) **než s nimi izomerní alkoholy**:

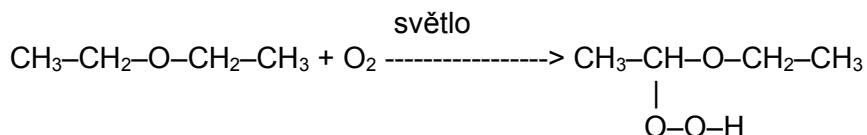
CH ₃ -O-CH ₃	(obě sloučeniny C ₂ H ₆ O)	teplota varu	-24 °C
CH ₃ -CH ₂ -OH			78,29 °C
CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	(obě sloučeniny C ₄ H ₁₀ O)	teplota varu	35 °C
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH			118 °C

Z téhož důvodu **většina etherů je nerozpustná ve vodě**. **Ethery samy však rozpouštějí** velmi mnoho organických sloučenin, a proto **jsou velmi používanými nepolárními rozpouštědly**.

Ethery mají charakteristickou vůni. Některé mají fyziologické účinky. Např. **diethylether vyvolává narkotický spánek** a používá se proto jako celkové anestetikum. **Ethylenoxid a propylenoxid** (heterocyklické ethery) **jsou prudce jedovaté, stejně tak i 1,4-dioxan**.

8.3.3. Chemické vlastnosti etherů.

Nebezpečná při práci s ethery je jejich **značná hořlavost a snadná tvorba výbušné směsi se vzduchem**. Velmi snadno rovněž **reagují s kyslíkem za vzniku snadno explozivních peroxidů**. Vznik těchto nebezpečných peroxidů je katalyzovaný světlem a proto k němu často dochází při dlouhodobém skladování etherů ve světlých a poloprázdných láhvích:



Proto **je nutné ethery uchovávat ve tmě nebo alespoň ve tmavých láhvích**.

8.3.4. Přehled nejdůležitějších etherů.

Ethoxyethan (diethylether, CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃) se triviálním názvem běžně nazývá **ether**. Je těkavá kapalina (t.v. 35 °C). Pro svoji nízkou teplotu varu snadno přechází do plynného skupenství a jeho páry ve směsi se vzduchem po zapálení prudce vybuchují. Práce s ním je nebezpečná i vzhledem ke snadnému vzniku jeho peroxidu. Ve vodě je jen částečně rozpustný. Rozpouští se ve většině organických rozpouštědel. Má narkotické účinky.

Pozn.

Hydroxysloučeniny a ethery mají své sirné obdoby (= protějšky). Místo atomů kyslíku jsou v těchto obdobách atomy síry. **Sirné obdoby hydroxysloučenin jsou thioly** (R-S-H) **a thiofenoly** (Ar-S-H). **Sirnou obdobou etherů jsou thioethery** (R-S-R, Ar-S-Ar, R-S-Ar). Charakteristickou vlastností thiolů je odporný zápach. Proto se používají k odorizaci zemního plynu užívaného pro domácnosti při zjišťování netěsnosti potrubí.

8.4. Otázky a úkoly.

1. Podle kterého kriteriá se třídí kyslíkaté deriváty a na které skupiny?
2. Uveďte názvy a strukturní vzorce charakteristických skupin kyslíkatých derivátů.
3. Napište racionální vzorce tří libovolných (dle vlastního výběru) jednosytných, tří dvojsytných a tří trojsytných alkoholů a pojmenujte je systematickými názvy.
4. Napište racionální vzorce tří libovolných primárních, tří sekundárních a tří terciárních alkoholů a pojmenujte je systematickými názvy.
5. Co znamená pojem primární, sekundární, terciární a kvartérní organická sloučenina?
6. Proč mají hydroxysloučeniny větší teplotu tání a varu než jejich základní sloučeniny?
7. Vysvětlíte příčinu kyselých a zásaditých vlastností alkoholů.
8. Napište reakční schéma dehydrogenace propan-1-olu a propan-2-olu. Které druhy produktů vznikají?
9. Napište reakční schéma esterifikace ethanolu kyselinou dusičnou.
10. Které znáte jedovaté alkoholy?
11. Uveďte použití jednosytných alkoholů.
12. Uveďte použití vícesytných alkoholů.
13. Uveďte použití fenolů.
14. Proč se ethery svými fyzikálními vlastnostmi (např. t.v. nebo rozpustnost ve vodě) liší od izomerních alkoholů?
15. V čem spočívá nebezpečí při práci s ethery a jak tomuto nebezpečí zabránit?
16. Co jsou thioly a thioethery?

8.5. Karbonylové sloučeniny.

8.5.1. Názvosloví karbonylových sloučenin.

Karbonylové sloučeniny jsou aldehydy a ketony.

V pojmenovávání aldehydů se především uplatňuje systematické názvosloví. Některé jednoduché a dlouho známé aldehydy se pojmenovávají i triviálními názvy. **V systematickém názvu aldehydu je k základu názvu (= jméno základní sloučeniny) připojena přípona -al.** Dvousložkové názvosloví se při pojmenovávání aldehydů nevyužívá:

	$\text{H}-\text{CH}=\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
S:	methanal	ethanal	propanal
T:	formaldehyd	acetaldehyd	propionaldehyd

Rovněž v pojmenovávání ketonů upřednostňujeme systematické názvosloví. **V systematickém názvu ketonu je k základu názvu (= jméno základní sloučeniny) připojena přípona -on.** U ketonů s pěti a více uhlíkovými atomy v hlavním řetězci je nutné navíc označit umístění (= polohu) karbonylové skupiny numerickou předponou k odlišení polohových izomerů. Vzhledem k umístění ketonové karbonylové skupiny uvnitř uhlíkového řetězce lze v molekule ketonu rozlišit dva uhlovodíkové zbytky. Proto **dvousložkový název obsahuje jména obou uhlovodíkových zbytků seřazených abecedně s připojeným slovem keton.** Některé velmi známé a rozšířené ketony se pojmenovávají triviálními názvy:

	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
S:	propanon	pentan-3-on	pentan-2-on
D:	dimethylketon	diethylketon	methylpropylketon
T:	aceton		

Pozn. Mezi ketony patří také chinony vznikající oxidací dvojsytných fenolů.

8.5.2. Příprava a výroba karbonylových sloučenin.

Karbonylové sloučeniny se připravují i vyrábějí oxidací alkoholů. Oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy, oxidací sekundárních alkoholů ketony.

8.5.3. Fyzikální vlastnosti karbonylových sloučenin.

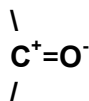
Ze všech karbonylových sloučenin je jediný methanal (formaldehyd) za normálních podmínek plynného skupenství (t.t. $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$, t.v. $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$). Je dobře rozpustný ve vodě. Ostatní aldehydy a ketony jsou kapalné nebo pevné látky (díky přítomnosti polární karbonylové skupiny může mezi molekulami působit přitažlivá síla dipól-dipól). Ve srovnání s hydroxysloučeninami však mají podstatně nižší teploty varu. Je tomu tak proto, že aldehydy ani ketony nemohou vytvářet větší shluky molekul pomocí vodíkových vazeb, neboť jejich molekuly neobsahují vodíkové atomy s částečným kladným nábojem.

Aldehydy i ketony s nejvýše čtyřmi uhlíkovými atomy jsou rozpustné ve vodě. Ostatní (s pěti a více uhlíkovými atomy) jsou s vodou omezeně mísitelné až nerozpustné.

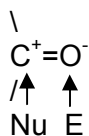
Některé karbonylové sloučeniny se vyznačují štiplavým zápachem a dráždí k slzení (např. formaldehyd, acetaldehyd), jiné se naopak vyznačují příjemnou vůní (např. aldehyd citral z citrónové silice).

8.5.4. Chemické vlastnosti karbonylových sloučenin.

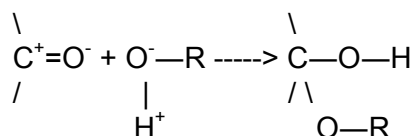
Chemické vlastnosti karbonylových sloučenin jsou dány především vlastnostmi karbonylové skupiny. **Karbonylová skupina je polární s částečným kladným nábojem na atomu uhlíku a záporným na atomu kyslíku.** Důležitá je i polarizovatelnost (snadnost heterolytického štěpení) vazeb v karbonylové skupině. Snadno polarizovatelná je především vazba π .



Takto polarizovaná vazba umožňuje napadení částečně kladně nabitého uhlíkového atomu nukleofilními činidly nebo částečně záporně nabitého kyslíkového atomu elektrofilními činidly, především protonem z kyselin.

