



ORGANICKÁ CHEMIE

PRO GYMNÁZIA

J. Břížďala
JAN BŘÍŽĎALA

ORGANICKÁ CHEMIE PRO GYMNÁZIA

Jan Břížďala

1. vydání

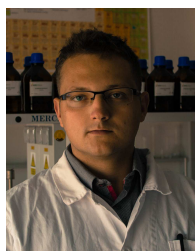
O UČEBNICI



Organická chemie pro gymnázia vznikla z postupně vytvářených a publikovaných studijních textů v rámci multimediální učebnice E-ChemBook volně dostupné na webové adrese www.e-chembook.eu. Po sumarizaci všech článků vytvořených k tématu organická chemie došlo k publikování této učebnice v tištěné a elektronické podobě.

Učebnice využívá barevné grafické prvky, které mají napomoci s pochopením učiva. Nejdůležitější poznatky v rámci konkrétních kapitol jsou psány červeně, další postupně zeleně, modře a oranžově. V závěru každé studijní kapitoly je uvedeno několik otázek a úloh, pro jejich řešení je často zapotřebí hlubší porozumění učivu a dohledávání informací. Jednotlivé texty jsou dále doplněny o náměty na experimenty, ke kterým je uveden pouze návod, a samotné vyhodnocení by měli provést žáci v rámci vyučovací hodiny. Jednotlivé organické sloučeniny jsou znázorňovány v různých typech vzorců či molekul, aby si mohli čtenáři uvědomit variabilitu grafických znázornění jednotlivých chemických struktur.

AUTOR



RNDr. Jan BŘÍŽĎALA (31. srpna 1993, Třebíč) vystudoval Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy, obor Učitelství chemie a matematiky pro střední školy a na téže fakultě v roce 2018 složil státní rigorózní zkoušku v oboru Didaktika chemie (udělen titul RNDr.). Nyní zde pokračuje v doktorském (Ph.D.) studiu. V lednu 2010 nastoupil na dvouletou stáž v rámci projektu Otevřená věda II organizovanou Akademií věd ČR.

Na jaře 2012 založil portál E-ChemBook: multimediální učebnice chemie. Během svého prvního ročníku studia na VŠ (2012-2013) spolupracoval s Ústavem chemických procesů AV ČR, v.v.i. na řešení projektu zaměřeného na výzkum iontových kapalin. Od roku 2015 koordinoval založení soukromé střední školy zemědělské - Agro školy v Pozdatíně, kde nyní působí jako statutární zástupce ředitelky a učitel matematiky a chemie. Souběžně vyučuje tyto předměty od roku 2016 také na Gymnáziu Třebíč. Pravidelně se podílí na tvorbě výukových materiálů, popularizaci vědy, organizaci seminářů či soutěží, včetně chemické olympiády.

RECENZENTI

Ing. Jan HRUBEŠ, DiS.

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Katedra učitelství a didaktiky chemie

RNDr. Simona PETRŽELOVÁ, Ph.D.

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Katedra učitelství a didaktiky chemie

RNDr. Eva STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, Ph.D.

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Katedra učitelství a didaktiky chemie

OBSAH

1 Základy organické chemie	4
1.1 Utváření myšlenek o (ne)živé přírodě	5
1.2 Uhlík – prvek výjimečných vlastností	7
1.3 Další prvky obsažené v organických sloučeninách	9
1.4 Typy vzorců v organické chemii	12
1.5 Izomerie organických sloučenin	13
1.6 Reakce v organické chemii	17
1.7 Indukční a mezomerní efekt	20
2 Uhlovodíky	23
2.1 Alkany a cykloalkany	24
2.2 Alkeny a cykloalkeny	32
2.3 Alkyny a cykloalkyny	39
2.4 Aromatické uhlovodíky	43
3 Deriváty uhlovodíků	49
3.1 Halogenderiváty	50
3.2 Dusíkaté deriváty	56
3.2.1 Nitrosloučeniny	56
3.2.2 Aminy	59
3.3 Kyslíkaté deriváty	63
3.3.1 Hydroxysloučeniny	63
3.3.2 Etery	70
3.3.3 Karbonylové sloučeniny	71
3.3.4 Karboxylové kyseliny a jejich deriváty	76
3.4 Sírné deriváty	86
3.5 Organokovové sloučeniny	88
3.6 Heterocyklické sloučeniny	89
4 Významné produkty organické chemie	93
4.1 Uhlí, ropa a zemní plyn	94
4.2 Syntetické makromolekulární látky	95
4.3 Látky používané společností	99

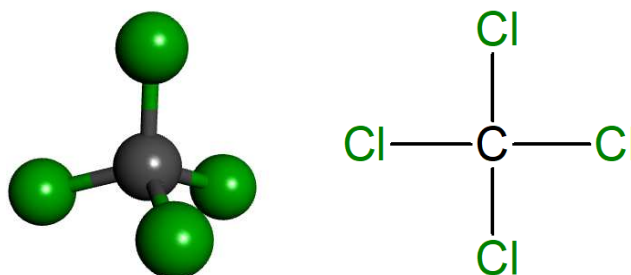
1 ZÁKLADY ORGANICKÉ CHEMIE

Organická chemie je oborem chemie, který se zabývá především „složitějšími“ **sloučeninami uhlíku**, jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi, možnostmi přípravy a výroby, reakcemi, využitím apod.

Studium samotného uhlíku, jako elementárního prvku, spadá do gesce **anorganické chemie** („chemie prvků“), která se rovněž zabývá některými „jednoduššími“ sloučeninami uhlíku. Těmi jsou především jeho **oxidy** (uhelnatý a uhličitý), **kyselina uhličitá** a její soli (uhličitany a hydrogenuhličitany), **bezokyslíkaté sloučeniny uhlíku** (kyanidy, thiokyanatany apod.).

Neexistuje žádná ostrá hranice, která by od sebe striktně oddělovala anorganické a organické sloučeniny uhlíku. Například na sloučeninu se sumárním vzorcem CCl_4 je možné nahlížet z pohledu anorganické chemie jako na **chlorid uhličitý**, zatímco z hlediska organické chemie by se jednalo o **tetrachlormethan**.

Významnými anorganickými sloučeninami uhlíku jsou například **uhličitán sodný** Na_2CO_3 (soda) nebo **hydrogenuhličitán sodný** NaHCO_3 (jedlá soda).



Obr. 1.1 Molekula a strukturní vzorec sloučeniny vyjádřené souhrnným vzorcem CCl_4 (chlorid uhličitý, tetrachlormethan)

Počet organických sloučenin uhlíku je oproti těm anorganickým podstatně vyšší. Zatímco v anorganické chemii lze hovořit o **stovkách** anorganických sloučenin uhlíku, organická chemie zná **desítky milionů** organických sloučenin uhlíku. Jejich počet již přesáhl hranici **50 milionů**.

Jak bude dále uvedeno podrobněji, původně se předpokládalo, že se organické sloučeniny odlišují od anorganických tím, že se vyskytují **výhradně v přírodě**, například v živých organismech, a **nelze je uměle syntetizovat**. Odtud pochází také název pro tuto vědní disciplínu (jediným synonymem přívlastku **organická** je přídavné jméno **živá**). Uvedených více než 50 milionů známých organických sloučenin nebylo samozřejmě izolováno z čistě přírodních materiálů. Velká část těchto sloučenin byla připravena zcela uměle pomocí chemických postupů.

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Vysvětlete, co je předmětem studia organické chemie.
2. Uveďte příklady typicky anorganických a organických sloučenin uhlíku.
3. Zkuste dohledat příklady přírodních látek.

1.1 UTVÁŘENÍ MYŠLENEK O (NE)ŽIVÉ PŘÍRODĚ

V období následujícím po **velkém třesku** vznikla atomová jádra prvních dvou prvků (vodíku a helia). Z nich se po 500 tisících letech, jak se ochladila teplota vesmíru, staly atomy těchto chemických prvků. Atomy vodíku se později začaly slučovat ve dvouatomové molekuly.

Několik chemických prvků lidstvo znalo a využívalo již v **pravěku**. Některá historická období jsou dokonce po jednotlivých chemických prvcích nebo jejich slitinách pojmenována. Například názvy **doba měděná**, **doba bronzová** či **doba železná** udávají, s jakými materiály tehdejší lidé pracovali. Zmínky o chemických prvcích (síra, zlato...) jsou i v Bibli.



Obr. 1.2 Podle Bible byla města Sodoma a Gomora zničena hořící sírou kvůli hříchům místních obyvatel. Tuto zkázu měl přežít pouze Lot se svými dvěma dcerami. Jeho manželka se při úprku podívala na hořící město a proměnila se v solný sloup.

Systematické poznávání chemických dějů a studium chemických sloučenin bylo předmětem **alchymie**. Ta má své kořeny již ve **starověké civilizaci**, hlavně v Egyptě (používání pigmentů či jedů) a v Číně (objev střelného prachu). V českých zemích byla hojně podporována v **novověku** za doby vlády **Rudolfa II.**

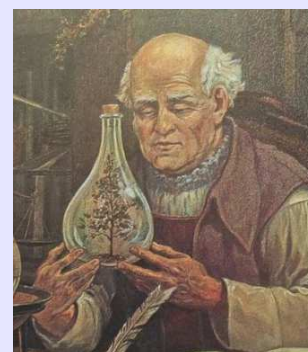
Společně s rozvojem lidského poznání o chování některých izolovaných sloučenin bylo zapotřebí získávané sloučeniny nějakým způsobem charakterizovat. Zcela odlišně se chovaly látky získané z **živých materiálů**, izolované především z těl **rostlin a živočichů**, a jinak látky z **neživých materiálů**, například **minerálů či hornin**. Rostliny a živočichové byli zdroji **přírodních látek** (cukrů, tuků, bílkovin,...), které špatně odolávaly vyšším teplotám, a tak byla práce s nimi obtížnější. Z minerálů byly získávány těžkotavitelné **anorganické soli**, které byly v důsledky vyšší tepelné odolnosti snadněji použitelné pro další reakce.

Z tohoto důvodu se zdálo vhodné rozdělení chemie na **organickou** (chemie přírodních látek) a **anorganickou** (chemie látek nevyskytujících se v živé přírodě). V případě organických látek se očekávalo, že obsahují jakousi **živou sílu** (*vis vitalis*) a není možné je připravit uměle. Tehdejší alchymisté se domnívali, že díky existenci této síly není možná ani laboratorní činnost s těmito látkami. Autorem této teorie byl švýcarský alchymista a léčitel **Paracelsus** (vlastním jménem Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim).

Bronz je slitina mědi a cínu.



Doba alchymie v českých zemích je zaznamenána například ve dvoudílné filmové komedii **Císařův pekař a Pekařův císař**.



Paracelsus (1493-1541), švýcarský alchymista



Carl Wilhelm Scheele
(1742-1786),
švédský chemik



Michel Eugène Chevreul
(1786-1889),
francouzský chemik

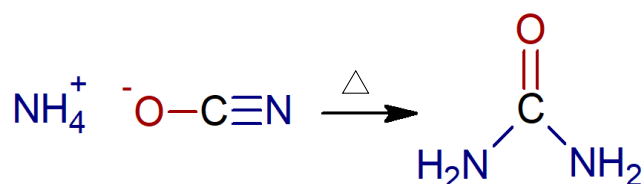


Friedrich Wöhler
(1800-1882),
německý chemik

Jedna část konceptu teorie *vis vitalis* začala mít trhliny zásluhou švédského chemika **Carla Wilhelma Scheela**. Ten dokázal izolovat spoustu přírodních látek jako třeba **glycerol**, **acetaldehyd**, **jablečnou**, **mléčnou** či **vinnou kyselinu**. Díky těmto objevům mu bývá někdy přisuzován titul **Otec organické chemie**.

Koncept *životní síly* utrpěl další újmu v roce 1814, kdy francouzský chemik **Michel Chevreul** připravil alkalizací živočišného tuku směs mýdla, z které bylo možné oddělit jednotlivé **mastné kyseliny** (alkalickou hydrolyzou živočišných tuků vzniká mýdlo a glycerol, kyselá hydrolyza mýdla poskytuje mastné kyseliny a sůl).

Zcela stěžejní a velmi často připomínané bylo experimentování Berzeliova žáka, německého chemika **Friedricha Wöhlera**. Ten nejprve připravil v roce 1824 **šťavelovou kyselinu** (COOH)₂, do té doby známou jen jako látku obsaženou v ovoci a zelenině a způsobující její kyselost. Tuto sloučeninu připravil hydrolyzou jedovatého **dikyanu** (CN)₂. Větší ohlas měl jeho experiment z roku 1828, kdy se mu podařilo připravit zahříváním anorganického **kyanatanu amonného** NH₄OCN **močovinu** (NH₂)₂CO, produkt metabolismu dusíku v organismu savců včetně člověka. Proces přeměny kyanatanu amonného na močovinu vyjadřuje následující chemická rovnice:



Ani tento výsledek nebyl v té době okamžitě uznán jako důkaz zpochybňující teorii *vis vitalis*, neboť kyanatan amonný se získával ze **žluté krevní soli** (hexakyanidoželeznatanu draselného K₄[Fe(CN)₆]) připravované tavením **potaše** (uhličitanu draselného K₂CO₃) s **krví** (resp. s dusíkatými látkami obsaženými v ní). Výsledek experimentu byl tedy vysvětlen tak, že ona síla *vis vitalis* byla přítomná již v samotném kyanatanu, kam se dostala z krve. Teprve následující roky ukázaly, že reakce organických i anorganických sloučenin se řídí stejnými zákony a žádná ostrá hranice mezi oběma disciplínami neexistuje.



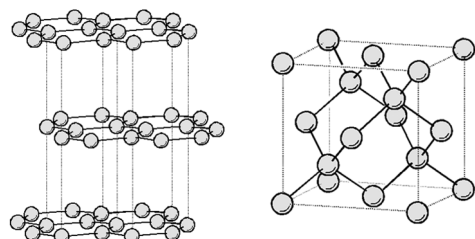
V jedné kádince se rozpustí po 15 g kyanatanu draselného KOCN v 50 mL destilované vody a ve druhé 15 g síranu amonného (NH₄)₂SO₄ v 30 mL destilované vody. Oba roztoky se zahřejí na teplotu cca 50 °C a slíjí. Následně se ochladí pod tekoucí vodou a přilije se k nim 50 mL ethanolu. Vzniklá směs se následně přefiltruje a ověří se rozpustnost výtěžku filtrace ve vodě.

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Proč byla původně organická chemie považována za chemii přírodních látek?
2. Vysvětlete podstatu teorie *vis vitalis*.
3. Uveďte kdo a jakými objevy přispěl ke zpochybnění teorie *vis vitalis*.
4. Proč nebyla Wöhlerova syntéza močoviny považována za právoplatné zpochybnění teorie *vis vitalis*?

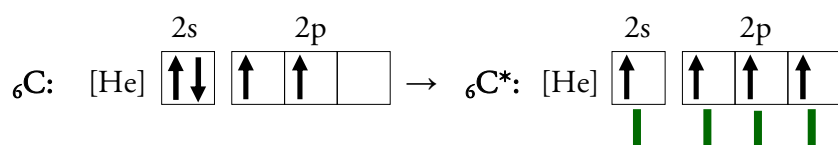
1.2 UHLÍK – PRVEK VÝJIMEČNÝCH VLASTNOSTÍ

Uhlík C je za standardních podmínek pevnou látkou. V přírodě se vyskytuje ve dvou základních modifikacích - jako **grafit** (tuha) či jako **diamant**. Některé další jeho modifikace byly připraveny uměle (fullereny, grafeny apod.).



Obr. 1.3 Vlastnosti grafitu (tuhy) a diamantu se odvíjejí od jejich vnitřní struktury. Grafit je tvořený z šestiúhelníkových vrstev, které jsou umístěné nad sebou (struktura vlevo) a při psaní tuhou po sobě kloužou a otírají se (grafit je měkký nerost). Diamant se vyskytuje v krychlové krystalové soustavě (struktura vpravo) a je nejtvrdějším nerostem.

V periodické soustavě prvků se uhlík nachází ve **2. periodě 14. skupiny** (IV. skupina). **Elektronová konfigurace** atomu uhlíku, vyplývající právě z jeho umístění v periodické soustavě prvků, je jednou z příčin jeho mimořádné stability a možnosti tvorby několika desítek milionů organických sloučenin. V základním stavu je elektronová konfigurace atomu uhlíku **$1s^2 2s^2 2p^2$** (či jen **$[\text{He}] 2s^2 2p^2$**). V excitovaném stavu (při dodání energie do základního stavu) dojde k přesunu jednoho elektronu **z orbitalu 2s do orbitalu 2p**. Nová elektronová konfigurace je poté **$1s^2 2s^1 2p^3$** . Atom uhlíku má pak obsazeny všechny orbitály ve 2. vrstvě jedním elektronem a mohou z něj vycházet **4 jednoduché chemické vazby**.



Obr. 1.4 Elektronová konfigurace atomu uhlíku v základním (${}^6\text{C}$, vlevo) a excitovaném stavu (${}^6\text{C}^*$, vpravo). V excitovaném stavu je atom uhlíku připraven podílet se na vzniku **4 chemických vazeb**.

Atom uhlíku má hodnotu **elektronegativity $\chi = 2,55$** (dle Paulinga). Při uvědomění si faktu, že nejnižší hodnotu elektronegativity má **francium ($\chi = 0,7$)** a nejvyšší **fluor ($\chi = 3,98$)**, nachází se atom uhlíku téměř ve středu rozpětí hodnot elektronegativit. S většinou ostatních prvků se slučuje za vzniku **kovalentních vazeb**, neboť rozdíl elektronegativit sloučených prvků se zpravidla pohybuje do hodnoty 1,70. Vyšší rozdíl elektronegativit by měla pouze vazba mezi atomem uhlíku a elektro pozitivními alkalickými kovy. V tomto případě může vzniknout iontová vazba.

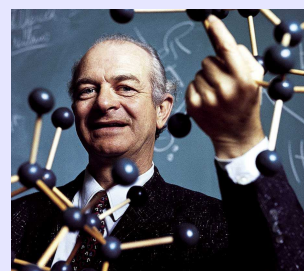
Tab. 1.1 Hodnoty elektronegativit χ vybraných chemických prvků

Prvek	Fr	Na	H	C	S	Cl	N	O	F
χ	0,7	0,93	2,20	2,55	2,58	3,16	3,04	3,44	3,98



V **Mohsově stupnici tvrdosti minerálů** je diamant uváděn jako nejtvrďší nerost. Navzdory své tvrdosti je mimořádně křehký.

Atomy přechází ze svého základního stavu do stavu excitovaného při dodání energie, k čemuž dochází například při **chemických reakcích**.



Linus Carl Pauling
(1901-1994),
americký chemik

Francium je radioaktivní a velice nestabilní prvek, proto bývá mnohdy uváděn jako nejvíce elektro pozitivní chemický prvek **cesium**.

Disociační energie vazby je veličina udávající hodnotu energie potřebné pro zánik dané chemické vazby.

Délka vazby souvisí mimo jiné s velikostmi slučovaných atomů. Nejmenší atomový poloměr z prvků v tabulce 1.2 má **vodík H** (délka vazby **C–H** je **109 pm**), největší pak **jod I** (délka vazby **C–I** je **213 pm**).

Dalším aspektem projevujícím se ve stabilitě organických sloučenin je **vysoká pevnost vazeb** mezi sloučenými atomy uhlíku a mezi atomy uhlíku a jiných prvků. Samotné atomy uhlíku dokáží mezi sebou vytvářet chemickou vazbu, a to buď **jednoduchou** (C–C), **dvojnou** (C=C), či **trojnou** (C≡C). V některých sloučeninách dochází k tzv. **konjugaci** a mezi atomy uhlíku se vyskytuje vazba na pomezí vazby jednoduché a dvojně (C=C). Se zvyšující se násobností vazby mezi dvěma atomy uhlíku se zkracuje její délka a zvyšuje její disociační energie.

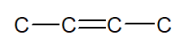
Tab. 1.2 Přehled disociačních energií a délek některých vazeb mezi atomy uhlíku a mezi atomem uhlíku a jiného prvku

Typ vazby	Disociační energie vazby [kJ·mol ⁻¹]	Délka vazby [pm]	Typ vazby	Disociační energie vazby [kJ·mol ⁻¹]	Délka vazby [pm]
C–C	347	154	C–O	351	143
C=C	611	134	C=O	737	123
C≡C	837	120	C–I	238	213
C≡C	518	139	C–Br	276	194
C–H	414	109	C–Cl	331	176
C–N	293	132	C–F	439	140

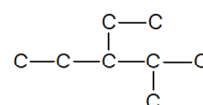
Atomy uhlíku mají schopnost vytvářet **douhé stabilní řetězce**. Ty mohou být buď **acyklické** (nerozvětvené či rozvětvené), **cyklické** (monocyklické, vícecyklické), nebo **kombinované**. Dále jsou uvedeny příklady různých možných řetězení:

ACYKlickÉ ŘETĚZCE:

- nerozvětvené

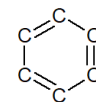


- rozvětvené

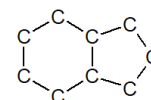


CYKlickÉ ŘETĚZCE:

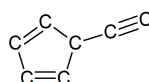
- monocyklické



- vícecyklické



KOMBINOVANÉ ŘETĚZCE:



OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Vysvětlete čtyřvaznost atomu uhlíku pomocí jeho elektronové konfigurace.
2. Porovnejte délky a disociační energie vazeb C–C, C=C a C≡C.
3. Vymyslete struktury sloučenin odpovídajících sumárnímu vzorci C₄H₈.

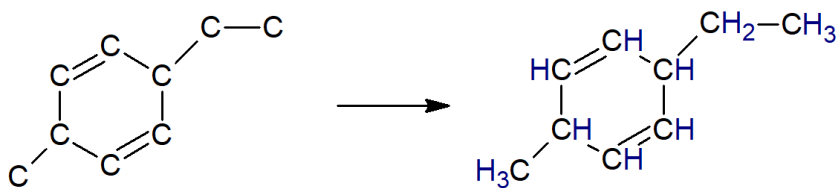
1.3 DALŠÍ PRVKY OBSAŽENÉ V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

Organické sloučeniny nejsou tvořeny pouze atomy uhlíku, který je centrálním prvkem celé organické chemie, ale také třeba atomy **vodíku H**, **kyslíku O**, **dušíku N**, **síry S**, **halogenů X** ($X = \text{F, Cl, Br, I}$), některých **kovů M** (obecná zkratka pro kov z anglického „metal“ = kov), **fosforu P**, **selenu Se** či **křemíku Si**.

VODÍK V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

Dvouprvkové sloučeniny uhlíku C a vodíku H se nazývají **uhlovodíky** (po názvech obou zmíněných prvků, obecně C_mH_n). Jestliže je některý atom vodíku nahrazen atomem jiného chemického prvku, nazývá se pak taková sloučenina jako **derivát uhlovodíku**.

Atom vodíku má **elektronovou konfiguraci $1s^1$** , neboť má pouze 1 elektron (valenční) umístěný v orbitalu 1s. Z toho vyplývá, že může vytvářet pouze jednoduché **vazby**. V uhlíkatých skeletech uhlovodíků tak atomy vodíku vytvářejí vazby na atomy uhlíku tak, aby byla naplněna jeho **čtyřvaznost**.



Obr. 1.5 Doplnění uhlíkového skeletu **atomy vodíku**. Všechny přítomné atomy uhlíku jsou vždy čtyřvazné.

Přítomnost vodíku v organických sloučeninách se ve školské laboratoři dokazuje nepřímou. Jestliže se uhlovodík (například methan CH_4 , hlavní složka zemního plynu) spálí, jedním produktů hoření je **voda H_2O** (při hoření dochází ke slučování vodíku z uhlovodíku s kyslíkem z atmosféry). Přítomnost vody je možné prokázat pomocí reakce s **bezvodým síranem měďnatým CuSO_4** , který je bílý. V přítomnosti vody vznikne jeho modrý **pentahydrát $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$** (modrá skalice).

KYSLÍK V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

Elektronová konfigurace atomu kyslíku je $[\text{He}] 2s^2 2p^4$. Z toho vyplývá, že má atom kyslíku ve svém 2p orbitalu **volná dvě místa**, která se mohou obsadit elektrony jiného chemického prvku při tvorbě chemické vazby. Atom kyslíku je tedy **dvouvazný**.

Kyslíkaté deriváty uhlovodíku je možné rozdělit do několika skupin. Mezi základní kyslíkaté deriváty patří **alkoholy a fenoly** (obsahují hydroxylovou skupinu $-\text{OH}$; jejich příkladem je ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), **aldehydy a ketony** (obsahují karbonylovou skupinu $>\text{C}=\text{O}$, jejich příkladem je acetaldehyd CH_3CHO) či **karboxylové kyseliny** (obsahují karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$,

V modelech molekul se uhlík značí černě, vodík bíle, kyslík červeně, dusík modře, síra žlutě, halogen zeleně a kov šedě.

Přítomnost uhlíku v organických sloučeninách se provádí dokonalým spálením vzorku látky, čímž vzniká oxid uhličitý CO_2 . Ten se poté dokazuje zaváděním do roztoku hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který se zakalí důsledkem vzniku sraženiny uhličitanu vápenatého CaCO_3 .

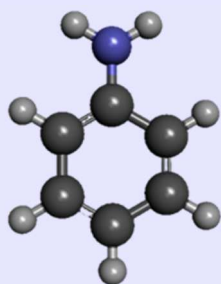
Oxidací **ethanolu** (alkohol) vzniká nejprve **acetaldehyd** (aldehyd) a následně **kyselina octová** (karboxylová kyselina). Tento děj probíhá v organismu po požití lihoviny.

jejich příkladem je kyselina octová CH_3COOH). Od karboxylových kyselin je možné dále odvodit jejich deriváty. Jiným známým příkladem kyslíkatých derivátů jsou **ethery** (obsahují etherovou skupinu $-\text{O}-$, jejich příkladem je diethylether $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$).

Důkaz přítomnosti kyslíku v organických sloučeninách se provádí obdobně jako v případě vodíku. Přítomný kyslík se převede na **vodu**, která se dokáže pomocí bezvodého síranu měďnatého CuSO_4 .



Do kádinky o objemu 100 mL se nasype 5 g sacharosy $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (řepného cukru) a přilije se k ní 5 mL koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 . Obsah kádinky se přikryje hodinovým sklíčkem. Jakmile bude pozorovatelná kondenzace kapaliny na hodinovém sklíčku, pak se toto sklíčko odejme a k této kapalině se přisype malé množství bezvodého síranu měďnatého CuSO_4 (připraví se vyžháním jeho pentahydrátu).



Molekula anilinu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

DUSÍK V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

Atom dusíku má elektronovou konfiguraci $[\text{He}] 2s^2 2p^3$, a tak je **trojvazný** (má ve své valenční vrstvě 3 nespárované elektrony). Kromě toho může vytvářet koor-dinačně-kovalentní **čtvrtou vazbu**.

Dusík se vyskytuje v několika organických sloučeninách. Mezi ty nejzákladnější patří **nitrosloučeniny** (obsahují nitroskupinu $-\text{NO}_2$; jejich příkladem je nitromethan CH_3NO_2) a **aminy** (obsahují aminovou skupinu $-\text{NH}_2$; jejich příkladem je anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), které jsou deriváty amoniaku NH_3 . Kromě jiného je dusík přítomen i ve složitějších sloučeninách, jako jsou **amidy** (obsahují amidovou skupinu $-\text{CONH}_2$), **imidy** (obsahují imidovou skupinu $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$).

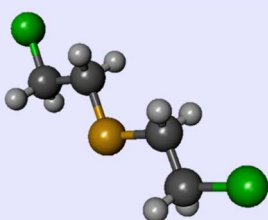
Přítomnost dusíku v některých organických sloučeninách se prokazuje pomocí reakce s malým kouskem sodíku za mírně zvýšené teploty. Produkt reakce se po vyžhání rozpustí v malém množství destilované vody a dále se po filtraci k němu přidá malé množství síranu železnatého a kyseliny chlorovodíkové za vzniku berlínské modři.



Do zkumavky se nasype cca 0,5 g acetanilidu a přidá se k němu velmi malý kousek sodíku Na. Obsah zkumavky se mírně zahřeje a po vyžhání se k němu přidá malé množství destilované vody. Následně se vzniklá směs přefiltruje a k filtrátu se přidají 2 mL roztoku síranu železnatého FeSO_4 a pár kapek kyseliny chlorovodíkové HCl.

SÍRA V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

Síra je díky své elektronové konfiguraci $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ obdobně jako kyslík **dvojvazná**. Z umístění síry v periodické soustavě prvků (nachází se v 16. skupině 3. periody) přímo pod kyslíkem je možné očekávat její obdobné vlastnosti při tvorbě organických sloučenin. Paralelou alkoholů (obsahují hydroxylovou skupinu $-\text{OH}$) jsou **thioly** (obsahují thiolovou skupinu $-\text{SH}$; jejich příkladem je methanthiol CH_3SH), k etherům (obsahují etherovou skupinu $-\text{O}-$) jsou to **thioethery** (obsahují thioetherovou skupinu $-\text{S}-$; jejich příkladem je bojový plyn yperit $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$). Od thioetherů lze dále odvodit **disulfidy** (s disulfidickým



Molekula yperitu
 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$

můstkem –S–S–; jejich příkladem je difenyldisulfid ($C_6H_5)_2S_2$). Kromě toho existují také například **sulfoxidy** ($R-SO-R'$) či **sulfonové kyseliny** ($-SO_3H$), kde se vyskytuje atom síry obdobně jako v siřičitanech, resp. v síranech, v oxidačním stavu IV, resp. VI.

Dokazovaná síra se převádí do formy **sulfidového aniontu** S^{2-} , který dále vytváří s olovnatými solemi Pb^{2+} černou sraženinu sulfidu olovnatého PbS .



Do zkumavky se nalijí 3 mL vaječného bílku a k tomuto roztoku se přidá velmi malý kousek sodíku Na. Směs se velmi opatrně zahřeje, aby se reakce urychlila (sodík může začít hořet!). Produkt reakce se vloží do třecí misky, přidá se k němu 5 mL destilované vody a vzniklá směs se rozetře. Přibližně 3 mL připraveného vzorku se přelije do čisté zkumavky a jeho pH se upraví pomocí 10% kyseliny octové na neutrální hodnotu. Nakonec se do roztoku přidají 2 mL 10% dusičnanu olovnatého $Pb(NO_3)_2$.

HALOGENY V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

Pojmem halogeny se souhrnně označují všechny chemické prvky 17. skupiny (VII. A skupiny) periodické soustavy prvků. Běžně se však lze setkat pouze se sloučeninami prvních čtyř z nich: **fluoru F**, **chloru Cl**, **bromu Br** a **jodu I**. Pro halogenované organické sloučeniny se používá souhrnný název **halogenderiváty**. Známymi příklady halogenderivátů z běžného života jsou například **teflon** (polytetrafluorethylen, $-[CF_2-CF_2-]_n-$), **chloroform** (trichlormethan $CHCl_3$), **jodoform** používaný jako jodová dezinfekce či **freony**.

Jelikož se halogeny nacházejí v předposlední skupině periodické soustavy prvků, mají pouze **1 volné místo** ve svém valenčním orbitalu p, a tak jsou **jednovazné**.

Důkaz přítomnosti halogenu v organické sloučenině lze provést **Beilsteinovou zkouškou**. Vzorek halogenderivátu se nanese na měděnou spirálu a ta se vloží do plamene kahanu. Dojde zde k reakci halogenderivátu s mědí za vzniku halogenidu měďnatého CuX_2 , který zbarvuje plamen kahanu **tyrkysově**.



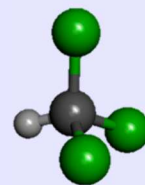
Do zkumavky se nalijí 2 mL chloroformu a ponoří se do ní měděná spirála. Zapálí se plynový kahan a spirála se vzorkem chloroformu se vloží do jeho plamene.

KOVY V ORGANICKÝCH SLOUČENINÁCH

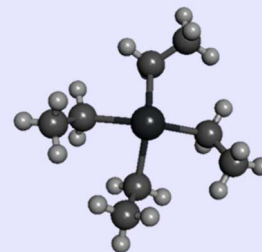
Zvláštní skupinou organických sloučenin jsou ty, které v sobě obsahují atomy některého kovu. Tyto sloučeniny se nazývají **organokovové**. Jejich příkladem je **tetraethylolovo** ($(CH_3CH_2)_4Pb$), které se dříve používalo jako aditivum do benzínu, a jeho novodobá náhražka **ferrocen** $C_{10}H_{10}Fe$. Pro chemiky jsou velmi významné organohorečnaté sloučeniny (**Grignardova činidla**).

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Vyhledejte, které chemické prvky tvoří následující látky: hemoglobin, DDT, cystein, trinitroglycerol, kyselina vinná, glukosa, cholesterol a močovina.



Molekula chloroformu
 $CHCl_3$



Molekula
tetraethylolova
 $(CH_3CH_2)_4Pb$

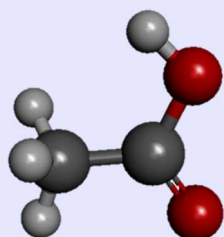
1.4 TYPY VZORCŮ V ORGANICKÉ CHEMII

Pro vyjadřování prvkového složení a případně i struktury organických sloučenin se využívají různé typy **chemických vzorců**.

Empirický (stechiometrický) vzorec vyjadřuje pouze poměr počtu atomů prvků v molekule dané chemické sloučeniny.

Sumární (molekulový) vzorec vyjadřuje skutečný počet atomů prvků v molekule dané sloučeniny.

Racionální (funkční) vzorec vyjadřuje jednotlivá charakteristická atomová seskupení v molekule (funkční skupiny).



Model molekuly kyseliny octové

Tab. 1.3 Empirický, sumární a racionální vzorec kyseliny octové

Empirický vzorec	Sumární vzorec	Racionální vzorec
CH ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH

Strukturní (konstituční) vzorec vyjadřuje typy a rozložení vazeb v molekule.

Strukturní elektronový vzorec je strukturní vzorec s vyjádřenými počty volných valenčních elektronů na jednotlivých atomech.

Tab. 1.4 Strukturní a strukturní elektronový vzorec kyseliny octové

Strukturní vzorec	Strukturní elektronový vzorec

Pro značení **volného elektronu** se využívá symbol tečky (např. **·H**), volný elektronový pár se značí čárkou, jak je uvedeno v tabulce 1.4.

Geometrický vzorec vyjadřuje prostorové uspořádání molekuly dané sloučeniny. Jednotlivé typy geometrických vzorců budou představeny dále.

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Uveďte empirické, sumární, racionální, strukturní a strukturní elektronové vzorce těchto sloučenin: butan, ethylen, benzen, 1,2-dichlorethan, glycerol, formaldehyd, trinitrotoluen, kyselina máselná a fosgen.

1.5 IZOMERIE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

V chemii je možné se setkat se situací, kdy dvě zcela odlišné sloučeniny mají stejné prvkové složení (sumární vzorec), ale odlišují se v jejich uspořádání (strukturní vzorec). Takové sloučeniny pak mají také jiné fyzikální a chemické vlastnosti.

Již v roce 1830 si švédský chemik **Jöns Jacob Berzelius** povšiml existence dvou různých sloučenin, které vyjadřuje vzorec AgOCN . Tou první byl **kyanatan stříbrný** ($\text{Ag}^+ \text{N}^=\text{C}=\text{O}$), zatímco tou druhou výbušný **fulminát stříbrný** ($\text{Ag}^+ \text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$). Pozorovaný jev nazval **izomerií**.

Ruský chemik **Alexandr Michajlovič Butlerov** vystoupil v roce 1861 na konferenci ve Speyeru (Německo), kde definoval termín **chemická struktura**. Prohlásil, že vlastnosti sloučeniny ovlivňuje nejen jejich částicové složení (typy a počty sloučených atomů), ale i způsob, jakým jsou jednotlivé atomy v molekule uspořádány. V současnosti se na místo pojmu chemická struktura používá označení **chemická konstituce**.

Existuje několik různých typů izomerií:

- IZOMERIE** – **KONSTITUČNÍ** – **ŘETĚZOVÁ**
– **POLOHOVÁ**
– **SKUPINOVÁ**
- **PROSTOROVÁ** – **KONFORMAČNÍ**
– **GEOMETRICKÁ**
– **OPTICKÁ**

Řetězové izomery se od sebe odlišují větvením řetězce.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ n-butan t. t. $-138,4\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ 2-methylpropan t. t. $-159,6\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $-11,7\text{ }^\circ\text{C}$
--	--

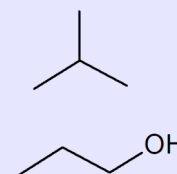
Polohové izomery se od sebe odlišují umístěním (polohou) funkční skupiny.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ propan-1-ol t. t. $-126,5\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $97,1\text{ }^\circ\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ propan-2-ol t. t. $-89\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $82,3\text{ }^\circ\text{C}$
--	---



Alexandr Michajlovič Butlerov (1828-1886),
ruský chemik

Struktury organických sloučenin se často znázorňují ve zjednodušené podobě pomocí **lomených čar**. Každý „bod zlomu“ symbolizuje atom uhlíku. Skeletální vzorce 2-methylpropanu a propan-1-olu jsou:



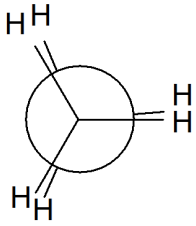
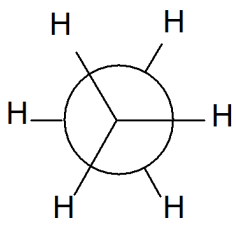
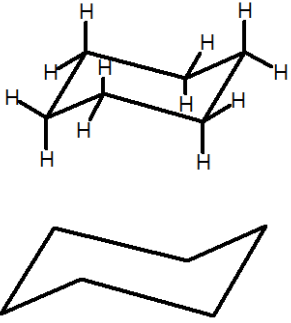
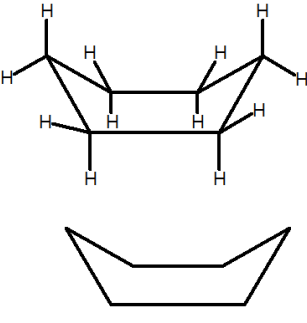
Skupinové izomery se od sebe odlišují typem obsažené charakteristické skupiny.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ethanol t. t. $-114,4\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $78,3\text{ }^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ dimethylether t. t. $-138,5\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $-23,6\text{ }^\circ\text{C}$
--	---

Někdy bývá jako zvláštní typ konstituční izomerie uváděna **tautomerie**. Izomery se od sebe odlišují druhem a polohou dvojné vazby a umístěním atomu vodíku. Nejběžnějším příkladem tautomerie je rovnováha enol- a keto- formy.

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{H} \end{array}$ ethenol (enol forma)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$ ethanal (acetaldehyd) (keto forma)
--	--

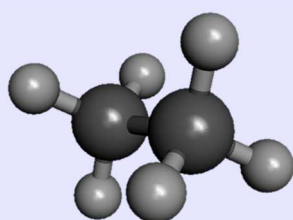
Konformační izomery se od sebe liší svým uspořádáním v prostoru, přičemž jedna forma izomerie může přecházet působením vnějších vlivů v jinou. Mezi příklady konformačních izomerů patří **zákrytová a nezákrytová konformace** například ethanu a **židličková a vaničková konformace** například cyklohexanu.

 zákrytová konformace ethanu C_2H_6	 nezákrytová konformace ethanu C_2H_6
 židličková konformace cyklohexanu C_6H_{12}	 vaničková konformace cyklohexanu C_6H_{12}

V případě dvojice ethenol a ethanal je za standardních podmínek **stabilnější keto forma** (acetaldehyd).

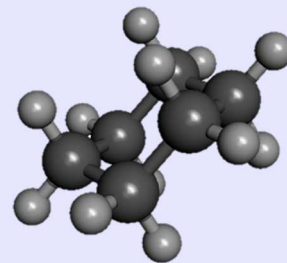
Znázornění zákrytové a nezákrytové konformace je provedeno **Newmanovou projekcí**. Před kružnicí jsou znázorněny atomy v přední rovině, za ní v zadní rovině.

Znázornění židličkové a vaničkové konformace je provedeno **Haworthovou projekcí**.



Molekula ethanu C_2H_6 ve své **nezákrytové konformaci**.

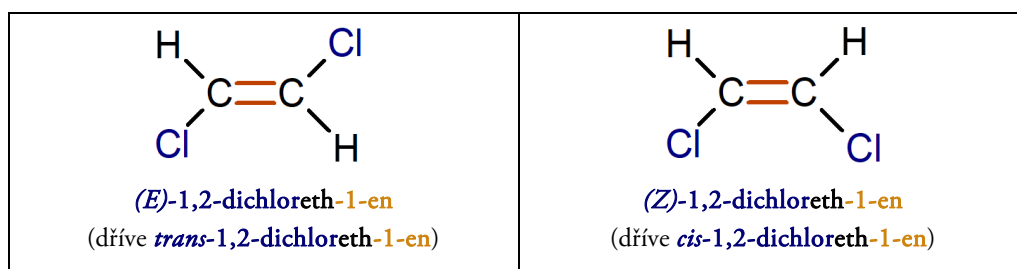
V případě ethanu je za standardních podmínek stabilnější **nezákrytová konformace**, neboť jednotlivé atomy vodíku jsou rovnoměrněji orientovány do prostoru. Zvyšováním teploty se zvyšuje počet nezákrytových konformací ve směsi na úkor zákrytových až do ustanovení stejného poměru obou konformerů.



Molekula cyklohexanu C_6H_{12}
ve své **židličkové konformaci**

Cyklohexan se za standardních podmínek vyskytuje především v **židličkové konformaci**. Vazby mezi atomem uhlíku a vodíku (C-H) v molekule cyklohexanu se rozdělují na **axiální** (kolmé na uhlíkový řetězec, navzájem jsou rovnoběžné) a **ekvatoriální** (rovnoběžné s uhlíkovým řetězcem).

Geometrické izomery se liší umístěním charakteristických skupin vůči rovině určené dvojnou vazbou. Tyto izomery se označují pomocí předpon (**E**)- a (**Z**)- (obecnější než dříve více používané předpony *trans*- a *cis*-). Uvedené písmenné označení má původ v němčině a udává, zda významnější substituenty leží proti sobě („*entgegen*“ = proti, odtud (**E**)-), nebo společně u sebe („*zusammen*“ = spolu, odtud (**Z**)-) vůči rovině souběžné s dvojnou vazbou.

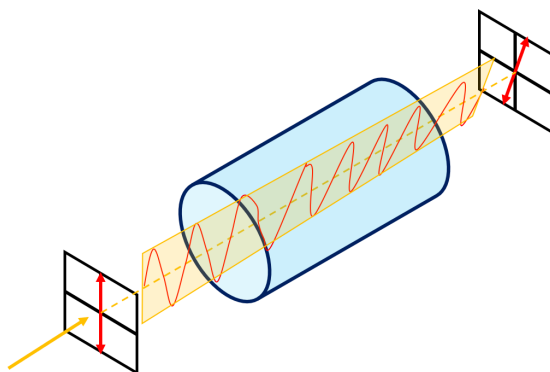


Významné substituenty se určují pomocí **protonového čísla navázaného atomu**. Posuzují se dále vždy dva substituenty, které mají nejvyšší hodnotu protonového čísla. Priorita tak klesá v řadě vybraných atomů:



Jestliže tuto vlastnost nelze vyhodnotit pomocí přímo posuzovaných atomů (jsou navázány například skupiny $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CHO$, $-COOH$), posuzuje se dále protonové číslo dalšího navázaného prvku (v uvedeném případě by byly „nejvýznamnější“ skupiny $-CHO$ a $-COOH$). Násobné vazby jsou ekvivalentem stejnému počtu jednoduchých

Optické izomery mají geometrii vzoru a zrcadlového obrazu, které jsou navzájem neztotožnitelné (obdobně jako levá a pravá ruka). Jednotlivé optické izomery dané sloučeniny se nazývají **enantiomery** a stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla (každý o stejný úhel, ale opačným směrem). Směs dvou enantiomerů v molárním poměru 1:1 se nazývá **racemát (racemická směs)** a nestáčí rovinu lineárně polarizovaného světla.



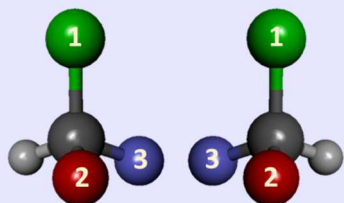
Obr. 1.6 Schéma stáčení roviny lineárně polarizovaného světla

Předpony (**E**)- a (**Z**)- jsou obecnější a byly zavedeny z důvodu nedostatečnosti předpon *cis*- a *trans*- pro popis vícesubstituovaných sloučenin.

Uvedené zákonitosti pro posuzování priorit substituentů se nazývají **Cahnova-Ingoldova-Prelogova pravidla**.

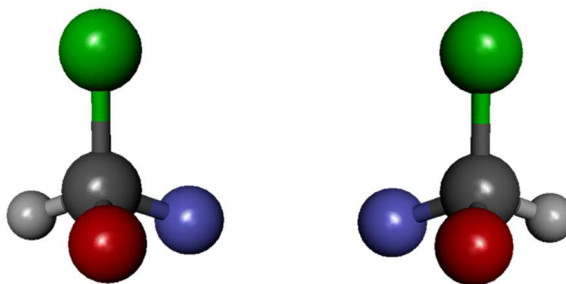
Podle orientace stáčeného lineárně polarizovaného světla se jednotlivé enantiomery rozdělují na **levotočivé (+)** a **pravotočivé (-)**.

Optická aktivita je běžná u přírodních látek (sacharidy, bílkoviny...) či některých významných karboxylových kyselin (kyselina jablečná, mléčná...). Neexistuje žádná obecná souvislost mezi směrem otáčení roviny lineárně polarizovaného světla a konfigurací (*R*)-/(*S*)-.



V konfiguraci (*R*)- (vpravo) jsou jednotlivé substituenty umístěné v sestupné prioritě (1 = nejvyšší priorita) ve směru chodu hodinových ručiček. V případě konfigurace (*S*)- (vlevo) je tomu naopak. Značení (*S*)- lze odvodit z latinského *sinister* (doleva) dle směru otáčení hodinových ručiček při čtení očíslovaného skeletu porovnávané sloučeniny (1 → 2 → 3, viz výše).

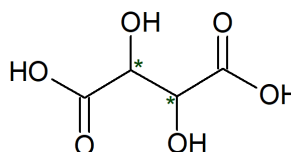
Nejčastěji je možné se s optickou izomerií v organické chemii setkat v souvislosti s navázanými 4 různými substituenty na atomu uhlíku. Ten se poté označuje jako **stereogenní centrum** a značí se hvězdičkou (C*).



Obr. 1.7 Atom uhlíku, který má na sobě navázané 4 různé substituenty, vykazuje optickou aktivitu. Vytváří tak optické izomery, které jsou navzájem neztotožnitelné, neboť jsou svými zrcadlovými obrazy.

Konfigurace na daném atomu uhlíku se označuje písmennými symboly (*R*)- či (*S*)-. U substituentů navázaných na takový atom uhlíku se určí jejich priorita. Ta roste se zvyšujícím se protonovým číslem navázaného prvku. Jestliže jsou protonová čísla dvou navázaných substituentů shodná, porovnává se dále protonové číslo následujícího navázaného atomu apod. Molekula se následně přestaví tak, že substituent s nejnižší prioritou (obvykle atom H) se upozadí a do popředí se umístí zbývající 3 substituenty. Jestliže se jejich priorita snižuje (od největší = 1) ve směru chodu hodinových ručiček, jedná se o konfiguraci *R*-. V opačném případě je na studovaném atomu uhlíku konfigurace *S*-. U cukrů a aminokyselin se používá pro označení enantiomerů předpony *D*- a *L*-.

Počet existujících stereoizomerů dané sloučeniny je 2^n , kde n je počet obsažených chirálních atomů uhlíku C*. Zvláštním případem jsou tzv. **mesoformy**, kdy má sloučenina více chirálních atomů uhlíku, avšak některé stereoizomery jsou shodné. Příkladem je kyselina vinná, která obsahuje 2 chirální atomy uhlíku, a tak vytváří 4 (= 2^2) stereoizomery. Dva z nich jsou však shodné (tzv. **diastereoizomer**) a jedná se o zmiňovanou mesoformu.



Obr. 1.8 Struktura kyseliny vinné

OTÁZKY A ÚLOHY:

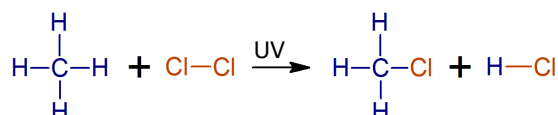
1. Nakreslete strukturní vzorce níže zadaných sloučenin a určete typ izomerie, který mezi nimi existuje:

- diethylether, butan-1-ol
- (*R*)-kyselina mléčná, (*S*)-kyselina mléčná
- 2-brombutan, 1-brombutan
- (*E*)-2-chlor-3-jodbutan, (*Z*)-2-chlor-3-jodbutan
- n*-hexan, 2-methylpentan

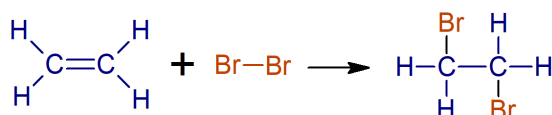
1.6. REAKCE V ORGANICKÉ CHEMII

V organické chemii se obvykle rozlišují 4 základní typy chemických reakcí:

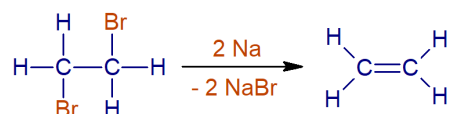
- **SUBSTITUCE** (záměna) je doprovázena výměnou určitých částí mezi dvěma molekulami. Příkladem je reakce methanu CH_4 s chlorem Cl_2 , která probíhá mechanismem substituce:



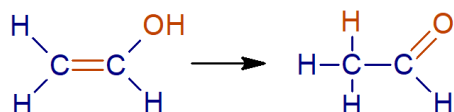
- **ADICE** (zvyšování nasycenosti) je doprovázena navázáním částic jedné reagující látky do struktury druhé výchozí látky. Příkladem je reakce ethylenu C_2H_4 s bromem Br_2 , která probíhá mechanismem adice:



- **ELIMINACE** (snižování nasycenosti) je doprovázena odvázním části jedné reagující látky od struktury výchozí látky. Příkladem je reakce 1,2-dibromethanu se sodíkem:



- **PŘESMYK** je proces, při kterém dochází k přeuspořádání vazeb v rámci jedné dané molekuly. K přesmyku může docházet spontánně nebo působením vnějších vlivů. Příkladem je přesmyk ethenolu (enol forma) na acetaldehyd (keto forma):



Podle charakteru částice zahajující chemickou reakci (činidla) je možné dále rozlišovat substituční a adiční reakce na:

- **elektrofilní** (reakci zahajuje částice mající charakter elektrofilu, jedná se o částici vyhledávající záporný náboj, název je odvozen z řec. *electron* = jantar, zdroj elektřiny; a řec. *filein* = milovat)
- **nukleofilní** (reakci zahajuje částice mající charakter nukleofilu, jedná se o částici vyhledávající kladný náboj, název je odvozen z řec. *nucleus* = jádro, kladně nabitá místo v atomu; a řec. *filein* = milovat)
- **radikálové** (reakci zahajuje částice mající charakter radikálu, název je odvozen z řec. *radix* = kořen, základ)

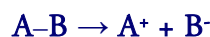
Tento typ reakce je často využíván pro důkaz násobné vazby. Sloučenina reagující s červenohnědým bromem poskytuje obvykle **bezbarvý produkt** (halogenderivát).

Elektrofil je kladně nabitá částice nebo částice s volným orbitalem. **Nukleofil** má záporný náboj nebo volný elektronový pár. **Radikál** je částice s nespárovaným elektronem.

Vazebný elektronový pár je kompletně přesunut do elektronového obalu aniontu B⁻. Jeho záporný náboj informuje, že na rozdíl od kationtu A⁺ obsahuje více elektronů než protonů.

Chemická vazba se rozpadá rovnoměrně, tzn. každá částice si ponechá z vazebného elektronového páru po jednom valenčním elektronu.

Částice mající charakter elektrofilu či nukleofilu vznikají při **heterolytickém štěpení vazby** (heterolýze, z řec. *heteros* = rozdílný, *lysis* = štěpení). Elektroneutrální molekula (A-B) se při heterolýze rozpadá za vzniku kationtu A⁺ a aniontu B⁻, přičemž kation A⁺ má charakter elektrofilu a anion B⁻ se chová jako nukleofil:



Radikály vznikají při **homolytickém štěpení vazby** (homolýze, z řec. *homos* = stejný, *lysis* = štěpení). K tomu dochází například účinkem ultrafialového (UV) záření a vzniklé radikály zpravidla existují pouze po dobu zlomků (setin až tisícin) sekundy. Během doby své krátké životnosti se musí buď ihned účastnit chemické reakce, nebo se sloučit zpět. Elektroneutrální molekula (A-B) se při homolýze rozpadá za vzniku dvou radikálů (A·, ·B):



Některé charakteristické typy chemických reakcí mají své vlastní názvy, třeba:

hydrogenace = reakce s vodíkem × **dehydrogenace** = odštěpení vodíku

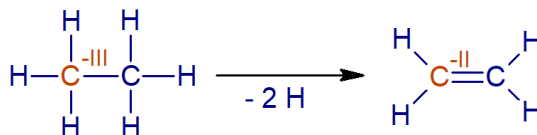
hydratace = reakce s vodou × **dehydratace** = odštěpení vody

halogenace (chlorace, bromace...) = reakce s halogenem
(chlorem, bromem...)

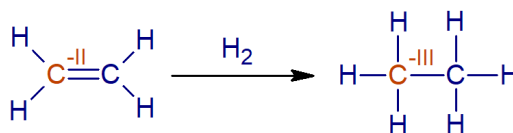
nitrace = reakce s kyselinou dusičnou HNO₃

sulfonace = reakce s kyselinou sírovou H₂SO₄

Oxidace = oxidační číslo centrálního prvku (u organických reakcí atomu uhlíku C) se zvyšuje. Tyto reakce bývají obvykle doprovázeny zvyšováním nasycenosti, příkladem je dehydrogenace ethanu:



Redukce = oxidační číslo centrálního prvku (u organických reakcí atomu uhlíku C) se snižuje. Tyto reakce bývají obvykle doprovázeny snižováním nasycenosti, příkladem je hydrogenace ethylenu:

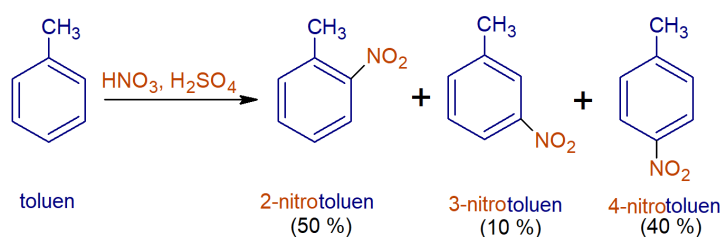


Oxidace je v organické chemii obvykle doprovázena přidáním atomů kyslíku či odebráním atomů vodíku a **redukce** přidáním atomů vodíků či odebráním atomů kyslíků.

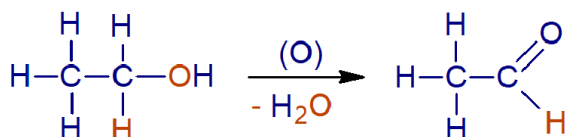
Oxidační číslo atomu se určí z atomové struktury dané sloučeniny. Má-li konkrétní atom vyšší hodnotu elektronegativity než druhý navázaný atom, snižuje se oxidační číslo o jednotku. V opačném případě se o jednotku zvyšuje. Vazba mezi stejnými atomy nemá vliv na oxidační číslo konkrétního atomu.

Pro zápis průběhu chemických reakcí se používají **chemická schémata** či **chemické rovnice**. Chemická schémata vyjadřují obecně průběh chemické reakce. Uvádí látky, které spolu reagují a které vznikají, a podmínky, za jakých daná reakce probíhá. Chemická rovnice navíc uvádí i poměry, v jakém spolu jednotlivé látky reagují a v jakém vznikají. Zatímco v anorganické chemii je běžný zápis průběhu chemických reakcí pomocí chemických rovnic, v organické chemii se častěji používá vyjádření průběhu reakce pomocí chemického schématu.

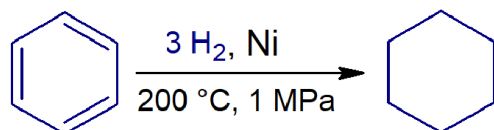
Reakční činidla se zpravidla uvádějí nad šipkou a mnohdy se nspecifikuje, v jakém poměru daná činidla reagují s výchozí látkou (substrátem). Pokud může vznikat více různých produktů, což je v organické chemii obvyklé, je možné vyjádřit procentuální výtěžek u jednotlivých produktů. Pro ukázkou je uvedeno reakční schéma nitrace toluenu:



Nad šipkou nemusí být nutně uváděna konkrétní použitá činidla, ale může tady být i jen obecně vyjádřen proces, který při reakci probíhá. Například symbol (O) vyjadřuje, že dochází k oxidaci. Pro ni se mohou používat různá oxidační činidla (manganistan draselný KMnO_4 , dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$...). Pod šipkou může být se záporným znaménkem uveden vedlejší produkt reakce. Tyto principy jsou uvedeny na příkladu oxidace ethanolu:

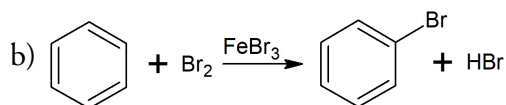
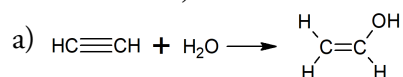


Jindy bývají pod šipkou uvedeny také podmínky průběhu dané chemické reakce (například teplota či tlak). To je uvedeno u reakčního schématu hydrogenace benzenu za vzniku cyklohexanu:

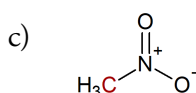
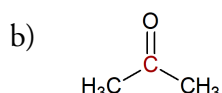
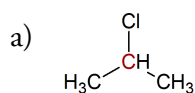


OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Rozhodněte, zda jsou uvedené reakce substituce, adice, eliminace či přesmyky:



2. Určete oxidační čísla červeně označených atomů uhlíku:



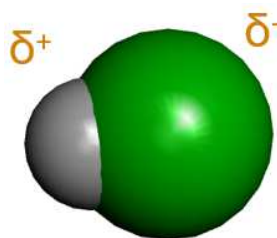
1.7 INDUKČNÍ A MEZOMERNÍ EFEKT

Fyzikální a chemické vlastnosti organických sloučenin jsou závislé na jejich chemické struktuře. Významnou roli přitom hraje i **rozložení elektronové hustoty** v dané molekule. To nemusí být nutně v rámci molekuly rovnoměrné, mohou se v ní vyskytovat místa s vyšší a nižší elektronovou hustotou. Tuto skutečnost zapříčiňují **rozdílné hodnoty elektronegativit** atomů sloučených prvků či **přítomnost volných elektronových párů**.

Hodnoty elektronegativit (dle Paulinga):

$\chi(\text{C}) = 2,55$
$\chi(\text{H}) = 2,20$
$\chi(\text{O}) = 3,44$
$\chi(\text{N}) = 3,04$
$\chi(\text{Cl}) = 3,16$
$\chi(\text{B}) = 2,04$

Podle rozdílu hodnot elektronegativity χ sloučených atomů je možné rozlišovat **chemickou vazbu kovalentní** (méně než 1,7) a **iontovou** (1,7 a více). Atom uhlíku má hodnotu elektronegativity χ přibližně v polovině rozpětí hodnot této veličiny atomů všech prvků, a tak zpravidla vytváří výhradně kovalentní vazby. Při rozdílu hodnot elektronegativity χ sloučených atomů do limitu 0,4 se jedná o **nepolární vazbu**, která je typická pro atomy stejných prvků (např. C–C, $\Delta\chi = 0$), či vazbu mezi atomem uhlíku a vodíku (C–H, $\Delta\chi = 0,35$). Pokud je rozdíl hodnot elektronegativity X sloučených atomů vyšší (než 0,4), vede tato skutečnost k posunu vazebného elektronového páru směrem k atomu s vyšší hodnotou elektronegativity χ . Vzniklá vazba se nazývá jako **polární** a na sloučených atomech dochází ke vzniku **parciálního (částečného) náboje δ** . Na atomu s vyšší hodnotou elektronegativity χ vzniká parciální záporný náboj δ^- a na elektropozitivnějším atomu parciální kladný náboj δ^+ . Mezi typické polární vazby patří vazebné uskupení atomu uhlíku s dusíkem (C–N, $\Delta X = 0,54$), kyslíkem (C–O, $\Delta X = 0,89$) a dalšími prvky.



Obr. 1.8 Molekula chlorovodíku HCl s vyznačeným parciálním nábojem na atomu vodíku (šedý atom; kladný parciální náboj) a chloru (zelený atom; záporný parciální náboj)

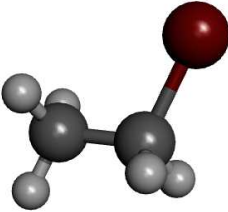
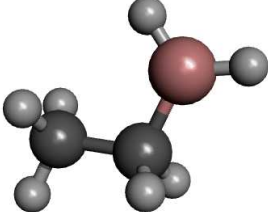
Pro zápis posunu elektronové hustoty se využívá plný trojúhelníkový klín (\blacktriangleleft či \blacktriangleright), který směřuje k elektropozitivnějšímu atomu. V případě molekuly chlorovodíku uvedené na obrázku 1.8 má tento posun tvar $\text{H}\blacktriangleleft\text{Cl}$.

Mezi sloučenými atomy nemusí existovat pouze **jednoduchá** kovalentní vazba, ale také **dvojná** (např. C=C, C=O) či **trojná** (např. C≡C, C≡N). Každá taková vazba je tvořená jednou vazbou σ , která leží na spojnici jader sloučených atomů, a dále jednou (v případě dvojných vazeb) či dvěma (v případě trojných vazeb) vazbami π ležícími mimo spojnici jader. Pro přehled:

Vazba jednoduchá:	1 vazba σ	Vazba dvojná:	1x vazba σ , 1x vazba π
		Vazba trojná:	1x vazba σ , 2x vazba π

Indukční efekt I nastává díky posunu elektronů σ polární vazby směrem k atomu s vyšší hodnotou elektronegativity. Pokud je na atom uhlíku C navázaný atom s vyšší hodnotou elektronegativity, jedná se o **záporný indukční efekt I^-** . V opačném případě se hovoří o **kladném indukčním efektu I^+** . Záporný indukční efekt vykazuje atom bromu v bromethanu ($X_{\text{Br}} = 2,96$), kladný indukční efekt vykazuje například boranová skupina v ethylboranu ($X_{\text{B}} = 2,04$).

Tab. 1.5 Chemické vzorce a molekuly sloučenin bromethanu a ethylboranu

Název sloučeniny	Bromethan	Ethylboran
Chemické vzorce	$\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\delta+}\text{-Br}^{\delta-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\delta-}\text{-BH}_2^{\delta+}$
Molekuly		

Záporný indukční efekt I^- vykazují například následující substituenty:

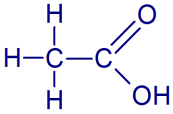
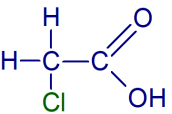
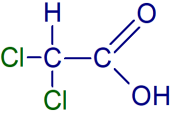
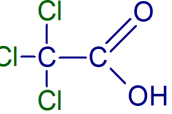


Kladný indukční efekt I^+ vykazují například následující substituenty:

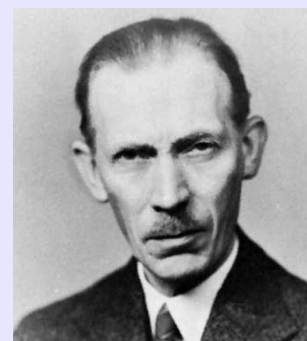


Indukční efekt I ovlivňuje například sílu kyselin a zásad. Podle **Brønstedovy-Lowryho teorie kyselin a zásad** jsou kyseliny látky schopné odštěpovat ze své molekuly proton H^+ . Síla kyseliny roste se snadností, s jakou se tento proton dokáže odštěpit. Vliv indukčního efektu I na sílu kyselin je možné vyčíst na příkladech kyselin uvedených v tabulce 1.6.

Tab. 1.6 Hodnoty $\text{p}K_{\text{A}}$ a strukturní vzorce kyseliny octové, chloroctové, dichloroctové a trichloroctové

Název kyseliny	Kyselina octová	Kyselina chloroctová	Kyselina dichloroctová	Kyselina trichloroctová
Hodnota $\text{p}K_{\text{A}}$	4,76	2,86	1,35	0,66
Strukturní vzorec				

K posunu elektronů nedochází pouze mezi atomem uhlíku a substituentem. Například brom přítomný v bromethanu přitahuje vazebné elektrony nejen z uhlíku $-\text{CH}_2-$ skupiny, ale mírně i ze skupiny CH_3- . Elektrony CH_3- skupiny jsou posunuty směrem ke skupině $-\text{CH}_2-$, odtud jsou dále elektrony přitahovány směrem k atomu bromu.



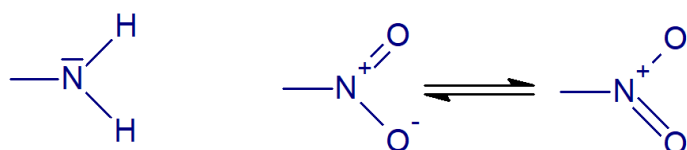
Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947), dánský chemik

Se snižující se hodnotou záporného dekadického logaritmu disociační konstanty $\text{p}K_{\text{A}}$ roste síla kyseliny. V tabulce 1.6 je nejslabší kyselinou kyselina octová, nejsilnější kyselina trichloroctová.

Atomy chloru přitahují vazebné elektrony přes uhlíkový skelet z $-OH$ skupiny, čímž se stává proton H^+ této hydroxylové skupiny méně spoutaný a snadněji se odštěpuje. Proto je kyselina trichloroctová podstatně silnější než kyselina octová.

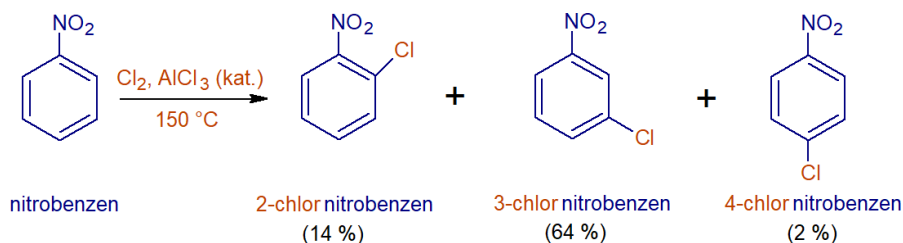
Mezomerní efekt M se projevuje posunem elektronů z volných elektronových párů mezi uhlovodíkovým skeletem a substituentem. Jestliže substituent zvyšuje elektronovou hustotu základního skeletu organické sloučeniny, jedná se o **kladný mezomerní efekt M^+** . V opačném případě se hovoří o **záporném mezomerním efektu M^-** . Příkladem substituentu vykazujícího kladný mezomerní efekt M^+ je aminoskupina $-NH_2$ (na atomu dusíku N je přítomen 1 volný elektronový pár). Záporný mezomerní efekt M^- vykazuje například nitroskupina $-NO_2$, která nemá žádný volný elektronový pár.

Znázorněny jsou obě dvě tzv. rezonanční struktury nitroskupiny (viz dále 3.2.1 Nitrosloučení).



Obr. 1.9 Aminoskupina $-NH_2$ (vlevo) má 1 volný elektronový pár (značí se čárkou u symbolu atomu dusíku N), zatímco nitroskupina $-NO_2$ (vpravo) nemá žádný.

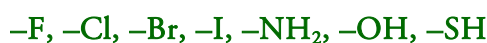
Jestliže jsou substituenty vykazující kladný mezomerní efekt M^+ navázány na aromatickém jádře (např. benzenu), zvyšují v něm elektronovou hustotu v polohách 2 a 4. Při elektrofilních substitučních reakcích se tak vážou nové substituenty právě do těchto poloh. Záporný mezomerní efekt M^- naopak snižuje elektronovou hustotu v těchto polohách. Nejvyšší elektronová hustota je tedy v poloze 3.



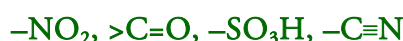
Obr. 1.10 Reakční schéma chlorace nitrobenzenu

Substituenty vykazující kladný mezomerní efekt M^+ se označují jako **substituenty I. řádu (třídy)**, záporný mezomerní efekt M^- vykazují **substituenty II. řádu (třídy)**.

Kladný mezomerní efekt M^+ vykazují například následující substituenty:



Záporný mezomerní efekt M^- vykazují například následující substituenty:



OTÁZKY A ÚLOHY:

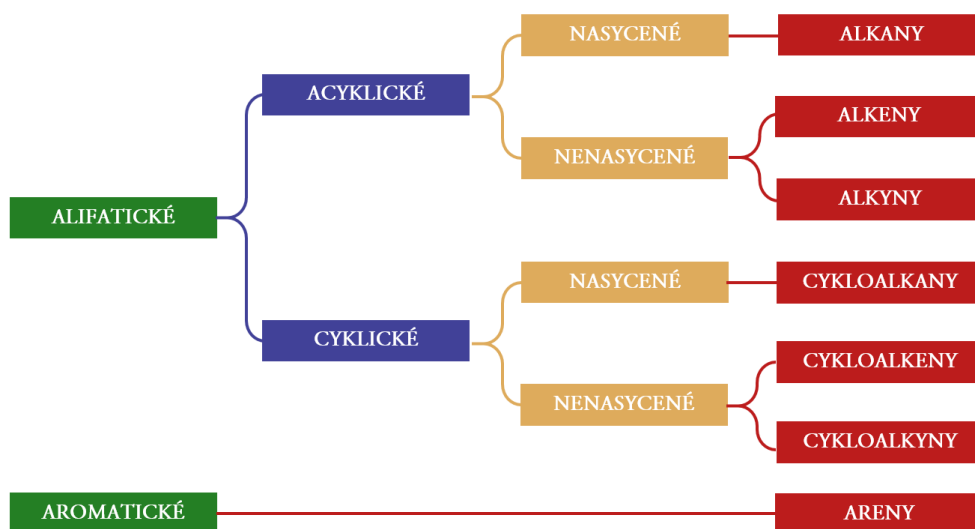
1. Z chemických struktur kyseliny octové a glycinu určete, která sloučenina je kyselější. Svůj odhad porovnejte s jejich hodnotami disociačních konstant.
2. Určete, do jakých poloh budou vstupovat substituenty při elektrofilních substitučních reakcích fenolu, benzonitrilu, benzoové kyseliny a chlorbenzenu.

2 UHLOVODÍKY

Základními organickými sloučeninami jsou dvouprvkové sloučeniny uhlíku a vodíku, které se nazývají **uhlovodíky**. Ty je možné dále rozdělit na **alifatické** (nearomatické) a **aromatické (areny)**.

Alifatické uhlovodíky je možné dále rozdělit na **acyklické** a **cyklické** dle přítomného typu uhlíkatého řetězce. Struktury s kombinovaným řetězcem jsou brány jako cyklické sloučeniny.

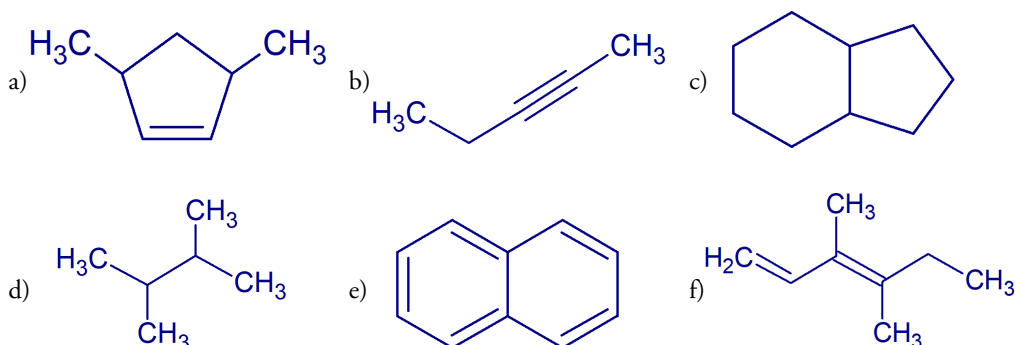
Nakonec se posuzuje ještě přítomnost násobných vazeb v molekulách uhlovodíků. Jestliže v nich nejsou přítomny žádné násobné vazby, nazývají se tyto uhlovodíky **nasyčené (alkany a cykloalkany)**. V opačném případě (je-li přítomná alespoň jedna dvojná či trojná vazba) se jedná o **nenasyčené uhlovodíky**. Ty, které obsahují minimálně jednu dvojnou vazbu, se nazývají **alkeny** (acyklické) a **cykloalkeny** (cyklické). Pokud je v chemické struktuře organické sloučeniny přítomna aspoň jedna trojná vazba, hovoří se o **alkynech** (acyklické uhlovodíky) a **cykloalkynech** (cyklické uhlovodíky).



Obr. 2.1 Klasifikace uhlovodíků

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Klasifikujte následující uhlovodíky (podle obr. 2.1):



Alkany se dříve nazývaly **parafiny**. Tento název vznikl spojením latinských slov *pa-rum* (= málo) a *affinis* (= slučivý), což vystihuje jednu z hlavních vlastností alkanů (jsou málo reaktivní). Nyní se jako parafiny označují především vosky, které mají odlišnou chemickou strukturu. Cykloalkany se označovaly jako **nafteny**, neboť se vyskytují v naftě.

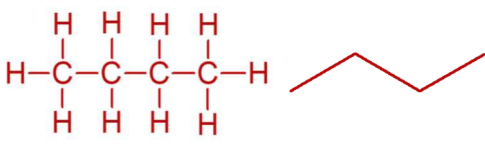
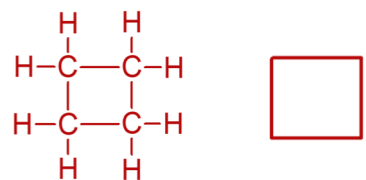
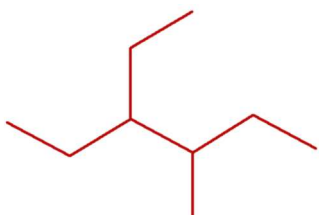

Pro znázorňování struktur rozvětvených organických sloučenin se zpravidla používají skeletální vzorce.

Atom uhlíku C v molekule alkanů je v **hybridizaci sp^3** .

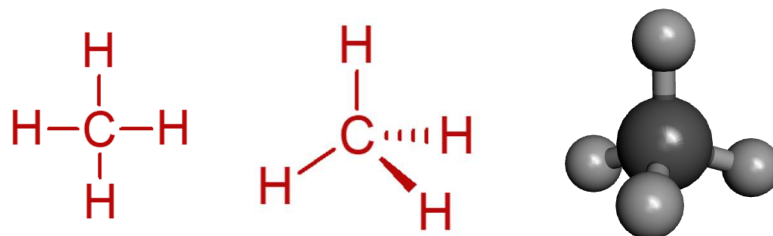
2.1 ALKANY A CYKLOALKANY

Strukturně nejjednodušší organické sloučeniny, složené pouze z atomů **uhlíku a vodíku** pospojovaných výhradně pomocí **jednoduchých vazeb**, se nazývají **alkany**. Jestliže je v řetězci přítomen **uhlíkový cyklus**, jedná se o **cykloalkany**. Ve strukturách alkanů a cykloalkanů se tak mohou vyskytovat pouze typy vazeb **C–C** a **C–H**. Tabulka 2.1 ukazuje příklady řetězců alkanů a cykloalkanů.

Tab. 2.1 Příklady alkanů a cykloalkanů

ALKANY	CYKLOALKANY
Otevřený (acyklický) řetězec, nerozvětvený	Uzavřený (cyklický) řetězec, nerozvětvený
	
Otevřený (acyklický) řetězec, rozvětvený	Uzavřený (cyklický) řetězec, rozvětvený
	

Nejjednodušším alkanem je **methan CH_4** (dle anorganického systematického názvosloví karban). Tato sloučenina je tvořena pouze 1 atomem uhlíku, ke kterému jsou pomocí jednoduchých vazeb navázány 4 atomy vodíku. Molekula methanu má tvar tzv. **tetraedru** (čtyřstěnu), jehož vrcholy reprezentují přítomné atomy vodíku. Jednotlivé vazby C–H spolu svírají úhel $109,5^\circ$.



Obr. 2.2 Strukturální a geometrický vzorec a model molekuly methanu

Druhým nejjednodušším alkanem je **ethan C_2H_6** . Ten je tvořen jednou jednoduchou vazbou mezi atomy uhlíku (C–C), přičemž ke každému z nich jsou navázány 3 atomy vodíku, tzn. ethan je tvořen dvěma spojenými **methylovými skupinami CH_3-** . Molekuly ethanu se mohou vyskytovat v **zákrytové či nezákrytové konformaci** (viz 1.5 Izomerie organických sloučenin).

Další základní alkaný mají ve svém skeletu přítomný **homologický (konstantní) přírůstek $-\text{CH}_2-$** mezi krajní methylové skupiny. Takto vzniká tzv. **homologická řada** základních alkanů. Jejich obecný sumární vzorec je $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, kde n je počet atomů uhlíku. Obecný sumární vzorec cykloalkanů je C_nH_{2n} .

Tab. 2.2 Homologická řada alkanů C_1 - C_5 s nerozvětveným řetězcem

Název alkanu	Sumární vzorec	Racionální vzorec	Skeletální vzorec
Methan	CH_4	CH_4	nemá
Ethan	C_2H_6	CH_3-CH_3	—
Propan	C_3H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	
Butan	C_4H_{10}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	
Pentan	C_5H_{12}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	

Sumární vzorec alkanů lze odvodit následovně: všechny atomy uhlíku mají na sebe navázané 2 atomy vodíku ($2n$) vyjma těch krajních, kde oba krajní obsahují vždy o 1 atomu vodíku více (+2).

Skeletální vzorec lépe odpovídá skutečné struktuře příslušného alkanu než vzorec s přímým řetězcem.

NÁZVOSLOVÍ ALKANŮ A CYKLOALKANŮ

Názvy alkanů jsou zakončeny příponou **-an**, která udává, že daný uhlovodík obsahuje výhradně jednoduché vazby. V případě cykloalkanů se přítomnost cyklu udává pomocí předpony **cyklo-**. Názvy nerozvětvených alkanů s počtem uhlíku větších než 3 se dříve uváděly běžně s předponou **n-** („normální“ ve významu nerozvětvený; např. *n*-butan). Názvy prvních 20 nerozvětvených alkanů jsou:

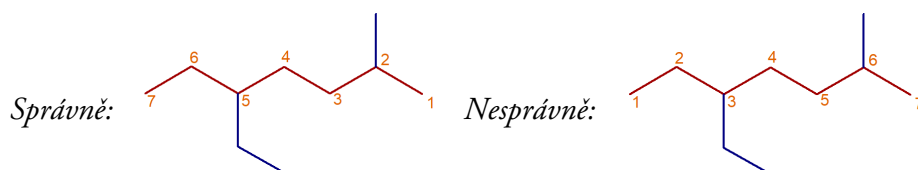
CH_4	methan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	undekan
C_2H_6	ethan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	dodekan
C_3H_8	propan	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	tridekan
C_4H_{10}	butan	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	tetradekan
C_5H_{12}	pentan	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	pentadekan
C_6H_{14}	hexan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	hexadekan
C_7H_{16}	heptan	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	heptadekan
C_8H_{18}	oktan	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	oktadekan
C_9H_{20}	nonan	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	nonadekan
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	dekan	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	ikosan

Odtržením atomu vodíku z molekuly alkanu vznikají tzv. **uhlovodíkové zbytky (alkyly)**. Ty mají stejný základ názvu jako původní alkan, avšak používá se pro ně koncovka **-yl** namísto koncovky **-an**, například:

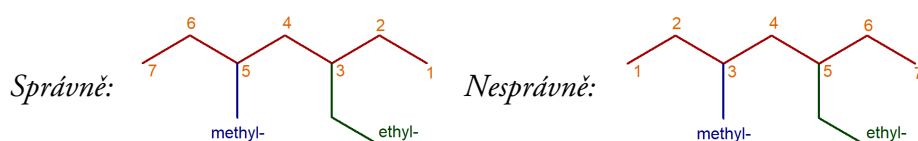
CH_3-	methyl-	C_3H_7-	propyl-
C_2H_5-	ethyl-	C_4H_9-	butyl-

Při číslování řetězce není podstatné, zda se provádí zleva doprava či zprava doleva. Rozhodují o tom popsaná pravidla zaručující co nejnižší čísla jednotlivých substituentů, eventuálně abecední přednost.