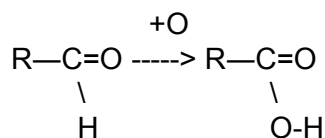


Častější a snadněji proveditelné je připojení (= adice) nukleofilního činidla k uhlíkovému atomu karbonylové skupiny. Proto **typickou reakcí karbonylových sloučenin je nukleofilní adice (A_N)**. Aldehydy jsou reaktivnější než ketony. **Nejdůležitější nukleofilní adicí aldehydů** (z hlediska častosti jejího provádění v laboratořích i z hlediska biologického významu) **je adice alkoholu**.



Produkt adice alkoholu na karbonylovou skupinu se nazývá poloacetal.

Významnou reakcí aldehydů je jejich snadná oxidace na karboxylové kyseliny.



Protože karbonylová skupina aldehydů se snadno oxiduje na skupinu karboxylovou, **aldehydy mají redukční účinky**. Proto se aldehydy v laboratorní praxi používají jako redukční činidla. **Ketony na karboxylové kyseliny oxidovat nelze. Ketony nemají redukční účinky.**

Redukční účinky aldehydů (ale i jiných organických sloučenin) lze prokázat jejich reakcí s TOLLENSOVÝM nebo FEHLINGOVÝM činidlem.

TOLLENSOVO činidlo sestává ze dvou odděleně uchovávaných roztoků (zpravidla označovaných čísly I a II). Roztok I je 5% vodný roztok dusičnanu stříbrného. Roztok II je 10% vodný roztok hydroxidu sodného. Těsně před upotřebením se oba roztoky smíchají v poměru 1:1. Ke směsi obou roztoků se potom po kapkách přidává 2% vodný roztok amoniaku tak dlouho, až se vylučovaný oxid stříbrný právě rozpustí na $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (aq). **Podstatou důkazu aldehydu** (nebo jiné látky s redukčními účinky) **TOLLENSOVÝM činidlem je redukce Ag^I** (bezbarvý roztok) **aldehydem** (nebo jinou látkou s redukčními účinky) **na kovové stříbro**, které se v podobě stříbrného zrcátka vylučuje na vnitřním povrchu zkumavky.

FEHLINGOVO činidlo sestává rovněž ze dvou odděleně uchovávaných roztoků označovaných čísly I a II. Roztok I obsahuje vodný roztok síranu měďnatého (3,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/100 \text{ ml H}_2\text{O}$). Roztok II obsahuje vinan draselno-sodný (17 g) a hydroxid sodný (6 g) rozpuštěných ve 100 ml vody. **Podstatou důkazu aldehydu** (nebo jiné látky s redukčními účinky) **FEHLINGOVÝM činidlem je redukce Cu^{II}** (vodný roztok modré barvy) **aldehydem** (nebo jinou látkou s redukčními účinky) **na kovovou měď** (pevné skupenství, červenohnědá barva) **nebo oxid měďný** (pevné skupenství, červená barva). Oba produkty se v podobě souvislé vrstvy vylučují na vnitřním povrchu zkumavky.

Důkaz redukčních účinků FEHLINGOVÝM činidlem se provádí za varu reaktantů, důkaz TOLLENSOVÝM činidlem jen za mírně zvýšené teploty.

Aldehydy i ketony lze redukovat. Redukcí aldehydů vznikají primární alkoholy, redukci ketonů sekundární alkoholy.

8.5.5. Přehled nejdůležitějších karbonylových sloučenin.

Methanal (formaldehyd, $\text{H}-\text{CH}=\text{O}$) je bezbarvý, štiplavý plyn (dráždí dýchací cesty) snadno rozpustný ve vodě. Jeho 30 – 40% vodný roztok se nazývá formalin a užívá se jako dezinfekční prostředek a ke konzervaci biologických materiálů. V chemickém průmyslu se formaldehyd používá při výrobě plastů (např. fenoplastů, aminoplastů). Reakcí s amoniakem se přeměňuje na hexamethylentetramin (= urotropin) používaný pod názvem "pevný líh" do turistických vaříčků a k výrobě výbušniny hexagenu. Ve vodném roztoku formaldehyd polymeruje na cyklické polymery trioxymethylen a tetraoxymethylen, které jsou ve vodě nerozpustné. Formaldehyd má karcinogenní účinky.

Ethanal (acetaldehyd, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$) je nízkovroucí (t.v. 20,4 °C), ostře páchnoucí kapalina. S vodou se mísí v každém poměru. Jeho cyklický tetramer (metaldehyd) se používal jako pevný líh v turistických vaříčcích. Pro jeho jedovatost se však od tohoto použití upouští a metaldehyd se nahrazuje již zmíněným urotropinem. V chemickém průmyslu je ethanal surovinou pro výrobu mnoha organických sloučenin (např. kyseliny octové, 1-butanolu).

Propanon (aceton, dimethylketon, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$) je hořlavá kapalina (t.v. 56 °C) neomezeně mísitelná s vodou. Jeho směs par se vzduchem po zapálení vybuchuje. Pro své

výborné rozpouštěcí schopnosti se používá jako laboratorní i průmyslové rozpouštědlo (např. pro nitrocelulosové nátěrové hmoty). Je rovněž surovinou pro výrobu polymethylmethakrylátových pryskyřic (= plexiskla).

Cyklohexanon je výchozí látkou pro výrobu syntetických vláken (např. polyamidu 6 neboli silonu).

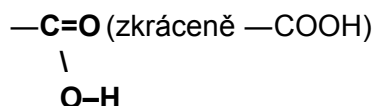
8.5.6. Otázky a úkoly.

1. Napište racionální vzorce (dle vlastního výběru) tří acyklických aldehydů, jednoho aromatického aldehydu a jednoho nasyceného cyklického aldehydu a pojmenujte je systematickými názvy.
2. Napište racionální vzorce (dle vlastního výběru) pěti acyklických ketonů, dvou chinonů a jednoho nasyceného cyklického ketonu a pojmenujte je systematickými názvy.
3. Vysvětlete, proč karbonylové sloučeniny mají nižší teploty varu než hydroxysloučeniny.
4. Proč karbonylové sloučeniny reagují s nukleofilními i elektrofilními činidly?
5. Napište reakční schéma oxidace propanalu.
6. Napište reakční schémata redukce propanalu a redukce propanonu a pojmenujte produkty.
7. Kterou reakcí karbonylových sloučenin vznikají poloacetal?
8. Kterými činidly dokážete redukční účinky aldehydů? Na jakém principu je důkaz těmito činidly založen?
9. které karbonylové sloučeniny se používají k výrobě plastů?
10. Co je "pevný líh" a z čeho se vyrábí?

8.6. Karboxylové kyseliny.

8.6.1. Obecná charakteristika a rozdělení karboxylových kyselin.

Karboxylové kyseliny jsou kyslíkaté deriváty s kyslíkovým atomem v hybridním stavu sp^2 . **Jejich charakteristickou skupinou je karboxylová skupina:**



Podle počtu karboxylových skupin v molekule **se** karboxylové kyseliny **rozdělují na jednosytné** (monokarboxylové) **a vícesytné** (di-, tri-, tetra-, karboxylové).

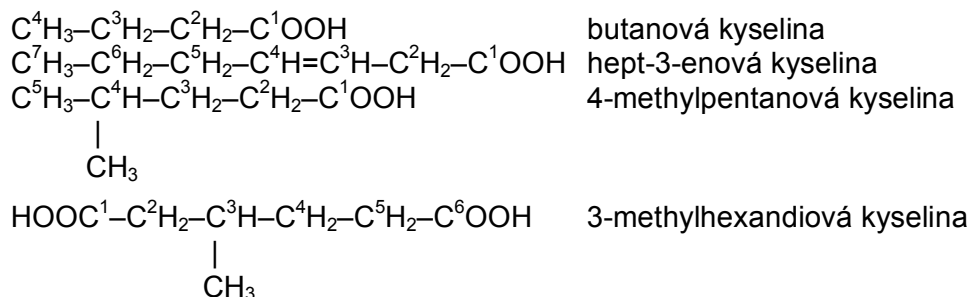
8.6.2. Názvosloví karboxylových kyselin.

V pojmenování karboxylových kyselin jsou velmi rozšířené triviální názvy. Je to proto, že karboxylové kyseliny jsou v organismech velmi rozšířené, a proto byly z biologického materiálu (organismů) izolovány a poznávány již začátkem 19. století, kdy triviální názvosloví bylo jediným způsobem pojmenovávání organických sloučenin. Dokladem jsou názvy např. kyselina mravenčí, octová, máselná, palmitová, stearová, olejová atd. Triviální názvy karboxylových kyselin jsou běžně v odborné literatuře používány.