Jestliže je řetězec alkanu rozvětvený, pak je zapotřebí nejprve najít **hlavní řetězec** (skelet). To je ten, který je nejdelší (obsahuje nejvyšší počet atomů uhlíku). Tento řetězec je dále zapotřebí **očíslovat**. To se provádí tak, aby první navázaný alkyl měl co nejnižší lokant (tzv. pravidlo nejnižšího lokantu), například:



Pokud se rovnají lokanty při číslování z obou stran, upřednostní se uhlovodíkový zbytek, který je **dříve v abecedě** (tzv. abecední pravidlo), například:



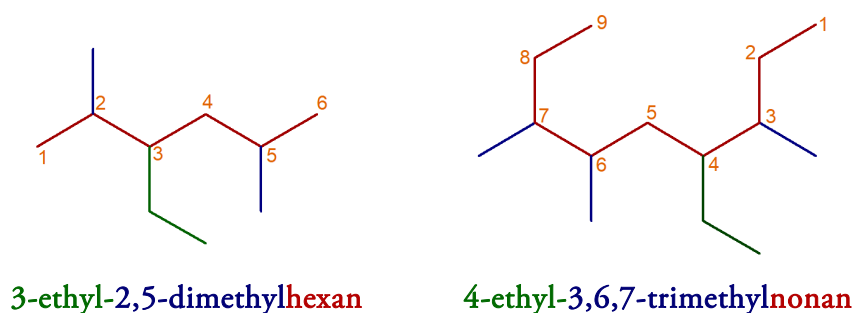
Jestliže ani takto nelze jednoznačně rozhodnout o směru číslování hlavního řetězce, posuzuje se dále pomocí týchž pravidel lokace druhého substituentu, případně dalších substituentů.

Kmen názvu uhlovodíku je tvořen názvem nerozvětveného alkanu, který tvoří hlavní řetězec. Navázané substituenty se zapisují v abecedním pořadí v podobě předpon a udává se před nimi pomocí číslovky označení atomu uhlíku, z kterého daný substituent vychází. Je-li v molekule navázáno více stejných substituentů, vyjadřuje se jejich počet pomocí latinské číslovky, viz tabulka 2.3. Číslovková předpona nemá vliv na abecední pořadí uhlovodíkových zbytků.

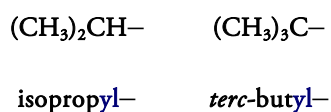
Tab. 2.3 Přehled latinských názvů číslovek

1	mono	6	hexa	11	undeka	16	hexadeka
2	di	7	hepta	12	dodeka	17	heptadeka
3	tri	8	okta	13	trideka	18	oktadeka
4	tetra	9	nona	14	tetradeka	19	nonadeka
5	penta	10	deka	15	pentadeka	20	íkosa

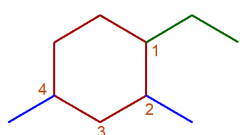
Příklady názvů alkanů:



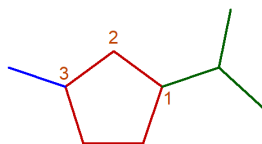
Některé uhlovodíkové zbytky mají kromě svých systematických názvů také semitriviální pojmenování:



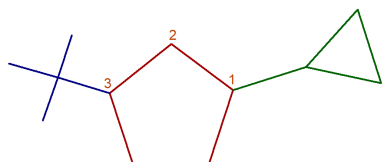
Hlavním řetězcem cykloalkanů je cyklus. Jestliže je ve struktuře přítomno více cyklů, pak je hlavním ten větší, který obsahuje více atomů uhlíku. Číslování řetězce se provádí stejným způsobem jako tomu bylo u alkanů.



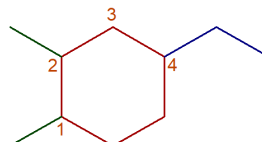
1-ethyl-2,4-dimethylcyklohexan



1-isopropyl-3-methylcyklopentan



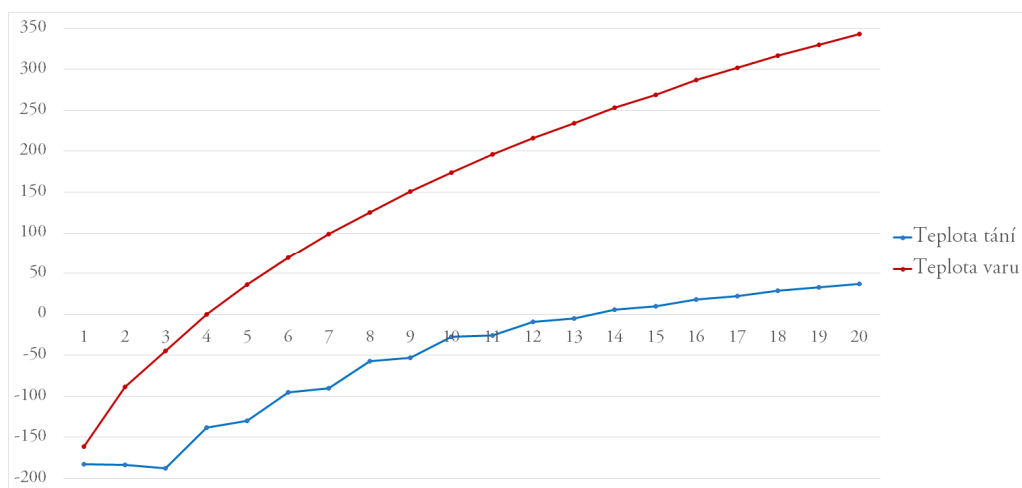
1-cyklopropyl-3-terc-butylcyklopentan



4-ethyl-1,2-dimethylcyklohexan

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKANŮ A CYKLOALKANŮ

Jak je patrné z grafu 2.3, až na výjimky se teploty tání a varu zvyšují společně s počtem atomů uhlíku v nerozvětveném alkanu. První 4 alkany (methan, ethan, propan, butan) jsou za standardních podmínek **plynné látky**, alkany s počtem atomů uhlíku do 17 jsou **kapaliny** a s vyšším počtem atomů uhlíku **pevné látky**.



Graf. 2.3 Závislosti bodů tání a bodů varu (ve °C) na počtu atomu uhlíku v nerozvětveném alkanu

Alkany s počtem atomů uhlíku větším než 4 tvoří konstituční izomery (viz 1.5 Izomerie organických sloučenin).

Řetězové izomery nevytváří methan CH_4 , ethan C_2H_6 ani propan C_3H_8 . Sumárním vzorcem C_4H_{10} již odpovídá současně ***n*-butan** a **2-methylpropan** (isobutan). Obdobně sumární vzorec C_5H_{12} může patřit ***n*-pentanu**, **2-methylbutanu** (isopentanu) či **2,2-dimethylpropanu** (neopentanu). Strukturální vzorce a body tání a varu butanu a isobutanu jsou uvedeny v oddíle 1.5 Izomerie organických sloučenin. Níže jsou uvedeny strukturální vzorce a teploty tání a varů konstitučních řetězových izomerů pentanu.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>n</i>-pentan t. t. $-129,8^\circ\text{C}$, t. v. $36,1^\circ\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-methylbutan (isopentan) t. t. $-159,9^\circ\text{C}$, t. v. $27,7^\circ\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,2-dimethylpropan (neopentan) t. t. $-16,6^\circ\text{C}$, t. v. $9,5^\circ\text{C}$
---	--	--

Závislost hodnot teplot tání a varu na struktuře řetězce je pozorovatelná na příkladech řetězových izomerů pentanu v tabulce výše.

Rozvětvenost řetězce má zpravidla za následek **snížení teploty varu daného alkanu**. Tato skutečnost je důsledkem toho, že rozvětvené molekuly na sebe navzájem působí méně van der Waalovými silami než rozvětvené molekuly. Teplota tání izomerů pak závisí hlavně na molekulové symetrii. Symetrické molekuly se lépe poskládají do krystalové mřížky, která je tedy pevnější a méně ochotně se rozpadá. Smetričtější molekuly tudíž tají při vyšších teplotách.

Počty konstitučních izomerů velmi rapidně rostou se zvyšujícím se počtem atomů uhlíku v daném alkanu. Zatímco pro alkany C_4 existují 2 izomery a pro alkany C_5 to jsou 3 izomery, u alkanů C_6 je již známo 5 izomerů, pro alkany C_{10} lze spočítat 75 izomerů a u alkanů C_{20} to je celých 366 319 izomerů. Pro sumární vzorec $\text{C}_{167}\text{H}_{336}$ existuje přibližně 10^{80} , což přesahuje počet hmotných částic v pozorovatelném vesmíru (10^{78}).

Kovalentní nepolární vazby

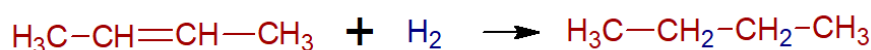
se vytvářejí mezi atomy s nízkým rozdílem hodnot elektronegativit ($\Delta\chi < 0,40$) sloučených atomů, což atomy uhlíku a vodíku splňují.

Jelikož se v molekulách alkanů a cykloalkanů vyskytují pouze kovalentní nepolární vazby C–C a C–H, jsou tyto látky **nemísitelné s vodou**, avšak dobrými rozpouštědly například pro **tuky a oleje**.

Jednoduchá vazba mezi atomy uhlíku v molekulách alkanů umožňuje rotaci uhlovodíkových skupin kolem ní. To má za následek existenci **zákrytových a nezákrytových konformací** daných alkanů. Obdobně struktura cykloalkanů (např. cyklohexanu) zapříčiňuje výskyt **židličkové a vaničkové konformace** (viz 1.5 Izomerie organických sloučenin).

PŘÍPRAVA ALKANŮ A CYKLOALKANŮ

Významnými zdroji mnoha alkanů a především cykloalkanů jsou ropa a zemní plyn. Z nich lze přímo izolovat například cyklopentan či cyklohexan. Další reakcí vedoucí k získání alkanů a cykloalkanů je **hydrogenace nenasycených uhlovodíků**:



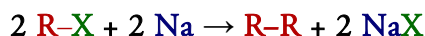
Hydrogenace se provádí obvykle za zvýšeného tlaku, teploty a použití katalyzátoru.

Jiným způsobem přípravy alkanů je redukce z halogenderivátů podle obecné rovnice:



Do frakční baňky se nalije po 20 mL destilované vody a 20 mL ethanolu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Následně se do ní přisype 10 g zinku Zn, přilije 10 mL chloroformu CHCl_3 a 2 mL 10% roztoku síranu měďnatého CuSO_4 . Baňka se uzavře zátkou a vznikající plyn se jímá do zkumavky naplněné vodou a otočené ve vaně dnem vzhůru. Najímaný plyn se zapálí.

Pro přípravu alkanů i cykloalkanů lze použít také **Wurtzovu syntézu** neboli redukci halogenderivátů pomocí alkalického kovu:



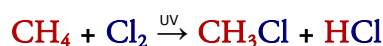
Nejběžnějším způsobem přípravy alkanů ve školské laboratoři je dekarboxylace solí karboxylových kyselin. Pro přípravu methanu se tak využívá například tepelný rozklad směsi octanu sodného a hydroxidu sodného:



K laboratornímu stojanu se do vodorovné polohy připevní zkumavka naplněná do třetiny objemu směsí bezvodého octanu sodného CH_3COONa , hydroxidu sodného NaOH a octanu vápenatého CaO v poměru 1:2:1. Zkumavka se uzavře zátkou, kterou prochází trubička vedoucí do zkumavky naplněné vodou a otočené ve vaně dnem vzhůru. Obsah zkumavky upevněné ve stojanu se začne zahřívat a vzniklý plyn se najímá do několika zkumavek. Obsah jedné zkumavky se zapálí, do dalších se přidá po 1 mL 0,1% roztoku manganistanu draselného KMnO_4 a roztok bromu Br_2 v dichlormethanu CH_2Cl_2 . Zkumavky se zazátkují a jejich obsahy protřepou.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKANŮ A CYKLOALKANŮ

Typickou reakcí nasycených uhlovodíků je **radikálová substituce** S_R . Podle další výchozí látky se tyto reakce dále rozdělují na **halogenace** (reakce s halogenem), **nitrace** (reakce s HNO_3) či **sulfochlorace** (reakce s SO_2 a Cl_2). Při těchto reakcích dochází k postupnému nahrazování atomů vodíku v molekulách alkanů a cykloalkanů, jak vyplývá ze schématu chlorace methanu:



Charles Adolphe Wurtz
(1817-1884),
francouzský chemik

Pro přípravu methanu rozkladem octanu sodného lze použít také **natronové vápno**, které je směsí hydroxidu sodného a oxidu vápenatého. Tato směs absorbuje oxid uhličitý.

Jak je ze schématu patrné, vzniklý produkt se odvíjí od toho, v jakém molárním poměru vstupuje **methan** a **chlor** do reakce.

Iniciaci lze kromě použití UV záření provést také například pomocí peroxidu vodíku H_2O_2 obsahujícího **peroxidové radikály** $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$.

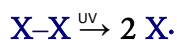
Ve fázi propagace již dochází ke vzniku produktu (**R-X**).

Při chloraci **methanu** může vzniknout jako jeden z vedlejších produktů také **ethan**.

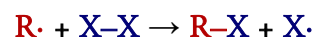
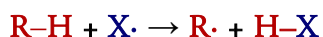
Hoření za dostatečného přístupu vzduchu, při kterém vzniká oxid uhličitý CO_2 , se označuje jako **dokonalé spalování**. Opakem je **nedokonalé spalování**, při kterém vzniká oxid uhelnatý CO , případně také saze C .

Produktem krakování je směs alkanu a alkenu. Tento proces se průmyslově využívá pro zplynování uhlovodíků, neboť ty s krátkým řetězcem se vyskytují v plynném skupenství.

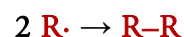
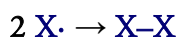
Mechanismus radikálové substituce se skládá ze **3 fází**: iniciace, propagace a terminace. Při **iniciaci** (zahájení) dochází (obvykle působením UV záření) k homolytickému rozštěpení molekuly na radikály:



Při **propagaci** (šíření) se radikály váží na molekulu výchozí látky a uvolňují z ní uhlovodíkové radikály, které mohou narušovat nerozštěpené molekuly činidla:



Terminace (ukončení) je poslední fází radikálové substituce, při které již dojde pouze ke spojení volných radikálů:



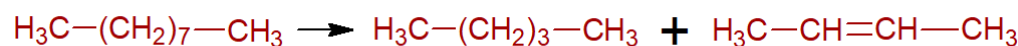
Produktem halogenace (reakce s F_2 , Cl_2 , Br_2 a I_2) alkanů jsou **halogenalkany** **R-X**. Při nitraci (reakce se zředěnou kyselinou dusičnou HNO_3 při $400\text{ }^\circ\text{C}$) vznikají **nitrosloučniny** **R-NO₂**. Hlavním produktem **sulfochlorace** (reakce se směsí oxidu siřičitého SO_2 a chloru Cl_2) je **alkylsulfochlorid** **R-SO₂-Cl**.

Charakter radikálové substituce má také hoření (oxidace) alkanů. Za dostatečného přístupu kyslíku se alkyany spalují za vzniku vodní páry a **oxidu uhličitého** **CO₂**. Při nedostatku kyslíku vzniká na místo oxidu uhličitého **oxid uhelnatý** **CO**, případně **saze** **C**.

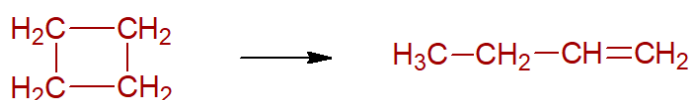
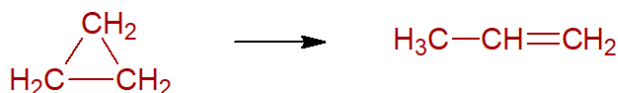
Při dehydrogenaci alkanů a cykloalkanů vznikají nenasycené uhlovodíky:



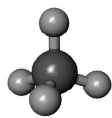
Uhlovodíky s dlouhým řetězcem se často účelně zkracují na menší molekuly při krakování:



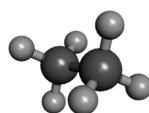
Cykloalkany s malým počtem atomů uhlíku (cyklopropan a cyklobutan) jsou nestabilní kvůli vysokému pnutí v molekulách a rozpadají se za vzniku alkenů:



ZÁSTUPCI ALKANŮ A CYKLOALKANŮ



Methan CH_4 (bahenní plyn) je nejjednodušší alkan. Za běžných podmínek je to bezbarvý plyn, který se vzduchem vytváří výbušnou směs. Na vzduchu hoří namodralým plamenem. Tvoří hlavní složku zemního plynu, bioplynu, sopečného plynu a atmosféry vnějších planet. Na Sibiři uniká z permafrostu. Mezi největší producenty methanu patří krávy, kvůli čemuž došlo k explozím několika kravínů. Methan se využívá jako palivo (CNG, Compressed Natural Gas, stlačený zemní plyn) či pro výrobu vodíku, acetylenu a sazí.

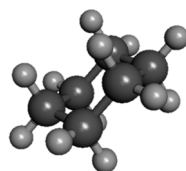


Ethan C_2H_6 je bezbarvý plyn s podobnými vlastnostmi a využitím jako methan.

Propan C_3H_8 a **butan** C_4H_{10} jsou bezbarvé plyny používané jako paliva v místech, kde není veden plynovod se zemním plynem. Tyto plyny jsou hlavní složkou paliva LPG (Liquified Petroleum Gas – zkapalněný ropný plyn).

Petrolether je směs izomerů pentanu a hexanu, využívá se jako rozpouštědlo.

2,2,4-trimethylpentan C_8H_{18} (isooktan) a **n-heptan** C_7H_{16} jsou zvoleny jako standardy pro posuzování kvality pohonných hmot. To udává **oktanové číslo**, které charakterizuje vliv paliva na klepání motoru. Zatímco heptan je špatným palivem a má přiřazené oktanové číslo 0, isooktan má stanovenou hodnotu oktanového čísla 100. Palivo s oktanovým číslem 95 má tak stejné chování jako směs 95 dílů isooktanu a 5 dílů heptanu. Kvalitu nafty udává cetanové číslo.



Pevné alkyany jsou součástí parafínů či mazacích olejů.

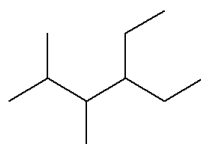
Cyklohexan C_6H_{12} se používá jako rozpouštědlo či pro výrobu benzenu nebo syntetických vláken.

Cyklopentanoperhydrofenanthren $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (steran) je základní strukturální jednotkou steroidů (isoprenoidů).

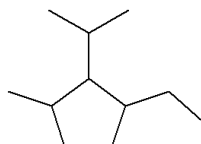
OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:

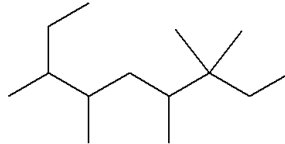
a)



b)



c)



2. Nakreslete strukturální vzorce *tert*-butylcyklohexanu a 2,3,6-trimethyloktanu.

3. Popište mechanismus bromace ethanu a nitrace propanu. Identifikujte všechny možné produkty těchto reakcí.

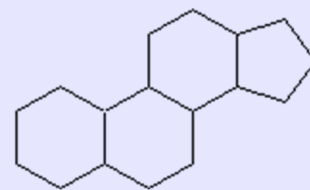
4. Lze u molekuly butanu pozorovat její konformery? Pokud ano, jaké?



Bioplynové stanice



Táborový hořák, jehož zdrojem paliva je **směs propanu a butanu**.




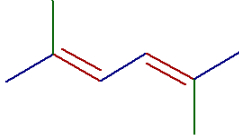
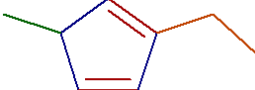
Strukturální vzorec **steranu**.

2.2 ALKENY A CYKLOALKENY

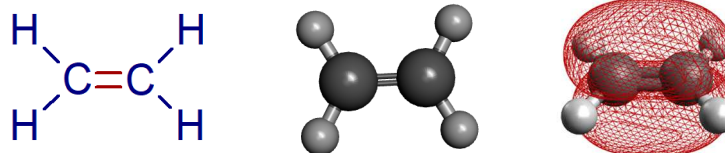
Pro alkeny se dříve používalo označení **olefiny**. Tento název vznikl spojením latinských slov *oleum* (= ropa) a *affinis* (= slučivý), a to díky jejich výrobě z ropy.

Alifatické acyklické uhlovodíky, které obsahují ve své struktuře mezi dvěma atomy uhlíku **dvojnou vazbu**, se nazývají **alkeny**. Je-li dvojná vazba přítomna mezi dvěma atomy uhlíku v cyklickém řetězci alifatického uhlovodíku, pak se jedná o **cykloalken**. Ve strukturách alkenů a cykloalkenů je tak povolena přítomnost vazeb **C–C**, **C=C** a **C–H**. Tabulka 2.4 zobrazuje příklady struktur některých alkenů a cykloalkenů.

Tab. 2.4 Příklady alkenů a cykloalkenů

		
pent-1-en	2,5-dimethylhexa-2,4-dien	2-ethyl-5-methylcyklopenta-1,3-dien

Dvojná vazba mezi atomy uhlíku je tvořena jednou **vazbou σ** (sigma) a jednou **vazbou π** (pí). Vazba π se nachází nad a pod rovinou molekuly alkenu. Atomy uhlíku, mezi kterými je přítomna dvojná vazba, jsou v **hybridizaci sp^2** , a tak je molekula alkenu v tomto místě planární. Na obrázku 2.4 je vyobrazen strukturální vzorec a molekula ethylenu, dále také model se zobrazením p orbitalů podílejících se na tvorbě vazby π .



Obr. 2.4 Vzorec a molekula ethylenu bez modelace a s modelací elektronové hustoty

Vazba π dvojně vazby je reakčním centrem této skupiny sloučenin a zapříčiňuje **zvýšenou reaktivitu** alkenů oproti alkanům. Současně je **znemožněna rotace** kolem této vazby, a tak například molekula ethylenu nemůže vytvářet konformery. V molekulách vyšších alkenů (poprvé u butenu) je možné pozorovat prostorovou izomerii (**stereoizomerii**) na dvojně vazbě **cis-/trans-**, resp. **E-/Z-**. Prostorová izomerie je více probrána v oddíle 1.5 Izomerie organických sloučenin.

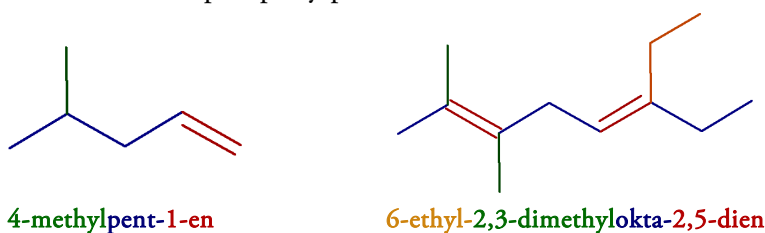


NÁZVOSLOVÍ ALKENŮ A CYKLOALKENŮ

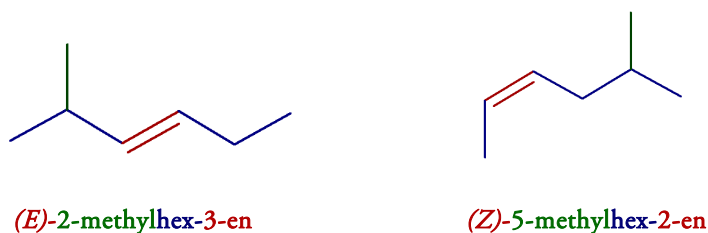
Přítomnost dvojně vazby v molekulách alkenů a cykloalkenů se vyjadřuje pomocí koncovky **-en**. Jako hlavní řetězec se označuje vždy ten, který obsahuje co nejvíce dvojných vazeb (bez ohledu na jeho délku). Číslování se provádí následně tak,

Při ustavení rovnováhy po působení kyselého katalyzátoru je za běžné teploty přítomno ve směsi butenu 76 % molekul (*E*)-but-2-enu a 24 % molekul (*Z*)-but-2-enu.

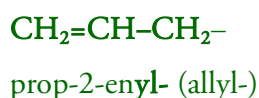
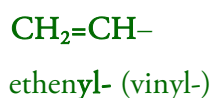
aby měly dvojně vazby co nejnižší lokanty. Počet přítomných dvojných vazeb se udává pomocí číslovkové předpony před koncovkou **-en**.



Při pojmenovávání mnohých alkenů je důležité nezapomenout na existenci možných stereoizomerů:



Některé uhlovodíkové zbytky odvozené od alkenů mají své triviální názvy:

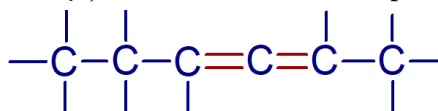


Obecný sumární vzorec alkenů s jednou dvojnou vazbou je C_nH_{2n} , cykloalkenů s jednou dvojnou vazbou pak $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

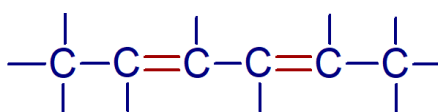
KLASIFIKACE ALKADIENŮ

Alkadieny jsou alkeny obsahující ve své struktuře dvě dvojně vazby mezi atomy uhlíku. Podle vzájemné polohy těchto dvojných vazeb se mohou alkadieny dále dělit na alkadieny s:

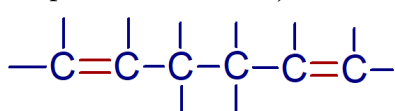
- **kumulovanými vazbami:** obě dvojně vazby vycházejí z jednoho atomu uhlíku, tyto sloučeniny jsou značně nestabilní a přesmykují se na alkyne:



- **konjugovanými vazbami:** dvojně vazby se vyskytují ob jeden atom uhlíku, v molekule vzniká tzv. rezonance a molekula je často stabilnější:



- **izolovanými vazbami:** dvojně vazby se vyskytují více než ob jeden atom uhlíku, tyto vazby se zpravidla neovlivňují:



Jestliže je v molekule přítomna pouze jedna dvojná vazba tvořící stereoizomery, postačuje používání značení **(E)**, resp. **(Z)**. V případě většího množství těchto vazeb je zapotřebí pak i udávat polohu dané vazby, například **(2E, 5Z)**.

Konjugované π vazby se podílí na **delokalizaci elektronů**, vazby mezi uhlíkovými atomy jsou následně ekvivalentní a jejich řád je 1,5.

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKENŮ A CYKLOALKENŮ

Fyzikální vlastnosti alkenů a cykloalkenů jsou do značné míry podobné vlastnostem alkanů a cykloalkanů, především jejich **nerozpustnost ve vodě a dobrá mísitelnost s nepolárními rozpouštědly**. Oproti sloučeninám s výhradně jednoduchými vazbami však mají obvykle (ne vždy) **vyšší teploty tání, varu a nižší hustoty**. Hodnoty těchto veličin se zpravidla zvyšují také s délkou přítomného řetězce, jak je patrné z tabulky 2.4

Tab. 2.4 Porovnání hodnot teplot tání, varu a hustot základních uhlovodíků

	Ethan C ₂ H ₆	Ethylen C ₂ H ₄	Propan C ₃ H ₈	Propylen C ₃ H ₆
Teplota tání [°C]	-183	-169	-188	-185
Teplota varu [°C]	-89	-104	-45	-48
Hustota [kg·m ⁻³]	1,28	1,18	1,91	1,81

Hustota plynu se zvyšuje společně s jeho molární hmotností. Jelikož alkeny o stejném počtu atomů uhlíku mají nižší molární hmotnosti než jim odpovídající alkyly, mají rovněž nižší hustoty.

Jednotlivé stereoizomery mají rozdílné fyzikální vlastnosti, viz tabulka 2.5.

Tab. 2.5 Porovnání hodnot teplot tání, varu a hustot stereoizomerů butenu

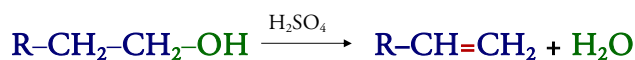
	<i>(E)</i> -but-2-en C ₄ H ₈	<i>(Z)</i> -but-2-en C ₄ H ₈
Teplota tání [°C]	-106	-139
Teplota varu [°C]	1	4
Hustota [kg·m ⁻³]	626	641

PŘÍPRAVA ALKENŮ

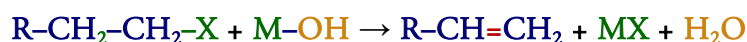
Alkeny se průmyslově získávají jako vedlejší produkt při krakování frakcí získaných destilací ropy. V malém množství jsou zastoupeny také v zemním plynu.

Laboratorní příprava alkenů ve školách se provádí **eliminací vody z alkoholu**:

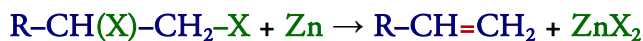
Eliminace vody z alkoholů se provádí obvykle působením koncentrované kyseliny sírové H₂SO₄.



Jinou možností přípravy je **reakce alkoholového roztoku alkalického hydroxidu s alkylhalogenidem**:

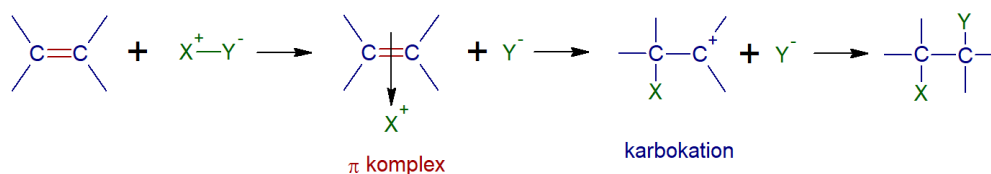


Z **1,2-dihalogenalkanu** lze alken připravit také působením **zinku**:

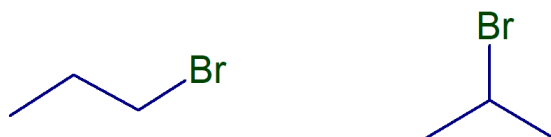


CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKENŮ A CYKLOALKENŮ

V důsledku přítomnosti dvojné vazby v molekulách alkenů a cykloalkenů jsou pro tyto sloučeniny typické **adiční reakce**, které mohou probíhat obvykle **elektrofilním A_E** či **radikálovým mechanismem A_R**. Příkladem dobře prostudované elektrofilní adice alkenů jsou hydrogenhalogenace (např. reakce ethylenu s chlorovodíkem), které probíhají přes **karbokation**:



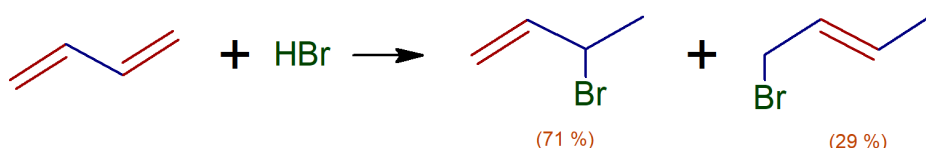
Reakce propylenu s bromovodíkem by mohla poskytovat směs polohových izomerů **brompropanu** (**1-brompropan**, **2-brompropan**):



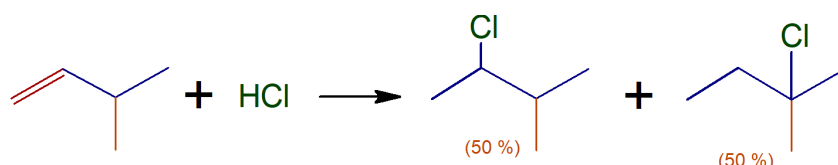
Produktem této reakce je však pouze **2-brompropan**, což uspokojivě vysvětlil v roce 1869 ruský chemik **Vladimír Vasiljevič Markovnikov**:

Při adici HX na alken se atom vodíku připojuje k atomu uhlíku nesoucímu méně alkylových substituentů a X vytváří vazbu s více substituovaným atomem uhlíku.

Pomocí teorie přesmyků karbokationtů (za účelem zvýšení stability) lze vysvětlit, proč je vedlejším produktem reakce **buta-1,3-dienu** s **bromovodíkem** kromě **3-brombut-1-enu** (71 %) také **1-brombut-2-en** (29 %):



Obdobně reakcí **3-methylbut-1-enu** s **chlorovodíkem** vzniká směs **2-chlor-3-methylbutanu** (50 %) a **2-chlor-2-methylbutanu** (50 %):

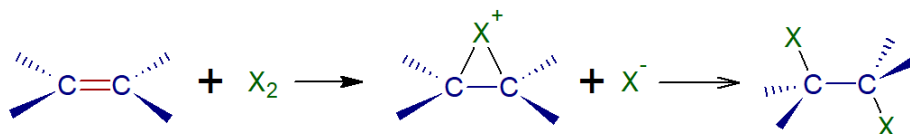


Karbokationty jsou planární intermediáty, atom uhlíku má hybridizaci sp^2 a jejich stabilita roste od methyly po terciární karbokationty.

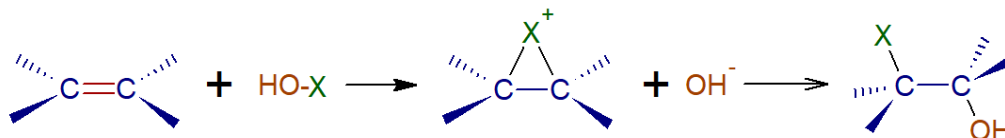


Vladimír Vasiljevič Markovnikov
(1838-1904),
ruský chemik

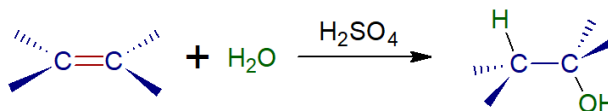
Jako elektrofilní adice probíhají také **halogenace** alkenů a cykloalkenů. Zatímco velice bouřlivě probíhají reakce s fluorem, jod s alkeny a cykloalkeny zpravidla nereaguje. Jedná se tedy především o **chlorace** (reakce s chlorem) a **bromace** (reakce s bromem). Jelikož při těchto reakcích vzniká konkrétní stereoizomer, není možné mechanismus těchto reakcí vysvětlit pomocí teorie karbokationtů. Při halogenaci alkenů a cykloalkenů vznikají pouze produkty *anti*-adice, což se vysvětluje záchytem elektrofilní částice X^+ elektrony π vazby a navázáním nukleofilu X^- k opačnému konci této vazby:



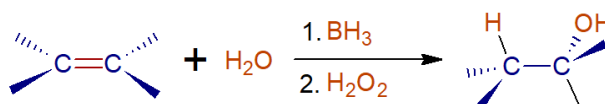
Tyto dihalogenalkany a dihalogencykloalkany vznikají pouze tehdy, provádí-li se přímá reakce alkenů, resp. cykloalkenů, s bromem či chlorem, nebo jejich roztokem například v organickém rozpouštědle dichlormethanu. Ve školských laboratořích často používané vodné roztoky chloru a bromu (**chlorová voda**, **bromová voda**) obsahují částice **HO-Cl**, resp. **HO-Br**, a tak jsou produkty těchto reakcí **halogenhydriny**:



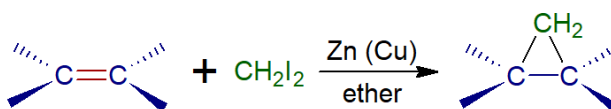
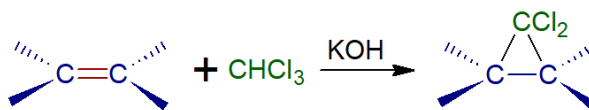
Mezi adiční reakce patří také **hydratace alkenů**. Ta probíhá za zvýšené teploty (250 °C) a kyselé katalýzy (H_3PO_4 či H_2SO_4), přičemž vzniká alkohol:



Tentýž produkt lze získat také pomocí **hydroxymerkurace** či **hydroborace**. Výhodou těchto reakcí je to, že není jejich průběh omezen na zvýšenou teplotu a kyselé prostředí. Zatímco při hydroxymerkuraci se provádí reakce s octanem **rtuťnatým** $Hg(OAc)_2$ ve vodném či tetrahydrofuranovém (THF) prostředí a následná redukce meziproductu pomocí **tetrahydridoboritanu sodného** $NaBH_4$, při hydroboraci se alken nechá reagovat s **boranem** v prostředí tetrahydrofuranu a meziproduct reakce se oxiduje pomocí **peroxidu vodíku** H_2O_2 v zásaditém prostředí OH^- . Při hydroxymerkuraci vznikají produkty dle Markovnikova pravidla, zatímco při hydroboraci proti tomuto pravidlu:



Použitím halogenderivátů je možné provádět **adici karbenů** do struktury alkenů, přičemž vzniká cyklus:

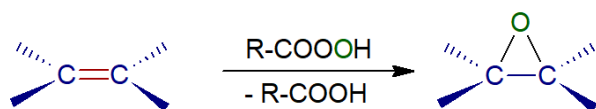


Reakce alkenů s **bromovou vodou** (či roztokem bromu v dichlormethanu) lze použít pro **důkaz těchto sloučenin**.

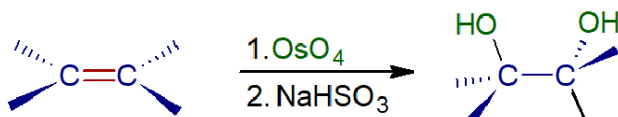
Zatímco roztok bromu má barvu oranžovou až hnědou, vzniklý bromderivát je bezbarvý.

Reakce alkenů s dihalogenalkanem se označuje jako **Simmonsova-Smithova reakce**.

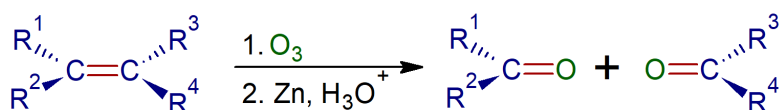
Alkeny je možné oxidovat pomocí **peroxokyseliny R-COOOH** za vzniku epoxidu:



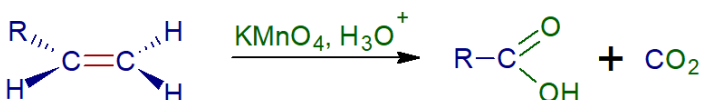
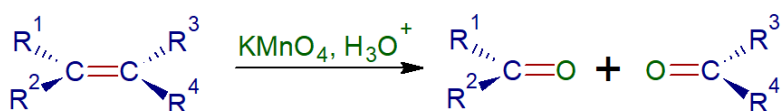
Oxidace založená na reakci s oxidem osmičelým OsO₄ a vodným roztokem hydrogensířičitanu sodného NaHSO₃ vede ke vzniku dvojsytného alkoholu:



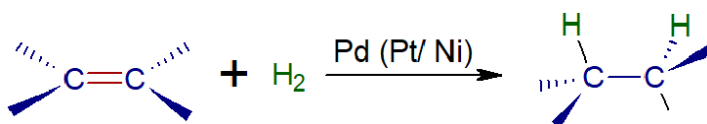
Ozonolýza je reakce založená na reakci alkenu s **ozonem O₃**. Meziproduktem reakce jsou po redukcí zinkem Zn v kyselém prostředí H₃O⁺ karbonylové sloučeniny:



Karbonylové sloučeniny, resp. karboxylovou kyselinu R-COOH a oxid uhličitý CO₂ lze připravit také působením **manganistanu draselného KMnO₄** na alken v **kyselém prostředí H₃O⁺**:



Hořením alkenů a cykloalkenů vzniká vodní pára H₂O a v závislosti na množství přítomného vzduchu (resp. kyslíku O₂) oxid uhličitý CO₂, oxid uhelnatý CO či uhlík v podobě sazí C. Tato reakce obvykle probíhá mechanismem **radikálové adice**. Obdobně je tomu při **hydrogenaci alkenů**, která se uskutečňuje v přítomnosti katalyzátoru (ušlechtilého kovu—Pt, Pd, Ni..):

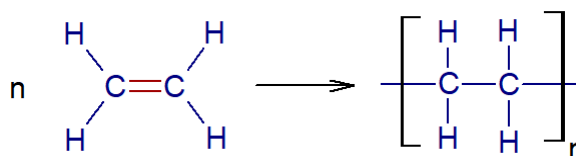


Okyseleným roztokem **manganistanu draselného KMnO₄** lze dokázat dvojnou vazbu v molekulách alkenů, neboť původně fialový roztok se odbarví za vzniku manganaté soli.

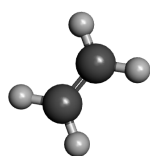


K laboratornímu stojanu se připevní pomocí držáku a svorky zkumavka tak, aby byla téměř ve vodorovné poloze. Nalije se do ní směs 2 mL ethanolu C₂H₅OH a 3 mL koncentrované kyseliny sírové H₂SO₄. K ústí zkumavky se nasype oxid hlinitý Al₂O₃ a zkumavka se uzavře zátkou s odvodnou trubičkou. Ta se umístí tak, aby se mohl jímat produkt do zkumavek naplněných vodou ve vaně. Zahřeje se velmi opatrně oxid hlinitý Al₂O₃ a následně i směs ethanolu a kyseliny ve zkumavce. Vznikající plyn se jímá postupně do zkumavek a průběžně se zabřívá jak oxid, tak uvedený roztok. Po ukončení zabřívání se vyjme trubička z vany a do jednotlivých zkumavek se přikápnou postupně vzorek bromu Br₂ v dichlormethanu CH₂Cl₂, okyselený roztok manganistanu draselného KMnO₄ a obsah poslední zkumavky se zapálí.