Systematický název je tvořen přídatným jménem (uvádí se jako první) **a podstatným jménem** (uvádí se jako druhé). Pořadí slov v názvu karboxylové kyseliny je tedy opačné než v názvech anorganických kyselin!

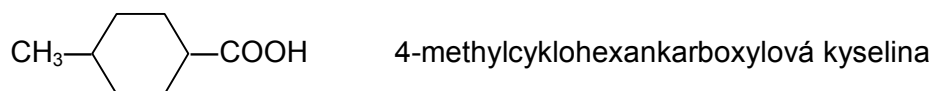
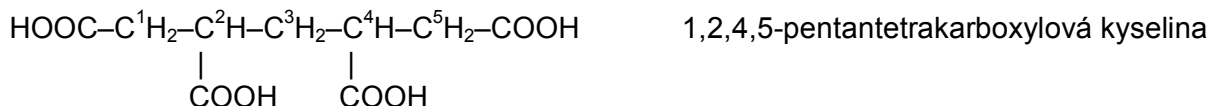
Přídavné jméno lze u většiny karboxylových kyselin utvořit dvojím způsobem. **Většinu karboxylových kyselin lze pojmenovat dvěma systematickými názvy.**

První způsob tvorby přídavného jména se nejčastěji používá pro pojmenování **karboxylových kyselin s nerozvětveným i rozvětveným acyklickým řetězcem**. Přídavné jméno se tvoří z názvu základní sloučeniny (ten tvoří základ přídavného jména) a zakončení **-ová** nebo **-diová**, jde-li o dvojsytnou kyselinu. **Uhlíkový atom karboxylové skupiny je v tomto způsobu pojmenování považován za součást hlavního řetězce a označen číslem 1.**



Druhý způsob tvorby přídavného jména se používá pro pojmenování **karboxylových kyselin s acyklickým řetězcem, ale s větším počtem karboxylových skupin a dále karboxylových kyselin s cyklickými uhlovodíkovými zbytky.**

Přídavné jméno se tvoří z názvu základní sloučeniny utvořené odtržením všech karboxylových skupin (i ostatních substituentů). Tento název je základem přídavného jména. K tomuto základu se připojí zakončení **-karboxylová, -dikarboxylová, -trikarboxylová** atd. **Karboxylová skupina v tomto způsobu pojmenování není součástí hlavního řetězce, ale je substituent.** Uhlíkové atomy hlavního řetězce se číslují tak, aby karboxylové skupiny (jako názvoslovně nejdůležitější substituenty) měly co nejmenší čísla.



Protože **druhý způsob pojmenování karboxylových kyselin lze použít i pro pojmenování jednoduchých acyklických kyselin**, mají tyto jednoduché kyseliny dva systematické názvy:

butanová kyselina	= propankarboxylová kyselina
hept-3-enová kyselina	= hex-2-enkarboxylová kyselina
4-methylpentanová kyselina	= 3-methylbutankarboxylová kyselina
3-methylhexandiová kyselina	= 2-methylbutan-1,4-dikarboxylová kyselina

Triviální názvy jsou běžně používané zejména u těchto karboxylových kyselin:

methanová kyselina	= mravenčí kyselina
ethanová kyselina	= octová kyselina
propanová kyselina	= propionová kyselina
butanová kyselina	= máselná kyselina
hexadekanová kyselina	= palmitová kyselina
oktadekanová kyselina	= stearová kyselina
oktadeka-9-enová kyselina	= olejová kyselina

ethandiová kyselina	= šťavelová kyselina
butandiová kyselina	= jantarová kyselina
<i>trans</i> -butendiová kyselina	= fumarová kyselina
<i>cis</i> -butendiová kyselina	= maleinová kyselina
benzen-1,2-dikarboxylová kyselina	= ftalová kyselina
benzen-1,4-dikarboxylová kyselina	= tereftalová kyselina
hexandiová kyselina	= adipová kyselina

V případě triviálních názvů lze obrátit pořadí slov (nejprve podstatné jméno potom přídavné jméno).

8.6.3. Fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin.

Jednosytné karboxylové kyseliny s acyklickým řetězcem vykazují ve své homologické řadě vzrůst teplot tání (až na výjimky na počátku řady) a varu:

Kyselina	Vzorec	T.t.	T.v.
methanová-mravenčí	H-COOH	8	100
ethanová-octová	CH ₃ -COOH	17	118
propanová-propionová	CH ₃ -CH ₂ -COOH	-22	141
butanová-máselná	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	-8	163
pentanová-valerová	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	-34	186
hexanová-kapronová	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	-2	206
oktanová-kaprylová	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	16	240
dodekanová-laurová	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	44	299
tetradekanová-myristová	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	54	-
hexadekanová-palmitová	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	63	-
oktadekanová-stearová	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	69	-
eikosanová-arašídová	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	75	-

To znamená, že **první členy homologické řady těchto kyselin jsou za normální teploty** (považováno 20 °C) **kapalné, ostatní pevné amorfní (= beztvaré) látky**. Počínaje kyselinou myristovou se při zahřívání "nedoživají" teploty varu, protože se rozkládají. Jejich poměrně vysoké teploty varu jsou způsobeny vytvářením vodíkových vazeb mezi molekulami (srovnej s alkoholy!). Prvé tři jsou ostře čpící, střední (C₄-C₉) odporně páchnou, vyšší jsou bez zápachu.

Vícesytné karboxylové kyseliny s acyklickým řetězcem a rovněž všechny karboxylové kyseliny s cyklickým uhlovodíkovým zbytkem (aromatickým i nearomatickým) **jsou pevné krystalické látky**.

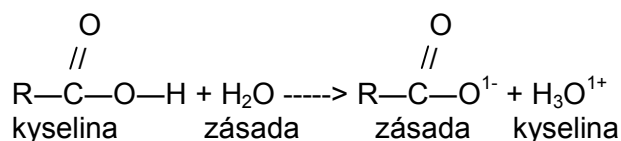
Jednosytné a dvojsytné karboxylové kyseliny s krátkým acyklickým uhlovodíkovým zbytkem jsou rozpustné ve vodě. V jejich homologických řadách rozpustnost klesá.

Ostatní karboxylové kyseliny (s větším počtem karboxylových skupin nebo s cyklickým uhlovodíkovým zbytkem) jsou ve vodě rozpustné jen málo nebo vůbec.

8.6.4. Chemické vlastnosti karboxylových kyselin.

Chemické vlastnosti karboxylových kyselin rozhodujícím způsobem ovlivňuje struktura a vlastnosti karboxylové skupiny. V karboxylové skupině se výrazně uplatňuje indukční efekt způsobený kyslíkovým atomem v hybridním stavu sp². Tento indukční efekt

zvyšuje polaritu i polarizovatelnost vazeb, zejména polarizovatelnost vazby –O–H. Proto se vodíkový atom této hydroxylové skupiny odštěpuje v podobě kationtu vodíku již působením slabých zásad, např. vody:

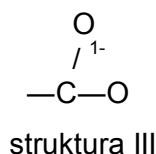


Indukční efekt způsobuje, že **karboxylové kyseliny jsou podstatně silnější kyseliny než alkoholy**, které indukční efekt nevykazují. Přesto z hlediska schopnosti odštěpovat kation vodíku (z hlediska síly) patří karboxylové kyseliny mezi slabé (nejsilnější je kyselina mravenčí), s disociačními konstantami 10^{-4} až 10^{-6} . **Karboxylové kyseliny jsou slabé elektrolyty.**

Acidobazickou reakcí karboxylových kyselin vzniká karboxylátový anion $\text{R}-\text{COO}^{1-}$. Jeho strukturu lze zapsat dvěma mezními strukturními vzorci tzv. rezonanční vzorce) podobně jako strukturu nitroskupiny:



Z uvedených strukturálních vzorců ani jeden nevystihuje skutečnou konstituci karboxylátového aniontu. **Skutečná struktura karboxylátového aniontu** je průměrem obou mezních (=krajních) struktur a **vyznačuje se delokalizovanými π -elektrony a značnou stálostí:**



Právě velká stabilita karboxylátového aniontu je hlavní příčinou jeho vzniku a tedy ochoty karboxylových kyselin jej vytvořit odštěpením kationtu vodíku.

Karboxylové kyseliny poskytují všechny reakce charakteristické pro jakékoliv kyseliny (tedy i anorganické):

- 1. Reakce s hydroxidy** (acidobazické reakce, neutralizace). **Produktem jsou soli karboxylových kyselin a voda.**
- 2. Reakce s kovy** ležícími v BEKETOVOVĚ řadě nalevo od vodíku (redoxní reakce, kov má funkci redukčního činidla). **Produktem jsou soli karboxylových kyselin a vodík.**
- 3. Reakce s alkoholy** (esterifikace). **Produktem jsou estery karboxylových kyselin a voda.** Protože mnoho biologicky významných látek jsou estery (nejenom karboxylových kyselin, ale i kyselin anorganických, zejména kyseliny H_3PO_4), je esterifikace velmi důležitou reakcí metabolismu.

8.6.5. Přehled nejdůležitějších karboxylových kyselin.

Pro velký počet laboratorně, technicky i biologicky významných karboxylových kyselin je užitečné rozdělit množinu karboxylových kyselin podle typu uhlíkového řetězce, druhu vazeb mezi uhlíkovými atomy a počtu karboxylových skupin:

1. Jednosytné nasycené acyklické karboxylové kyseliny
2. Vícesytné nasycené acyklické karboxylové kyseliny
3. Jednosytné nenasycené acyklické karboxylové kyseliny
4. Vícesytné nenasycené acyklické karboxylové kyseliny
5. Jednosytné aromatické karboxylové kyseliny
6. Vícesytné aromatické karboxylové kyseliny.

1. Jednosytné nasycené acyklické karboxylové kyseliny.

Methanová kyselina (kyselina mravenčí, H-COOH)

V přírodě se vyskytuje např. v žahavých chlupech kopřiv nebo v žahadlech některých druhů mravenců. Je bezbarvá, ostře čpící kapalina s leptavými účinky. Pro své baktericidní účinky se používá v potravinářství ke konzervování potravin.

Ethanová kyselina (kyselina octová, CH₃-COOH)

V přírodě se vyskytuje volná i ve formě esterů. Vzniká mikrobiální oxidací zředěných vodných roztoků ethanolu (tzv. kysání vína). Je bezbarvá kapalina štiplavého zápachu s leptavými účinky. Její 6 – 8% vodný roztok se nazývá ocet. V chemickém průmyslu se používá např. k výrobě acetátů celulosy (esterifikací celulosy) sloužících k výrobě syntetických vláken, vinylacetátu používaného k výrobě emulzních nátěrových hmot tzv. latexů a k výrobě lepidel. Estery octan ethylnatý a octan butylnatý jsou významnými rozpouštědly. Soli octan hlinitý a octan olovnatý se používají k léčbě otoků a zhmožděnin.

Butanová kyselina (kyselina máselná, CH₃-(CH₂)₂-COOH)

Je obsažena v podobě esteru s glycerolem v másle. Volná se vyskytuje v produktu potních žláz – potu. Svým odporným zápachem připomíná žluklý tuk.

Hexadekanová kyselina (kyselina palmitová, CH₃-(CH₂)₁₄-COOH)

Oktadekanová kyselina (kyselina stearová, CH₃-(CH₂)₁₆-COOH)

Obě tyto kyseliny jsou v podobě esterů s glycerolem nejhojněji se vyskytující karboxylové kyseliny v tucích.

2. Vícesytné nasycené acyklické karboxylové kyseliny.

Ethandiová kyselina (kyselina šťavelová, HOOC-COOH)

V přírodě se vyskytuje v podobě solí v některých druzích rostlin, např. šťavelu nebo šťovíku. Je jedovatá. Její vodné roztoky se používají v kvantitativní analytické chemii jako odměrné činidlo.

Hexandiová kyselina (kyselina adipová, HOOC-(CH₂)₄-COOH)

Je jednou ze základních surovin při výrobě syntetických vláken polyamidového typu, např. nylonu (čti najlonu).

3. Jednosytné nenasycené acyklické karboxylové kyseliny.

2-methylpropenová kyselina (kyselina methakrylová, CH₂=C-COOH)



Je základní surovinou pro výrobu polyakrylových plastů. Polymerací jejího methylesteru se vyrábí organické sklo zvané plexisklo (obchodní název v ČR je Umaplex)

Oktadeka-9-enová kyselina (kyselina olejová, CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH)

V podobě esteru s glycerolem je nejrozšířenější nenasycenou karboxylovou kyselinou v rostlinných olejích.

4. Vícesytné nenasyčené acyklické karboxylové kyseliny

***trans*-butendiová kyselina (kyselina fumarová, HOOC–CH=CH–COOH)**

Používá se v potravinářství jako přísada do prášků do pečiva nebo šumivých prášků (místo kyseliny vinné)

5. Jednosytné aromatické karboxylové kyseliny.

Benzenkarboxylová kyselina (kyselina benzoová, C₆H₅–COOH)

Používá se v potravinářství pro svoje konzervační účinky a antioxidační vlastnosti. V lékařství se používá k léčbě některých kožních infekcí. V chemickém průmyslu je surovinou pro výrobu mnoha aromatických sloučenin

6. Vícesytné aromatické karboxylové kyseliny.

Benzen-1,4-dikarboxylová kyselina (kyselina tereftalová, C₆H₄(COOH)₂)

Polykondenzací s ethandiolem tvoří makromolekulární estery, z nichž se zhotovují syntetická textilní vlákna, např. Tesil nebo Slotera a foliové výrobky, např. magnetofonové pásky nebo filmy.

8.6.6. Otázky a úkoly.

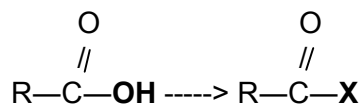
1. Napište racionální vzorce karboxylových kyselin uvedených v kap. 8.6.2.
2. Napište racionální vzorce těchto karboxylových kyselin: oktankarboxylová, 4-ethylbenzoová, hexanová, pentanová, cyklopentan-1,2-dikarboxylová, heptankarboxylová, hex-4-enová, heptandiová, 4-methylpenta-2,4-dienová, 3-vinyhex-4-ynová, 4-bifenyلكarboxylová, naftalen-1,3,5-trikarboxylová kyselina.
3. Napište reakční schéma reakcí:
 - a) butanové kyseliny s ethanolem
 - b) pent-2-enové kyseliny s hydroxidem sodným
 - c) propanové kyseliny se sodíkem
 - d) ethylesteru kyseliny octové s hydroxidem draselným
4. Vysvětlete strukturu karboxylátového aniontu.
5. Vysvětlete příčiny kyselosti karboxylových kyselin.
6. Vyjmenujte karboxylové kyseliny používané:
 - a) v potravinářství (k jakým účelům se používají)
 - b) při výrobě plastů a syntetických vláken (které plasty a syntetická vlákna se z těchto karboxylových kyselin vyrábějí a jakými reakcemi?)
7. Které karboxylové kyseliny jsou biologického původu a jaké funkce v organismech zastávají?

8.7. Deriváty karboxylových kyselin.

8.7.1. Obecná charakteristika a rozdělení derivátů karboxylových kyselin.

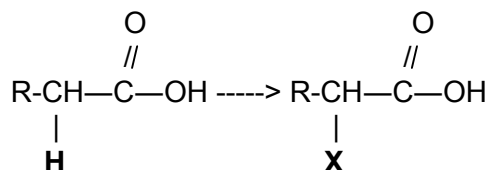
Deriváty karboxylových kyselin jsou organické sloučeniny odvozené od karboxylových kyselin. (Jakési deriváty vyššího typu – "deriváty derivátů"). Deriváty karboxylových kyselin lze myšlenkově odvodit dvojím způsobem. To znamená, že **existují dvě skupiny derivátů karboxylových kyselin.** Jsou to **deriváty funkční a deriváty substituční.**

1. Funkční deriváty karboxylových kyselin vznikají nahrazením skupiny -OH v karboxylové skupině atomem jiného prvku nebo jinou skupinou atomů po homolytickém odštěpení hydroxylové skupiny:



X je atom nebo skupina atomů.

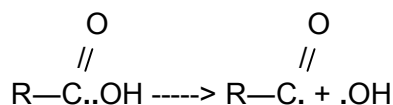
2. Substituční deriváty karboxylových kyselin vznikají nahrazením jednoho nebo několika vodíkových atomů v uhlovodíkovém zbytku karboxylové kyseliny atomem jiného prvku nebo skupinou atomů, např.:



X je atom prvku (s výjimkou vodíku) nebo skupina atomů.