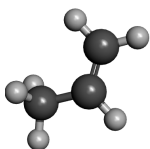
Průmyslově velmi významné jsou **polymerace alkenů**, především ethylenu a propylenu, které vedou ke tvorbě dlouhého řetězce (polymeru), např. polyethylenu:



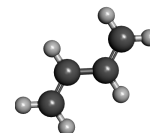
ZÁSTUPCI ALKENŮ A CYKLOALKENŮ



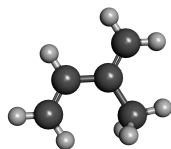
Ethen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (ethylen) je bezbarvý hořlavý plyn sladké chuti. Získává se při zpracování ropy nebo pyrolýze zemního plynu, se vzduchem vytváří výbušnou směs. Je to významný rostlinný hormon, urychluje zrání ovoce, čehož se využívá například při dozrávání nezralých banánů. Jeho hlavním využitím je výroba polyethylenu PE, ethanolu, ethylenoxidu či vinychloridu.



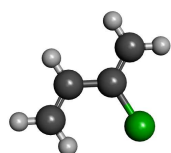
Propen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (propylen) je bezbarvý plyn obdobných vlastností, jako ethylen. Používá se především pro výrobu polypropylenu PP, acetonu či kumenu.



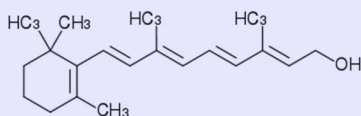
Buta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ je bezbarvý plyn, který snadno polymeruje za vzniku syntetických kaučuků.



2-methylbuta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (isopren) je základní strukturální jednotkou přírodního kaučuku a přírodních látek zvaných isoprenoidy, mezi které patří například terpeny či karotenoidy.



2-chlorbuta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ (chloropren) je základní strukturální jednotkou syntetického kaučuku používaného pro výrobu neoprenu.



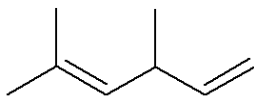
Barvivo **β -karoten** je provitaminem vitamínu A (**retinolu**, viz struktura), který patří mezi vitamíny rozpustné v tucích.

β -karoten je oranžové barvivo a provitamin vitamínu A.

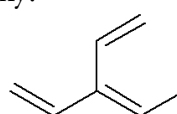
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:

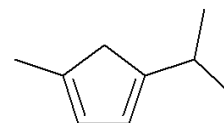
a)



b)



c)



2. Kolik může existovat geometrických izomerů buta-1,3-dienů?

3. Nakreslete strukturu a pojmenujte pětiuhlíkatý konjugovaný alkadien.

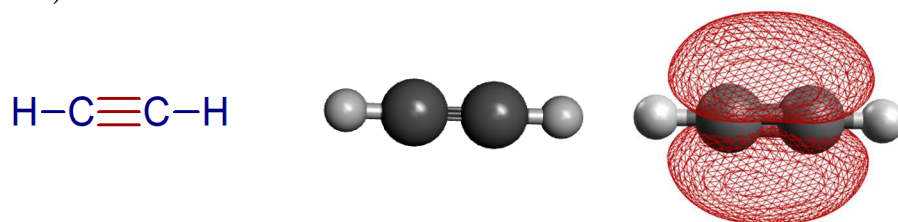
4. Odhadněte produkty reakce propylenu s bromovodíkem.

5. Uveďte reakce, kterými lze připravit z alkenů alkohol.

6. Jak se mění oxidační číslo atomu uhlíku alkenu při hydrogenaci?

2.3 ALKYNY A CYKLOALKYNY

V molekulách alkynů a cykloalkynů se vyskytuje **trojná vazba** mezi dvěma atomy uhlíku, tj. vazba $\text{C}\equiv\text{C}$. Zatímco molekuly alkynů jsou acyklické, cykloalkyny tvoří cyklický řetězec. Tato trojná vazba je tvořena jednou **vazbou σ** a dvěma **vazbami π** . Vazby π jsou obecně méně pevné než vazba σ , neboť se nachází mimo spojnicí jader sloučených atomů. To je důvodem, proč chemické reakce alkynů probíhají primárně právě na vazbách π . Jelikož je trojná vazba tvořena 2 vazbami π , tyto vazby vytvářejí okolo molekuly alkynu jakýsi elektronový prstenec. Atom uhlíku, ze kterého vychází trojná vazba, má **hybridizaci sp** , a tak je molekula v místě trojné vazby **lineární**, jak je patrné ze vzorce a molekuly acetylenu (obr. 2.4)

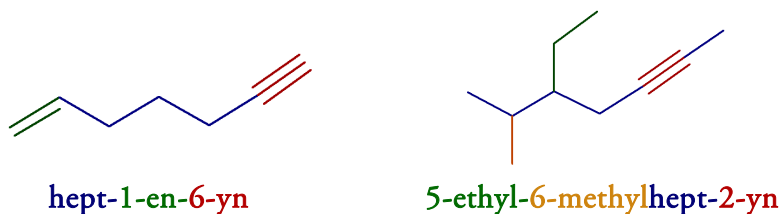


Obr. 2.4 Vzorec a molekula acetylenu bez modelace a s modelací elektronové hustoty

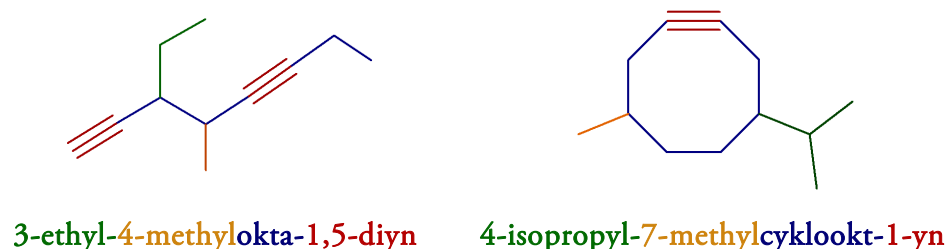
Hybridizace sp zapříčiňuje to, že atomy uhlíku, které mají vyšší hodnotu elektronegativity (2,50) než navázaný atom vodíku (2,20), snadno přitahují elektrony vazby C-H, a tak je atom vodíku **kyselý** (z molekuly acetyleny se může odštěpovat proton H^+), což podmiňuje některé chemické vlastnosti alkynů (viz dále).

NÁZVOSLOVÍ ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

Přítomnost trojné vazby v molekule uhlovodíku se udává pomocí koncovky **-yn**. V případě určování směru číslování řetězce u sloučeniny, která obsahuje na stejné pozici dvojnou i trojnou vazbu, má přednost **dvojná vazba**, neboť má abecedně přednost zakončení **-en** (typické pro dvojnou vazbu) před koncovkou **-yn**:



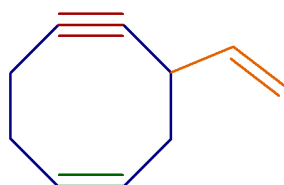
Jestliže je v molekule organické sloučeniny přítomnost více trojných vazeb, udává se tato skutečnost pomocí **číslovkové předpony** umístěné před koncovkou **-yn**, tedy **-diyn**, **-triyn** apod. V názvech cykloalkynů se objevuje předpona **cyklo-** a uhlovodíkové zbytky odvozené od alkynů mají vyhrazenou koncovku **-ynyl**.



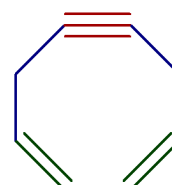
Vazba $\text{C}\equiv\text{C}$ je kratší (120 pm) než **vazba $\text{C}=\text{C}$** (134 pm) a **vazba $\text{C}-\text{C}$** (154 pm), avšak je nejpevnější (837 kJ/mol), neboť disociační energie **vazby $\text{C}=\text{C}$** je 611 kJ/mol a **vazby $\text{C}-\text{C}$** pak 347 kJ/mol.

Jelikož je molekula alkynu v místě trojné vazby lineární, nezobrazuje se při psaní vzorců těchto sloučenin v místě trojné vazby zalomení molekuly.

Cykloalkyny jsou za standardních podmínek stabilní až v osmiatomovém cyklu v důsledku hybridizace sp na atomech uhlíku, ze kterých vychází trojná vazba.



4-vinylcyklookt-1-en-5-yn



cyklookt-1,3-dien-6-yn

Obecný vzorec alkyne obsahujícího jednu trojnou vazbu je C_nH_{2n-2} .

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

Společně s alkany a alkeny mají alkyny velmi podobné vlastnosti. Přítomnost výhradně nepolárních vazeb v molekulách alkynů a cykloalkynů opět způsobuje to, že jsou tyto sloučeniny velmi **omezeně mísitelné s vodou** (avšak lépe než alkany a alkeny), zato dobře **rozpustné v nepolárních rozpouštědlech**. Teploty tání a varu alkynů jsou zpravidla vyšší než u alkenů a hustoty nižší (viz tab. 2.6).

Vyšší mísitelnost alkynů s vodou oproti alkenům či alkanům je zapříčiněna **kyselostí atomu vodíku** trojné vazby alkyne.

Tab. 2.6 Porovnání teplot tání, varu a hustot vybraných alkenů a alkynů

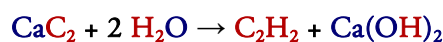
	Ethylen C_2H_4	Acetylen C_2H_2	Propylen C_3H_6	Propyn C_3H_4
Teplota tání [°C]	-169	-84	-185	-103
Teplota varu [°C]	-104	-81	-48	-23
Hustota [$kg \cdot m^{-3}$]	1,18	1,10	1,81	1,53

PŘÍPRAVA ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ


Nejjednodušší alkyne, acetylen, se vyrábí **rozkladem methanu CH_4** (hlavní složky zemního plynu) při vysoké teplotě:



Laboratorně lze tento plyn velice snadno připravit působením vody na **acetylid (karbid) vápenatý CaC_2** :



Hořící acetylen připravený v baňce reakcí acetylidu (karbidu) vápenatého CaC_2 s vodou.

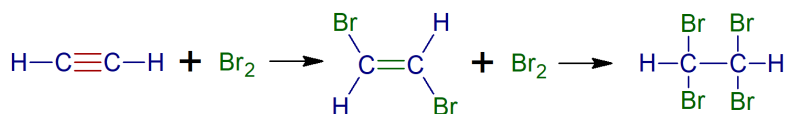
 Do třetiny objemu titrační baňky se nalije voda a nasype se do ní laboratorní lžička acetylidu vápenatého CaC_2 . K ústí baňky se přiblíží hořící špejle a roztok v baňce se obohatí několika kapkami fenolftaleinu.

Alkyny lze připravit i reakcí **1,2-dihalogenalkanu** s alkoholovým roztokem hydroxidu:

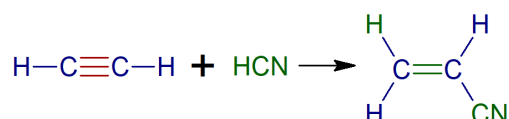


CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

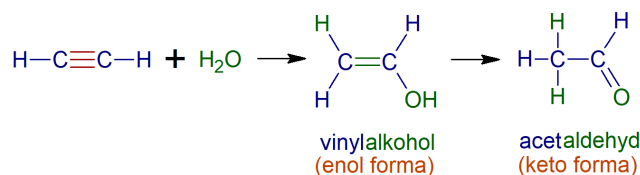
Reaktivita alkynů a cykloalkynů je velmi podobná jako u alkenů a cykloalkenů, a to díky přítomnosti násobné vazby. Velmi časté jsou tak například **adice elektrofilní A_E**, při kterých nejprve vzniká dvojná vazba a až následně jednoduchá:



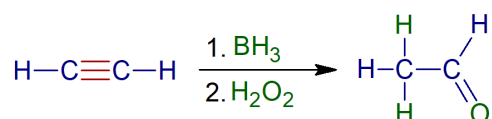
Významná je **adice kyanovodíku** na acetylen, při které vzniká akrylonitril, důležitá surovina pro výrobu syntetických vláken:



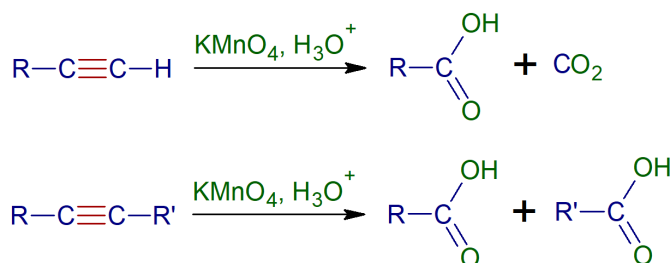
Zatímco elektrofilní adice probíhá podle **Markovnikovova pravidla**, nukleofilní adice nikoliv. Jejím příkladem je **hydratace alkynů** probíhající v kyselém prostředí (obvykle kyseliny sírové H₂SO₄) a v přítomnosti katalyzátoru (často síranu rtuťnatého HgSO₄). Vznikající **enol** (tzv. **enol forma**) je nestabilní a přesmykuje se na **aldehyd** (tzv. **keto forma**). Uvedený typ izomerie se označuje **tautomerie**:



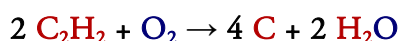
Aldehyd je možné z alkynu připravit také **hydroxyborací** (reakce s boranem BH₃) následovanou **oxidací** (pomocí peroxidu vodíku H₂O₂):



Trojná vazba v molekulách alkynů a cykloalkynů se snadno **oxiduje** působením **manganistanu draselného KMnO₄** v **kyselém prostředí H₃O⁺** (např. kyseliny sírové H₂SO₄):



Snadno probíhá také **hoření** alkynů za vzniku vodní páry H₂O a (v závislosti na množství přístupného kyslíku) také oxidu uhličitého CO₂, oxidu uhelnatého CO či sazí C:



Adice alkynů probíhá méně ochotně než adice alkenů kvůli nižší délce vazby C≡C v porovnání s vazbou C=C.



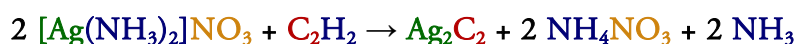
Adice vody na acetylen se nazývá **Kučerovova reakce**, po ruském chemikovi **Michailu Grigorjeviči Kučerovovi** (1850-1911).

Acetylen obvykle hoří při spalování v atmosférickém kyslíku čadivým plamenem za vzniku sazí. To je způsobeno vysokým podílem atomu uhlíku v molekulách alkynů připadajících na atomy vodíku.


Radikálovým mechanismem probíhá **adice vodíku** (hydrogenace) alkynů za vzniku alkenů a následně alkanů. Jako katalyzátor se často používá palladium Pd:



Kyselý atom vodíku v molekulách alkynů umožňuje průběh také substitučních reakcí. V zásaditém prostředí (OH^-) může být tento atom vodíku substituován atomem některého kovu, čímž vznikají soli **hydrogenacetylidy** (HC-C^-), resp. **acetylidy** (C-C^{2-}), zkráceně C_2^{2-} :

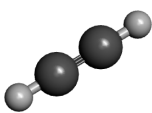


Acetylidy mědi a stříbra jsou nerozpustné ve vodě a výbušné, **acetylidy vápenaté a hlinité** reagují s vodou, první za vzniku acetylenu, druhý za vzniku methanu.

 Do frakční baňky upevněné pomocí svorky a držáku ke stojanu se nasype několik kousků acetylidu vápenatého CaC_2 . Baňka se uzavře zátkou, kterou prochází ústí dělicí nálevky. Ta se naplní nasyceným roztokem chloridu sodného NaCl . Na odvodnou trubici frakční baňky se nasadí hadička, jejíž druhý konec se ponoří do vany s vodou. Otočením kohoutku dělicí nálevky se nechá reagovat acetylid s vodným roztokem soli a vznikajícím plynem se plní zkumavka s vodou umístěná ve vaně dnem vzhůru. Obsah jedné zkumavky se zapalí. Následně se vznikající plyn zavádí do malých kádinek obsahujících postupně po 5 mL roztoku bromu Br_2 v dichlormethanu CH_2Cl_2 a 5 mL okyseleného (pomocí pár kapek 10% kyseliny sírové H_2SO_4) roztoku 0,2% manganistanu draselného KMnO_4 . Dále se připraví z 20 mL 1% roztoku dusičnanu stříbrného AgNO_3 jeho amoniakální komplex (přidáváním kapek koncentrované čpavkové vody NH_3 do rozpuštění zprvu vzniklé sraženiny). Do něj se zavádí plyn z frakční baňky a sraženina vzniklá v kádince se následně přefiltruje a po opatrném vysušení se z bezpečné vzdálenosti zapalí.

Acetylen velmi snadno **polymeruje** za vzniku **vinylacetylenu** (dimerace), **benzenu** (trimerace) či **styrenu** (tetramerace).

ZÁSTUPCI ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

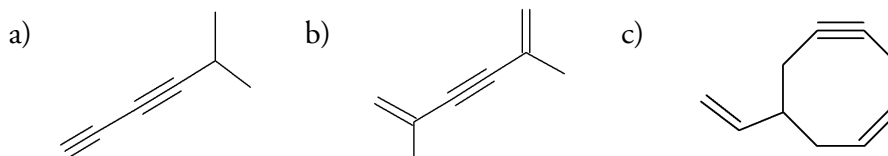
 **Ethyn** $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (acetylen) je bezbarvý hořlavý plyn, který vytváří se vzduchem výbušnou směs (již při koncentraci 3 %). Snadno může explodovat také při stlačení, a tak je v dodávaných tlakových lahvích rozpuštěn v acetonu a nasáknut do porézní hlíny. Čistý acetylen je bez zápachu, ale v technickém stavu páchne po fosfanu (česnekový zápach) a sulfanu (zápach zkažených vajec). Jeho hlavní využití je při svařování či výrobě vinylchloridu. Dříve se reakce acetylidu vápenatého s vodou za vzniku hořlavého acetylenu využívala v karbidových lampách (používaných horníky) či světlech kol.



Svařovací láhve poskytující kyslíko-acetylenový plamen.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:



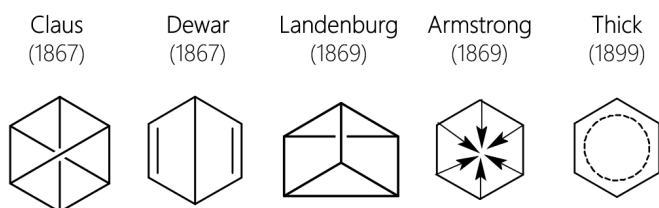
2. Lze připravit acetylid stříbrný reakcí acetylenu s dusičnanem stříbrným? Proč?

2.4 AROMATICKÉ UHLOVODÍKY

Označení aromatické uhlovodíky sice historicky souvisí s **charakteristickým zápachem** mnohých z nich (např. benzen páchne po dehtu, toluen zapáchá jako toluánský balzám či benzaldehyd má vůni třešně). Nyní se toto označení používá pro širokou skupinu sloučenin, které splňují následující **kritéria**:

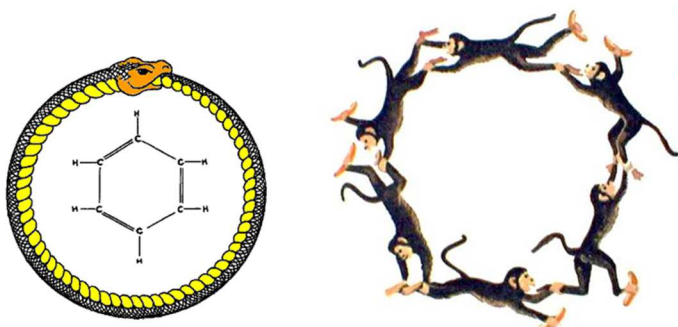
- jejich molekuly jsou **cyklické** a **planární** (všechny atomy uhlíku v cyklu leží v jedné rovině),
- v molekulách je přítomno $4n+2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) π elektronů, které se podílí na tvorbě konjugovaných vazeb (tzv. Hückelovo pravidlo),
- vzorec konkrétní aromatické sloučeniny lze zakreslit více ekvivalentními způsoby, tzv. **rezonančními strukturami**.

Nejznámějším aromatickým uhlovodíkem je **benzen** C_6H_6 . Ten byl sice izolován již v roce 1825 Michaelem Faradayem z ropy, avšak přesná struktura a rozložení elektronů ve struktuře této sloučeniny byly delší dobu záhadou. Na obrázku 2.5 jsou znázorněny některé návrhy toho, jak si tehdejší vědci představovali strukturu benzenu.



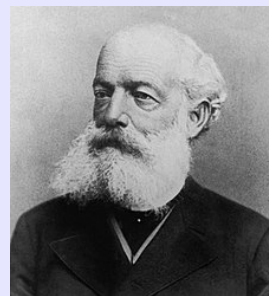
Obr. 2.5 Představy o struktuře benzenu

Strukturu benzenu správně popsal již v roce 1865 německý chemik **Friedrich August von Stradonitz Kekulé**. Ten navrhl, že benzen má šestiuhlíkatou cyklickou strukturu, ve které existuje systém konjugovaných dvojných vazeb. Tuto strukturu lze zakreslit pomocí rezonančních struktur, ve kterých se v pravidelném šestiúhelníku střídají jednoduché a dvojně vazby, případně je v tomto šestiúhelníku zakreslena čárkovaná kružnice. K myšlence skutečné struktury benzenu měl Kekulé dojít údajně na základě jeho **snu o hadovi** zakousnutém ve svůj vlastní ocas či **šesti opicích**, kdy si každá z nich držela svůj banán a ostatními třemi končetinami se držela se dvěma ostatními opicemi. Na základě této představy pak jen zaměnil každou opici za atom uhlíku a končetinu každé z nich za vazby.

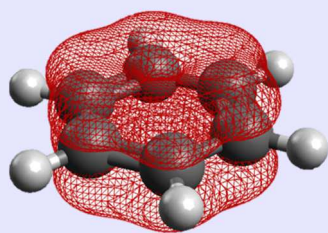


Obr. 2.6 Představy Kekulého o struktuře benzenu

Pravidla aromaticity nespĺňujú pouze elektroneutrální molekuly, ale také mnohé ionty, které se dle toho nazývají **aromatické ionty**.



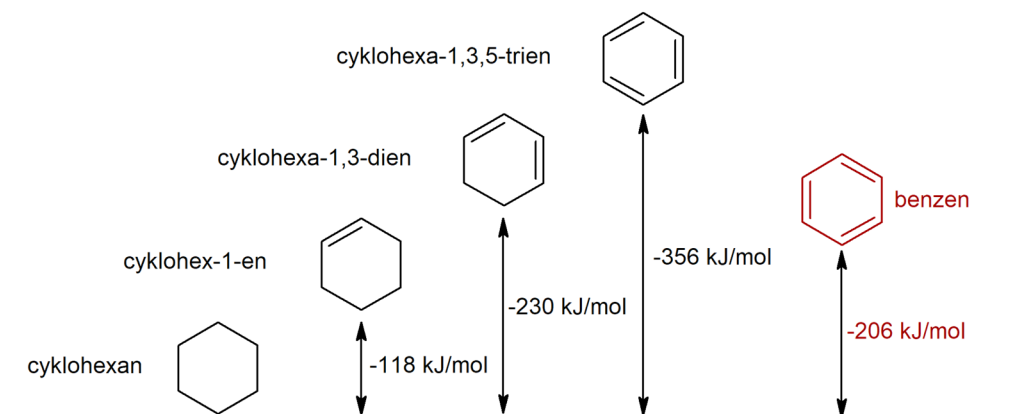
Friedrich August von Stradonitz Kekulé (1829-1896), německý chemik



Rozložení valenčních π elektronů ve struktuře benzenu nad a pod rovinou uhlíkatého skeletu.

Rozdíl oproti očekávanému hydrogenačnímu teplu mezi benzenem a teoretickým cyklohexa-1,3,5-trienem je **-150 kJ/mol**.

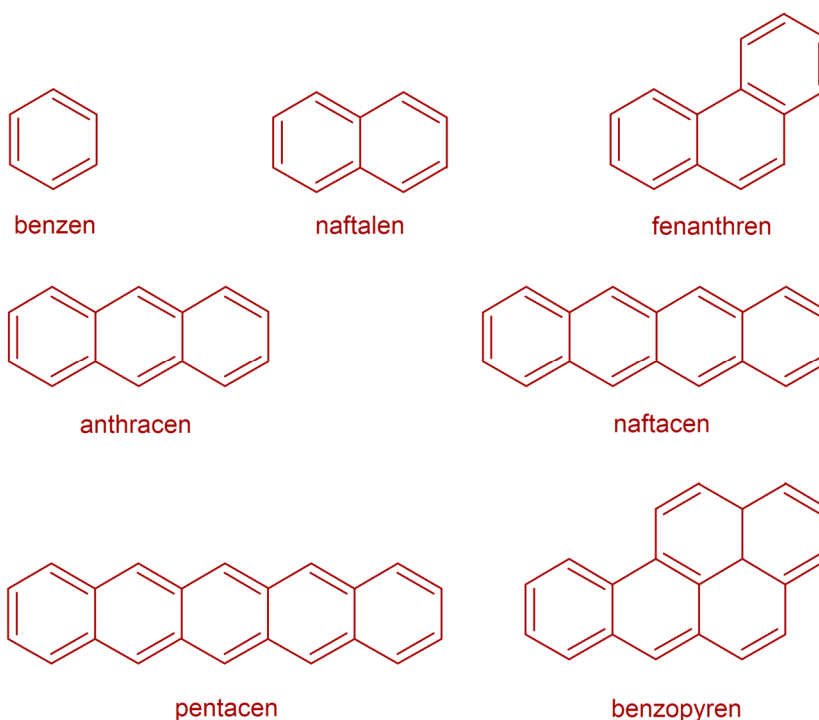
Ačkoliv se na první pohled může zdát, že jsou aromatické uhlovodíky zástupci cykloalkenů, jejich chemické vlastnosti jsou **zcela odlišné**. Neprobíhají u nich při laboratorních podmínkách například adiční reakce (např. roztok bromu se při reakci s benzenem neodbarví) či reakce s oxidačními činidly (např. manganistanem draselným). Ve struktuře benzenu se ve skutečnosti nestřídají pravidelně jednoduché a dvojně vazby, ale mezi jednotlivými atomy uhlíku jsou **rovnocenné vazby s řádem 1,5**. Tomu odpovídá například délka této vazby (139 pm), přičemž jednoduchá vazba C-C má délku 154 pm a dvojná vazba C=C má délku 134 pm. Valenční π elektrony jsou **delokalizované**, což zvyšuje stálost cyklu, a nacházejí se nad a pod rovinou uhlíkatého skeletu. To, že je vzniklý benzen stabilnější, než by byl teoretický cyklohexa-1,3,5-trien, vypovídá také rozdíl hodnot hydrogenačních tepe, jak je patrné ze schématu 2.7.



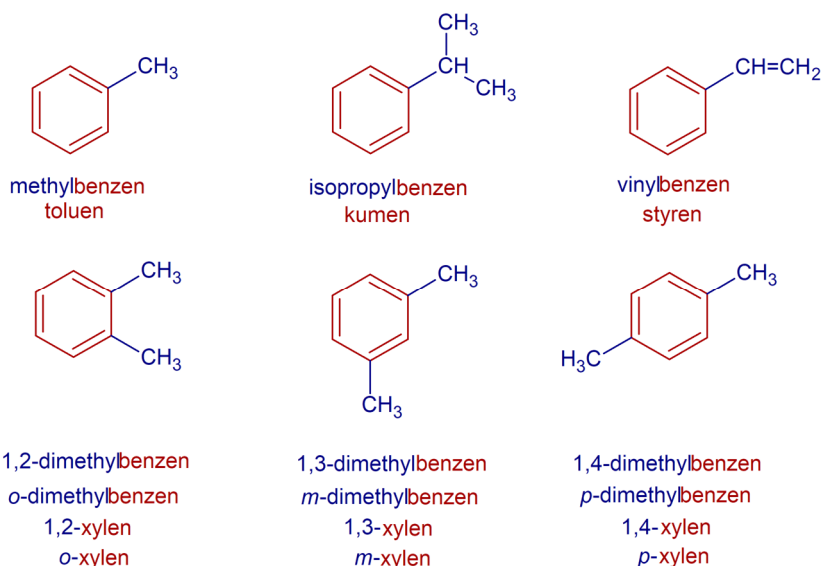
Obr. 2.7 Hydrogenační tepla šestiuhlíkatých cyklických uhlovodíků

NÁZVOSLOVÍ AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

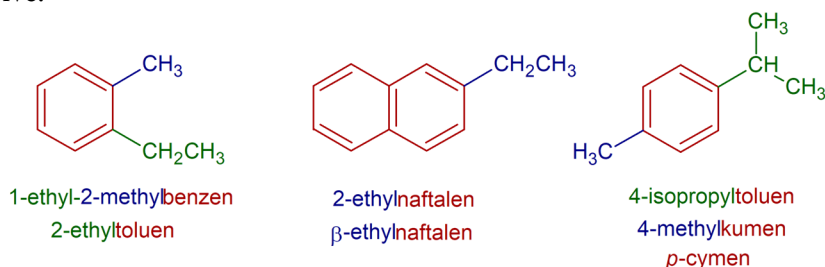
Pro základní uhlovodíky se používají jejich triviální názvy.



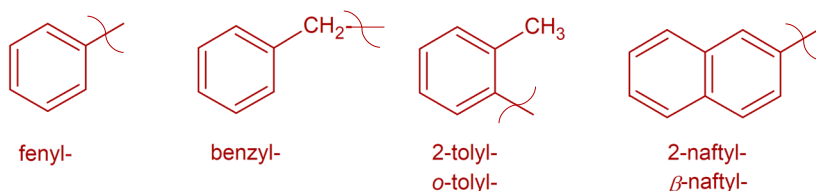
Pro substituované aromatické uhlovodíky se používají jejich systematické či triviální názvy.



Při číslování řetězců se uvažuje o jejich případná symetrii, lokanty se přiřazují tak, aby byly co nejnižší, přičemž přednost mají ty substituenty, které jsou v abecedě dříve.

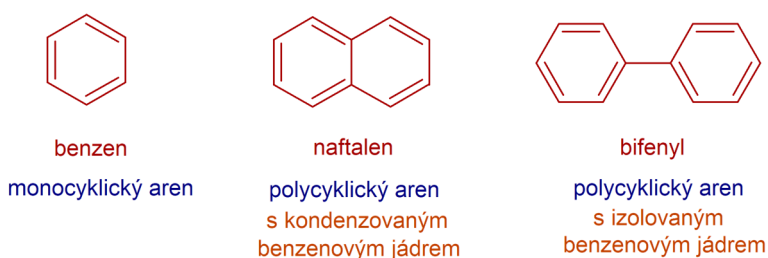


Od některých aromatických uhlovodíků jsou rovněž odvozeny názvy také jejich substituentů podle toho, z jakého atomu uhlíku byl odštěpen vodíkový atom.



KLASIFIKACE AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

Aromatické uhlovodíky se dělí na **monocyklické** a **polycyklické**. Polycyklické dále na ty s **kondenzovaným** a **izolovaným** benzenovým jádrem.



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

Aromatické uhlovodíky jsou za běžných podmínek **kapaliny**, ty s vyšší molekulovou hmotností jsou **pevné látky**. Tyto sloučeniny jsou **nerozpustné ve vodě**, ale dobře **mísitelné s nepolárními rozpouštědly**. Mnohé z nich jsou **zdraví škodlivé** či dokonce karcinogenní.

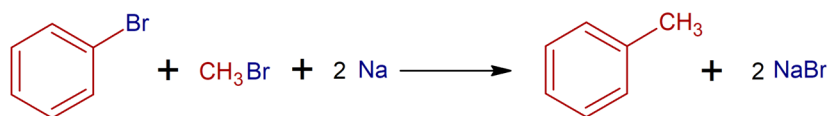
Vzájemnou polohu 1,2- lze označit jako předponou **ortho-** (*o-*), polohu 1,3- názvem **meta-** (*m-*) a pro polohu 1,4- se používá označení **para-** (*p-*),

Polohy 1 a 2 u naftalenu lze označit jako polohy **α** a **β**.

Uhlovodíkové zbytky odvozené od arenů se nazývají **aryly**.

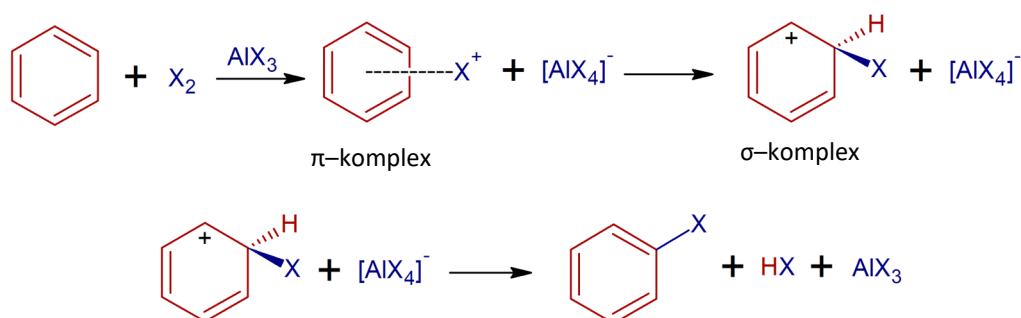
PŘÍPRAVA AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

Průmyslově se areny vyrábějí z ropy a černouhelného dehtu. Jinou možností jejich přípravy je **Wurtzova-Fittigova syntéza** založená na reakci roztoku arylbromidu a alkylbromidu v etheru se sodíkem:

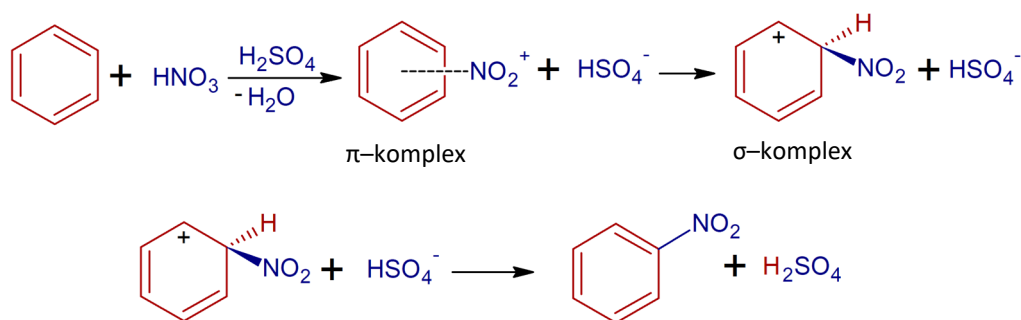


CHEMICKÉ VLASTNOSTI AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

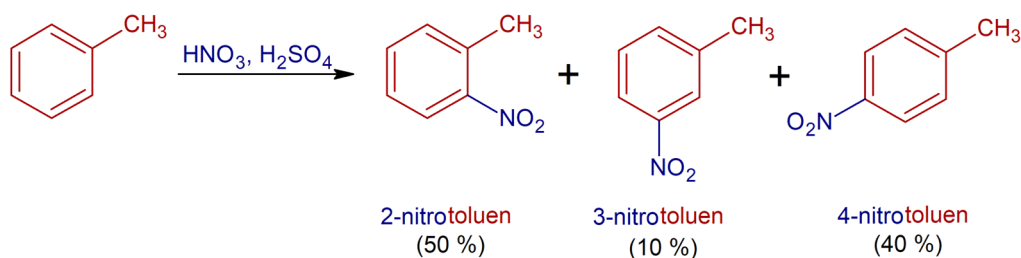
Typickou reakcí arenů jsou **substituce elektrofilní aromatické S_E**. Halogenace arenů probíhají v prostředí Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru:



Nitrace se provádí pomocí kyseliny dusičné HNO₃ v přítomnosti kyseliny sírové H₂SO₄ (nitrační směs). Při reakci vzniká nitroniový ion NO₂⁺:



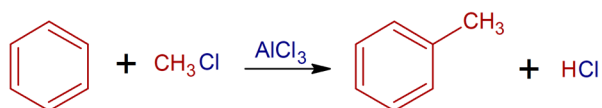
Při nitraci toluenu vstupují substituenty přednostně do poloh **1,2-** (**ortho-**, *o*-) a **1,4-** (**para-**, *p*-), neboť methylová skupina aktivuje benzenové jádro:



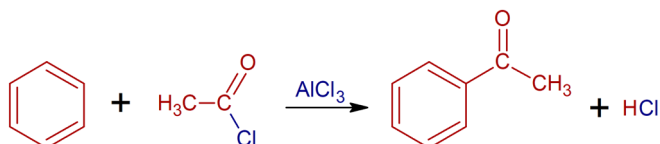
Pro **sulfonaci** se používá kyselina sírová H₂SO₄ či oxid sírový SO₃ z olea. Produktem těchto reakcí jsou sulfonové kyseliny A_r-SO₃H.

Kyselina sírová H₂SO₄ je silnější kyselinou než kyselina dusičná HNO₃. Proto při reakci těchto kyselin odštěpuje proton H⁺ právě kyselina sírová za vzniku aniontu hydrogensíranového HSO₄⁻. Kyselina sírová se při reakci obnovuje, a tak funguje jako katalyzátor.

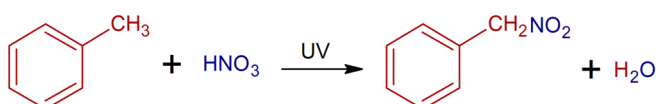
Friedelova-Craftsova alkylace se provádí působením alkylhalogenidů v přítomnosti Lewisovy kyseliny:



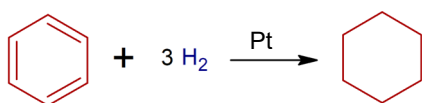
Při **Friedelově-Craftsově acylaci** se používají halogenidy karboxylových kyselin:



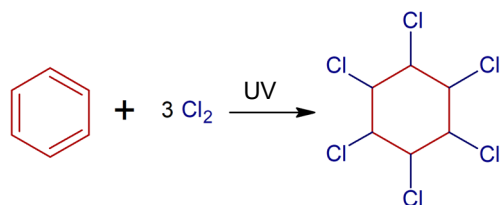
Nitraci toluenu lze provádět také mechanismem **radikálové substituce S_R** v přítomnosti UV záření. V tomto případě je pak substituován atom vodíku methylové skupiny:



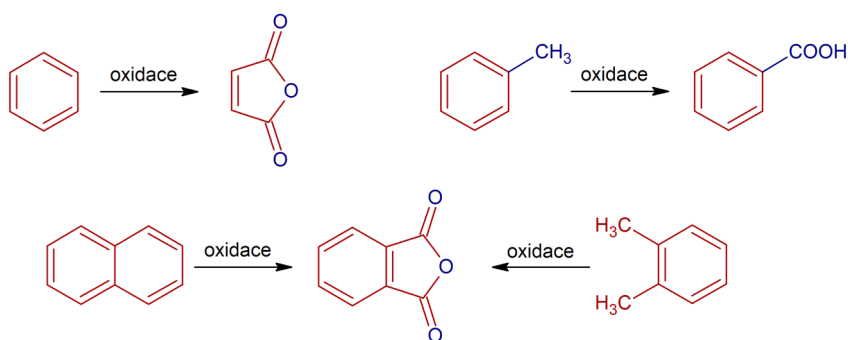
Adičním mechanismem probíhá například katalytická **hydrogenace benzenu** na cyklohexan. Jako katalyzátor se obvykle používá platina:



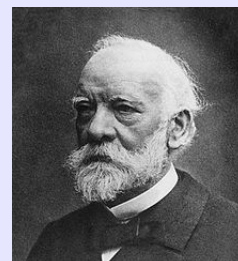
Obdobně lze provádět **adici chloru** na benzen v přítomnosti UV záření:



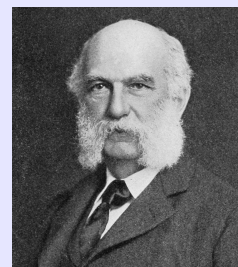
Působením silných **oxidačních činidel** (např. oxidu chromového CrO₃ v prostředí kyseliny octové CH₃COOH) lze oxidovat benzen na anhydrid kyseliny maleinové, toluen na kyselinu benzoovou a naftalen (či *o*-xylen) na ftalanhydrid.



Oxidací *p*-xyleny vzniká kyselina tereftalová a anthracenu anthrachinon.



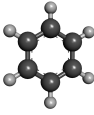
Charles Friedel
(1832-1899),
francouzský chemik



James Crafts (1839-1917),
americký chemik

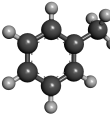
Aromatické uhlovodíky hoří **čadivým plamenem**, přičemž vznikají saze. To je způsobeno jak nízkým počtem atomů vodíku, které připadají na atomy uhlíku (obdobně je tomu u alkynů), tak podobností uhlíkaté struktury benzenového jádra se strukturou vrstvy grafitu.