8.7.2. Funkční deriváty karboxylových kyselin.

Myšleným nebo skutečným odtržením hydroxylové skupiny z karboxylu po homolytickém rozštěpení chemické vazby vznikne jednovazný radikál zvaný **acyl**:



Acyl

U prvních dvou monokarboxylových kyselin (kyselina mravenčí a kyselina octová) mají acyly vžitá triviální pojmenování. **Acyl kyseliny mravenčí se nazývá formyl, acyl kyseliny octové acetyl.** Spojením acylu s atomem prvku nebo skupinou atomů vznikne funkční derivát karboxylové kyseliny:



X funkční derivát

Podle prvku nebo skupiny prvků X rozlišujeme konkrétní druhy funkčních derivátů karboxylových kyselin. Nejznámější a nejrozšířenější funkční deriváty karboxylových kyselin jsou:

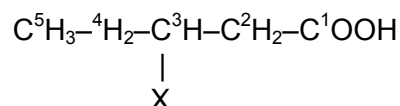
X	funkční derivát karboxylové kyseliny	obecný vzorec derivátu
halogen.	halogenid karboxylové kyseliny	R-CO-halogen
NH ₂ .	amid karboxylové kyseliny	R-CO-NH ₂
R-O.	ester karboxylové kyseliny	R-CO-O-R
R-CO-O.	anhydrid karboxylové kyseliny	R-CO-O-OC-R

Většina funkčních derivátů karboxylových kyselin je velmi reaktivní. Proto se používají např. v preparativní chemii místo méně reaktivních karboxylových kyselin.

8.7.3. Substituční deriváty karboxylových kyselin.

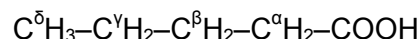
8.7.3.1. Rozdělení substitučních derivátů karboxylových kyselin.

Substituční deriváty karboxylových kyselin obsahují v uhlovodíkovém zbytku karboxylové kyseliny nejméně jednu další charakteristickou skupinu (někdy pouze jednoatomovou, např. atom halogenu). Poloha této další charakteristické skupiny se označuje buď numerickou předponou (uhlíkový řetězec se čísluje od karboxylové skupiny, její uhlíkový atom má číslo 1), např.:



Tento způsob označování polohy substituentu (charakteristické skupiny) se používá v souvislosti se systematickým názvem derivátu.

Nebo lze umístění charakteristické skupiny na uhlovodíkovém zbytku karboxylové kyseliny označit písmenem řecké abecedy, přičemž uhlíkový atom v sousedství karboxylové skupiny se označuje písmenem α , další uhlíkový atom písmenem β atd. Tento způsob označování polohy substituentů se používá spolu s triviálním názvem sloučeniny:



Nejdůležitější a nejrozšířenější substituční deriváty karboxylových kyselin jsou: **halogenové kyseliny (halogenkyseliny)**, které obsahují jako substituent jeden nebo několik atomů halogenů, dále **hydroxylové kyseliny (hydroxykyseliny)** – obsahují jako substituent skupinu $-\text{OH}$), **ketonové kyseliny (ketokyseliny, resp. oxokyseliny)** – obsahují jako substituent skupinu $=\text{O}$) a **aminové kyseliny (aminokyseliny)** obsahující jako substituent skupinu $-\text{NH}_2$).

8.7.3.2. Společné chemické vlastnosti substitučních derivátů karboxylových kyselin.

Chemické vlastnosti substitučních derivátů karboxylových kyselin jsou ovlivněny přítomností karboxylové skupiny i další přítomnou charakteristickou skupinou. Obě charakteristické skupiny se sice vzájemně ovlivňují (v závislosti na jejich vzdálenosti od sebe), ale současně si zachovávají i svoje původní charakteristické vlastnosti. **Substituční deriváty karboxylových kyselin mají vlastnosti karboxylových kyselin a současně i vlastnosti dané přítomností další charakteristické skupiny.**

8.7.3.3. Halogenové kyseliny (halogenkyseliny).

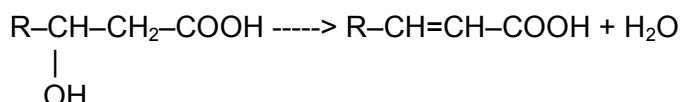
Jsou vždy silnější kyseliny než samotné karboxylové kyseliny. Příčinou jejich kyselosti je přítomnost elektronegativního atomu halového prvku, způsobujícího v molekule indukční efekt, který zvyšuje polaritu vazby $-\text{O}-\text{H}$ v karboxylové skupině a tím snadnost odštěpení kationtu vodíku. **Kyselost vzrůstá s počtem halogenových atomů v molekule, jejich elektronegativitou a blízkostí u karboxylové skupiny.** α -halogenové kyseliny jsou silnější než β -halogenové kyseliny, fluorové deriváty jsou silnějšími kyselinami než chlorové, bromové a jodové, dihalogenové a trihalogenové kyseliny jsou silnější než monohalogenové. Např. kyselina trichloroctová se svojí kyselostí blíží silným anorganickým kyselinám.

8.7.3.4. Hydroxylové kyseliny (hydroxykyseliny).

Hydroxykyseliny v sobě spojují vlastnosti alkoholů a karboxylových kyselin. Hydroxylová skupina ovlivňuje kyselost podstatně méně než atom halogenu. **Hydroxykyseliny jsou slabší kyseliny než halogenkyseliny.**

Zajímavé jsou vlastnosti β -hydroxykyselin a γ -hydroxykyselin (stejně tak i δ -hydroxykyselin).

β -Hydroxykyseliny zahříváním ztrácejí vodu a přeměňují se na α,β -nenасыcené karboxylové kyseliny:



γ -Hydroxykyseliny (a rovněž i δ -hydroxykyseliny) se v kyselém prostředí samy snadno esterifikují. Probíhá tzv. intramolekulární esterifikace (reaguje hydroxylová skupina s karboxylovou skupinou téže molekuly) a vzniká tzv. vnitřní ester (γ -lakton nebo δ -lakton) s cyklickou strukturou. γ -lakton i δ -lakton vznikají velmi snadno proto, že vzniklá cyklická struktura je velmi stabilní (γ -lakton tvoří pětičlenný a δ -lakton šestičlenný cyklus atomů). V pětičlenném cyklu jsou vazebné úhly 109° , šestičlenný kruh je stabilizován tvorbou vaničkové nebo židličkové konformace. Vznik laktonů s větším počtem atomů v cyklu je z prostorových důvodů mnohem nesnadnější.

Nejjednodušší hydroxykyselinou je **hydroxyethanová kyselina (kyselina hydroxyoctová, kyselina glykolová, HO-CH₂-COOH)**. Je obsažena v nedozrálých rostlinných plodech.

V přírodě nejrozšířenější je **2-hydroxypropanová kyselina (kyselina hydroxypropionová, kyselina mléčná, CH₃-CH(OH)-COOH)**.



V přírodě vzniká kvašením kyseliny pyrohroznové působením některých mikroorganismů, např. bakteriemi rodu *Lactobacillus*. V praxi se tyto mikroorganismy využívají při výrobě jogurtu nebo kyselého mléka, což jsou výrobky s vysokým obsahem kyseliny mléčné. Kyselina mléčná rovněž vzniká z kyseliny pyrohroznové při namáhavé svalové činnosti. Její přítomnost ve svalech snižuje hodnotu pH (zvyšuje kyselost ve svalové tkáni), což je příčinou bolestivosti svalů po intenzivní svalové námaze.

Biologicky významné (protože jsou nezbytnou součástí biochemických procesů) jsou **2-hydroxybutandiová kyselina (kyselina jablečná) a 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina (kyselina citrónová)**.

V rostlinných plodech, např. ve vinných hroznech je obsažena **2,3-dihydroxybutandiová kyselina (kyselina vinná)**, jejíž sodno-draselná sůl známá pod názvem SEIGNETOVA sůl je složkou FEHLINGOVA činidla.

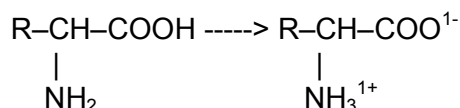
8.7.3.5. Ketonové kyseliny (ketokyseliny, oxokyseliny).

Mnohé ketokyseliny (novější název je oxokyseliny) jsou biologicky velmi významné. V organismech nejrozšířenější je **2-oxopropanová kyselina (kyselina pyrohroznová, CH₃-CO-COOH)**. Další biologicky nezbytné jsou **2-oxobutandiová (kyselina oxalooctová, HOOC-CO-CH₂-COOH), 2-oxopentandiová (kyselina oxoglutarová, HOOC-CO-CH₂-CH₂-COOH), 1-oxopropan-1,2,3-trikarboxylová (kyselina oxalojantarová, HOOC-CO-CH(COOH)-CH₂-COOH)**.

8.7.3.6. Aminové kyselina (aminokyseliny).

Aminokyseliny ve svých molekulách obsahují jak karboxylovou skupinu s kyselými vlastnostmi, tak i aminoskupinu, která je zásaditá. Aminokyseliny jsou amfoterní látky. V přírodě jsou nejrozšířenější α -aminokyseliny (v dalším textu α -AK nebo jen AK).