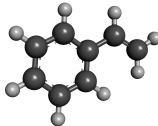
ZÁSTUPCI AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

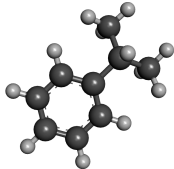
 **Benzen** C_6H_6 je hořlavá kapalina s teplotou varu $80\text{ }^\circ\text{C}$, silně láme světlo. Páry benzenu poškozují kostní dřeň a způsobují chudokrevnost. Tato sloučenina se používá jako rozpouštědlo či jako surovina pro výrobu chemikálií. Získává se z ropy.



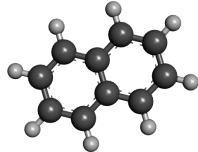
Komerčně dostupná láhev s **toluenem**

 **Methylbenzen** $C_6H_5CH_3$ (toluen) se používá na výrobu kyseliny benzoové či trinitrotoluenu TNT. Tato látka se používá jako ředidlo.

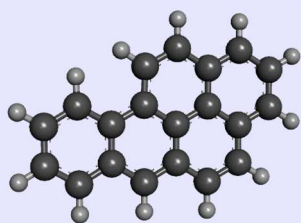
 **Vinylbenzen** $C_6H_5CH=CH_2$ (styren) vzniká katalytickou dehydrogenací ethylbenzenu za zvýšené teploty. Styren je monomerem pro výrobu polystyrenu (PS).

 **Isopropylbenzen** $C_6H_5CH(CH_3)_2$ (kumen) je výchozí surovinou pro výrobu fenolu a acetonu.

Xyleny $C_6H_4(CH_3)_2$ se používají jako rozpouštědla či výchozí látky pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové (*o*-xylen) či tereftalové (*p*-xylen).

 **Naftalen** $C_{10}H_8$ je bílá krystalická látka obsažená v dehtu. Po zahřání sublimuje. Používá se jako odpuzovač molů.

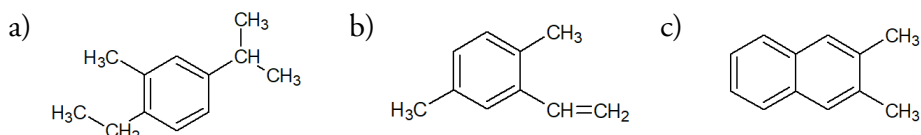
Benzopyren $C_{20}H_{12}$ je silně karcinogenní látka, jejíž zastoupení je velice striktně monitorováno v pitné vodě i v ovzduší.



Molekula **benzopyrenu**.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:



2. Dohleďte a porovnejte disociační energii vazeb mezi dvěma atomy uhlíku, které mají postupně řád 1, řád 1,5 a řád 2.

3. Navrhněte možnosti přípravy:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| a) benzylbromidu z toluenu | b) 2-nitronaftalenu z naftalenu |
| c) chlorbenzenu z benzenu | c) kumenu z benzenu |

4. Jaké jsou možnosti a produkty oxidace aromatických uhlovodíků?

3 DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ

Nahrazením jednoho či více atomů vodíku H v molekulách uhlovodíků vznikají **deriváty uhlovodíků**. Vodíkové atomy mohou být nahrazeny **atomy různých prvků** (např. halogenů X: fluoru F, chloru Cl, bromu Br, jodu I) či přímo charakteristickými (funkčními) **skupinami atomů** (např. aminoskupinou $-\text{NH}_2$, hydroxylovou skupinou $-\text{OH}$ či karboxylovou skupinou $-\text{COOH}$). Názvy derivátů uhlovodíků jsou odvozené od názvu základního uhlovodíku, jak napovídá tabulka 3.1. Následně tabulka 3.2 obsahuje přehled základních derivátů.

Tab. 3.1 Methan a příklady jeho derivátů

Název a vzorec sloučeniny	Methan CH_4	Chlormethan CH_3Cl	Nitromethan CH_3NO_2	Methanol CH_3OH
Strukturní vzorec	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Molekula sloučeniny				

Tab. 3.2 Přehled derivátů uhlovodíků

Typ derivátu	Název derivátů	Obecný vzorec	Názvoslovná předpona/koncovka
Halogenované	Halogenderiváty	$\text{R}-\text{X}$	halogen- -halogenid
Dusíkaté	Nitrosloučeniny	$\text{R}-\text{NO}_2$	nitro-
	Aminosloučeniny (aminy)	$\text{R}-\text{NH}_2$ R_2-NH R_3-N	amino- -amin
	Kyslíkaté	Hydroxysloučeniny	$\text{R}-\text{OH}$
Ethery		$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	Alkoxy- -ether
Karboonylové sloučeniny		$\text{R}-\text{CHO}$ R_2-CO	oxo- -aldehyd/ -keton -al/ -on
Karboxylové kyseliny		$\text{R}-\text{COOH}$	-ová kyselina -karboxylová kyselina
Sírné	Thioly	$\text{R}-\text{SH}$	-thiol
	Sulfonové kyseliny	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	-sulfonová kyselina

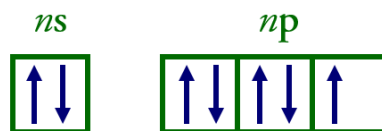
Halogeny jsou prvky VII. A (též 17.) skupiny periodické soustavy prvků.

Chlormethan CH_3Cl je možné pojmenovat i jako **methylchlorid**. Pro **methanol** CH_3OH lze použít synonymní název **methylalkohol**.

Kyslík a **síra** se nacházejí v periodické soustavě pod sebou, z čehož vyplývají některé jejich společné vlastnosti. **Sírné deriváty** jsou tak v mnohých ohledech obdobou **kyslíkatých**. Paralelou **alkoholů** $\text{R}-\text{OH}$ jsou **thioly** $\text{R}-\text{SH}$, obdobou **etherů** $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ jsou **thioethery** $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ apod.

3.1 HALOGENERIVÁTY

Nahrazením jednoho či více atomů vodíku v molekulách uhlovodíků atomy alespoň jednoho **halogenu** (tj. prvky 17. skupiny periodické soustavy: F, Cl, Br, I) vznikají **halogenované deriváty uhlovodíků** (zjednodušeně halogenderiváty). Vzhledem k umístění halogenů v periodické soustavě (v předposledním sloupci) mají atomy těchto prvků **nespárovaný jeden elektron** ve svém **valenčním orbitálu typu p** (viz obrázek 3.1), a tak vytvářejí jednoduché vazby.



Obr. 3.1 Obecná elektronová konfigurace valenční vrstvy atomů halogenů

Mezi atomem uhlíku C a atomem halogenu X tedy existuje **jednoduchá vazba**. Její charakter je dán rozdílem hodnot elektronegativit atomu uhlíku a konkrétního halogenu. Elektronegativita atomu uhlíku je $\chi(\text{C}) = 2,50$.

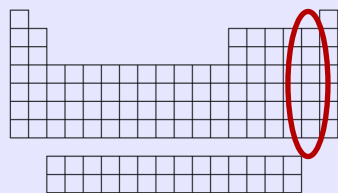
Tab. 3.3 Charakteristika vazeb C-X

Atom halogenu	Elektronegativita atomu halogenu	Vazba C-X	Rozdíl hodnot elektronegativit vázaných atomů	Charakter vazby C-X
Fluor ${}_{9}\text{F}$	3,98	C-F	1,43	kovalentní polární
Chlor ${}_{17}\text{Cl}$	3,16	C-Cl	0,61	kovalentní polární
Brom ${}_{35}\text{Br}$	2,96	C-Br	0,41	kovalentní polární
Jod ${}_{53}\text{I}$	2,66	C-I	0,11	kovalentní nepolární

Z tabulky 3.3 vyplývá, že **polarita vazby C-X** klesá společně s rostoucím protonovým číslem vázaného halogenu (od fluoru k jodu). Ačkoliv podle klasifikace chemických vazeb dle hodnot elektronegativity jsou vazby C-Cl, C-Br a C-I nepolární, lze mluvit o **slabé polaritě**.

Opačný trend u vazby C-X lze pozorovat při porovnávání **polarizovatelnosti** této vazby. Polarizovatelnost vazby je její vlastní schopnost polarizovat se vlivem vnějších podmínek. Nejsnadněji se polarizuje vazba C-I a nejhůře C-F.

Jelikož je hodnota elektronegativity atomu halogenu větší než atomu uhlíku, vykazují halogenderiváty **záporný indukční efekt I⁻**. Volné valenční elektrony atomů halogenů naopak zapříčiňují **kladný mezomerní efekt M⁺**.



Umístění halogenů v periodické soustavě prvků

Pro obecné označování halogenů se obvykle používá písmenná **zkratka X**.

Podle rozdílu hodnot elektronegativit χ sloučených atomů se dělí chemické vazby na **iontové** ($\Delta\chi > 1,7$), **kovalentní nepolární** ($\Delta\chi < 0,4$) a **kovalentní polární** ($0,4 < \Delta\chi < 1,7$).

Polarizovatelnost vazby souvisí s **velikostí atomu** daného halogenu. Nejmenší atomový poloměr má fluor (50 pm), největší jod (140 pm).

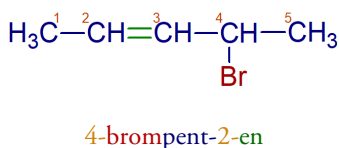
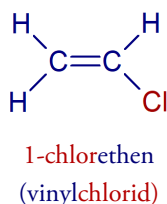
NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE HALOGENERIVÁTŮ

V případě jednoduchých sloučenin je možné vytvořit název halogenderivátu spojením **názvu uhlovodíkového zbytku** a **názvu halogenidu** odvozeného od daného halogenu, tj. **alkylhalogenid** (např. methyljodid). Běžnější je vyjadřování přítomnosti halogenu pomocí **předpony tvořené z jeho názvu** a **kmene názvu daného uhlovodíku**, tj. **halogenuhlovodík** (např. jodmethan). Přítomnost většího množství atomů stejných halogenů v molekule se vyjadřuje pomocí násobných předpon a při číslování hlavního řetězce má větší prioritu násobná vazba než atom daného halogenu. Názvy halogenů se udávají v názvu halogenderivátu v abecedním pořadí dle anglické abecedy, tedy počáteční písmeno chloru je *c*.

CH₃Cl
chlormethan
methylchlorid

CHCl₃
trichlormethan
(chloroform)

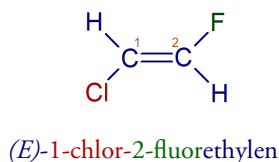
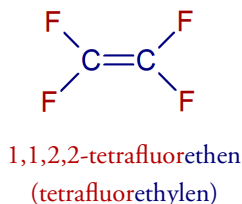
CCl₄
tetrachlormethan
(chlorid uhličitý)



CH₃Br
brommethan
methylbromid

CHBr₃
tribrommethan
(bromoform)

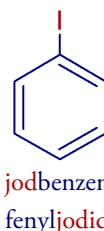
CF₂Cl₂
dichlordifluormethan
(Freon 12)



CH₃CH₂I
jodethan
ethyljodid

CHI₃
trijodmethan
(jodoform)

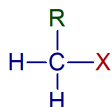
CF₃Cl
chlortrifluormethan
(Freon 13)



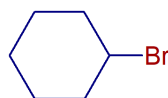
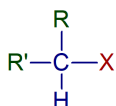
Pro **trifluormethan** CHF₃ se používá triviální název **fluoroform**.

Podle počtu atomů vodíku navázaných k atomu uhlíku, který vytváří vazbu s atomem halogenu, je možné rozdělit halogenderiváty na **primární** (2 nebo 3 atomy vodíku), **sekundární** (1 atom vodíku) a **terciární** (žádný atom vodíku).

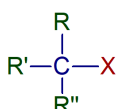
Primární halogenderivát



Sekundární halogenderivát



Terciární halogenderivát



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI HALOGENERIVÁTŮ

Halogenderiváty s nižší molekulovou hmotností (např. chlormethan CH_3Cl) jsou **plyny**. S rostoucí molekulovou hmotností se zvyšují body tání a varu halogenderivátů, a tak se vyskytují v **kapalném** či **pevném skupenství**. Body tání a varu se rovněž zvyšují s rostoucím protonovým číslem vázaného halogenu, jak je patrné z tabulky 3.4. Halogenderiváty mají obvykle **charakteristický zápach**.

Tab. 3.4 Teploty tání a varu halogenderivátů methanu

Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Methan CH_4	-183	-161	Difluormethan CH_2F_2	-136	-52
Fluormethan CH_3F	-138	-78	Dichlormethan CH_2Cl_2	-97	40
Chlormethan CH_3Cl	-98	-24	Dibrommethan CH_2Br_2	-53	97
Brommethan CH_3Br	-94	4	Dijodmethan CH_2I_2	6	182
Jodmethan CH_3I	-67	42	Trijodmethan CHI_3	119	218

Ačkoliv je charakter vazeb C-X mnohdy polární, jsou obvykle halogenderiváty **nerozpustné ve vodě** z důvodu nepolárního charakteru uhlovodíkového zbytku. Pro rozpouštění halogenderivátů je tak zapotřebí využívat spíše některá nepolární rozpouštědla, jako jsou například alkyany.

PŘÍPRAVA HALOGENERIVÁTŮ

Halogenderiváty je možné připravit některou z těchto reakcí:

- **radikálová substituce:** (cyklo)alkan + halogen
- **elektrofilní adice:** (cyklo)alken či (cyklo)alkyn + halogen
(cyklo)alken či (cyklo)alkyn + halogenovodík
- **elektrofilní aromatická substituce:** aren + halogen
- **radikálová adice:** aren + halogen



Do 2 zkumavek se nalije po cca 3 mL toluenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ a do jedné z nich se přidá cca 0,5 g železných pilin. Následně se do obou zkumavek přidá přibližně 5 kapek bromu, jejich obsahy se promísí a pozorují se probíhající reakce.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI HALOGENERIVÁTŮ

Pro orientační důkaz přítomnosti halogenu v organické sloučenině lze použít **Beilsteinovu zkoušku**. V rámci ní se do testovaného vzorku ponoří předem zahřátý měděný drát (pokrytý vrstvou oxidu měďnatého CuO) a ten se následně vloží do plamene kahanu. Pozitivní důkaz se projeví **tyrkysovým zbarvením** plamene v důsledku přítomnosti halogenidu měďnatého CuX_2 , který vznikl reakcí halogenderivátu s oxidem měďnatým.



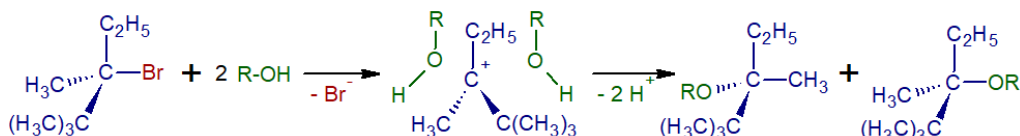
Do zkumavky se nalijí cca 2 mL chloroformu CHCl_3 a ponoří se do ní předem zahřátá měděná spirála (ta se při tom pokryje černou vrstvou oxidu měďnatého CuO). Zapálí se plynový kahan a do jeho plamene se vloží měděná spirála navlhčená chloroformem CHCl_3 . Tento pokus se provede pro porovnání s roztoky chloridu draselného KCl a chloridu měďnatého CuCl_2 .



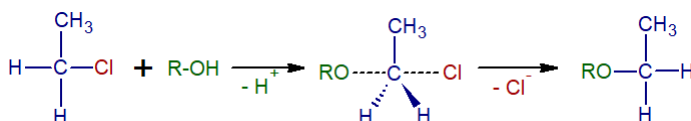
Pozitivní výsledek
Beilsteinovy zkoušky.

Charakteristickou reakcí pro halogenderiváty jsou **nukleofilní substituce S_N** . Podle mechanismu průběhu těchto reakcí se dále dělí na nukleofilní substituce **monomolekulární $\text{S}_\text{N}1$** a **bimolekulární $\text{S}_\text{N}2$** .

Při **monomolekulárních nukleofilních substitucích $\text{S}_\text{N}1$** vzniká po odvázní aniontu halogenu X^- z molekuly halogenderivátu karbokation, který je planární. K němu může nukleofilní částice přistoupit z obou stran. V případě chirálních halogenderivátů tak vzniká racemická směs produktů. Tento typ reakce je charakteristický především pro terciární halogenderiváty, například:



Pro primární halogenderiváty je charakteristická **bimolekulární nukleofilní substituce $\text{S}_\text{N}2$** . Při ní se k atomu uhlíku s navázaným atomem halogenu přiblíží nukleofil a vzniká komplex, který se následně rozpadá za současného odstoupení aniontu halogenu X^- . Částice nukleofilu se váže na atom uhlíku z opačné strany, než na jaké se nachází odstupující atom halogenu.



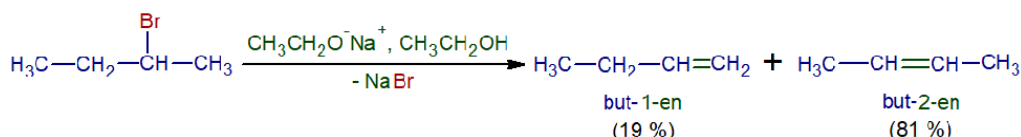
Ve zkumavce se rozpustí cca 1 g jodidu sodného NaI v přibližně 6 mL acetonu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. K tomuto roztoku se přilije cca 1 mL ethylchloridu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a obsah zkumavky se protřepe.

Rozpustnost jodidu sodného v acetonu je **39,9 g ve 100 mL**. Chlorid sodný se v acetonu téměř nerozpouští (jen **42 μg ve 100 mL** acetonu).

Při eliminačních reakcích halogenovodíků HX ze sekundárních a terciárních halogenderivátů mohou vznikat alespoň 2 různé produkty. To, který produkt bude vznikat majoritně (ve většině), empiricky určuje **Zajcevovo pravidlo**.

Při eliminačních reakcích halogenalkanů vzniká majoritně více substituovaný alken.

Příkladem eliminační reakce je reakce 2-brombutanu s ethanolovým roztokem ethanolátu sodného, která poskytuje směs but-1-enu (19 %) a but-2-enu (81 %):

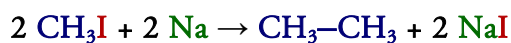


Obdobně vzniká eliminací HBr z 2-brom-2-methylbutanu směs 2-methylbut-2-enu (70 %) a 2-methylbut-1-enu. (30 %).

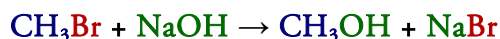


Alexandr Michajlovič Zajcev (1841-1910),
ruský chemik

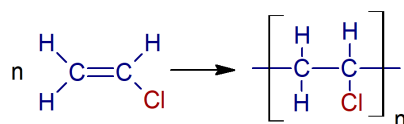
V závislosti na podmínkách reakce mohou některé reakce halogenderivátů probíhat mechanismem substitučním nebo eliminačním. Například působením sodíku na methyljodid vzniká ethan a bromid sodný:



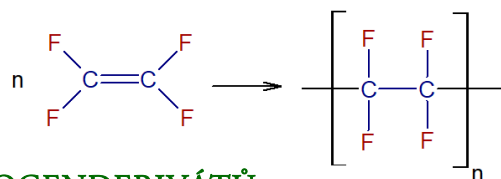
Obdobnou reakcí, která však má již substituční charakter, je reakce methylbromidu s hydroxidem sodným:



Některé nenasyčené halogenderiváty mohou **polymerovat** za vzniku významných sloučenin - polymerací vinylchloridu vzniká **polyvinylchlorid (PVC)**:



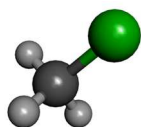
Polymerace tetrafluorethylenu poskytuje **polytetrafluorethylen (PTFE, teflon)**:



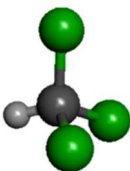
ZÁSTUPCI HALOGENDERIVÁTŮ

Významnými zástupci halogenderivátů jsou **freony**. Z chemického hlediska jsou to halogenderiváty obsahující atomy alespoň 2 různých halogenů, z nichž jeden je vždy fluor. Z fyzikálního hlediska se jedná za standardní teploty a tlaku o **plyny** či **nízkovroucí kapaliny**.

Freony jsou obvykle sloučeniny bez barvy a zápachu a nehoří. Dříve se používaly v chladicích zařízeních, sprejích či hasicích přístrojích. Od jejich používání se již pro tyto účely ustoupilo, neboť zásadním způsobem **porušují ozónovou vrstvu**, která chrání Zemi před ultrafialovým (UV) zářením způsobujícím rakovinu kůže. Přes 5000 různých halogenderivátů bylo izolováno z mořských řas.



Chlormethan CH_3Cl je bezbarvý, hořlavý, toxický plyn. Ve velké míře je produkován mořskými organismy pro jejich vlastní obranu. Vzniká dále při lesních požárech či sopečných aktivitách. Roční průmyslová produkce chlormethanu se pohybuje okolo 5 milionů tun.

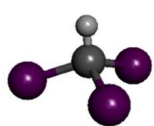


Trichlormethan CHCl_3 (**chloroform**) je těkavá nehořlavá kapalina nasládlého zápachu. V minulosti se využíval při operacích jako inhalační anestetikum (znectlivuje bolestivý podnět). Nyní se používá jako rozpouštědlo či lepidlo plastů (polystyrenu, plexiskla...).

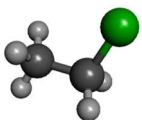
Používání freonů je na mezinárodní úrovni regulováno. Již v roce 1985 byla za tímto účelem podepsána **Vídeňská úmluva** pod patronátem OSN. Na to navázal v roce 1987 **Montrealský protokol** jako prováděcí dokument. Ten zakázal použití 96 látek v přibližně 200 zemích. V letech 1990 a 1992 byly přijaty zpřísnující dodatky (Londýnský a Kodaňský).



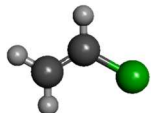
Dřívější použití chloroformu jako **inhalačního anestetika**.



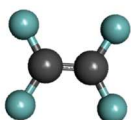
Trijodmethan CHI_3 (jodoform) je žlutá krystalická látka, která se používá jako dezinfekce. Vzniká například reakcí acetaldehydu s jodem v alkalickém prostředí při tzv. jodoformové reakci (viz 3.3.1 Alkoholy a fenoly).



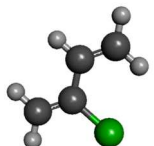
Chlorethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ je bezbarvý hořlavý plyn. Prodává se ve sprejích a slouží jako lokální anestetikum (Kelen).



Vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ je karcinogenní plyn nasládlé vůně, který se používá pro výrobu polyvinylchloridu (PVC).



Tetrafluorethylen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ je bezbarvý plyn, jehož polymerací vzniká tetrafluorethylen (PTFE, teflon)



2-chlorbuta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ je kapalina používající se pro výrobu chloroprenového kaučuku (neoprenu).

Halomon obsahuje vázané atomy chloru a bromu. Tato sloučenina vyvíjí protinádorovou aktivitu vůči lidským rakovinným buněčným liniím.

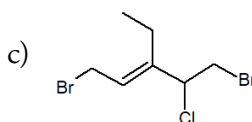
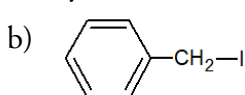
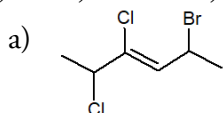
Dichlordifenyiltrichlorethan (DDT) je bezbarvá krystalická látka, která se dříve používala jako insekticid (přípravek k hubení hmyzu).

Jodovaný povidon je komplex jodu a polyvinylpyrrolidonu (PVP). Vyskytuje se ve formě žlutohnědého prášku, který je rozpustný ve vodě i ethanolu. Tento roztok obsahuje uvolnitelný jod I_2 a využívá se jako dezinfekce (Betadine).

Sukralosa je chlorovaný derivát a využívá se jako umělé sladidlo (je 600x sladší než běžný cukr sacharosa).

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Pojmenujte následující sloučeniny:



2. Napište rovnice následujících reakcí a pojmenujte všechny produkty:

a) benzen + chlor (UV)

b) 1-brombutan + ethanolát sodný

c) ethylen + bromovodík

d) *tert*-butylchlorid + kyanid draselný

3. Vysvětlíte pojmy polarita a polarizovatelnost vazby a uveďte faktory, které tyto veličiny ovlivňují.

4. Jaké uplatnění nachází halogenderiváty v lékařství, zemědělství a výrobě plastických materiálů?



Obchodní balení
jodoformu a Kelenu
z lékárny.



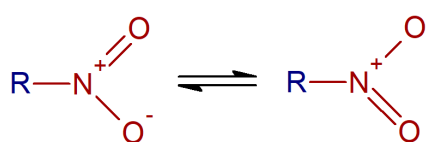
Dezinfekční prostředek
Betadine

3.2 DUSÍKATÉ DERIVÁTY

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

3.2.1 Nitrosloučeniny

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



Jelikož je hodnota elektronegativity atomu dusíku N ($\chi = 3,04$) vyšší než atomu uhlíku C ($\chi = 2,55$), vykazuje nitroskupina **záporný indukční efekt I⁻**. Atom dusíku nitroskupiny nemá volné žádné valenční elektrony, a tak nemůže zvyšovat elektronovou hustotu aromatického cyklu. Nitroskupina vykazuje **záporný mezomerní efekt M⁻**.

NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE NITROSLOUČENIN

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



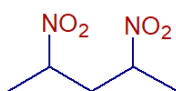
nitromethan



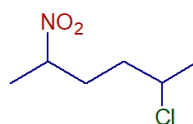
nitroethan



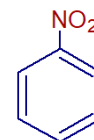
trichlornitromethan
(chlorpikrin)



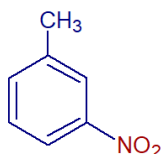
2,4-dinitropentan



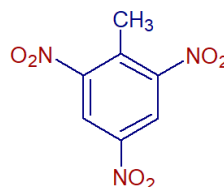
2-chlor-5-nitrohexan



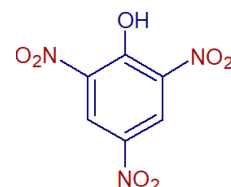
nitrobenzen
(Mirbanový olej)



3-nitrotoluen
m-nitrotoluen



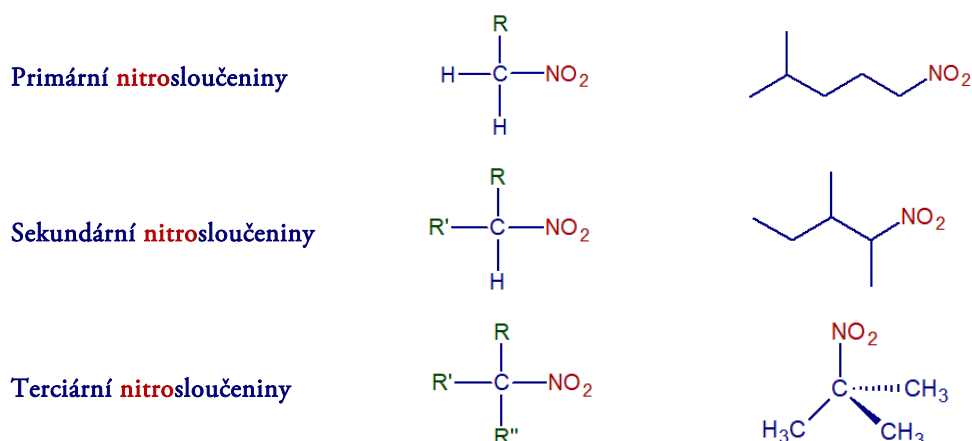
2,4,6-trinitrotoluen
(TNT)



2,4,6-trinitrofenol
(kyselina pikrová)

Strukturně jsou nitrosloučeniny **deriváty kyseliny dusičné HNO_3** . Strukturní vzorec této kyseliny si lze představit tak, že se v uvedeném obecném vzorci nitrosloučenin zapíše namísto **uhlovodíkového zbytku R skupina OH**.

Podle počtu uhlovodíkových zbytků, které jsou navázány na atom uhlíku nesoucí nitroskupinu $-\text{NO}_2$, se nitrosloučeniny rozdělují na **primární** (nejvýše jeden substituent), **sekundární** (dva substituenty) a **terciární** (tři substituenty).



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI NITROSLOUČENIN

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

Tab. 3.5: Teploty tání a varu vybraných nitrosloučenin

Název sloučeniny	Bod tání	Bod varu	Název sloučeniny	Bod tání	Bod varu
Nitromethan CH_3NO_2	-29	100	1-nitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	-108	132
Nitroethan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	-90	114	2-nitropropan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	-93	120

Nitrosloučeniny jsou obvykle **nerozpustné ve vodě** a dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (v důsledku výskytu uhlovodíkového řetězce). Většina těchto sloučenin má **příjemnou vůni**. Značná část nitrosloučenin patří mezi **toxické látky**. Důsledkem záporného indukčního efektu jsou atomy vodíku uhlovodíkového zbytku alifatické nitrosloučeniny **kyselé**.

PŘÍPRAVA NITROSLOUČENIN

Nitrosloučeniny je možné připravit některou z těchto reakcí:

- **radikálová substituce:** (cyklo)alkan + kyselina dusičná HNO_3
- **elektrofilní substituce:** aren + nitrační směs ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)
- **nukleofilní substituce:** alkylhalogenid + dusitan stříbrný
(nebo alkalického kovu)

Za standardních podmínek se žádná nitrosloučenina nevyskytuje v plynném skupenství.

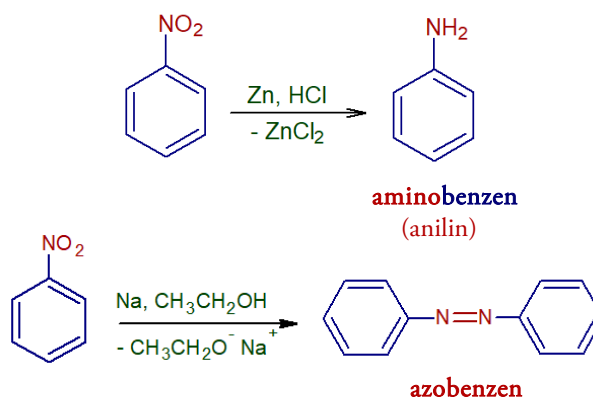
Radikálová substituce (cyklo)alkanů probíhá při teplotě $400\text{ }^\circ\text{C}$ a používá se pro ni zředěná kyselina dusičná HNO_3 , alternativně dusitan alkalického kovu.

Nascentní vodík je označení pro atom vodíku ve fázi zrodu. Tento atom reaguje s molekulou nitrobenzenu dříve, než se stihne sloučit ve dvouatomovou molekulu.

Vedlejším produktem obou reakcí je voda H_2O .

CHEMICKÉ VLASTNOSTI NITROSLOUČENIN

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



ZÁSTUPCI NITROSLOUČENIN

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

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

Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$ (Mirbanův olej) je nažloutlá kapalina vonící po hořkých mandlích. Využívá se jako rozpouštědlo či při výrobě anilinu a dále anilinových barviv.

2,4,6-trinitrotoluen $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ je nažloutlá krystalická látka, která je silně výbušná. Používá se jako standard pro učení síly výbušnin. TNT při styku s kůží způsobuje její zbarvení do žluta. Tato sloučenina je jedovatá a může u člověka zapříčinit chudokrevnost.

2,4,6-trinitrofenol $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (kyselina pikrová) je žlutá krystalická látka, která má výbušné vlastnosti. Explosivnější jsou ještě její soli (pikráty). Za tímto účelem se nejčastěji využívá pikrát olovnatý či amonný.



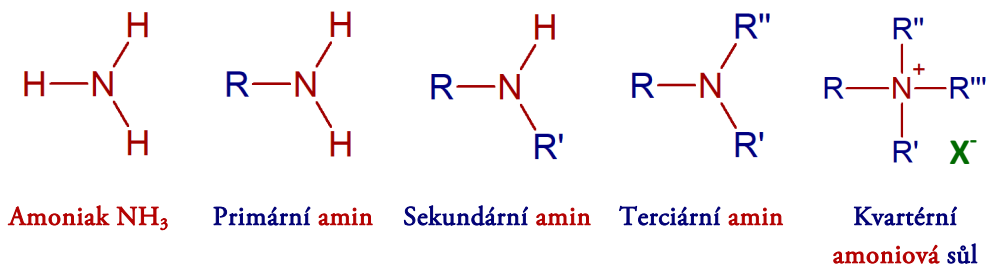
Jaderné bomby **Little Boy** a **Fat Man** shozené v roce 1945 na japonská města **Hirošima** a **Nagasaki** měly explozivní účinek o síle 15 a 22 tisíc tun TNT.

OTÁZKY A ÚLOHY

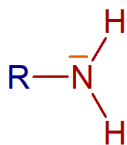
1. Napište chemické vzorce 2-methyl-3-nitropentanu a 2-nitronaftalenu.
2. Navrhněte možnost přípravy 1-nitroethanu z ethanu.
3. Napište chemickou rovnici redukce nitronaftalenu (pomocí Zn + HCl).

3.2.2 Aminy

Aminy jsou sloučeniny, které jsou strukturně odvozeny od **amoniaku** NH_3 náhradou alespoň jednoho jeho atomu vodíku H uhlovodíkovým zbytkem. Podle počtu odštěpených atomů vodíku se rozlišují aminy **primární** R-NH_2 , **sekundární** $\text{R}_2\text{-NH}$ a **terciární** $\text{R}_3\text{-N}$. Znamé jsou také **kvartérní amoniové soli** $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$.



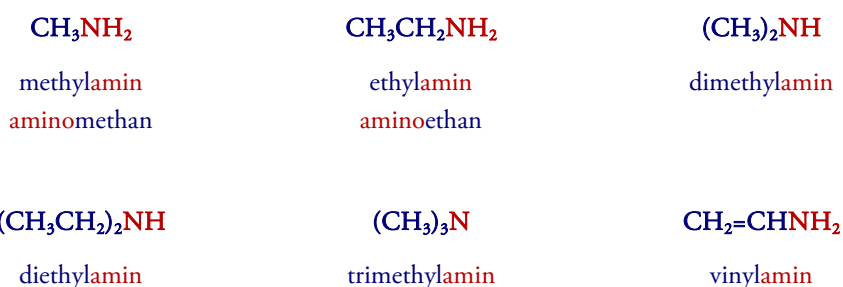
Aminoskupina $-\text{NH}_2$ (přítomná u primárních aminů) je tvořena atomem dusíku N, který je navázaný na uhlíkový atom C uhlovodíkového řetězce, a dvěma atomy vodíku H spojenými pomocí jednoduchých vazeb se zmíněným atomem dusíku N. Jelikož atom dusíku N obsahuje celkem 5 valenčních elektronů a z toho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



Vzhledem k vyšší hodnotě elektronegativity atomu dusíku N ($\chi = 3,04$) v porovnání s hodnotou elektronegativity atomu uhlíku C ($\chi = 2,55$) vykazují aminy (obdobně jako nitrosloučeníny) **záporný indukční efekt I⁻**. Přítomnost **volného elektronového páru** na atomu dusíku zapříčiňuje zvýšení elektronové hustoty aromatického cyklu, tedy **kladný mezomerní efekt M⁺** (obdobně jako tomu je v případě aromatických halogenderivátů).

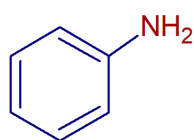
NÁZVOSLOVÍ AMINŮ

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

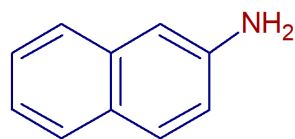


Kvartérní amoniové soli jsou organickou obdobou anorganických amonických solí.

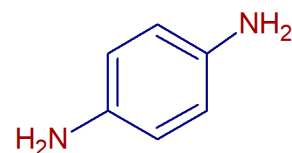
Vazby C-N i N-H jsou **polární**.



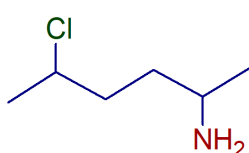
fenylamin
aminobenzen
(anilin)



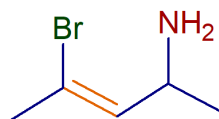
2-naftylamin
2-aminonaftalen



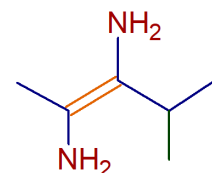
1,4-fenyldiamin
p-fenyldiamin
(benzen-1,4-diamin)



5-chlorhexan-2-amin



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



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

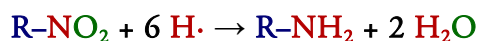
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI AMINŮ

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

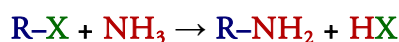
PŘÍPRAVA AMINŮ

Aminy je možné připravit například:

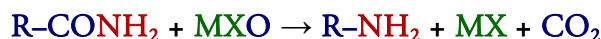
- **redukcí nitrosloúčenin** $R-NO_2$ (např. nascentním vodíkem):



- **reakcí alkyhalogenidu** $R-X$ s amoniakem NH_3 :



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



CHEMICKÉ VLASTNOSTI AMINŮ

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

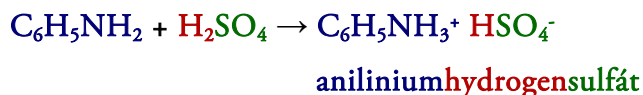
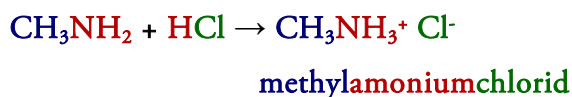
Tab. 3.6 Hodnoty pK_B methylaminu CH_3NH_2 , amoniaku NH_3 a anilinu $C_6H_5NH_2$


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

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

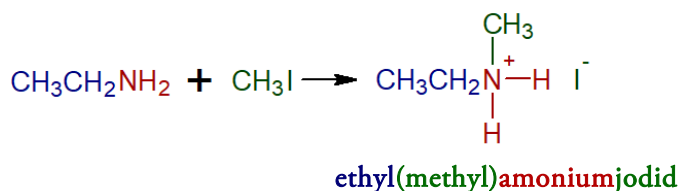
Síla zásady klesá s rostoucí hodnotou záporného dekadického logaritmu disociační konstanty pK_B .

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




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

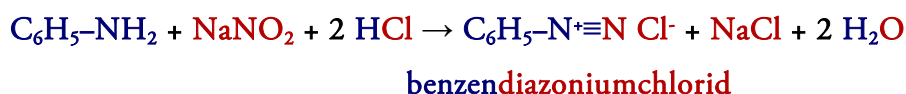
V organické syntéze reagují aminy v důsledku přítomnosti volného elektronového páru na atomu dusíku N aminoskupiny jako **nukleofilní činidla**.



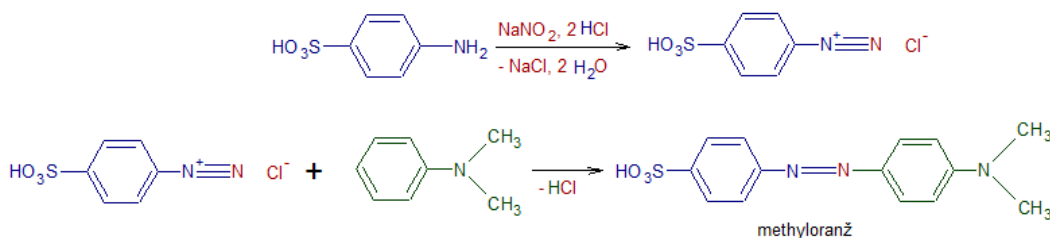
Mnohé aminy se snadno oxidují, z anilinu tak postupně vzniká **anilinová černě**.

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

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



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



Anilinová černě je strukturně velmi složitou sloučeninou a nežádaným produktem samovolné oxidace anilinu. Jedná se o **nízkomolekulární polymer**.

Při reakci vzniká **kyselina dusitá HNO_2** , kterou nelze kvůli její nestálosti použít napřímo.

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

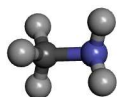
Obdobné vlastnosti jako methylamin CH_3NH_2 má dimethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ a trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

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

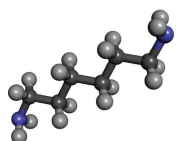
Mezi aminy je možné zařadit také alkaloidy **kokain** či **nikotin** nebo **adrenalin**.

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

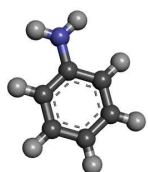
ZÁSTUPCI AMINŮ



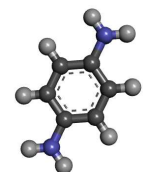
Methylamin CH_3NH_2 je bezbarvý plyn vznikající například rozkladem bílkovin. Využívá se pro výrobu metamfetaminu.



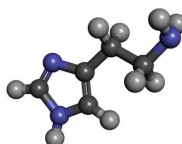
Hexan-1,6-diamin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ slouží pro výrobu polyamidových vláken (silon, nylon 66 aj.). Tato látka je jedovatá a má silný zápach.



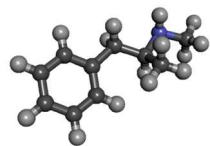
Aminobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (**anilin**) je bezbarvá olejovitá vysokovroucí kapalina. Na vzduchu se působením kyslíku snadno oxiduje a tmavne. Anilin se velmi málo mísí s vodou a je toxický. Používá se pro výrobu barviv a léčiv. Nachází se v černouhelném dehtu.



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



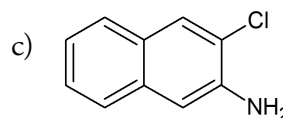
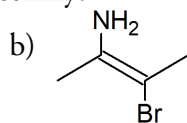
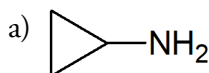
Histamin je pevná krystalická látka rozpustná ve vodě. Jedná se o hormon, který je produkován některými buňkami, například bílými krvinkami či nervovými buňkami. Funguje také jako přenašeč vzruchů v nervové soustavě (histamin je neurotransmitter).



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

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující sloučeniny:



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

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

4. Jak se připravuje ethylamoniumhydrogensulfát?

5. Vyhledejte strukturní vzorec anilinové žluti a navrhněte postup její přípravy.

3.3 KYSLÍKATÉ DERIVÁTY

V řadě organických sloučenin je přítomen atom **kyslíku O**. Tento chemický prvek se nachází v 16. skupině (též VI. A skupině) periodické soustavy prvků, a tak obsahuje ve své valenční vrstvě 6 valenčních elektronů. Elektronová konfigurace atomu kyslíku je tedy: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$.



Obr. 3.2: Elektronová konfigurace valenční vrstvy atomu kyslíku

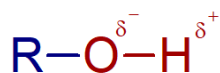
Dva nespárované valenční elektrony v orbitalu 2p atomu kyslíku O zapříčiňují, že je tento atom **dvojvazný**.

Organickými deriváty vody H_2O (H-O-H) jsou **hydroxysloučeniny** (alkoholy a fenoly) a **ethery**. Hydroxysloučeniny obsahují charakteristickou **hydroxylovou skupinu -OH**. V případě alkoholů je uhlovodíkovým zbytkem alifatický řetězec (obecně R-OH), zatímco u fenolů je jím aromatický cyklus (obecně Ar-OH). Molekuly etherů obsahují **etherovou skupinu -O-**. Na atom kyslíku jsou tedy navázány dva uhlovodíkové zbytky (R-O-R').

Dalšími kyslíkatými deriváty jsou **karbonylové sloučeniny** (aldehydy a ketony) a **karboxylové kyseliny**. Karbonylové sloučeniny obsahují charakteristickou **karbonylovou skupinu (>C=O)**. V případě aldehydů je na atom uhlíku karbonylové skupiny navázán atom vodíku (-CHO), zatímco ketony obsahují karbonylovou skupinu uprostřed uhlovodíkového řetězce (R-CO-R'). **Karboxylová skupina (-COOH)** vzniká spojením karbonylové a hydroxylové skupiny.

3.3.1 Hydroxysloučeniny

Hydroxyskupina -OH je tvořena jedním atomem kyslíku O, který je přímo navázán na uhlovodíkový řetězec organické sloučeniny, a atomem vodíku H. Ten je poután jednoduchou polární vazbou přímo s atomem kyslíku. **Polarita vazby O-H** způsobuje vznik parciálních nábojů na atomech kyslíku O (záporného) a vodíku H (kladného). Proto je atom vodíku OH skupiny **slabě kyselý**.



Vyšší hodnota elektronegativity atomu kyslíku O ($\chi = 3,44$) oproti hodnotě elektronegativity v případě atomu uhlíku C ($\chi = 2,55$) uhlovodíkového řetězce vysvětluje **záporný indukční efekt I⁻** OH skupiny. Volné elektronové páry na atomu kyslíku O hydroxyskupiny naopak způsobují **kladný mezomerní efekt M⁺**. V jeho důsledku jsou fenoly silnějšími kyselinami než alkoholy.

Hydroxylová skupina se nazývá zjednodušeně jako **hydroxyskupina**.

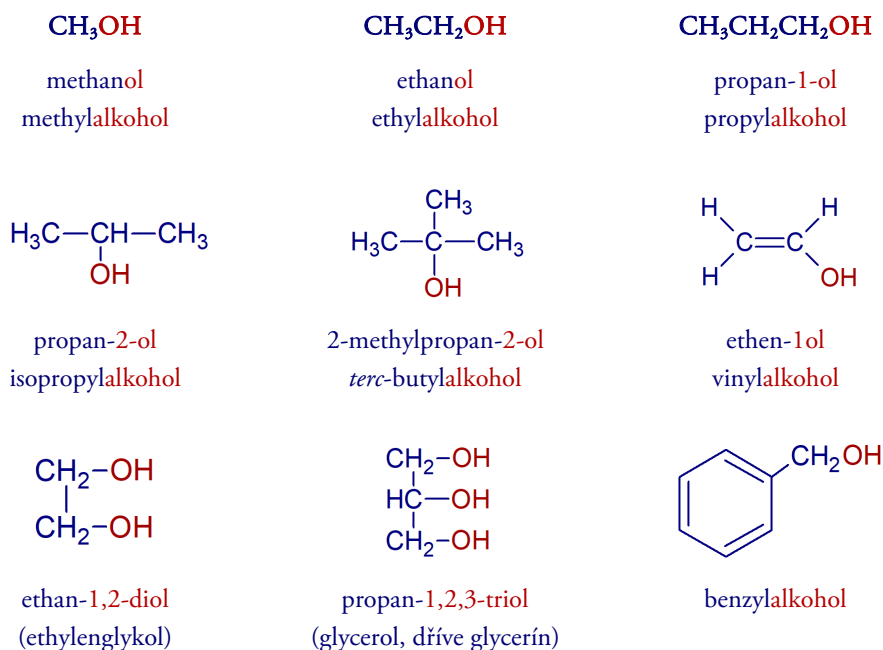
Pro karbonylovou a karboxylovou skupinu se používají zjednodušené názvy **karbonyl** a **karboxyl**.

Kyseliny jsou podle Arrheniovy i Brønstedovy teorie látky schopné odštěpovat **proton H⁺**. Síla kyseliny roste se zvyšující se snadností odštěpení protonu.

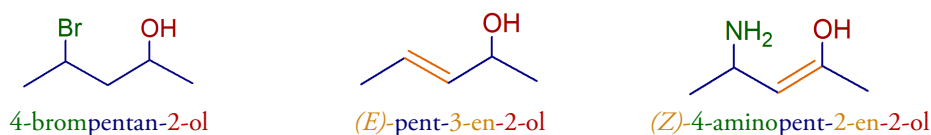
NÁSVOSLOVÍ A KLASIFIKACE ALKOHOLŮ

Názvy alkoholů se vytvářejí spojením názvu základního uhlovodíku a přípony **-ol**, tj. **uhlovodíkol** (methanol, butanol...), nebo názvu uhlovodíkového zbytku s příponou **-alkohol**, tj. **alkylalkohol** (např. methylalkohol, butylalkohol).

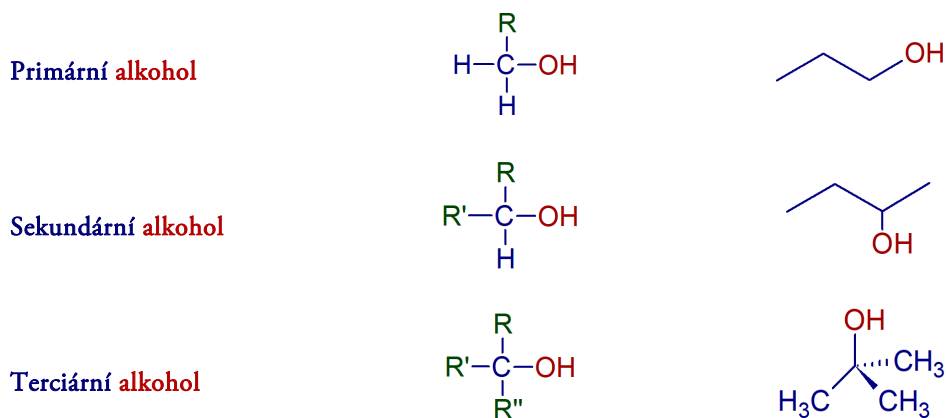
Pro methanol se využívá triviální název **dřevný líh**. Pouhé označení **líh** se používá pro ethanol.



Při číslování řetězce má hydroxyskupina přednost před uhlovodíkovými zbytky, násobnými vazbami, atomy halogenů, nitroskupinou i aminoskupinou.



Podle počtu uhlovodíkových zbytků navázaných na atom uhlíku C, který nese hydroxyskupinu -OH, se alkoholy rozdělují na **primární** (0-1), **sekundární** (2) a **terciární** (3).

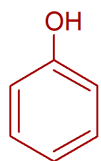


Pro rozlišení primárních, sekundárních a terciárních alkoholů lze použít **Lucasův test**. Primární alkoholy s Lucasovým činidlem (roztok ZnCl_2 v HCl) nereagují, sekundární až po chvíli, zatímco terciární okamžitě.

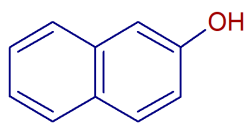
Z hlediska počtu obsažených hydroxyskupin se alkoholy rozdělují dále na **jednosytné** (1 hydroxyskupina, např. ethanol) a **vícesytné** (aspoň 2 hydroxyskupiny), konkrétně pak **dvosytné** (např. ethylenglykol), **trojsytné** (např. glycerol) apod.

NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE FENOLŮ

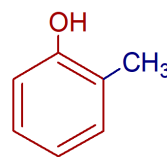
Pro fenoly se většinou používají triviální či semitriviální názvy. Systematické názvosloví se řídí stejnými pravidly jako u alkoholů.



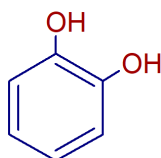
fenol



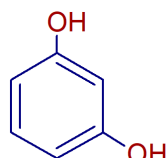
naft-2-ol
(β -naftol)



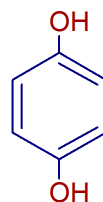
2-methylfenol
(*o*-kresol)



benzen-1,2-diol
1,2-benzendiol
o-benzendiol
(pyrokatechol)



benzen-1,3-diol
1,3-benzendiol
m-benzendiol
(resorcinol)



benzen-1,4-diol
1,4-benzendiol
p-benzendiol
(hydrochinon)

Fenoly je možné klasifikovat podle počtu obsažených hydroxyskupin na jednosytné (1 hydroxyskupina, např. fenol) a vícesytné (alespoň 2 hydroxyskupiny, např. pyrokatechol).

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI HYDROXYSLOUČENIN

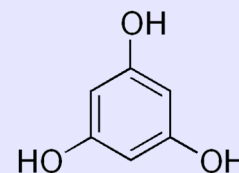
Prvních dvanáct členů homologické řady alkoholů jsou **kapaliny**, ty další jsou **pevné látky**. Methanol, ethanol a propanol se **neomezeně mísí s vodou**. To je způsobeno polaritou vazby -OH a existencí **vodíkových můstků** jak mezi samotnými molekulami alkoholů, tak mezi molekulami alkoholů a molekulami vody. S rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce začíná v molekule převažovat její nepolární část a vodíkové vazby jsou řídkěji zastoupeny. To vede k omezení rozpustnosti dalších alkoholů ve vodě a posílení jejich rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech (cyklohexanu, chloroformu apod.).

Fenol je **omezeně rozpustný** ve vodě (při teplotě 25 °C se rozpustí 8,3 g fenolu ve 100 mL vody) a současně je voda omezeně rozpustná ve fenolu (při uvedené teplotě je ve 100 g roztoku obsaženo 28 g vody). Při teplotě 68,8 °C (tzv. **kritická rozpouštěcí teplota t_k**) se fenol a voda mísí v každém poměru.

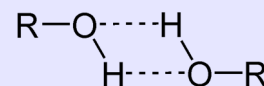
Ethanol a propanol vytváří s vodou tzv. **azeotropní** (azeotropickou) **směs**. To znamená, že teplota varu čistých alkoholů je vyšší, než je směsi daného alkoholu a vody. Proto není možné pomocí prosté destilace získat čistý bezvodý ethanol. Zatímco teplota varu bezvodého ethanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ je 78,32 °C, jeho 95,57% vodný roztok vře již při 78,15 °C.

Všechny alkoholy jsou **bezbarvé** sloučeniny, které mají nižší hustotu než voda. Mnohé alkoholy mají narkotické účinky a jsou jedovaté.

Pro 3-methylfenol se používá název ***m*-kresol** a pro 4-methylfenol název ***p*-kresol**. Obecně se mohou kresoly nazývat jako **hydroxytolueny**.



Floroglucinol je příkladem trojsytného fenolu.



Vodíkové vazby mezi molekulami alkoholů.

Pro **získání čistých složek** tvořící azeotropní směs (azeotrop) je třeba použít jiné metody než prostou destilaci. Za tímto účelem se například mění **tlak** destilace či do destilované směsi se přidá **další složka**, která je schopna na sebe vázat vodu.

Kvašení je základním chemickým dějem výroby **alkoholických nápojů**.

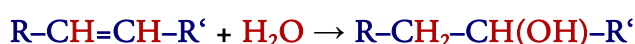
PŘÍPRAVA ALKOHOLŮ A FENOLŮ

V přírodě vznikají alkoholy samovolně při kvašení (fermentaci) cukerných šťáv. Jejich hlavní složkou je glukosa $C_6H_{12}O_6$, která poskytuje ethanol C_2H_5OH a oxid uhličitý CO_2 :

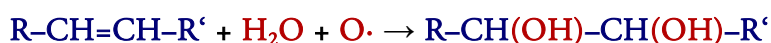


Jiné možnosti přípravy alkoholů jsou například:

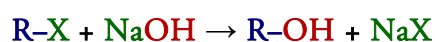
- adice vody na alken (katalyzováno pomocí H_2SO_4 či $ZnCl_2$):



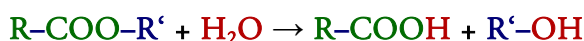
- oxidace alkenů (pomocí oxidu osmičelého OsO_4):



- reakce halogenderivátu s hydroxidem alkalického kovu:



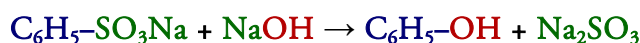
- hydrolyza esterů (produktů esterifikace: reakce karboxylové kyseliny a alkoholu; estery se přirozeně vyskytují například v tucích či ovoci):



- redukce karbonylových sloučenin (např. nascentním vodíkem):

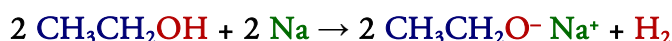


Fenoly lze získat frakční destilací dehtů. Fenol se vyrábí oxidací kumenu, laboratorně ho lze připravit tavením hydroxidů se solemi arylsulfonové kyseliny:



CHEMICKÉ VLASTNOSTI HYDROXYSLOUČENIN

Reaktivita alkoholů a fenolů je ovlivněna **kyselostí atomu vodíku** hydroxylové skupiny. V důsledku kladného mezomerního efektu fenolů jsou fenoly **silnějšími kyselinami** než alkoholy. Z toho důvodu běžně alkoholy nereagují s roztokem hydroxidu sodného (rovnováha těchto reakcí je posunuta ve prospěch výchozích látek), zatímco fenoly ano. Soli hydroxysloučenin se nazývají **alkoholáty**, resp. **fenoláty**. Zatímco fenolát sodný je možné připravit jak reakcí fenolu s kovovým sodíkem Na, tak s hydroxidem sodným NaOH, pro přípravu ethanolátu sodného $CH_3CH_2O^- Na^+$ lze použít jen reakci ethanolu CH_3CH_2OH se sodíkem:



Fenol C_6H_5OH vzniká také třeba při **hydrolyze benzen-diazoniové soli**.

Pro alkoholáty se používá také označení **alkoxydy** a pro fenoláty název **fenoxydy**.

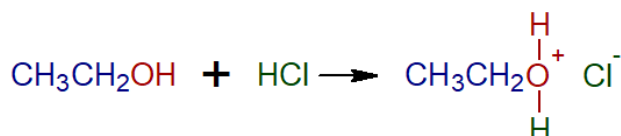


Do zkumavky se nasype přibližně 1 g fenolu C_6H_5OH a přilije se k němu cca 5 mL destilované vody. Po kapkách se začne přidávat do zkumavky 3M roztok hydroxidu sodného NaOH. Jakmile se roztok vyčeří, přidá se k němu pár kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl.

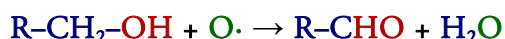


Do čtvrtiny objemu zkumavky se nalije ethanol CH_3CH_2OH a vhodí se do ní kousek očištěného sodíku Na. Ústí zkumavky se lehce zazátkuje, zapálí se špejle a poté se vloží do zkumavky. Následně se do ní přidají 3 kapky fenolftaleinu.

Při reakcích se silnými kyselinami se alkoholy chovají jako **zásady**. Sloučeniny, které reagují s kyselinami i zásadami, se označují jako **amfoterní**. Produkty reakce alkoholů a silných kyselin jsou **alkoxoniové soli**.



Oxidací primárních a sekundárních alkoholů vznikají karbonylové sloučeniny. Terciární alkoholy působení běžných oxidačních činidel odolávají, jejich oxidace probíhá až za extrémních podmínek. Primární alkoholy se oxidují na aldehydy:

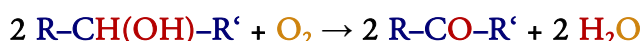


Do čtvrtiny objemu zkumavky se nalije ethanol CH_3CH_2OH a přidají se k němu 3 kapky Schiffova činidla. Zapálí se plynový kahan a v jeho plameni se vyžihá měděná spirála. Jakmile se pokryje černou vrstvou oxidu měďnatého CuO, vloží se do zkumavky s ethanolom nad jeho hladinu. Pokud se ve zkumavce neprojeví barevná změna, provede se tento postup ještě jednou.



Do čtvrtiny objemu zkumavky se nalije ethanol a přidají se k němu cca 3 mL 10% kyseliny sírové H_2SO_4 a 3 kapky 1% manganistanu draselného $KMnO_4$. Pokud ve zkumavce nedojde k odbarvení manganistanu, její obsah se zahřeje.

Sekundární alkoholy se oxidují na ketony:



Elektronegativita atomu kyslíku O předurčuje průběh **nukleofilních substitucí** alkoholů. Tímto mechanismem je možné například získat působením halogenovodíkových kyselin HX na molekulu alkoholu R-OH halogenderivát RX. Vedlejším produktem reakce je voda H_2O :



Alkoxoniové soli jsou **stabilní jen v roztoku**.

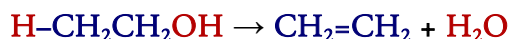
Reakcí ethanolu s kyselinou chlorovodíkovou vzniká **ethyloxoniumchlorid**.

Oxidace alkoholů může přes karbonylové sloučeniny probíhat až na karboxylové kyseliny.



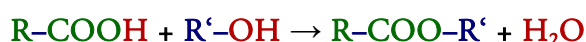
Reakce manganistanu draselného $KMnO_4$ s ethanolom C_2H_5OH v prostředí kyseliny sírové H_2SO_4 .

Působením dehydratačních činidel (například koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4) lze z molekul alkoholů eliminovat vodu, přičemž vzniká **alken**:

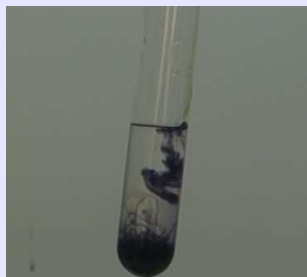


Popsaná reakce je závislá na teplotě. Při teplotě do $100\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká ethylester kyseliny sírové $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, při teplotě do $140\text{ }^\circ\text{C}$ diethylether $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ a až při vyšších teplotách ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.


Reakcí alkoholů s karboxylovými kyselinami ($\text{R}-\text{COOH}$) vznikají **estery** a voda:



Fenoly charakteristickým způsobem reagují se **železitými solemi** za vzniku různých barevných komplexů. Fenol poskytuje fialový, pyrokatechol černý, resorcinol fialový a hydrochinon zelený komplex, který následně změní barvu do hněda.

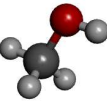


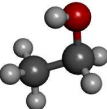
Fialově zbarvený komplex vzniklý reakcí fenolu se železitou solí.

 Ve zkumavkách se připraví roztoky fenolu, pyrokatecholu, resorcinolu a hydrochinonu. Do každé z nich se následně přidá pár kapek 5% roztoku chloridu železitého FeCl_3 .

ZÁSTUPCI HYDROXYSLOUČENIN

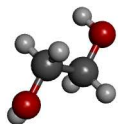
V přírodě se lze setkat s hydroxysloučeninami volnými i vázanými v různých složitějších sloučeninách. Čistý ethanol vzniká kvašením **cukerných šťáv**. Hydroxyskupina se vyskytuje ve **voscích**, **tucích** či **vonných esterech** v ovoci. Fenoly jsou pak obsaženy v dehtech (zbytku zpracování ropy), tělech živočichů a rostlin.

 **Methanol CH_3OH (dřevný líh)** je bezbarvá hořlavá kapalina příjemné vůně. Patří mezi silně toxické látky, jeho požití i v malém množství může vyvolat oslepnutí až smrt. Nebezpečí methanolu spočívá i ve skutečnosti, že má schopnost prostupovat kůži. Vzniká při nedokonalé výrobě lihovin, jeho záměna s ethanolem si již vyžádala mnoho lidských životů. Vyrábí se z vodního plynu (směs CO a H_2), který se získává ze zemního plynu. Methanol se používá jako rozpouštědlo či při výrobě formaldehydu, který vzniká jeho oxidací.

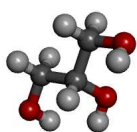
 **Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$** je obdobně jako methanol bezbarvá hořlavá kapalina příjemné vůně. Lidský organismus ho přijímá prostřednictvím alkoholických nápojů, na kterých se mu může vytvořit závislost (**alkoholismus**). Kvůli tomu se ethanol řadí mezi návykové látky. Člověk po jeho požití získává pocit opilosti a má oslabeny téměř veškeré své schopnosti, a tak by neměl řídit žádný dopravní prostředek či vykonávat jinou zodpovědnou činnost. V lidském organismu se ethanol odbourává v játrech. Pro technické účely se ethanol obohacuje některými jedovatými látkami, nejčastěji benzínem, aby se zamezovalo jeho požívání. Toto znehodnocování lihu se nazývá **denaturace**. Ethanol

Na podzim 2012 byl na českém a polském trhu dostupný pančovaný alkohol obsahující jedovatý methanol. Tato akce se označuje jako **methanolová aféra** a vyžádala si přes 50 obětí na životech. Několik dní byla v České republice vyhlášena **prohibice**. Alkohol obsahující zvýšený podíl methanolu je obtížně rozeznatelný od nezávadného alkoholu.

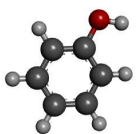
se kromě výroby alkoholických nápojů využívá pro výrobu mnoha organických sloučenin, jako třeba ethylenu či kyseliny octové (ethanové), dezinfekčních prostředků, kosmetiky, léků, jako rozpouštědlo anebo v potravinářství. Lihové roztoky látek se nazývají **tinktura**. Velmi významná je například jodová tinktura (jod rozpuštěný v lihu), která se využívá pro dezinfekční účinky.



Ethan-1,2-diol $C_2H_4(OH)_2$ (**ethylenglykol**) je bezbarvá olejovitá kapalina sladké chuti. Patří mezi jedovaté látky, poškozují ledviny a játra. Využívá se při výrobě plastů, jako rozpouštědlo anebo součást nemrznoucích směsí do chladičů motorů. Průmyslově se ethylenglykol vyrábí částečnou oxidací ethylenu na ethylenoxid a jeho následnou hydrolyzou.



Propan-1,2,3-triol $C_3H_5(OH)_3$ (**glycerol**) je bezbarvá olejovitá kapalina nasládlé chuti. Je součástí přírodních tuků a olejů, ze kterých se získává při jejich hydrolyze. Nachází uplatnění při výrobě kosmetiky, barviv, plastů a **glyceroltrinitrátu** (nitroglycerínu). Ten vzniká působením nitrační směsi (HNO_3 , H_2SO_4) na glycerol. Je to bezbarvá olejovitá kapalina. Tato sloučenina je známou výbušninou, kterou lze iniciovat zahřátím či nárazem. Za jeho stabilizaci se zasloužil švédský chemik Alfred Nobel, který tak získal finanční prostředky na založení fondu, z něhož jsou každoročně udělovány ceny za přínos světové vědě, míru či literatuře. Nitroglycerin se využívá také v lékařství pro zvýšení prokrvování srdce.



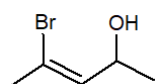
Fenol C_6H_5OH je bezbarvá hygroskopická krystalická látka. Působením vzduchu se zbarvuje červenohnědě a má charakteristický zápach, leptavé a antiseptické účinky. Vyrábí se z černouhelného dehtu či oxidací kumenu. S formaldehydem vytváří polymerní látky, **fenolformaldehydové pryskyřice** (též fenoplasty či bakelity), které jsou nejstaršími uměle připravenými makromolekulárními látkami. Fenol se využívá při dezinfekci předmětů, výrobě cyklohexanolu, barviv, léčiv a plastických hmot.

Podle vzájemné polohy dvou hydroxylových skupin na benzenovém jádře se rozlišují 3 benzendioly - pyrokatechol, resorcinol a hydrochinon. **Pyrokatechol** se dříve využíval jako součást fotografických vývojek. Jedná se o karcinogenní látku. **Resorcinol** má antiseptické účinky, a tak se využívá v kožním lékařství. Je důležitou surovinou pro výrobu mnoha barviv (např. fluoresceinu) či syntetických makromolekulárních látek. **Hydrochinon** se snadno na vzduchu oxiduje za vzniku benzo-1,4-chinonu, tudíž má dobré redukční vlastnosti. Dříve se společně s pyrokatecholem využíval při výrobě fotografických vývojek.

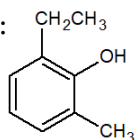
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující sloučeniny:

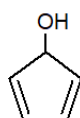
a)



b)



c)



2. Porovnejte kyselost methanolu, benzylalkoholu a fenolu.

3. Určete produkty reakce propanolu s: a) kyselinou sírovou b) draslíkem



Alfred Bernhard Filip Nobel (1833-1896), švédský chemik



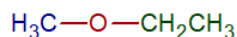
Roztok **fluoresceinu**.

3.3.2 Etery

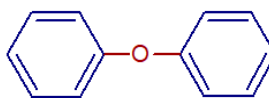
Etherová skupina -O- je tvořena atomem kyslíku O, ke kterému jsou navázány 2 uhlovodíkové zbytky. Atom kyslíku etherové skupiny obsahuje 2 volné elektronové páry. Vazba mezi atomem uhlíku C ($\chi = 2,55$) uhlovodíkového zbytku a atomem kyslíku O ($\chi = 3,44$) etherové skupiny je **polární** ($\Delta\chi = 0,89$).

NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE ETHERŮ

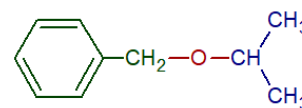
Názvy etherů se vytvářejí spojením názvů navázaných uhlovodíkových zbytků v abecedním pořadí s koncovkou **-ether**. Jsou-li oba navázané uhlovodíkové zbytky stejné, postačuje ho zapsat pouze jednou s uvedením číslovkové předpony di-.



ethyl(methyl)ether



difenylether



benzyl(isopropyl)ether

Příkladem jednoduchého etheru je **difenylether**. **Ethyl(methyl)ether** a **benzyl(isopropyl)ether** jsou smíšenými ethery.

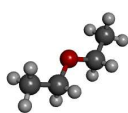
Etery se rozdělují na **jednoduché** (obsahují navázané 2 stejné uhlovodíkové zbytky) a **smíšené** (navázané uhlovodíkové zbytky jsou různé).

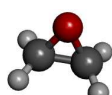
FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI ETHERŮ

Mezi molekulami etherů se nemohou vytvářet vodíkové můstky, a tak jsou jejich teploty tání a varu nižší než u alkoholů odpovídajících jim počtem atomů uhlíku. V důsledku neexistence vodíkových vazeb jsou ethery **nerozpustné ve vodě**. Samy se však používají jako rozpouštědla. Obvykle se jedná o **hořlavé** sloučeniny, které se vzduchem tvoří **výbušnou směs**.

Reakcí etherů se silnými anorganickými kyselinami vznikají **oxoniové soli**, jako tomu je v případě alkoholů. Etery jsou slabšími bázemi než alkoholy.

ZÁSTUPCI ETHERŮ

 **Diethylether** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ je těkavá kapalina, která vře při teplotě $34,6\text{ }^\circ\text{C}$ a se vzduchem vytváří výbušnou směs. Má narkotické účinky. V lékařství se dříve využíval jako anestetikum. Vyrábí se dehydratací ethanolu kyselinou sírovou při teplotě nižší než $140\text{ }^\circ\text{C}$. Využívá se jako rozpouštědlo.

 **Ethylenoxid** $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (**oxiran**) je velmi reaktivní plyn využívaný při výrobě ethylenglykolu či polyamidů, významných plastů.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Vyhledejte a porovnejte teploty tání a varu ethanu, ethanolu a dimethyletheru.

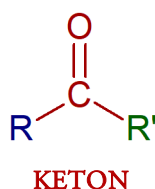
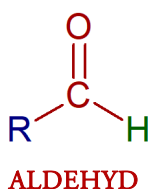


První použití diethyletheru jako **anestetika** americkým zubním lékařem **Williamem Mortonem**.

3.3.3 Karbonylové sloučeniny

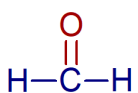
V molekulách karbonylových sloučenin se nachází charakteristická (funkční) **karbonylová skupina** $>C=O$ (**oxoskupina**). Ta je tvořena atomem kyslíku O, který je pomocí dvojné vazby připoután k atomu uhlíku C uhlovodíkového řetězce. Vzhledem k rozdílu elektronegativit atomu kyslíku O ($\chi = 3,44$) a atomu uhlíku C ($\chi = 2,55$), $\Delta\chi = 0,89$ se jedná o **polární kovalentní vazbu**. Jelikož má atom kyslíku O vyšší hodnotu elektronegativity než atom uhlíku C uhlovodíkového řetězce, vykazuje oxoskupina **záporný indukční efekt I⁻**. Oxoskupina vykazuje **záporný mezomerní efekt M⁻**.

Podle umístění oxoskupiny v rámci základního uhlovodíkového řetězce se karbonylové sloučeniny rozdělují na **aldehydy** a **ketony**. V případě aldehydů se oxoskupina nachází na konci uhlovodíkového řetězce, a tak atom uhlíku C karbonylové skupiny je vázán s 1 atomem vodíku H. Ketony mají navázaný atom kyslíku O oxoskupiny na atomu uhlíku C mimo konec uhlovodíkového řetězce. Atom uhlíku C oxoskupiny tak sousedí se dvěma dalšími atomy uhlíku.

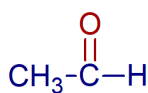


NÁZVOSLOVÍ KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

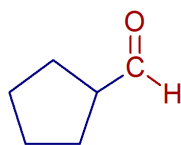
Názvy aldehydů se tvoří spojením názvu základního uhlovodíku a koncovky **-al** (je-li atom uhlíku C nesoucí atom kyslíku O oxoskupiny započítán do řetězce základního uhlovodíku), nebo koncovky **-karbaldehyd** (není-li atom uhlíku C nesoucí atom kyslíku O oxoskupiny započítán do hlavního řetězce). Druhý způsob pojmenování se používá v případě navázání aldehydické skupiny $-CHO$ na cyklický řetězec.



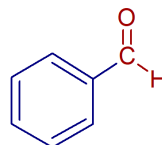
methanal
(formaldehyd)



ethanal
(acetaldehyd)

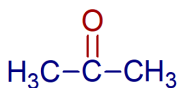


cyklopentankarbaldehyd

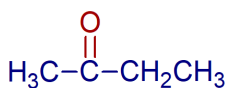


benzenkarbaldehyd
benzaldehyd

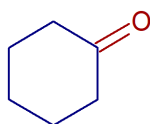
Názvy ketonů se vytváří spojením názvu základního uhlovodíku a koncovky **-on**, případně názvů navázaných uhlovodíkových zbytků a koncovky **-keton**.



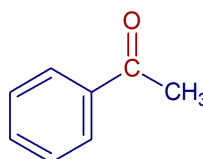
propanon
dimethylketon
(aceton)



butanon
methylethylketon
(MEK)



cyklohexanon



fenylmethylketon
(acetofenon)

Atom kyslíku O je dvojnásobný, neboť obsahuje ve svém orbitalu 2p **2 nespárované elektrony**.

Polární vazba se vytváří mezi atomy, jejichž rozdíl hodnot elektronegativit leží v intervalu 0,4 - 1,7.

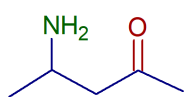
Příkladem ketonů jsou také sloučeniny, u kterých je atom kyslíku O vázán přímo na **uhlovodíkový cyklus**.

Aldehydická skupina se zkráceně zapisuje **-CHO**.

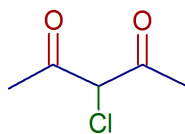
Ketoskupina se zkráceně zapisuje **-CO-**.

Methylethylketon je sloučeninou, u které není dodrženo pravidlo abecedního uspořádání názvů uhlovodíkových zbytků.

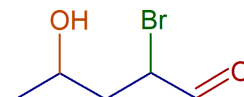
Při číslování uhlovodíkového řetězce má oxoskupina přednost před násobnými vazbami, hydroxyskupinou, aminoskupinou, halogeny i nitroskupinou.



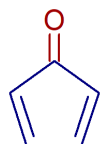
4-aminopentan-2-on



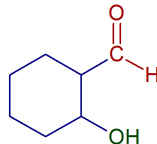
3-chloropenta-2,4-dion



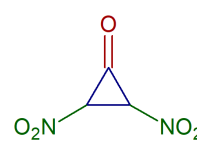
2-brom-4-hydroxypentan-1-al



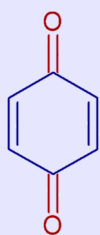
cyklopenta-2,4-dien-1-on



2-hydroxycyklohexan-1-ol



2,3-dinitrocyklopropan-1-on



Struktura
1,4-benzochinonu

Zvláštním případem ketonů jsou **chinony**. Ty jsou z chemického hlediska cyklickými diketony. Jejich nejvýznamnějším zástupcem je **1,4-benzochinon**.

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALDEHYDŮ A KETONŮ

Methanal (formaldehyd) je jedinou karbonylovou sloučeninou, která se běžně vyskytuje v **plynném skupenství**. Ostatní karbonylové sloučeniny jsou **kapaliny** nebo **tuhé látky**. Teploty tání a varu aldehydů a ketonů jsou nižší než v případě hydrogensloučenin odpovídajících jim počtem atomů uhlíku, neboť mezi jejich molekulami se **nevytváří vodíková vazba**. Karbonylové sloučeniny s nižším počtem atomů uhlíku jsou dobře rozpustné ve vodě, ty s vyšším počtem se ve vodě nerozpouští. Charakteristickou vlastností aldehydů a ketonů je jejich **aroma** (u nižších karbonylových sloučenin štiplavý zápach, u vyšších příjemná vůně).

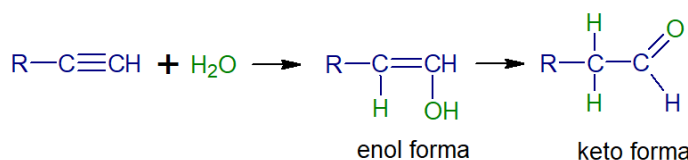
Tab. 3.7 Teploty tání a varu vybraných alkanů, alkoholů a oxosloučenin

Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Methan CH ₄	-183	-162	Propan CH ₃ CH ₂ CH ₃	-188	-45
Methanol CH ₃ OH	-98	65	2-propanol CH ₃ CHOHCH ₃	-89	82
Methanal HCHO	-117	-19	Propanon CH ₃ COCH ₃	-95	57

PŘÍPRAVA KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

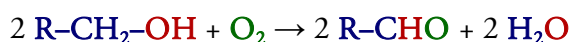
Karbonylové sloučeniny je možné připravit například:

- **adici vody na alkyne** (nukleofilní adice):



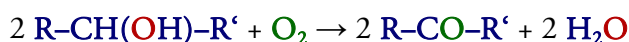
Vznikající enol je nestabilní, a tak se přesmykuje na aldehyd či keton.

- oxidací primárních alkoholů:



Ketony je možné připravit například:

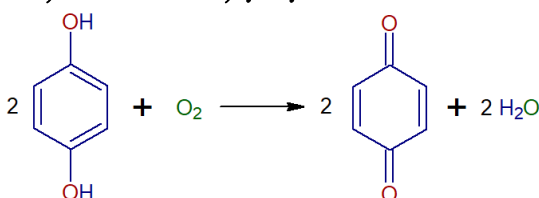
- oxidací sekundárních alkoholů:



- tepelným rozkladem vápenatých solí karboxylových kyselin:



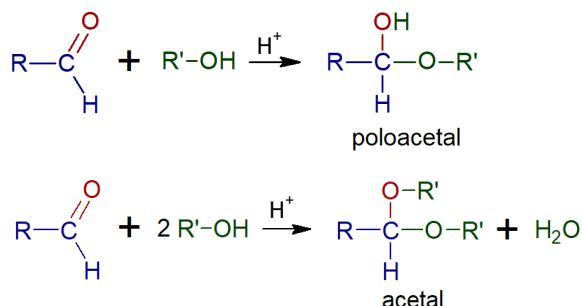
- chinony vznikají oxidací dvojsytných fenolů:



CHEMICKÉ VLASTNOSTI KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN

Reaktivita karbonylových sloučenin je ovlivněna především polaritou vazby C=O. Parciální kladný náboj atomu uhlíku oxoskupiny předurčuje průběh reakcí těchto sloučenin mechanismem **nukleofilní adice A_N**. Příkladem těchto reakcí je **vznik poloacetalů/ acetalů** a **aldolová kondenzace (aldolizace)**.

Reakcí alifatických aldehydů s alkoholy vznikají v kyselém prostředí (v závislosti na molárním poměru výchozích látek) **poloacetal** či **acetal**:



Adice na karbonylovou skupinu se může použít pro důkaz karbonylových sloučenin. Roztok růžového barviva fuchsinu odbarveného pomocí oxidu siřičitého se nazývá **Schiffovo činidlo**. Molekula oxidu siřičitého se z tohoto činidla naváže na oxoskupinu, čímž se roztok zbarví růžově v důsledku přítomnosti fuchsinu.

Oxidaci lze provádět použitím různých **oxidačních činidel**, například manganistanu draselného.

Stejným způsobem jako vápenaté soli reagují také soli barnaté.

Uvedené reakce jsou **zvratné**.

Hydrolyza poloacetalů i acetalů poskytuje směs původního aldehydu a alkoholu.

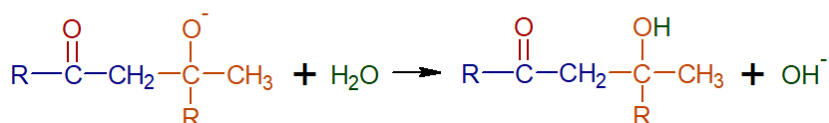
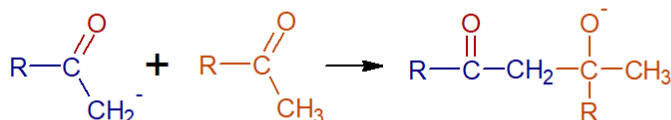
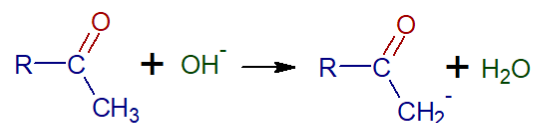


Pozitivní výsledek důkazu karbonylové skupiny Schiffovým činidlem.

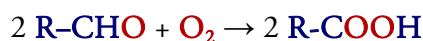


Do 4 zkumavek se nalije po 5 mL vzorku vody, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Ke každému vzorku se následně přidá po 1 mL Schiffova činidla.

Aldehydy a ketony, které obsahují na atomu uhlíku nacházejícího se vedle atomu uhlíku oxoskupiny vodíkové atomy (tzv. α -vodíky), podstupují v přítomnosti zásady (OH^-) **aldolovou kondenzaci** (aldolizaci). Jejím produktem je molekula, která obsahuje současně funkční skupinu **aldehydu** a **alkoholu (aldol)**:





Dalšími významnými reakcemi karbonylových sloučenin jsou jejich oxidace a redukce. **Oxidací aldehydů** vznikají karboxylové kyseliny:



Oranžový **oxid mědný** vzniklý redukcí Fehlingova činidla.