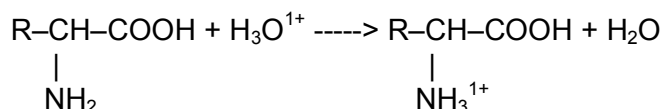
Přítomnost dvou charakteristických skupin s opačnými acidobazickými vlastnostmi výrazně ovlivňuje fyzikální i chemické vlastnosti AK. Vzájemnou intramolekulární reakcí obou charakteristických skupin nabývají molekuly AK dipólový charakter:



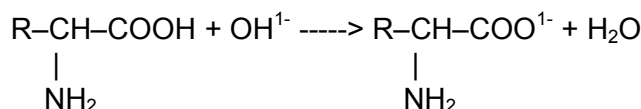
Proto jsou AK krystalické látky s iontovou krystalovou strukturou a fyzikálními vlastnostmi z toho vyplývajícími. **AK mají poměrně vysoké teploty tání**, zpravidla přes 200 °C (pokud se při zahřívání teploty tání vůbec dožijí, zpravidla se rozkládají ještě před dosažením této teploty). **Dobře se rozpouštějí ve vodě**, ale jsou nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech.

Jejich amfoterní charakter se projevuje rozdílným chováním v kyselém prostředí (v přítomnosti H_3O^{1+}) a zásaditém prostředí (v přítomnosti OH^{1-}):

1. Struktura molekuly AK v kyselém prostředí:



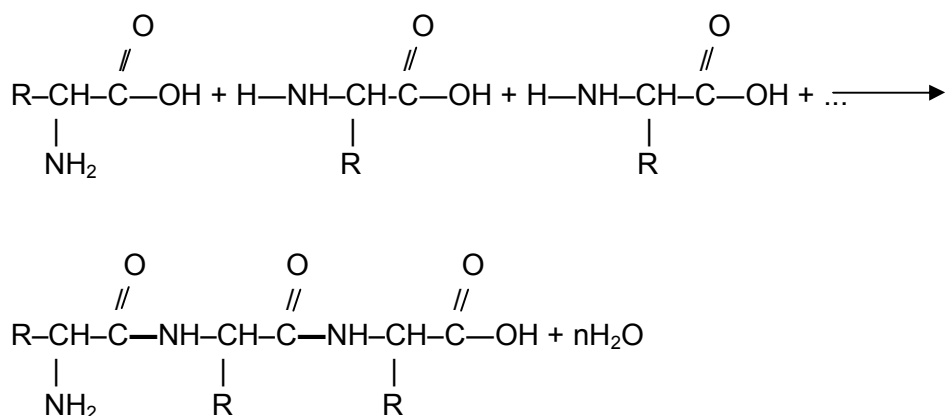
2. Struktura molekuly AK v zásaditém prostředí:



Z uvedených příkladů vyplývá, že v kyselém prostředí se AK chovají jako zásady (reaguje jejich zásaditá aminoskupina), v zásaditém prostředí se AK chovají jako kyseliny (reaguje jejich kyselá karboxylová skupina).

Dokonale dipolární strukturu mají AK pouze při určitém pH (pouze při určité koncentraci H_3O^{1+} a OH^{1-}). Toto pH se nazývá izoelektrický bod. Pro většinu AK (pokud jejich molekuly obsahují stejný počet aminoskupin i karboxylových skupin) se toto pH sice pohybuje kolem hodnoty 7 (neutrální), ale jeho přesná hodnota vždy závisí na konkrétní struktuře celé molekuly AK. Pro AK s jednou aminoskupinou a dvěma karboxylovými skupinami (tzv. kyselé AK) má pH izoelektrického bodu hodnotu přibližně 3. Pro AK se dvěma aminoskupinami a jednou karboxylovou (tzv. zásadité AK) má pH izoelektrického bodu hodnotu přibližně 10. **V izoelektrickém bodě mají AK nejmenší rozpustnost ve vodě.**

Pro existenci života na Zemi je nejdůležitější chemickou vlastností AK jejich schopnost spojovat se (kondenzovat) do větších celků. Tak z aminokyselin vznikají složité molekuly peptidů a bílkovin. Reakce jejich vzniku se nazývá kondenzace (je-li počet spojených molekul AK velký a spojením vznikne makromolekula, nazývá se polykondenzace). **Sousední AK jsou ve vzniklém útvaru (peptid nebo bílkovina) poutány chemickou vazbou zvanou peptidická vazba. Při kondenzaci (polykondenzaci) AK reaguje karboxylová skupina jedné AK s aminoskupinou sousední AK:**



Přesto, že AK je poznáno asi 300, pouze 20 je potřebných pro výstavbu všech peptidů a bílkovin všech organismů na Zemi.

8.7.4. Otázky a úkoly.

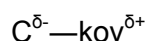
1. Vysvětlíte odvození funkčních a substitučních derivátů karboxylových kyselin.
2. Uveďte příklady skupin funkčních a substitučních derivátů karboxylových kyselin a napište jejich obecné vzorce.
3. Co jsou acyly? Napište racionální vzorce formylu a acetylu.
4. Vysvětlíte příčiny vyšší kyselosti halogenových kyselin ve srovnání s nesubstituovanými karboxylovými kyselinami. Které všechny skutečnosti ovlivňují kyselost halogenových kyselin a jak?
5. Vyjmenujte biologicky významné hydroxykyseliny a uveďte jejich racionální vzorce.
6. Co jsou laktony a jak vznikají?
7. Kterými způsoby označujeme uhlíkové atomy v uhlovodíkovém zbytku substitučních derivátů karboxylových kyselin? Kdy se který způsob používá?
8. Napište reakční schéma dehydratace 3-hydroxybutanové kyseliny a pojmenujte produkt.
9. Napište racionální vzorce: 2-hydroxybutandiová kyselina, 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina, 2,3-dihydroxybutandiová kyselina.
10. Které jsou nejvýznamnější fyzikální vlastnosti AK a co je jejich příčinou?
11. Vysvětlíte příčiny amfoterního charakteru AK.
12. Napište reakční schéma chování AK v kyselém prostředí.
13. Napište reakční schéma chování AK v zásaditém prostředí.
14. Co je izoelektrický bod?
15. Nakreslete racionální vzorec AK v izoelektrickém bodě.
16. Co je peptidická vazba a jak vzniká? Její vznik ukažte na reakčním schématu reakce dvou molekul α -AK.

9. Organokovové sloučeniny a ostatní deriváty.

9.1. Obecná charakteristika organokovových sloučenin a ostatních derivátů.

Organokovové sloučeniny obsahují ve svých molekulách chemickou vazbu C-kov. V případě ostatních derivátů vazbu C-nekov, popř. vazbu C–O-nekov, pokud nekovový prvek ovlivňuje vlastnosti sloučeniny a její biologický nebo technický význam více než atom kyslíku.

Protože kovy (zejména ty, které jsou obvykle zastoupeny v syntetických organokovových sloučeninách) mají zpravidla mnohem menší elektronegativitu než uhlíkový atom, ke kterému jsou vázány, vyznačují se organokovové sloučeniny poměrně velkými částečnými náboji na atomech uhlíku (částečný záporný náboj) a kovu (částečný kladný náboj):



Proto všechny organokovové sloučeniny s velkými částečnými náboji jsou velmi reaktivní. Uhlíkový atom s částečným záporným nábojem má nukleofilní a zásadité vlastnosti. Některé organokovové sloučeniny jsou prudce jedovaté.

9.2. Přehled nejdůležitějších organokovových sloučenin.

1. Organohořečnaté a organolithné sloučeniny se vyznačují velmi polární vazbou C-kov. Jsou velmi reaktivní a používají se jako nukleofilní činidla v preparativní chemii.

2. Organohlinité sloučeniny, např. trialkylhliníky (R_3Al) se používají jako katalyzátory při výrobě syntetických makromolekulárních látek polymerací.

3. Organocíníčné sloučeniny se používají k hubení plísní (fungicidy). Příkladem je výrobek Lastanox.

4. Tetraethylolovo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) bylo dříve používanou přísadou do benzínu pro zvýšení oktanového čísla (tzv. olovnatý benzín).

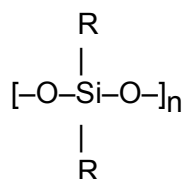
9.3. Přehled nejdůležitějších ostatních derivátů.

1. Organoarseničné sloučeniny jsou prudce jedovaté. Některé z nich byly v první světové válce zneužity jako bojové otravné látky (první zbraně hromadného ničení), např. zpuchýřující Lewisit (čti luisit): $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{As}(\text{Cl})_2$. Naopak organoarseničná sloučenina Salvarsan (*salve* = lat. zdraví) objevená v roce 1910 německým chemikem EHRLICHEM se používá jako účinný prostředek k léčení syfilidy.

2. Organofosforečné sloučeniny jsou většinou estery kyseliny trihydrogenfosforečné nebo sloučeniny obsahující kromě fosforu i jiné organogenní prvky, ale pro dominantnost fosforu na jejich vlastnosti, biologický význam a použití se zahrnují do této samostatné skupiny. Velmi používané organofosforečné sloučeniny jsou organofosfáty. Jsou prudce jedovaté. Některé organofosfáty lze zneužít jako chemické zbraně hromadného ničení, např. nervové jedy Sarin, Soman a Tabun. Jiné organofosfáty se používají jako insekticidy, např. Actellic EC 50, Parathion, Malathion, Pirimor. Mnoho esterů kyseliny trihydrogenfosforečné je naopak biologicky velmi významných a pro organismy nezbytných. O nich bude pojednáno v biochemických kapitolách.

3. Organokřemičité sloučeniny (= silikony).

Silikony jsou makromolekulární sloučeniny, v jejichž řetězci se pravidelně opakují atomy -Si-O-. Protože atomy křemíku jsou čtyřvázné, jsou ke každému atomu křemíku připojeny dva uhlovodíkové zbytky:



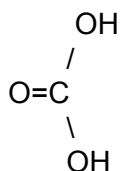
Makromolekuly silikonů mohou být lineární, cyklické nebo síťované.

Silikony s lineárními nebo cyklickými makromolekulami jsou olejovité kapaliny, stálé vůči teplu a odpuzující vodu (hydrofobní). Jsou nejedovaté. Se vzrůstající relativní molekulovou hmotností (s velikostí makromolekuly) se u lineárních silikonů snižuje jejich viskozita (kapalnost) a nabývají pevného skupenství (vazelíny, pasty). Silikonové oleje se používají např. k impregnaci materiálů proti vodě, pro poměrně vysokou teplotu varu a stálost (jsou stálé v teplotním rozmezí -75 °C až +250 °C) se používají k chlazení transformátorů v energetických zařízeních (tzv. transformátorový olej) a k mazání strojů pracujících v uvedeném teplotním rozmezí. Silikonové pasty a vazelíny se pro dobrou přilnavost k různým materiálům, snadnou roztíratelnost a odpuzování vody používají k výrobě čistících past na nábytek, obuv a karoserie automobilů.

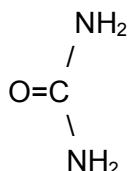
Silikony se zesíťovanými makromolekulami se vyznačují elasticností (pružností) a to na rozdíl od kaučuku i za vyšších i nižších teplot (od -100 °C do +250 °C). Používají se pod názvem silikonové kaučuky.

9.4. Organické deriváty kyseliny uhličité.

Odvozují se od kyseliny uhličité náhradou jejích hydroxylových skupin jinými skupinami atomů nebo atomy:

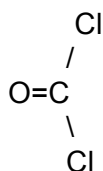


Nejznámějším derivátem kyseliny uhličité je močovina (diamid kyseliny uhličité):



Močovina je krystalická látka s teplotou tání 133 °C, dobře rozpustná ve vodě. Používá se v zemědělství jako dusíkaté hnojivo a jako přísada do krmiva skotu a jehňat (slouží jako zdroj biogenního dusíku). V chemickém průmyslu je důležitou surovinou při výrobě některých syntetických makromolekulárních látek, např. aminoplastů. Ve farmaceutickém průmyslu je surovinou pro výrobu barbiturátů používaných jako hypnotika.

Prudce jedovatým derivátem kyseliny uhličité je plyn fosgen (dichlorid kyseliny uhličité):



9.5. Otázky a úkoly.

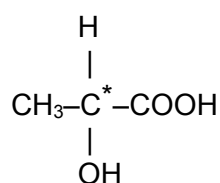
1. Uveďte příklady nejdůležitějších skupin organokovových derivátů a jejich použití.
2. Uveďte příklady nejdůležitějších organoarseničných, organofosforečných a organokřemičitých derivátů a jejich použití.
3. Jak vznikají organické deriváty kyseliny uhličité? Uveďte jejich příklady a použití.

10. Optická izomerie a optická aktivita látek.

Optická izomerie je spolu s izomerií geometrickou **příkladem prostorové (= konfigurační) izomerie**.

Pro konfigurační izomerii je charakteristické, že izomery mají shodnou konstituci (= stavbu molekul, druh chemických vazeb mezi atomy), ale liší se konfigurací (= uspořádáním atomů v prostoru). Příčinou geometrické izomerie je nemožnost volné otáčivosti atomů nebo skupin atomů kolem dvojné vazby. Přítomnost dvojné vazby proto umožňuje vytvoření dvou geometrických izomerů nazývaných *cis-* a *trans-* (např. kyselina maleinová a kyselina fumarová). Konfigurace geometrických izomerů *cis-* a *trans-* se liší v umístění skupin atomů vůči dvojné vazbě (buď ve stejné polorovině – izomer *cis-* nebo v opačných polorovinách – izomer *trans-*).

Příčinou optické izomerie je přítomnost asymetrického (= chirálního) uhlíkového atomu v molekule. Asymetrický uhlíkový atom je vždy v hybridním stavu sp^3 a váže na sebe vždy čtyři různé substituenty. Příkladem sloučeniny s asymetrickým uhlíkovým atomem je kyselina mléčná (2-hydroxypropanová kyselina):



Asymetrický uhlíkový atom se ve vzorci sloučeniny označuje C^* .

Asymetrický uhlíkový atom umožňuje vytvoření dvou optických izomerů. **Konfigurace (= prostorové uspořádání atomů) optických izomerů se od sebe liší jako předmět a jeho zrcadlový obraz.** V názvech se k odlišení obou izomerů nejčastěji používají písmenné přepony D- a L-. Pro označení izomeru je rozhodující prostorové umístění zvolené charakteristické skupiny. Je-li zvolená charakteristická skupina umístěna vpravo od asymetrického uhlíkového atomu označuje se příslušný izomer D-, je-li zvolená charakteristická skupina vlevo od asymetrického uhlíkového atomu označuje se izomer L-.

Protože látka je souborem velkého počtu strukturálních jednotek, je zřejmé, že lze získat látku tvořenou pouze D-molekulami, např. D-2-hydroxypropanová kyselina nebo látku tvořenou pouze L-molekulami, např. L-2-hydroxypropanovou kyselinu. Tyto dvě látky (i jejich molekuly) se nazývají optické antipody.

Dvojice sloučenin (stejného souhrnného vzorce i stejné konstituce, **D- a L- izomery téže látky**), u nichž molekuly jedné sloučeniny jsou zrcadlovým obrazem molekul sloučeniny druhé **se nazývají optické antipody (= enantiomery)**.

Dvojice enantiomerů má všechny vlastnosti (fyzikální i chemické) stejné s výjimkou jediné – liší se chováním vůči polarizovanému světlu. **Jsou opticky aktivní. Jeden optický antipod (enantiomer) otáčí rovinu kmitu polarizovaného světla o určitý úhel doprava – je pravotočivý a druhý optický antipod (enantiomer) téže látky otáčí rovinu kmitu polarizovaného světla o stejně velký úhel, ale doleva – je levotočivý.** Pravotočivost enantiomeru se v názvu vyjadřuje předponou (+), levotočivost předponou (-). **D- a L- molekuly se od sebe liší pouze svým chováním vůči polarizovanému světlu.** Všechny ostatní vlastnosti mají stejné.

Pozor! Předpony D- a L-, (+) a (-) mají různý význam. **D- a L- určují konfiguraci** (umístění substituentu vpravo nebo vlevo na symetrickém atomu) a **předpony (+) a (-) vyjadřují vlastnost** (pravotočivost nebo levotočivost).

Naprostá **většina látek s asymetrickým atomem v molekule existuje v podobě směsi obou optických antipod v poměru 1 : 1**. Tato směs se nazývá racemická směs a při zkoumání jejího chování vůči polarizovanému světlu žádnou optickou aktivitu nevykazuje, protože pravotočivé i levotočivé molekuly jsou v ní zastoupeny stejným počtem. Některé látky biologického původu (produkované organismy) se však v přírodě vyskytují pouze v podobě jednoho z obou optických antipod. **Organismy biochemickými ději přednostně vytvářejí pouze jeden optický antipod.**

10.1. Otázky a úkoly.

1. Vysvětlete příčiny geometrické a optické izomerie.
2. Jak se od sebe liší prostorovým uspořádáním atomů v molekule optické antipody a jak se označují?
3. Kterou vlastností se optické antipody odlišují? Jak se tato vlastnost vyjadřuje v názvu sloučeniny?
4. Co je racemická směs?
5. Napište racionální vzorce (dle vlastního uvážení) čtyř opticky aktivních látek a pojmenujte je systematickými názvy.