Ketony se téměř neoxidují. Oxidační reakce aldehydů je možné využít pro jejich důkaz. Jejich reakcí s **Fehlingovým činidlem** (vzniká smísením roztoků síranu měďnatého a vlnanu sodno-draselného s hydroxidem sodným) dochází k redukci oranžového oxidu měďného Cu_2O . Při reakci s **Tollensovým činidlem** (amoniakálním roztokem dusičnanu stříbrného) dochází k vyredukování stříbra.


 Do 4 zkumavek se nalije po 5 mL vzorku vody, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Následně se do všech zkumavek přidají 2 mL Fehlingova činidla a obsahy zkumavek se zahřejí ve vodní lázni.

 Do 4 zkumavek se nalije po 5 mL vzorku vody, ethanolu, acetaldehydu a acetonu. Následně se do všech zkumavek přidají 2 mL Tollensova činidla a obsahy zkumavek se zahřejí ve vodní lázni.

Methylketony reagují v alkalickém prostředí (OH^-) s halogenem (obvykle jodem I_2) za vzniku haloformu (jodoformu CHI_3). Tato reakce se nazývá jako **haloformová** (jodoformová). Jelikož v uvedeném prostředí dochází také k oxidaci alkoholů, je možné tuto reakci použít pro rozlišení například propanolu a isopropylalkoholu, jejichž oxidační produkty jsou propionaldehyd a aceton.

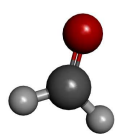


Pozitivní výsledek **jodoformové reakce**.

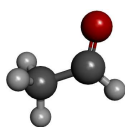
 Do 4 zkumavek se nalije po 2 mL vody, ethanolu, isopropylalkoholu, acetaldehydu a acetonu. Následně se do všech zkumavek přidá po 3 mL 10% hydroxidu sodného a 1 mL jodového roztoku (roztok 1 g jodidu draselného a 0,5 g jodu v 5 mL vody). Obsahy zkumavek je možné zahřát ve vodní lázni a případně vzniklé tmavé zabarvení lze odstranit přidáním hydroxidu.

Redukcí aldehydů vznikají primární alkoholy. Ketony se redukují za vzniku sekundárních alkoholů.

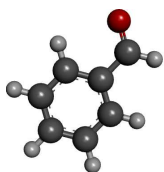
ZÁSTUPCI KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN



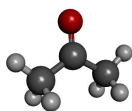
Methanal HCHO (formaldehyd) je za běžných podmínek ostře páchnoucí bezbarvý plyn. Dráždí dýchací cesty, leptá pokožku a patří mezi rakovinotvorné látky. Ve formě 40% vodného roztoku, zvaného jako formalín, se využívá pro konzervaci biologických preparátů (sráží bílkoviny). Formaldehyd patří mezi důležité látky pro syntézu. Je jedním z toxických metabolitů methanolu.



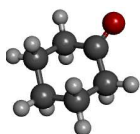
Ethanal CH₃CHO (acetaldehyd) je bezbarvá hořlavá kapalina. Používá se pro přípravu paraldehydu (reakce s kyselinou sírovou), který se dříve využíval pro anestezii, nebo tuhého lihu (působením kyseliny chlorovodíkové na etherický roztok terameru acetaldehydu). V přírodě se vyskytuje například ve zralém ovoci či kávě. Vzniká metabolickým zpracováním ethanolu v lidském organismu.



Benzenkarbaldehyd C₆H₅CHO (benzaldehyd) je kapalina hořkomandlové vůně, která je součástí semen mandloně, pecek broskví, meruněk, třešní a švestek. Nachází se tedy v destilátech těchto surovin. Benzaldehyd slouží k výrobě barviv, parfémů a léčiv. Jeho oxidací vzniká kyselina benzoová.



Propanon (CH₃)₂CO (aceton) je těkavá hořlavá kapalina, která se využívá jako rozpouštědlo. Chlorací i bromací acetonu vznikají složtovně látky. Reakcí acetonu s peroxidem vodíku vznikají nestabilní peroxidy acetonu, které se zneužívají jako výbušniny neodhalitelné detektory.

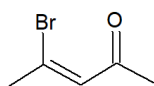


Cyklohexanon C₆H₁₁CHO je kapalina nacházející uplatnění při výrobě syntetických vláken (nylonu).

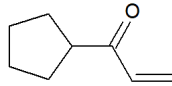
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující karbonyloé sloučeniny:

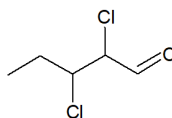
a)



b)



c)



2. Rozhodněte a zdůvodněte, zda jsou reaktivnější aldehydy, nebo ketony.

3. Označte která z nabízených sloučenin má nejvyšší bod varu:

- a) formaldehyd - acetaldehyd - propionaldehyd
- b) ethan - ethanol - acetaldehyd

4. Určete produkty:

- a) reakce benzaldehydu s methanolem
- b) oxidace acetaldehydu



Biologický preparát naložený ve formaldehydu.

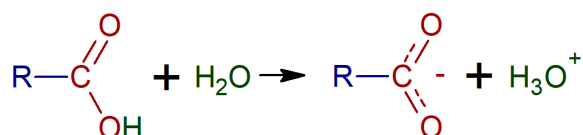


Obchodní balení rozpouštědla aceton.

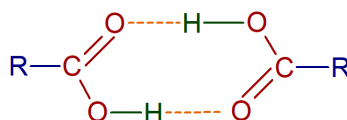
3.3.4 Karboxylové kyseliny a jejich deriváty

V molekulách karboxylových kyselin je přítomna **karboxylová skupina** **-COOH**, která je současně tvořena z funkční skupiny karbonylové ($>C=O$) a hydroxylové ($-OH$). Vazby mezi atomem uhlíku a atomy kyslíku jsou **polární** stejně jako vazba mezi atomem kyslíku a vodíku. Atom vodíku karboxylové skupiny je **kyselý**. Při disociaci molekuly karboxylové kyseliny vzniká její anion, ve kterém se mezi atomem uhlíku a atomy kyslíku vyskytuje delokalizovaná vazba:

Anion karboxylové kyseliny vytváří rezonanční struktury obdobně jako benzen či nitroskupina.



Mezi jednotlivými molekulami karboxylové kyseliny se často vytvářejí **vodíkové můstky**, a tak se kapalné karboxylové kyseliny vyskytují ve formě svého **dimeru**:



NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

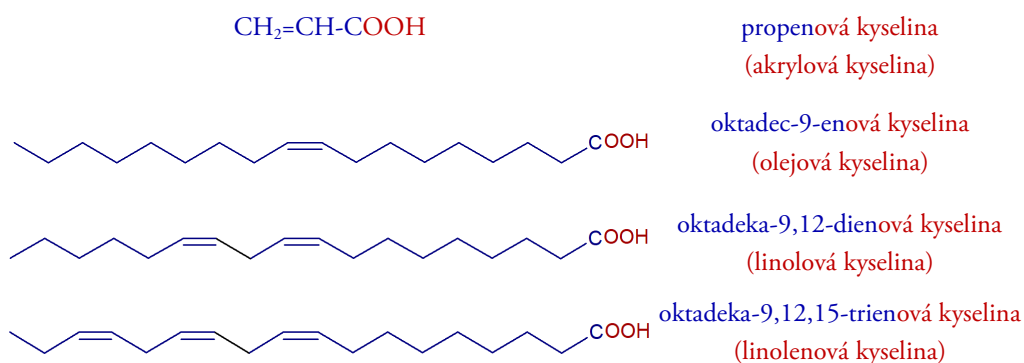
Názvy karboxylových kyselin se vytváří spojením **názvu základního uhlovodíku** s koncovkou **-ová kyselina**. Pro karboxylové kyseliny se obvykle používají také triviální názvy. Podle počtu přítomných karboxylových skupin se karboxylové kyseliny dělí na monokarboxylové, dikarboxylové apod. Z hlediska charakteru uhlovodíkového řetězce se dělí na alifatické (nasycené, nenasycené) a aromatické.

Monokarboxylové nasycené alifatické karboxylové kyseliny

$H-COOH$	CH_3COOH	CH_3CH_2COOH	$CH_3(CH_2)_2COOH$
methanová kyselina (mravenčí kyselina)	ethanová kyselina (octová kyselina)	propanová kyselina (propionová kyselina)	butanová kyselina (máselná kyselina)
$CH_3(CH_2)_3COOH$	$CH_3(CH_2)_4COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
pentanová kyselina (valerová kyselina)	hexanová kyselina (kapronová kyselina)	hexadekanová kyselina (palmitová kyselina)	oktadekanová kyselina (stearová kyselina)

Monokarboxylové nenasycené alifatické karboxylové kyseliny

Kyseliny palmitová, stearová, olejová, linolová a linolenová se vyskytují v podobě svých esterů **v tucích a olejích**.



Dikarboxylové nasycené alifatické karboxylové kyseliny



ethandiová kyselina
(šťavelová kyselina)



propandiová kyselina
(malonová kyselina)



butandiová kyselina
(jantarová kyselina)

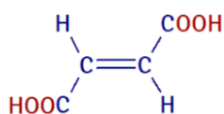


pentandiová kyselina
(glutarová kyselina)

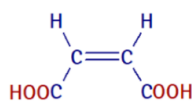


hexandiová kyselina
(adipová kyselina)

Dikarboxylové nenasycené alifatické karboxylové kyseliny

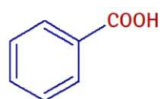


(*E*)-butendiová kyselina
(fumarová kyselina)

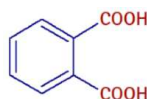


(*Z*)-butendiová kyselina
(maleinová kyselina)

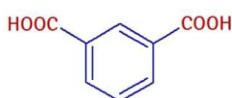
Aromatické karboxylové kyseliny



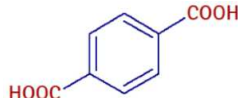
benzenkarboxylová kyselina
(benzoová kyselina)



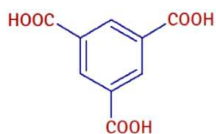
benzen-1,2-dikarboxylová kyselina
(ftalová kyselina)



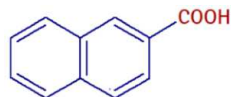
benzen-1,3-dikarboxylová kyselina
(isofталová kyselina)



benzen-1,4-dikarboxylová kyselina
(tereftalová kyselina)



benzen-1,3,5-trikarboxylová kyselina
(trimesinová kyselina)



naftalen-2-karboxylová kyselina
(2-naftoová kyselina)

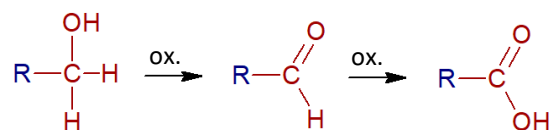
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Základní karboxylové kyseliny se vyskytují v **kapalném**, ty s delším alifatickým řetězcem či aromatickým cyklem v **pevném skupenství**. Jejich vyšší teploty tání a varu jsou způsobeny tvorbou **vodíkových vazeb** mezi jednotlivými molekulami kyselin. S rostoucí délkou řetězce se snižuje mísitelnost karboxylových kyselin s vodou a zvyšuje rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech.

Mnohé karboxylové kyseliny velice nepříjemně zapáchají, obzvláště odporně páchne máselná kyselina.

PŘÍPRAVA KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Pro přípravu karboxylových kyselin lze využít oxidační reakce aldehydů. Karboxylové kyseliny jsou tak konečným produktem oxidace primárních alkoholů:



Do zkumavky se nalijí 2 mL methanolu CH_3OH a stejný objem ethanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. K tomuto roztoku se přilije 1 mL 10% roztoku dichromanu draselného $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a přidají 3 kapky koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 . Obsah zkumavky se opatrně zahřeje a ověří se vzniklý zápach ve zkumavce.

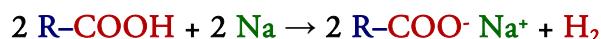
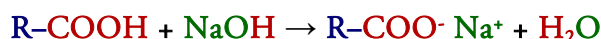


Do kuželové baňky se nalije po 10 mL formaldehydu CH_2O , 40 mL 10% roztoku hydroxidu sodného NaOH , 20 mL 10% roztoku peroxidu vodíku H_2O_2 a poté se do ní vloží hořící špejle. Jakmile reakční směs dohoří, přilije se do ní 5 mL koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 a ověří se vzniklý zápach v baňce.

Další možnosti přípravy karboxylových kyselin spočívají například v hydrolýze esterů či nitrilů a budou dále zmíněny.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Reaktivita karboxylových kyselin je do značné míry ovlivněna kyselostí atomu vodíku karboxylové kyseliny. Snadno tak reagují karboxylové kyseliny s kovy či hydroxidy za vzniku solí:

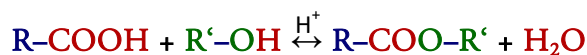


Důkaz vodíku vznikajícího ve zkumavce se realizuje pomocí hořící špejle. Při jejím vložení k ústí zkumavky se ozve charakteristické „štěknutí“.



Do zkumavky nalijte 5 mL kyseliny octové CH_3COOH a vhoďte do ní pár hořčičkových hoblin Mg . Pozorujte průběh reakce a její produkt se pokuste prokázat pomocí hořící špejle.

Karboxylové kyseliny reagují za kyselé katalýzy (pomocí koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4) s alkoholy za vzniku **esterů**. Tato reakce je vratná, zpětnou reakcí je hydrolýza esteru poskytující směs původní karboxylové kyseliny a alkoholu:



Zahříváním dikarboxylových kyselin dochází k jejich **dekarboxylaci** (z kyseliny malonové vzniká dále kyselina octová), **dehydrataci** (z kyseliny ftalové vzniká ftalanhydrid) či obojímu (z kyseliny adipové vzniká cyklopentanon).



Do zkumavky se zátkou s vsazenou skleněnou trubičkou se nalijí 4 mL kyseliny mravenčí HCOOH a 2 mL koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 . Obsah zkumavky se opatrně zahřeje a následně se přiloží hořící špejle k odvodné trubici.

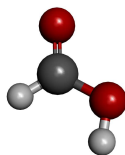
Kyselina mravenčí obsahuje kromě karboxylové skupiny rovněž skupinu aldehydovou, a tak má jako jediná karboxylová kyselina **redukční účinky**.



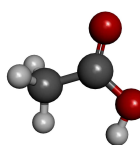
Do dvou zkumavek se nalije po 3 mL kyseliny mravenčí HCOOH a dále se do jedné přilije stejný objem Fehlingova činidla a do druhé Tollensova činidla. Obsahy obou zkumavek se zahřejí ve vodní lázni.

Pro **redukci karboxylových kyselin** je nutné použít silná redukční činidla. Pomocí tetrahydridohlinitanu lithného $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ lze provést jejich redukci až na primární alkoholy.

ZÁSTUPCI KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

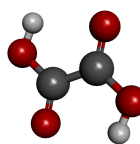


Kyselina mravenčí HCOOH je silně čpící kapalina s leptavými účinky, rozpustná ve vodě. Průmyslově se vyrábí zahříváním oxidu uhelnatého CO a hydroxidu sodného NaOH a následnou reakcí s kyselinou sírovou H_2SO_4 . Kyselina mravenčí se využívá ke konzervaci potravin či léčbě onemocnění včel, jelikož má baktericidní účinky. Přirozeně se vyskytuje ve včelím jedu, tělech mravenců či kopřivách. Její dehydratací vzniká oxid uhelnatý.



Kyselina octová CH_3COOH je štiplavě páchnoucí kapalina využívána jako rozpouštědlo. Její 6-8% roztok se používá v potravinářství jako ocet. Jedná se o konečný produkt kvašení ethanolu. Při $16,6\text{ }^\circ\text{C}$ tuhne, proto se čisté kyselině octové někdy říká ledová.

Kyselina butanová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ je odporně páchnoucí olejovitá kapalina, vyskytuje se v potu či žluklém másle. Její estery (viz dále) však příjemně voní.



Kyselina šťavelová $(\text{COOH})_2$ je bílá krystalická jedovatá látka, která se v podobě svých solí (šťavelanů) vyskytuje například ve šťovíku, špenátu či rebarboře. Šťavelan vápenatý je nerozpustný ve vodě a je základní složkou ledvinových kamenů. V analytické chemii se používá kyselina šťavelová pro standardizaci hydroxidů či manganistanu draselného.

Kyselina adipová $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ se využívá pro výrobu syntetických vláken (Nylon 66) a **kyselina maleinová $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$** při výrobě plastů (polyesterových pryskyřic).

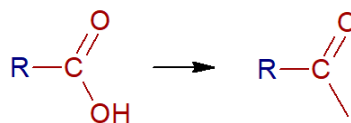
Kyselina benzoová $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ je bílá krystalická látka vyráběná oxidací toluenu. Využívá se pro konzervaci potravin či při výrobě barviv. **Kyselina ftalová $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$** se uplatňuje při výrobě plastů a **tereftalová** syntetických vláken.

Triviální název **kyseliny mravenčí** je odvozen z názvu živočichů, v jejichž tělech se vyskytuje.

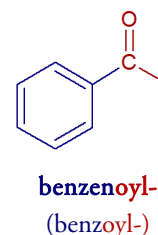
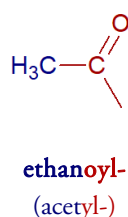
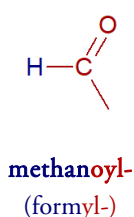
Nerozpustnost **šťavelanu vápenatého** ve vodě lze demonstrovat reakcí roztoků kyseliny šťavelové a hydroxidu vápenatého.

Funkční deriváty karboxylových kyselin

Odtržením hydroxylové skupiny z funkční karboxylové skupiny vznikají zbytky karboxylových kyselin zvané **acyly**:



Systematické názvy acylů jsou tvořené z kmene názvu základního uhlovodíku s počtem atomů uhlíku odpovídajícím počtu těchto atomů ve struktuře karboxylové kyseliny a koncovky **-oyl**. Pro mnohé acyly se běžně používají jejich triviální názvy:

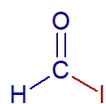


Navázáním různých charakteristických (funkčních) skupin na místo hydroxylové skupiny v karboxylové skupině vznikají funkční deriváty karboxylových kyselin:

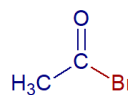
- Acylhalogenidy** (-F, -Cl, -Br, -I)
- Amidy** (-NH₂)
- Estery** (-O-R)
- Soli** (-O⁻ M^{z+})
- Anhydridy karboxylových kyselin** (-O-CO-R)
- Nitrily** (-C≡N)

ACYLHALOGENIDY

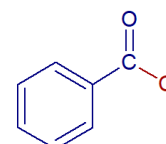
Názvy acylhalogenidů se vytvářejí spojením názvu konkrétního acylu a koncovky -halogenid (-fluorid, -chlorid, -jodid, -bromid):



formyljodid



acetylbromid

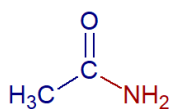


benzoylchlorid

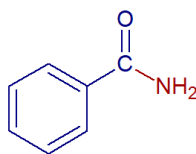
AMIDY

Názvy amidů je možné vytvořit spojením kmene názvu příslušného acylu a koncovky amid anebo lze použít pojmenování jako amid karboxylové kyseliny:

Acyhalogenidy jsou významnými deriváty karboxylových kyselin používaných pro **organickou syntézu**.



acetamid
amid kyseliny octové



benzamid
amid kyseliny benzoové

Amidy nejsou na rozdíl od aminů látky zásaditého charakteru, neboť valenční elektrony atomu dusíku jsou použité na tvorbu rezonančních struktur.

ESTERY

Reakcí alkoholů a karboxylových kyselin v kyselém prostředí vznikají **estery**. Jejich názvy se tvoří buď spojením názvu uhlovodíkového zbytku alkoholu s koncovkou ester a uvedením názvu původní karboxylové kyseliny, nebo jako název soli konkrétní karboxylové kyseliny a přívlastku z názvu použitého alkoholu s koncovkou –natý, případně jako jednoslovný název tvořený názvem uhlovodíkového zbytku od použitého alkoholu a koncovkou z názvu použité karboxylové kyseliny s koncovkou –át či –oát.

Estery mohou vznikat mimo jiné reakcí anhydridů či halogenidů karboxylových kyselin s alkoholy.



methylester kyseliny octové
octan methylnatý
methyl-acetát



ethylester kyseliny mravenčí
mravenčan ethylnatý
ethyl-formiát



ethylester kyseliny propionové
propionan ethylnatý
ethyl-propionát

Estery se vyskytují jako volné či vázané například v ovoci a tvoří vonnou složku různých produktů, jedná se tedy o esenciální látky. V tabulce 3.8 je uveden přehled konkrétních esencí.



Připraví se 4 zkumavky, do prvních dvou se nalije po 2 mL methanolu CH_3OH a do dalších dvou stejný objem ethanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Do jedné zkumavky s methanolem CH_3OH se přilije 2 mL kyseliny máselné $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ a do druhé se přisype lžička kyseliny salicylové $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$. Do zkumavky s ethanolem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ se přilije po 2 mL kyseliny octové CH_3COOH a do druhé stejný objem kyseliny máselné $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$. K roztokům ve všech zkumavkách se přidá po 5 kapkách koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 a zkumavky se zahřejí ve vodní lázni. Jakmile začne docházet k varu, opatrně se přelije obsah každé zkumavky zvlášť na kostku ledu na Petriho misce a provede se zkouška čichem.

Tab. 3.8 Přehled esencí

Název esteru	Esence	Název esteru	Esence
methyl-formiát	ananas	butyl-propionát	rum
methyl-salicylát	karamel	butyl-acetát	hruška
ethyl-formiát	rum	pentyl-acetát	banán
ethyl-acetát	ovoce	pentyl-propionát	banán
ethyl-butanoát	broskve	pentyl-benzoát	ambra
ethyl-benzoát	karafiáty	pentyl-salicylát	orchideje

Ethyl-acetát $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ se využívá jako rozpouštědlo.

SOLI

Reakcí kovů či hydroxidů s karboxylovými kyselinami vznikají soli karboxylových kyselin. Názvy solí se zpravidla tvoří z kmene názvu aniontu dané karboxylové kyseliny a přívlastku obsahujícího název navázaného kovu s koncovkou odpovídající oxidačnímu stavu daného kovu.

HCOONa	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3\text{Al}$
mravenčan sodný	octan zinečnatý	máselnan hlinitý



Do kádinky se nasypou cca 3 g octanu vápenatého $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ a rozpustí se v přibližně 10 mL vody. Následně se do roztoku přidají 3 kapky fenolftaleinu a případně i roztok hydroxidu sodného NaOH do zružování obsahu v kádince. Nakonec se do ní přilije 75 mL ethanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pozorují se změny v kádince a její obsah se zapálí.

Octan sodný CH_3COONa se využívá v ohřevných sáčcích.

Octan hlinitý $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ je součástí chladících gelů.

ANHYDRIDY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Eliminací vody při kondenzačních reakcích karboxylových kyselin vznikají jejich anhydridy. Ty lze pojmenovat buď opisným názvem jako anhydridy karboxylové kyseliny, nebo jednoslovným názvem z kmene latinského názvu dané karboxylové kyseliny a koncovky -anhydrid.

KARBOXYLOVÁ KYSELINA	ROVNICE VZNIKU ANHYDRIDU	NÁZEV ANHYDRIDU
kyselina octová		anhydrid kyseliny octové acetanhydrid
kyselina ftalová		anhydrid kyseliny ftalové ftalanhydrid

Anhydridy jsou rovněž produktem **oxidace arenů** (např. benzenu či naftalenu).

Ftalanhydrid (anhydrid kyseliny ftalové) se využívá při výrobě plastů, jeho zahříváním s fenolem v kyselém prostředí vzniká acidobazický indikátor fenolftalein.

NITRILY

Ve struktuře nitrilů není přítomna ani karbonylová skupina karboxylové kyseliny. Na atom uhlíku je pomocí trojné vazby navázán přímo atom dusíku. Názvy nitrilů jsou zpravidla jednoslovné a tvoří se z kmene názvu karboxylové kyseliny a koncovky –nitril.



acetonitril



propionitril



akrylonitril

Acetonitril CH_3CN se používá jako organické rozpouštědlo.

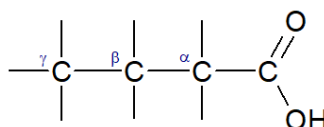
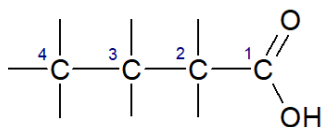
Akrylonitril $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ se využívá při výrobě syntetických vláken.

Substituční deriváty karboxylových kyselin

Ve strukturách substitučních derivátů karboxylových kyselin jsou zachovány karboxylové skupiny, a tak je některá z dalších funkčních skupin navázána na zbylý uhlovodíkový řetězec. Podle charakteru navázaného substituentu se rozlišují:

- halogenkyseliny** (–F, –Cl, –Br či –I)
- aminokyseliny** (–NH₂)
- hydroxykyseliny** (–OH)
- ketokyseliny** (>C=O)

Pro účely názvosloví substitučních derivátů karboxylových kyselin se uhlovodíkový řetězec čísluje buď pomocí číslic (lokant 1 náleží atomu uhlíku karboxylové skupiny), či řeckých písmen (písmeno α pak odpovídá atomu uhlíku v bezprostředním sousedství atomu uhlíku karboxylové skupiny):



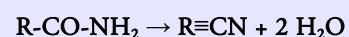
HALOGENKyseliny

Typickým znakem halogenkyselin je skutečnost, že mají oproti karboxylovým kyselinám nižší hodnoty konstant pK_A , a tak jsou kyselější. To je důsledkem indukčního efektu atomu halogenu (viz 1.7).

Kyselina trichloroctová CCl_3COOH je bílá krystalická látka, její sodná sůl se používá jako herbicid (prostředek proti plevelům).

Nitrily jsou organické soli kyanovodíku HCN, a tak bývají označovány také jako organické kyanidy.

Nitrily vznikají například dehydratací amidů:



Ve strukturách bílkovin se vyskytuje celkem **21 kódovaných (proteinogenních) aminokyselin**. Jejich pořadí v řetězci určuje primární strukturu dané bílkoviny.

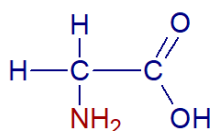
AMINOKYSELINY

Aminokyseliny jsou základními strukturními jednotkami bílkovin. Vzhledem k přítomnosti zásadité aminoskupiny ($-\text{NH}_2$) a kyselé karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$) se aminokyseliny vyskytují ve formě amfoterního (obojetného) iontu:

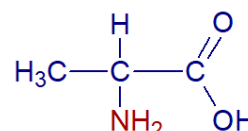


Při hodnotě pH zvané jako **izoelektrický bod** (značí se **pI**) se aminokyseliny chovají navenek elektricky neutrálně a nepohybují se v elektrickém poli. Zvýšení kyselosti (přidání H^+) či zásaditosti (odebrání H^+) vede k iontovému chování.

Pro aminokyseliny se používají jejich triviální názvy, například:



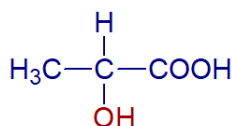
2-aminooctová kyselina
glycin



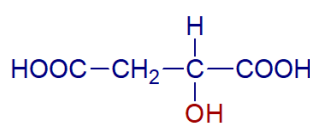
2-aminopropionová kyselina
alanin

HYDROXYKYSELINY

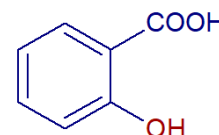
Pro hydroxykyseliny, obsahující navázanou hydroxylovou skupinu $-\text{OH}$ na uhlíkatém řetězci karboxylové kyseliny se používají obvykle jejich triviální názvy:



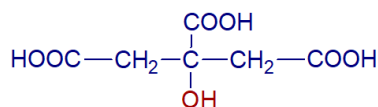
2-hydroxypropionová kyselina
mléčná kyselina



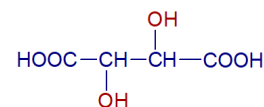
2-hydroxyjantarová kyselina
jablečná kyselina



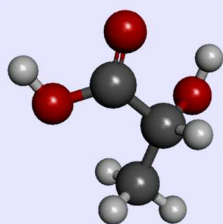
2-hydroxybenzoová kyselina
salicylová kyselina



2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina
citronová kyselina



2,3-dihydroxyjantarová kyselina
vinná kyselina



Molekula kyseliny mléčné. Tato sloučenina je opticky aktivní, neboť obsahuje stereocenní centrum.

Kyselina mléčná vzniká mléčným kvašením cukerných roztoků pomocí bakterií. K tomuto ději dochází při kysnutí mléka, zelí nebo při výrobě silážového krmiva. V lidském organismu vzniká při svalové činnosti v důsledku nedostatečného přístupu kyslíku (anaerobní podmínky).

Kyselina jablečná se vyskytuje v ovoci a využívá se v potravinářství.

Kyselina salicylová se používá při konzervaci potravin či k výrobě kyseliny acetylsalicylové, účinné složce léků Aspirin® a Acylpyrin®. Tento lék se využívá především pro tlumení horečky, bolesti či nachlazení.



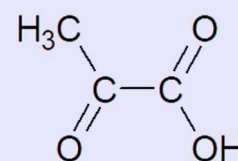
Komerční balení léku, jehož účinnou látkou je kyselina acetylsalicylová.

Kyselina citronová se vyskytuje v citrusových plodech a využívá se při výrobě nápojů či cukrářských výrobků. Využití nachází také ke konzervaci krve, neboť dokáže srážet vápenaté kationty Ca^{2+} , a bránit tak srážení krve.

Kyselina vinná se vyskytuje v ovoci a využívá se při výrobě šumivých nápojů, je součástí prášků do pečiva (v kypřicím prášku doprovází jedlou sodu).

KETOKYSELINY

Ve struktuře ketokyselin se nachází karbonylová skupina v podobě atomu kyslíku vázaného dvojnou vazbou na některý atom uhlíku uhlíkatého řetězce karboxylové kyseliny. Rovněž v tomto případě převažuje triviální názvosloví.

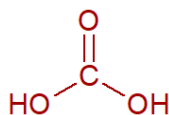


Strukturní vzorec kyseliny pyrohroznové.

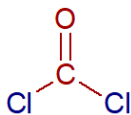
Kyselina pyrohroznová je meziproduktem metabolismu cukru u savců.

DERIVÁTY KYSELINY UHLIČITÉ

Funkční deriváty lze odvodit také od struktur anorganických kyselin. Významnými deriváty kyseliny uhličitě jsou fosgen (dichlorid) a močovina (diamid). Obě sloučeniny se klasifikují jako sloučeniny organické.



kyselina uhličitá



dichlorid kyseliny uhličitě
fosgen



diamid kyseliny uhličitě
močovina

Fosgen COCl_2 je bezbarvý jedovatý plyn, byl zneužit v 1. světové válce.

Močovina $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ je bílá krystalická látka, konečný produkt metabolismu dusíku u savců. Používá se jako hnojivo, přísada krmiv skotu či při výrobě plastů.



Balení močoviny používané jako hnojivo.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Popište chemickou strukturu karboxylové skupiny a jejího aniontu.
2. Zdůvodněte, proč jsou karboxylové kyseliny silnějšími kyselinami než alkoholy odpovídající jim počtem atomů uhlíku.
3. Vytvořte názvy solí od kyseliny mravenčí, máselné, šťavelové a benzoové.
4. Co bude produktem reakce anhydridů karboxylových kyselin s vodou?
5. Kolik existuje optických izomerů kyseliny vinné?

3.4 SIRNÉ DERIVÁTY

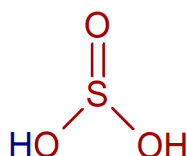
Organické sloučeniny, jejichž charakteristická (funkční) skupina obsahuje vázaný atom síry, se nazývají **sirné deriváty**. Mezi nejznámější příklady sirných derivátů patří **thioly** (thioalkoholy a thiofenoly) a **sulfonové kyseliny**.

Pro thioly se dříve používal název **merkaptany**.

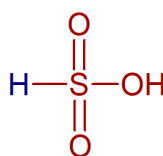
Thioly obsahují thiolovou funkční skupinu $-SH$. Jedná se o analogy hydroxysloučenin (alkoholů a fenolů), v jejichž strukturách je přítomna hydroxylová skupina $-OH$.

Sulfonové kyseliny obsahují sulfonovou funkční skupinu $-SO_3H$. Tyto sloučeniny jsou organické deriváty kyseliny sulfonové, **tautomeru** kyseliny siřičité.

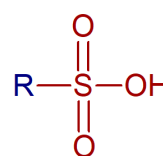
Tautomerie je forma izomerie. Kyseliny siřičitá a kyselina sulfonová mají stejný sumární vzorec, ale jinou strukturu.



Struktura kyseliny siřičité



Struktura kyseliny sulfonové



Struktura sulfonových kyselin

Dalšími příklady sirných derivátů jsou **thioethery** $R-S-R'$ (analogy etherů) nebo **sulfoxidy** $R-SO-R'$ (analogy ketonů).

NÁZVOSLOVÍ THIOLŮ

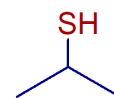
Názvy thiolů se vytvářejí spojením **názvu základního uhlovodíku** a přípony **-thiol**. Při číslování řetězce má thiolová skupina nižší prioritu než hydroxylová.



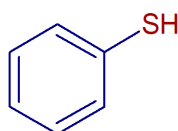
methanthiol



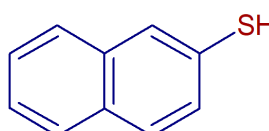
butan-1,4-dithiol



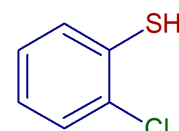
propan-2-thiol



benzenethiol



naftalen-2-thiol



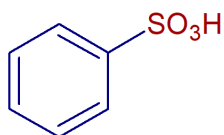
2-chlorobenzenethiol

NÁZVOSLOVÍ SULFONOVÝCH KYSELIN

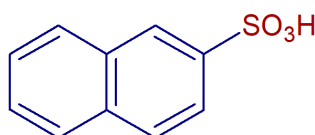
Názvy sulfonových kyselin jsou tvořeny z přídavného jména vzniklého spojením **názvu základního uhlovodíku** a přípony **-sulfonová kyselina**.



methansulfonová kyselina



benzensulfonová kyselina



naftalen-2-sulfonová kyselina

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI SIRNÝCH DERIVÁTŮ

Thioly mají **vyšší teploty tání a varu** než uhlovodíky odpovídající jim počtem atomů uhlíku, ale nižší, než paralelní alkoholy (viz tabulka 3.9), neboť mezi molekulami thiolů se **nevytváří vodíkový můstek**.

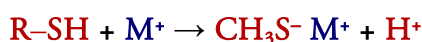
Tab. 3.9 Teploty tání a varu alkanu, thiolu a alkoholu

Název a vzorec sloučeniny	Ethan $\text{CH}_3\text{--CH}_3$	Ethanthiol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Teplota tání [°C]	-183	-148	-114
Teplota varu [°C]	-89	-35	78

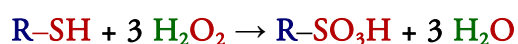
Sirné deriváty (především nižší thioly) jsou nepříjemně páchnoucí plyny, a tak se mísí s jinak nezapáchajícím zemním plynem, aby bylo možné jeho únik čichově zaznamenat. Tento proces se nazývá **odorizace**. Thioly jsou mimo jiné zodpovědné za pach mléka, česneku (prop-2-en-1-thiol), cibule (propan-1-thiol) a někteří savci (např. skunk) je produkují jako chemickou zbraň.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI SIRNÝCH DERIVÁTŮ

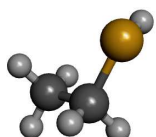
Atom vodíku thiolové skupiny je kyselý, a to dokonce více než v případě hydroxylových sloučenin. Z tohoto důvodu reagují thioly se zásadami za vzniku thiolátového aniontu:



Oxidací thiolů vznikají **disulfidy R-S-S-R'** (oxidace jodem) či **sulfonové kyseliny R-SO₃H** (oxidace peroxidem vodíku):



ZÁSTUPCI SIRNÝCH DERIVÁTŮ



Ethanthiol CH₃CH₂SH (ethylmerkaptan) je považován za nejvíce zapáchající látku. Člověk ho dokáže čichem identifikovat již při jeho zastoupení v koncentraci 357 ppt.

Skunk je příkladem savce produkujícího thioly jako chemickou zbraň.

Thiolátové anionty zpravidla podléhají další reakci (nukleofilní substituci) za vzniku thioetherů.

Dimethylsulfoxid (zkráceně **DMSO**) je významné organické rozpouštědlo.

Hodnota **357 ppt** udává, že je 357 molekul této sloučeniny identifikováno v souboru bilionu (10¹²) molekul.

Symbol **M** se obecně používá pro kovy (z anglického metal = kov).

3.5 ORGANOKOVOVÉ SLOUČENINY

Organické sloučeniny, v jejichž řetězci je na atom uhlíku navázaný atom některého **kovu M**, se nazývají jako **organokovové**. Jelikož jsou atomy kovů obecně elektropozitivnější než atom uhlíku uhlovodíkového řetězce, způsobuje jejich přítomnost **kladný indukční efekt I⁺**. Vazba **C-kov** je zpravidla **polární**.

NÁZVOSLOVÍ ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

Názvy organokovových sloučenin se vytvářejí spojením **názvů uhlovodíkových zbytků**, které jsou k atomu kovu organokovové sloučeniny navázány, a latinského či českého názvu tohoto **kovu**.



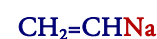
butyllithium



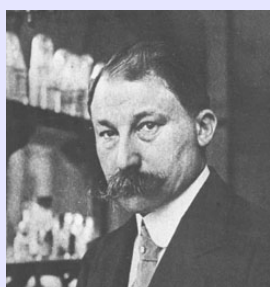
dimethylhydrargyrium
dimethylrtuť



tetraethylplumban
tetraethylolovo



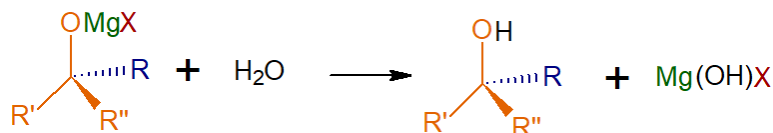
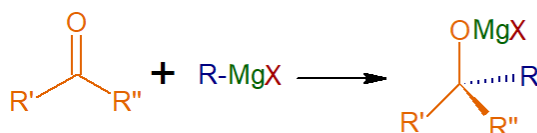
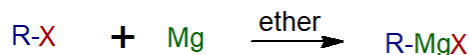
vinylsodium
vinylsodík



Viktor Grignard
(1871-1935),
francouzský chemik

CHEMICKÉ VLASTNOSTI ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

Organokovové sloučeniny nacházejí široké uplatnění v chemické syntéze. Velmi významné jsou **Grignardovy sloučeniny**. Ty se připravují reakcí halogenderivátu s hořčíkem v bezvodém prostředí etheru (jedná se o **alkylmagnesiumhalogenidy**). Vzniklý produkt je možné použít pro vnašení uhlovodíkového zbytku do struktury karbonylových sloučenin.



Mnohé organokovové sloučeniny jsou prudce **jedovaté** (např. dimethylrtuť) či **samozápalné** (např. diethylzinek), a tak se s nimi pracuje v ochranné atmosféře.

ZÁSTUPCI ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

Tetraethylolovo $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ se dříve používalo jako aditivum do benzínu za účelem zvýšení jeho oktanového čísla. Kvůli jeho nepříznivému vlivu na životní prostředí se nyní používají jiná aditiva neobsahující olovo (bezolovnatý benzin).

2-chlorethenyldichlorarsen $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ se používal jako chemická zbraň pod názvem Lewisit.



Vzplanutí diethylzinku



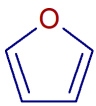
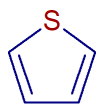
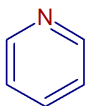
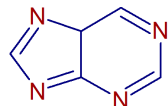
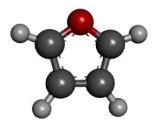
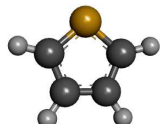
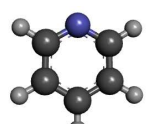
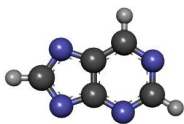
Struktura tetraethylolova

3.6 HETEROCYKLICKÉ SLOUČENINY

Organické sloučeniny, které obsahují ve svém **cyklu** na místo atomu uhlíku atom jiného chemického prvku (obvykle kyslíku O, síry S či dusíku N), se nazývají **heterocyklické**. V tabulce 3.11 jsou uvedeny příklady těchto sloučenin.

Atomy prvku odlišného od uhlíku, které jsou součástí cyklu, se nazývají jako **heteroatomy**.

Tab. 3.11 Vzorce, molekuly a názvy příkladů heterocyklických sloučenin

Strukturní vzorec				
Model molekuly				
Chemický název	furan	thiofen	pyridin	purin

Mnohé heterocyklické sloučeniny jsou **aromatické**. Tyto sloučeniny vytvářejí základní skelet mnoha přírodních látek, alkaloidů, hormonů a dalších sloučenin. Pro heterocyklické sloučeniny se používají zpravidla **triviální názvy**. Jestliže obsahuje cyklus více heteroatomů, čísluje se dle priorit těchto atomů ve vzestupném pořadí od kyslíku O, přes síru S po dusík N.

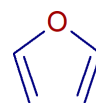
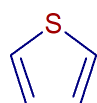
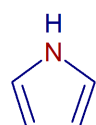
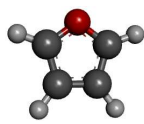
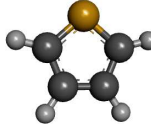
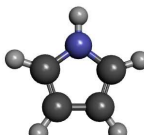
Heterocyklické sloučeniny je možné klasifikovat podle počtu atomů cyklu a počtu přítomných heteroatomů, například na:

- Pětičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním/dvěma heteroatomem/y
- Šestičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním/dvěma heteroatomem/y
- Heterocyklické sloučeniny s dvěma kondenzovanými heterocykly

Pětičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním heteroatomem

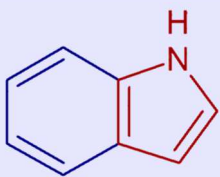
Nejvýznamnějšími sloučeninami této skupiny jsou furan, thiofen a pyrrol.

Tab. 3.11 Pětičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním heteroatomem

Strukturní vzorec			
Model molekuly			
Chemický název	furan	thiofen	pyrrol

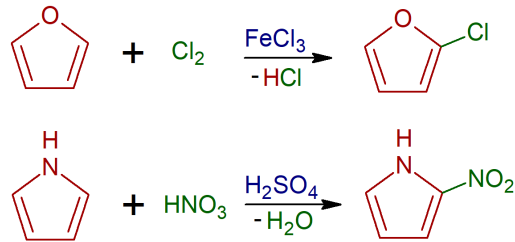
Podle **Hückelova pravidla** musí molekula aromatické sloučeniny obsahovat $4n+2$ π elektronů.

Substituenty se zpravidla nejvíce vážou do polohy 1,2-.

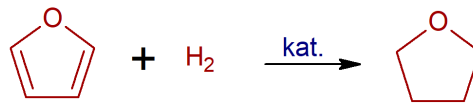


Struktura **indolu**

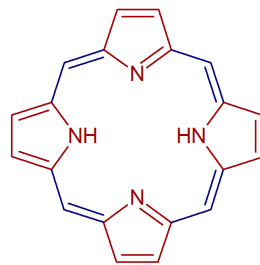
Furan, thiofen a pyrrol zapojují do konjugace své volné elektronové páry, a tak mohou splňovat **Hückelovo pravidlo**. Jelikož mají tyto sloučeniny aromatický charakter, mohou na nich probíhat elektrofilní aromatické substituce, například:



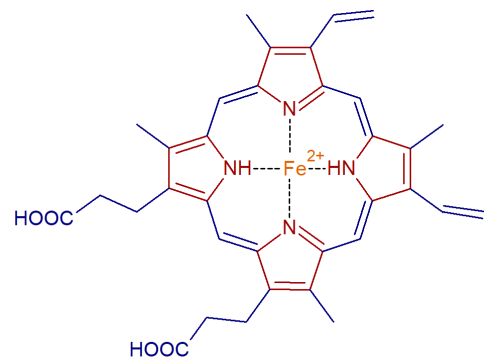
Katalytickou hydrogenací (adiční reakce) furanu lze připravit **tetrahydrofuran (THF)** používaný jako významné rozpouštědlo:



Molekula **pyrrolu** je součástí například struktury **indolu**, který vytváří základní skelet mnoha hormonů, alkaloidů či barviva indiga. Jelikož je to příjemně vonící kapalina, uplatňuje se při výrobě voňavek. Čtyři molekuly pyrrolu jsou přítomné ve struktuře **porfinu**, který vytváří komplexy s některými kovy. Ty jsou pak biologicky významnými sloučeninami. Příkladem komplexních derivátů porfinu je zelené rostlinné barvivo **chlorofyl** (obsahuje Mg^{2+}), červené krevní barvivo **hemoglobin** a červené barvivo svalů **myoglobin** (obsahují Fe^{2+}).

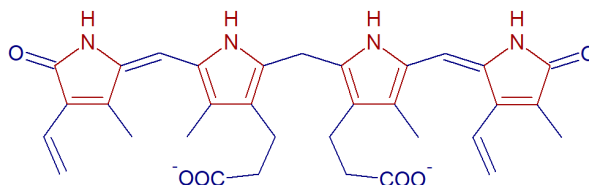


porfin



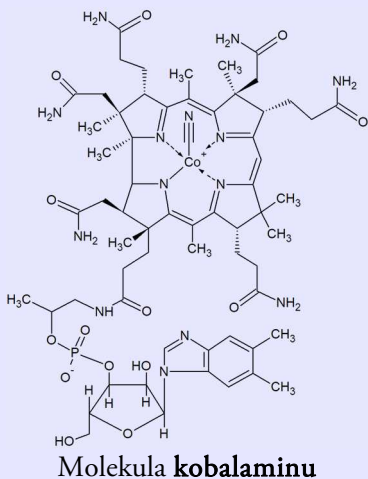
hemoglobin

Pyrrolová jednotka je obsažena také v **kobalaminu** (vitamínu B_{12}) nebo žlučovém barvivu **bilirubinu** (níže), který je odpadním produktem metabolismu červeného krevního barviva.



Furan je bezbarvá, hořlavá a těkává (t. v. $31,4^\circ C$) kapalina, která je obsažena v dehtu z jedlového dřeva. Patří mezi látky toxické a karcinogenní (rakovinotvorné).

Thiofen se nachází v černouhelném dehtu. Svými vlastnostmi se podobá benzenu, od kterého ho nelze triviálně oddělit.

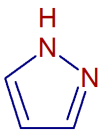
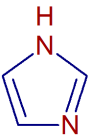
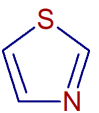
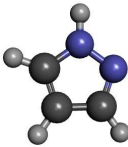
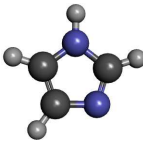
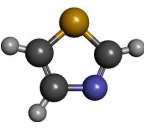


Molekula **kobalaminu**

Pětičlenné heterocyklické sloučeniny se dvěma heteroatomy

Nejvýznamnějšími sloučeninami této skupiny jsou pyrazol, imidazol a thiazol.

Tab. 3.12 Pětičlenné heterocyklické sloučeniny se dvěma heteroatomy

Strukturní vzorec			
Model molekuly			
Chemický název	pyrazol	imidazol	thiazol

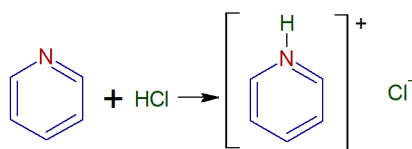
Pyrazol je součástí struktury léčiv, jako například antipyrinu (fenazonu), který se využívá pro snižování horečky.

Imidazol je součástí struktury histaminu, který rozšiřuje cévy, a tím snižuje krevní tlak. Má podíl na vzniku alergických reakcí.

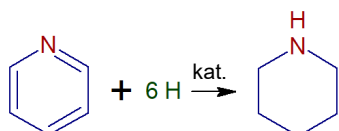
Thiazol je odporně páchnoucí kapalina, která je součástí léčiv či vitamínů. Jeho derivátem je luciferin vyskytující se v tělech světlušek či medúz. Luciferin při své oxidaci světélkuje (vyvolává luminiscenci).

Šestičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním heteroatomem

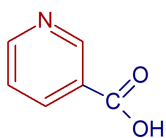
Nejnámějším příkladem této skupiny sloučenin je **pyridin**, který je nepříjemně páchnoucí hořlavou kapalinou vyráběnou z hnědého uhlí. Vzhledem ke strukturální podobnosti pyridinu a benzenu má tato heterocyklická sloučenina aromatický charakter a podléhá **elektrofilním substitucím**. Atom dusíku v molekule pyridinu je **zásaditý**, a tak jeho reakcí s kyselinami vznikají **pyridiniové soli**.



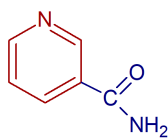
Katalytickou hydrogenací pyridinu vzniká piperidin:



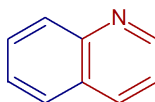
Deriváty pyridinu jsou **kyselina nikotinová** (niacin, vitamín B₃), **nikotinamid** (niacinamid). Mnohé alkaloidy (chinin, morfin...) jsou odvozeny od **chinolinu** a **isocholinu**.



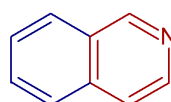
kyselina nikotinová



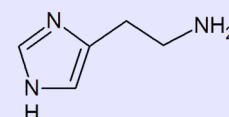
nikotinamid



chinolin



isochinolin



Struktura hormonu **histaminu**

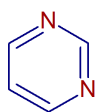
Produkt reakce pyridinu s kyselinou chlorovodíkovou je **pyridiniumchlorid**

Piperidin je pojmenován po svém **pepřovém zápachu**.

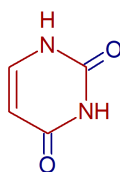
Nikotinamid je základní strukturální jednotkou **koenzymů**, chinolin alkaloidu **chininu**.

Šestičlenné heterocyklické sloučeniny se dvěma heteroatomy

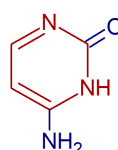
Zástupcem této skupiny sloučenin je **pyrimidin**. Jeho deriváty **uracil**, **cytosin** a **thymin** jsou zastoupeny ve strukturách nukleových kyselin (RNA, DNA).



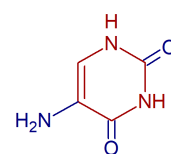
pyrimidin



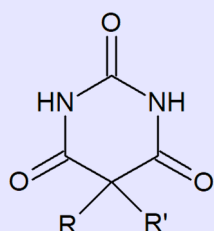
uracil



cytosin



thymin

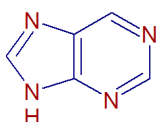


Obecný vzorec
barbiturátů

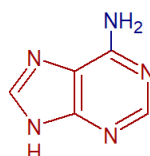
Dalším derivátem pyrimidinu je **kyselina barbiturová** a její deriváty (**barbituráty**). Tyto látky jsou součástí některých **hypnotik** či **sedativ**.

Heterocyklické sloučeniny s dvěma kondenzovanými heterocykly

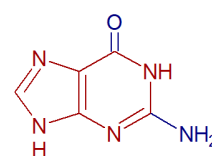
Mezi další báze vyskytující se v molekulách nukleových kyselin patří sloučeniny **adenin** a **guanin**, které jsou odvozené od **purinu**.



purin

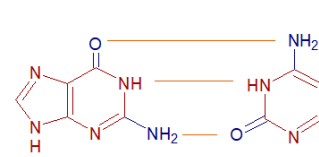
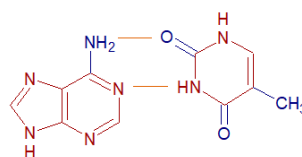
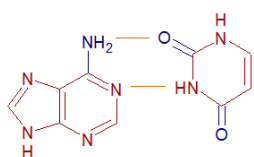


adenin

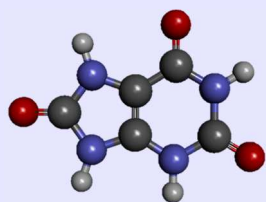


guanin

Pyrimidinové a purinové báze se ve dvoušroubovici nukleových kyselin vyskytují ve dvojicích **komplementárních bází**, přičemž 2 vodíkové vazby navzájem komplementují molekuly adenin-thymin (A=T) a adenin-uracil (A=U) a 3 vodíkové vazby navzájem komplementují molekuly cytosin-guanin (C≡G).



Obr. 3.3 Komplementarita bází A=T, A=U a C≡G



Molekula **kyseliny močové**

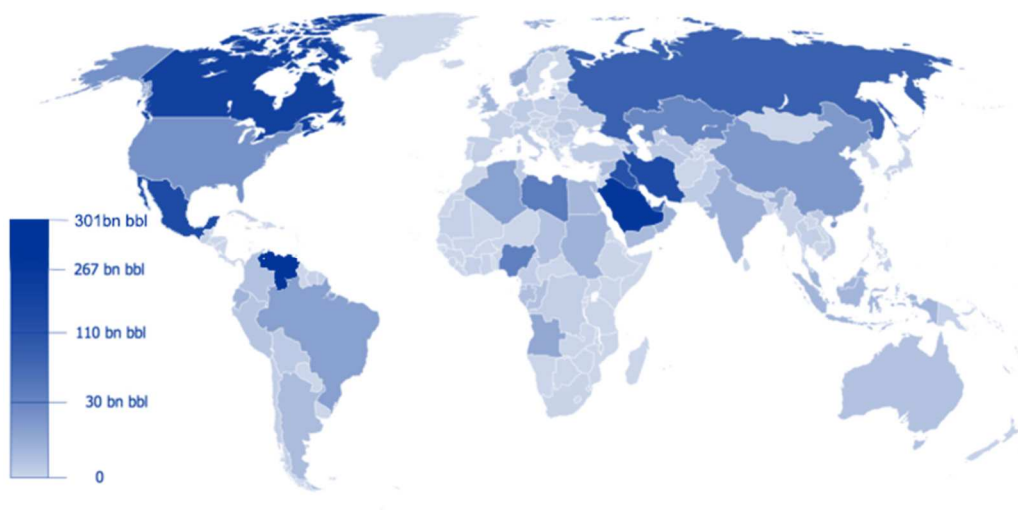
Od purinu je odvozena rovněž **kyselina močová**, která je konečným produktem metabolismu dusíku v organismu ptáků a plazů a metabolismu purinu v lidském těle. Tato kyselina je součástí **močových kamenů** a z jejich alkalických solí se vytváří **ledvinové kameny**.

OTÁZKY A ÚLOHY

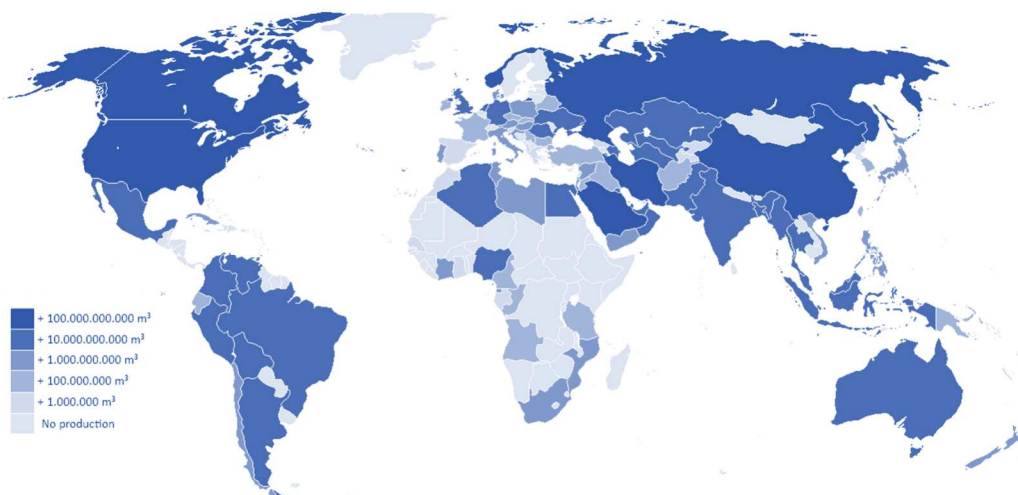
1. Jaká jsou pravidla aromaticity a které heterocyklické sloučeniny je splňují?
2. Jaký je biologický význam chlorofylu a hemoglobinu?
3. Jaké jsou podmínky vzniku vodíkové vazby?

4 VÝZNAMNÉ PRODUKTY ORGANICKÉ CHEMIE

Stávající standard života lidské společnosti ve vyspělých zemích je neodmyslitelně spojen s rozvojem chemie. Znalost zpracování fosilních paliv, mezi které patří uhlí, ropa a zemní plyn, umožnila výrobu mnoha základních organických sloučenin, mezi které patří metan, ethan, ethylen, acetylen, benzen či různé deriváty uhlovodíků. Na obrázcích 4.1 a 4.2 jsou postupně viditelná největší světová zásobníště ropy a největší místa těžby zemního plynu.



Obr. 4.1 Světové zásoby ropy v roce 2013



Obr. 4.2 Světová těžiště zemního plynu v roce 2013

Pro výrobu důležitých produktů používaných současnou společností je nezbytná důkladná znalost zákonitostí organické syntézy. Každý den se realizují miliony chemických reakcí vedoucích k výrobě léků, kosmetických přípravků, úpravám potravin a nápojů, hnojiv, výbušnin a dalších produktů. Z tohoto důvodu je vhodné získat alespoň základní přehled o těchto výrobcích.



Ropná rafinerie
v Severním moři



Plynovody pro přepravu
zemního plynu

4.1 UHLÍ, ROPA A ZEMNÍ PLYN

Významnými surovinami pro výrobu organických sloučenin, používaných pro výrobu mnoha léků, plastů, hnojiv, kosmetiky a dalších běžně využívaných látek, jsou **fosilní paliva**. Tyto suroviny vznikly složitými a dlouhodobými přeměnami těl rostlin a živočichů. Mezi fosilní paliva se řadí **uhlí**, **ropa** a **zemní plyn**.

UHLÍ

Uhlí je fosilní palivo, které vzniklo rozkladem těl rostlin. Nejzastoupenějším chemickým prvkem v uhlí je uhlík, nejstarší druh uhlí zvaný **antracit** obsahuje až 90 % uhlíku, **černé uhlí** 80 % uhlíku a nejmladší **hnědé uhlí** přibližně 70 % uhlíku. Průmyslově se uhlí zpracovává pyrolýzou, tj. zahříváním za nepřístupu vzduchu. Pyrolýza uhlí se provádí při teplotě okolo 1 000 °C.

Pevným produktem zpracování uhlí je **koks**, kapalnými **dehet** a plynným například **svítiplyn**. Koks je významné redukční činidlo používané například při výrobě železa jeho redukcí z železných rud, z dehtu se vyrábí mnohé aromatické sloučeniny (např. benzen, naftalen) a svítiplyn je průmyslovým palivem. Hlavními složkami svítiplynu jsou vodík H₂ (60 %), methan CH₄ (25 %) a oxid uhelnatý CO (5 %)

ROPA

Ropa je kapalnou směsí několika uhlovodíků, jejím zpracováním se zabývá petrochemický průmysl. Zpracování ropy se provádí pomocí **frakční destilace** v kolonách. Tabulka 4.1 zpřehledňuje jednotlivé frakce získané při zpracování ropy.

Tab. 4.1 Frakce zpracování ropy

Název a složení frakce	Teplota varu
Uhlovodíkové plyny (C ₃ -C ₄)	do 20 °C
Benzinová frakce (C ₅ -C ₉)	20-200 °C
Petrolejová frakce (C ₉ -C ₁₆)	200-275 °C
Plynový olej (C ₁₆ a více)	275-400 °C
Destilační zbytek, mazut	nad 400 °C

ZEMNÍ PLYN

Zemní plyn v přírodě obvykle doprovází ložiska uhlí a ropy. Jeho hlavní složkou je methan CH₄ (cca 75 %). Při zpracování zemního plynu dochází k odstraňování některých jeho dalších složek (např. dusíku N₂, oxidu uhličitého CO₂ či sulfanu H₂S). Zemní plyn se využívá pro výrobu organických sloučenin i jako palivo.

OTÁZKY A ÚLOHY

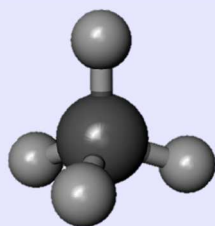
1. Kde jsou v České republice naleziště fosilních paliv a kde se zpracovávají?



Uhelná elektrárna
v Počeradech na Mostecku.



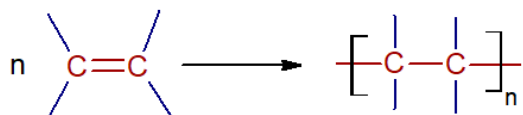
Ropa je olejovitou kapalinou
o nižší hustotě než voda.



Methan CH₄ je hlavní
složkou zemního plynu.

4.2 SYNTETICKÉ MAKROMOLEKULÁRNÍ LÁTKY

Jako syntetické makromolekulární látky se označují uměle vyrobené sloučeniny, jejichž molekuly jsou tvořené **dlouhým řetězcem** (jedná se o makromolekuly). Základní stavební jednotkou těchto sloučenin je **monomer** obsahující násobnou vazbu mezi atomy uhlíku. Při větvení řetězce dochází ke snížení násobnosti této vazby za vzniku **polymeru**. Počet jednotek monomerů použitých pro vznik polymeru se označuje jako **polymerační stupeň n** :



Polymery vznikají z alespoň 10 ($n > 10$) jednotek monomerů. V případě nižšího počtu monomerů se jedná o **oligomery** (dimer - $n = 2$; trimer - $n = 3$ apod.).

Významnými syntetickými makromolekulárními látkami jsou **plasty**, **syntetická vlákna** a **syntetické kaučuky**.

Plasty jsou vysoce stabilní, hořlavé a obvykle elektricky, tepelně i akusticky nevodivé materiály. Jsou lehké a odolávají korozi. Jejich nevýhoda spočívá v jejich obtížné biologické odbouratelnosti, a tak představují vysokou zátěž na životní prostředí. Obdobně pak hořlavost plastů souvisí s jejich nízkou tepelnou odolností.

Syntetická vlákna jsou nepromokavá, nemačková a nejsou vyhledávanými materiály pro šatní škůdce (např. moly). Jejich nevýhodou je hořlavost, špatné pohlcování potu a snadnost v nabíjení se statickou elektřinou.

Syntetické kaučuky jsou oproti přírodním podstatně pružnější a jsou elastické (po dokončení pnutí se vrací do svého původního tvaru). Pružnost syntetických kaučuků je umožněna díky vulkanizaci, kdy se při jejich zpracování používá síra, která vytváří mezi jednotlivými vlákny kaučuku polysulfidické můstky.



Obr. 4.3: Polysulfidické můstky ve struktuře umělého kaučuku

Základní strukturální jednotkou syntetického kaučuku je buta-1,3-dien, přírodní se získává z kaučovníku a jeho monomerem je 2-methylbuta-1,3-dien (isopren). Zmínka o těchto sloučeninách je uvedena již v oddíle 2.2 Alkeny a cykloalkeny.



Sportovní bundy vyrobené ze syntetických polyesterových vláken



Latex výtékající z kaučovníku.

Hustota polyethylenu se udává jako interval hodnot $0,915-0,970 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

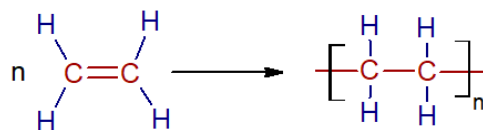
Hlavními faktory ovlivňujícími vlastnosti makromolekul jsou **velikosti** (délky) **řetězce**, **charaktery postranních řetězců** a **typy obsažených atomů**. Jelikož jsou makromolekuly směsí jednotlivých řetězců s různými polymeračními stupni, mnohé jejich vlastnosti (např. hustoty) se udávají jako **intervaly hodnot**. Postranní řetězce slouží pro ochranu hlavního řetězce, a tak zvyšují stabilitu dané makromolekuly. Vysoké energie vazeb C–C (v plastech), O–Si (v silikonech) jsou příčinou mimořádné stability těchto látek. Obzvláště pevná je vazba C–F vyskytující se třeba v teflonu (polytetrafluorethylenu).

Polymery mohou vznikat **polymerizací**, **polykondenzací** či **polyadící**.

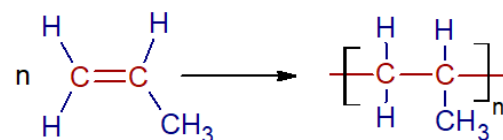
POLYMERY VZNIKLÉ POLYMERIZACÍ

Při polymerizaci vznikají plasty díky větvení řetězců samotných monomerů na základě zániku násobných vazeb. Podle mechanismu vzniku se rozlišují polymerizace iontové (kationtové, aniontové) a radikálové.

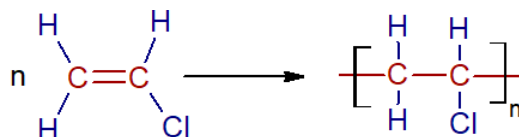
Polyethylen PE je nejjednodušším a nejvíce vyráběným plastem. Využívá se při výrobě igelitových sáčků, obalových folií, hadic či nerozbitných plastových lahví. Tento plast má velmi nízkou hustotu, lehce nižší než voda, a je bezbarvý.



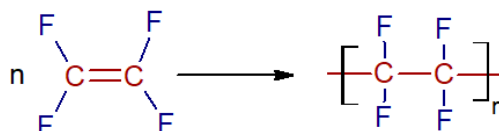
Polypropylen PP má velice podobné vlastnosti jako polyethylen, v porovnání s ním je však tvrdší a odolnější. Používá se při výrobě syntetických vláken, bazénů, septiků či květináčů.



Polyvinylchlorid PVC obsahuje atomy chloru, a tak je nebezpečné jeho spalování v důsledku vzniku toxických produktů. Vyrábí se v neměkčené formě jako novodur či měkčené jako novoplast. Z novoduru se vyrábí potrubí, tyče či okenní rámy. Novoplast se využívá při výrobě podlahových krytin, koženek či folií.



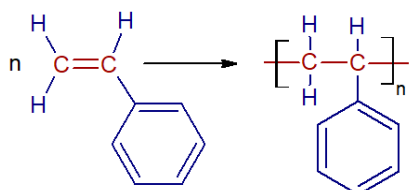
Polytetrafluorethylen PTFE je znám pod svým obchodním názvem teflon. Má nejnižší součinitel smykového tření (jedná se o vůbec nejhladší materiál). Nachází uplatnění při výrobě nepřilnavých povrchů kuchyňského nádobí, výrobu protikoročních vrstev, plášťů kosmických lodí či skluznic lyží.



Potrubí z polypropylenu

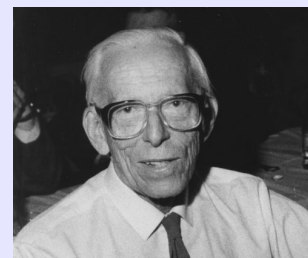
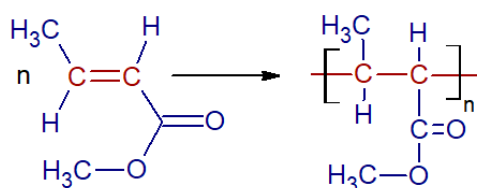
Jako podlahové krytiny vyráběné z PVC se často využívá **lino** a **vinyl**. Rozdíl je ve způsobu pokládky těchto povrchů.

Polystyren PS je tvrdý, křehký, sklovitě průhledný materiál. Má dobré elektroizolační vlastnosti, využívá se při výrobě hraček, misek, knoflíků či hřebenů. Známejší je jeho pěnová forma, která obsahuje jen asi 5 % polystyrenu (zbytek je vzduch) a využívá se pro zateplování budov.



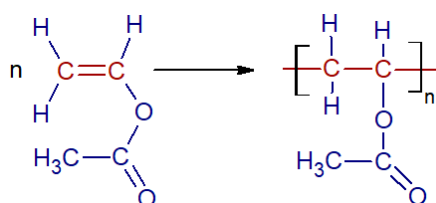
Pěnový polystyren

Polymethylmethakrylát PMMA se označuje jako organické sklo a vyrábí se z něj ochranné brýle, zubní protézy či pouliční lampy. Z chemicky podobné látky se vyrábí kontaktní čočky, vynález českého chemika Otty Wichterleho.

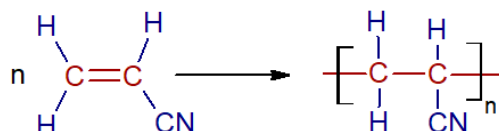


Otto Wichterle
(1913-1998), český chemik

Polyvinylacetát PVAc se využívá pro výrobu nátěrových hmot, lepidel a k impregnaci (zvýšení nesmáčivosti) textílií.



Polyakrylonitril PAN se uplatňuje při výrobě textilních vláken.

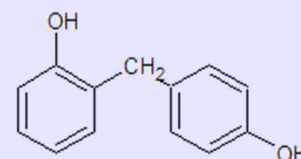


Polymerizací vznikají také syntetické kaučuky. Chloroprenový kaučuk obsahuje jako monomer 2-chlorbuta-1,3-dien (chloropren), pro výrobu butadienstyrenového kaučuku se používá směs buta-1,3-dienu a styrenu, butadienakrylonitrilový kaučuk se vyrábí ze směsi buta-1,3-dienu a akrylonitrilu.

POLYMERY VZNIKLÉ POLYKONDENZACÍ

Při kondenzačních reakcích dochází při slučování výchozích látek za vzniku produktu k eliminaci některé nízkomolekulární látky (např. vody H_2O , amoniaku NH_3 , chlorovodíku HCl).

Fenolformaldehydové pryskyřice jsou vůbec prvními synteticky vyrobenými makromolekulárními látkami. Jejich syntézu provedl v roce 1907 Leo Baekeland, a tak jsou po něm občas označovány jako bakelity. V minulosti se z nich vyráběly například kliky u dveří či telefonní sluchátka. Fenol-formaldehydové pryskyřice vznikají polykondenzací fenolu a formaldehydu v kyselém prostředí, přičemž dochází k eliminaci vody.



Produkt polykondenzace fenolu a formaldehydu



Polotovar pro výrobu PET lahve.

Nylon 66 („šest šest“) je produkt polykondenzace hexan-1,6-diaminu a kyseliny adipové (obě výchozí sloučeniny jsou šestiuhlíkaté, což dalo název tomuto polymeru). Dříve byl hojně rozšířen pro výrobu dámských punčoch, dnes se využívá pro výrobu obrouček brýlí.

Polyethyltereftalát PET se hojně využívá pro výrobu obalů na nápoje. Výchozími surovinami jsou ethylenglykol a kyselina tereftalová.

Polyestery PES nacházejí široké uplatnění při výrobě textilních vláken, nátěrových hmot či lan. Jedná se o produkty polykondenzace esterů vícesytných kyselin a vícesytných alkoholů.

Aminoplasty vznikají polykondenzací močoviny a formaldehydu, využívají se při výrobě lepidel či nátěrových hmot.



Do malé kádinky se nalije 10 mL 40% roztoku formaldehydu a přidá se k němu 1 mL koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl a 1 g močoviny. Obsah kádinky se zahřeje ve vodní lázni za stálého míchání.

Silon se využívá pro výrobu oděvů, chirurgických nití, stanů, padáků, ohnivzdorných materiálů, helem, punčoch, rybářských vlasců, výpletů tenisových a squashových raket či koberců.

Silikony (siloxany) obsahují ve své struktuře namísto vazeb C–C vazby Si–O. Tyto materiály jsou nesmáčivé a mají dobré elektroizolační vlastnosti. Pro mazání strojů se využívají silikonové oleje. Tyto látky se vyskytují také ve formě silikonových vazelín (past) užívaných pro impregnaci obuvi či nábytku nebo silikonových pryskyřic, ze kterých se vyrábějí hydrofobní nátěry.



Využití silikonového tmelu.

POLYMERY VZNIKLÉ POLYADICÍ

Adiční reakcí hexan-1,6-diyl-diisokyanátu a butan-1,4-diolu vznikají **polyuretany**. Ty se využívají při výrobě syntetických vláken, molitanu, fotbalových míčů, výplní lednic a lyží, umělých povrchů na stadionech či bowlingových koulí.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Jaké jsou rozdíly ve vlastnostech přírodního a syntetického kaučuku?
2. Jak by bylo možné dokázat přítomnost atomů chloru ve struktuře PVC?
3. Které památky jsou například chráněné teflonovou vrstvou?
4. Jaký je název látky použité pro výrobu kontaktních čoček?
5. Jak by bylo možné uvolnit z pěnového polystyrenu obsažený vzduch?
6. Prohlédněte si doma výrobky zhotovené z plastů a pokuste se identifikovat, který polymer tvoří daný předmět.

4.3 Látky používané společností

Produkty chemické syntézy nacházejí široké uplatnění v běžném životě - nyní by byl již jen obtížně představitelný život bez používání kosmetiky, provádění úprav potravin, používání přípravků pro ochranu a léčbu rostlin, stejně tak léčbu zvířat či lidí.

POTRAVINÁŘSTVÍ

Důležitým oborem pro zajištění dostatku potravy pro člověka je **zemědělství**, neboť to souvisí s pěstováním rostlin, chovem zvířat a zpracováním rostlinných i živočišných produktů. Proto je nezbytné dodávat rostlinám nezbytnou výživu v podobě hnojení půdy, bojovat proti rostlinným škůdcům, provádět léčbu rostlin a následně také živočichů. Obdobně je nezbytné pečovat i o zdraví živočichů.

Pesticidy se používají jako látky pro hubení rostlinných a živočišných škůdců. Hmyzí škůdci jsou hubeni pomocí **insekticidů**, jejichž nejznámější (v minulosti nejvíce používaný a dnes již v zemědělství zakázaný) prostředek je dichlordifenyltrichlorethan **DDT**. Příčinou jeho zákazu byla diskutovaná toxicita této sloučeniny a zamoření ekosystému. **Herbicidy** se uplatňují při hubení plevelů, známými zástupci jsou kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová a kyselina 2,4,5-trichlorfenoxyoctová. Dalšími pesticidy jsou **fungicidy**, které se uplatňují při hubení hub a plísní, a **rodenticidy** hubící hlodavce.

Důležitá je i samotná úprava a zpracování potravin. Pro zajištění jejich trvanlivosti se používají různé **konzervanty**. Při přípravě potravin je nezbytné zohledňovat také zdravotní omezení konzumentů a například pokrmy pro osoby trpící cukrovkou sladit pomocí umělých sladidel (např. sukralosy, aspartamu).

HYGIENA

Detergenty jsou látky s čisticími a pracími účinky, jejichž základní složkou jsou tenzidy. Tyto látky jsou povrchově aktivní a amfifilní, tedy obsahují hydrofilní (vodu přitahující) a hydrofobní (vodu odpuzující část). Hydrofobní část molekuly tenzidu způsobuje narušení celistvosti mastné nečistoty (synonymem přívlastku hydrofobní je slovo lipofilní), zatímco hydrofilní část zajišťuje rozptýlení těchto částic mezi molekuly vody.

Významnými příklady detergentů jsou **mýdla**, která jsou z chemického hlediska sodnými či draselnými solemi vyšších mastných kyselin (např. kyseliny palmitové, stearové). Sodná mýdla jsou obvykle tuhá a draselná jsou kapalná.

FARMACIE

Za účelem prevence, ochrany zdraví a léčby nemocí se využívají nejrůznější **léky**. Ty obsahují účinnou (léčivou) látku, která má žádané účinky. Jelikož jsou léčiva chemicky rozmanitou skupinou, je vhodnější jejich klasifikace dle účinků.



Aplikace DDT na archivním snímku. Dnes je používání této látky v mnoha zemích zakázané.



Chemická struktura mýdla obsahující nepolární uhlíkovou část a polární část tvořenou aniontem karboxylové skupiny a kationtem alkalického kovu.

Anestetika jsou léky způsobující necitlivost, rozdělují se na celková a lokální anestetika. Celková anestetika mají význam při chirurgických zákrocích, tlumí činnost centrální nervové soustavy a navozují stav bezvědomí. Mezi tyto anestetika patří například **cyklopropan**, **diethylether** či **halotan**. V minulosti se využíval také toxický **chloroform**. Lokální anestetika se využívají pouze pro znecitlivění části těla a jejich zástupci jsou **prokain** či **ethylchlorid**.

Analgetika způsobují mírnění bolesti bez ztráty vědomí. Nejznámějším lékem této skupiny je **kyselina acetylsalicylová**, která je účinnou složkou léku Acylpyrin® či Aspirin® a způsobuje snižování horečky. Dalšími analgetiky je amonofenazon (**amidopyrin**) či *p*-hydroxyacetanilid (**paracetamol**). Mezi velmi silné léky způsobující mírnění bolesti patří morfin, který je návykový a patří mezi opiáty.

Hypnotika a sedativa tlumí činnost centrální nervové soustavy. Hypnotika ve velkých dávkách navozují stav podobný spánku, sedativa v menším množství člověka uklidňují. Do této skupiny patří například **deriváty kyseliny barbiturové**.

Psychofarmaka jsou léky s vlivem na psychiku, dokáží tlumit neodůvodněný strach či deprese, stejně tak potlačovat chorobně veselé nálady. Mezi psychofarmaka patří například **meprobamat**, **diazepam** či **plegomazin**.



Alexander Fleming
(1881-1955), skotský lékař

Chemoterapeutika jsou látky toxické vůči zdroji infekce (virům, bakteriím, plísním, prvokům). Prvním používaným chemoterapeutikem byl **Salvarsan** použitý pro léčbu syfilitidy. Důležitou roli mají také **antibiotika** objevená v roce 1929 skotským lékařem **Alexandrem Flemigem**. Tento vědec je spojován s objevem penicilinu používaného při léčbě zápalu plic, zánětu mozkových blan či kapavce. Antibiotika jsou obecně přírodní sloučeniny často získávané z mikroorganismů. Vzhledem k tomu, že si zdroje infekce vytvářejí na antibiotikách rezistenci, je nutné provádět jejich chemické modifikace.

PYROTECHNIKA

Výbušniny jsou látky schopné se nárazem či zvýšenou teplotou rozkládat za vzniku velkého množství tepla a plynů (obvykle oxidu uhličitého CO₂, uhelnatého CO, dusíku N₂ či vodní páry H₂O). Tento rozklad je obvykle doprovázen tlakovým, zvukovým a akustickým signálem a nazývá se **exploze** (výbuch).

Střeliviny jsou látky sloužící k vyrazení střely z nábojnice, nejstarším střelivem je černý **střelný prach** (směs dusičnanu sodného či draselného, černého uhlí a síry). **Trhaviny** se užívají pro trhání a drcení hornin nebo demolici objektů určených ke zbourání. Příkladem těchto sloučenin je **nitroglycerin** či **kyselina pikrová**. **Třaskaviny** se používají pro zajištění exploze střelivin a trhavin.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Prohlédněte si doma obaly různých kosmetických výrobků, léků, potravin a dalších přípravků a zjistěte informace o obsažených látkách.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

BÁRTA, Milan. *Chemické sloučeniny kolem nás: organika*. Brno: Edika, 2019. ISBN 978-80-266-1442-5.

JANKŮ, Zdeněk. *Školní pokusy z organické chemie*. Praha: Karolinum, 2008. ISBN 978-80-246-1555-4.

KOLÁŘ, Karel, Milan KODÍČEK a Jiří POSPÍŠIL. *Chemie II: (organická a biochemie) : pro gymnázia. 2., upr. a dopl. vyd.* Praha: SPN - pedagogické nakladatelství, 2005. ISBN 80-7235-283-0.

MCMURRY, John. *Organická chemie*. Přeložil Jan BUDKA, přeložil Radek CIBULKA, přeložil Dalimil DVOŘÁK, přeložil Jaroslav KVÍČALA, přeložil Pavel LHOTÁK, přeložil Jiří SVOBODA. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4769-1.

PACÁK, Josef. *Jak porozumět organické chemii*. Vyd. 2. Praha: Karolinum, 2007. ISBN 978-80-246-1354-3.

PACÁK, Josef. *Reakce organických sloučenin*. V Praze: Karolinum, 2006. ISBN 80-246-1240-2.

PEČOVÁ, Danuše. *Organická chemie pro gymnázia. 2. vyd.* Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2002. ISBN 80-7182-142-x.

VACÍK, Jiří. *Přehled středoškolské chemie. 4. vyd., v SPN - pedagogickém nakl. 2. vyd.* Praha: SPN - pedagogické nakladatelství, 1999. ISBN 80-7235-108-7.

RNDr. Jan Břížďala

Organická chemie pro gymnázia

Odborné recenze: Ing. Jan Hruběš, DiS.

RNDr. Simona Petrželová, Ph.D.

RNDr. Eva Stratilová Urválková, Ph.D.

Jazyková korekce: Mgr. Jarmila Abrahamová

Vydavatel: RNDr. Jan Břížďala, IČO 07960255

Vydání první.

ISBN 978-80-270-8161-5