OBSAH

I. ZÁKLADY ORGANICKÉ CHEMIE	3
1. Úvod do studia organické chemie.....	3
1.1 Předmět studia organické chemie.....	3
1.2. Společné vlastnosti organických sloučenin.....	3
1.3. Vlastnosti uhlíkových atomů a chemické vazby v molekulách organických sloučenin.....	5
1.4. Izomerie organických sloučenin.....	6
1.5. Rozdělení organických sloučenin.....	8
1.6. Základní typy reakcí organických sloučenin.....	10
1.7. Substráty a činidla.....	11
1.7.1. Druhy činidel.....	12
1.8. Otázky a úkoly.....	13
2. Názvosloví organických sloučenin.....	13
2.1. Obecná charakteristika názvosloví.....	13
2.2. Základní pojmy názvosloví organických sloučenin.....	14
2.2.1. Uhlovodíkové zbytky a jejich názvy.....	14
2.2.2. Základní pojmy systematického názvosloví.....	14
2.2.3. Jazyková struktura systematických názvů.....	16
2.3. Názvosloví triviální.....	17
2.4. Názvosloví dvousložkové.....	18
2.5. Názvosloví systematické.....	18
2.5.1. Základní úkoly při tvorbě systematického názvu.....	18
2.5.1.1. Správná volba hlavního řetězce a správné očíslování jeho atomů.....	18
2.5.1.2. Správná volba hlavní skupiny.....	20
2.5.2. Názvosloví acyklických uhlovodíků s nerozvětveným řetězcem.....	20
2.5.3. Názvosloví acyklických uhlovodíků s rozvětveným řetězcem.....	21
2.5.4. Názvosloví cyklických nearomatických (alicyklických) uhlovodíků.....	21
2.5.5. Názvosloví aromatických uhlovodíků (arenů).....	21
3. Uhlovodíky.....	22
3.1. Acyklické nasycené uhlovodíky – alkany.....	23
3.1.1. Obecná charakteristika.....	23
3.1.2. Fyzikální vlastnosti alkanů.....	23
3.1.3. Chemické vlastnosti alkanů.....	25
3.1.4. Přehled nejdůležitějších alkanů.....	28
3.2. Acyklické nenasycené uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou – alkeny.....	28
3.2.1. Obecná charakteristika.....	28
3.2.2. Fyzikální vlastnosti.....	28
3.2.3. Chemické vlastnosti.....	29
3.2.4. Přehled nejdůležitějších alkenů.....	31
3.3. Acyklické nenasycené uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami – alkadieny.....	32
3.3.1. Obecná charakteristika.....	32
3.3.2. Přehled nejdůležitějších alkadienů.....	32
3.4. Acyklické nenasycené uhlovodíky s jednou trojnou vazbou – alkyny.....	33
3.4.1. Obecná charakteristika.....	33
3.4.2. Fyzikální vlastnosti.....	33
3.4.3. Chemické vlastnosti.....	33
3.4.4. Přehled nejdůležitějších alkynů.....	34
3.5. Cyklické nasycené uhlovodíky – cykloalkany.....	35
3.5.1. Obecná charakteristika.....	35
3.5.2. Přehled nejdůležitějších cykloalkanů.....	35
3.6. Otázky a úkoly.....	36
3.7. Aromatické uhlovodíky – areny.....	36

3.7.1. Obecná charakteristika.....	36
3.7.1.1. Struktura molekuly benzenu.....	37
3.7.2. Fyzikální vlastnosti arenů.....	38
3.7.3. Chemické vlastnosti arenů.....	38
3.7.4. Přehled nejdůležitějších arenů.....	39
3.8. Otázky a úkoly.....	40
4. Surovinové zdroje organických sloučenin, jejich zpracování a použití.....	40
škrob.....	41
4.1. Ropa.....	42
4.1.1. Původ a složení ropy.....	42
4.1.2. Zpracování ropy.....	42
4.1.3. Další zpracování a využití jednotlivých frakcí ropy.....	43
4.2. Zemní plyn.....	45
4.2.1. Původ a složení zemního plynu.....	45
4.2.2. Zpracování zemního plynu jako chemické suroviny.....	45
4.3. Uhlí.....	46
4.3.1. Původ a složení uhlí.....	46
4.3.2. Zpracování uhlí a využití produktů zpracování uhlí.....	46
4.3.2.1. Vysokotepelná karbonizace černého uhlí.....	47
4.3.2.2. Zplyňování uhlí.....	48
4.4. Otázky a úkoly.....	48
5. Deriváty uhlovodíků.....	48
6. Halogenové deriváty.....	49
6.1. Obecná charakteristika.....	49
6.2. Názvosloví.....	49
6.3. Příprava a výroba.....	50
6.4. Fyzikální vlastnosti a fyziologické účinky.....	50
6.5. Chemické vlastnosti.....	50
6.6. Přehled nejdůležitějších halogenových derivátů.....	51
6.7. Otázky a úkoly.....	51
7. Dusíkaté deriváty.....	52
7.1. Obecná charakteristika.....	52
7.2. Nitrosloučeniny.....	53
7.2.1. Názvosloví nitrosloučenin.....	53
7.2.2. Vlastnosti.....	53
7.2.3. Přehled nejdůležitějších nitrosloučenin.....	53
7.3. Aminosloučeniny.....	54
7.3.1. Názvosloví aminosloučenin.....	54
7.3.2. Chemické vlastnosti aminosloučenin.....	54
7.3.3. Přehled nejdůležitějších aminosloučenin.....	55
7.4. Otázky a úkoly.....	56
8. Kyslíkaté deriváty.....	56
8.1. Obecná charakteristika a rozdělení kyslíkatých derivátů.....	56
8.2. Hydroxysloučeniny.....	58
8.2.1. Názvosloví a rozdělení hydroxysloučenin.....	58
8.2.2. Fyzikální vlastnosti hydroxysloučenin.....	59
8.2.3. Chemické vlastnosti hydroxysloučenin.....	59
8.2.4. Přehled nejdůležitějších hydroxysloučenin.....	61
8.3. Etery.....	62
8.3.1. Názvosloví etherů.....	62
8.3.2. Fyzikální vlastnosti etherů.....	63
8.3.3. Chemické vlastnosti etherů.....	63
8.3.4. Přehled nejdůležitějších etherů.....	63
8.4. Otázky a úkoly.....	64

8.5. Karbonylové sloučeniny.....	64
8.5.1. Názvosloví karbonylových sloučenin.....	64
8.5.2. Příprava a výroba karbonylových sloučenin.....	65
8.5.3. Fyzikální vlastnosti karbonylových sloučenin.....	65
8.5.4. Chemické vlastnosti karbonylových sloučenin.....	65
8.5.5. Přehled nejdůležitějších karbonylových sloučenin.....	66
8.5.6. Otázky a úkoly.....	67
8.6. Karboxylové kyseliny.....	67
8.6.1. Obecná charakteristika a rozdělení karboxylových kyselin.....	67
8.6.2. Názvosloví karboxylových kyselin.....	67
8.6.3. Fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin.....	69
8.6.4. Chemické vlastnosti karboxylových kyselin.....	69
8.6.5. Přehled nejdůležitějších karboxylových kyselin.....	70
8.6.6. Otázky a úkoly.....	72
8.7. Deriváty karboxylových kyselin.....	72
8.7.1. Obecná charakteristika a rozdělení derivátů karboxylových kyselin.....	72
8.7.2. Funkční deriváty karboxylových kyselin.....	73
8.7.3. Substituční deriváty karboxylových kyselin.....	74
8.7.3.1. Rozdělení substitučních derivátů karboxylových kyselin.....	74
8.7.3.2. Společné chemické vlastnosti substitučních derivátů karboxylových kyselin.....	74
8.7.3.3. Halogenové kyseliny (halogenkyseliny).....	74
8.7.3.4. Hydroxylové kyseliny (hydroxykyseliny).....	75
8.7.3.5. Ketonové kyseliny (ketokyseliny, oxokyseliny).....	75
8.7.3.6. Aminové kyselina (aminokyseliny).....	76
8.7.4. Otázky a úkoly.....	77
9. Organokovové sloučeniny a ostatní deriváty.....	77
9.1. Obecná charakteristika organokovových sloučenin a ostatních derivátů.....	77
9.2. Přehled nejdůležitějších organokovových sloučenin.....	78
9.3. Přehled nejdůležitějších ostatních derivátů.....	78
9.4. Organické deriváty kyseliny uhličité.....	79
9.5. Otázky a úkoly.....	79
10. Optická izomerie a optická aktivita látek.....	80
10.1. Otázky a úkoly.....	81