

---

Klasický výklad organické chemie přihlížející k nejnovějším poznatkům tohoto základního oboru. Kniha je určena posluchačům vysokých škol chemickotechnologických jako učebnice. Je vhodná též pro chemiky v provozech a výzkumu v oboru chemie, biologie, farmacie a lékařství.

Druhé vydání lektorovali prof. Ing. Dr. Miroslav Večeřa, DrSc.  
a prof. RNDr. Alois Vystrčil, DrSc.

© prof. Dr. Ing. Otakar Červinka, DrSc., prof. Ing. Václav Dědek, CSc.,  
prof. Dr. Ing. Miloslav Ferles, DrSc., 1969

2nd Edition © prof. Dr. Ing. Otakar Červinka, DrSc., prof. Ing. Václav Dědek, CSc.,  
prof. Dr. Ing. Miloslav Ferles, DrSc., 1980

4nd Edition © prof. Dr. Ing. Otakar Červinka, DrSc., prof. Ing. Václav Dědek, CSc.,  
prof. Dr. Ing. Miloslav Ferles, DrSc., 1991

ISBN 80-85427-03-6

# OBSAH

	PŘEDMLUVA . . . . .	15
1.	ÚVOD. . . . .	17
1.1	Předmět organické chemie . . . . .	17
1.2	Struktura organických sloučenin . . . . .	22
1.2.1	Chemická strukturní teorie . . . . .	22
1.2.2	Určování struktury organických sloučenin . . . . .	35
	Souhrn . . . . .	38
2.	ALKANY A CYKLOALKANY . . . . .	40
2.1	Názvosloví a struktura alkanů a cykloalkanů . . . . .	41
2.1.1	Konstituce a názvosloví . . . . .	41
2.1.2	Vlastnosti vazeb a stereochemie alkanů a cykloalkanů . . . . .	49
2.1.2.1	Délka a energie vazby, valenční úhel . . . . .	49
2.1.2.2	Konformace alkanů . . . . .	54
2.1.2.3	Konformace a konfigurace cykloalkanů . . . . .	60
2.1.2.4	Chiralita a optická izomerie . . . . .	68
2.2	Fyzikální vlastnosti alkanů a cykloalkanů . . . . .	72
2.2.1	Mezimolekulové přitažlivé síly . . . . .	72
2.2.2	Body varu, body tání, rozpustnost a infračervená spektra nasycených uhlovodíků . . . . .	73
2.2.3	Hmotnostní spektrometrie . . . . .	77
2.2.4	Nukleární magnetická rezonance . . . . .	83
2.3	Reaktivita alkanů a cykloalkanů . . . . .	92
2.3.1	Oxidace alkanů a cykloalkanů . . . . .	93
2.3.2	Pyrolýza a krakování nasycených uhlovodíků . . . . .	97
2.3.3	Izomerace nasycených uhlovodíků . . . . .	102
2.3.4	Radikálová substituce alkanů a cykloalkanů . . . . .	103
2.3.4.1	Mechanismus radikálových substitucí . . . . .	103
2.3.4.2	Chemická rovnováha, rychlost reakce, aktivační energie . . . . .	106
2.3.4.3	Halogenace alkanů a cykloalkanů . . . . .	110
2.4	Izolace a syntézy alkanů a cykloalkanů . . . . .	114
2.4.1	Destilace a rektifikace . . . . .	114
2.4.2	Plynová chromatografie . . . . .	116
2.4.3	Syntéza alkanů a cykloalkanů . . . . .	117
	Souhrn . . . . .	127
3.	ALKENY, CYKLOALKENY, POLYENY. . . . .	129
3.1	Názvosloví a struktura . . . . .	129
3.1.1	Základní typy a jejich názvosloví . . . . .	129
3.1.2	Elektronová struktura a kvantová chemie dvojně vazby . . . . .	131
3.1.3	Stereochemie alkenů, cykloalkenů a polyenů . . . . .	134
3.1.4	Induktivní a konjugační (mezo- a mezomerní) efekty. Elektrofilní a nukleofilní činidla . . . . .	138
3.1.4.1	Induktivní efekt . . . . .	140
3.1.4.2	Konjugační efekt . . . . .	142
3.1.4.3	Hyperkonjugace . . . . .	143
3.1.4.4	Sterický efekt . . . . .	144
3.1.4.5	Elektrofilní a nukleofilní činidla . . . . .	144
3.2	Fyzikální vlastnosti . . . . .	146
3.2.1	Ultrafialová a infračervená spektroskopie, dipólový moment . . . . .	147

3.2.1.1	Ultrafialová spektra . . . . .	148
3.2.1.2	Infračervená spektra . . . . .	151
3.2.1.3	Dipólový moment . . . . .	151
3.3	Reaktivita . . . . .	153
3.3.1	Mechanismus adičních reakcí a jejich stereochemie . . . . .	153
3.3.2	Iontová adice . . . . .	156
3.3.2.1	Adice halogenovodíků a kyseliny sírové . . . . .	157
3.3.2.2	Adice halogenů, kyseliny chlorné a kyseliny bromné . . . . .	159
3.3.2.3	Sterický průběh adice halogenů na alkeny . . . . .	161
3.3.3	Radikálová adice . . . . .	161
3.3.3.1	Katalytická hydrogenace . . . . .	161
3.3.3.2	Radikálová adice bromovodíku a halogenů . . . . .	162
3.3.3.2.1	Sterický průběh radikálové adice bromovodíku a bromu na dvojnou vazbu . . . . .	163
3.3.3.3	Adice polyhalogenalkanů na alkeny . . . . .	164
3.3.3.4	Radikálová adice alkoholů, aldehydů a karbenů na alkeny . . . . .	164
3.3.4	Cykloadice . . . . .	165
3.3.5	Izomerace, polymerace a telomerace . . . . .	168
3.3.5.1	Izomerace alkenů . . . . .	168
3.3.5.2	Polymerace . . . . .	168
3.3.5.2.1	Radikálová polymerace . . . . .	170
3.3.5.2.2	Kationtová polymerace . . . . .	172
3.3.5.2.3	Aniontová polymerace . . . . .	174
3.3.6	Oxidace . . . . .	176
3.3.7	Substituční reakce . . . . .	180
3.4	Izolace a syntézy . . . . .	180
3.4.1	Získávání alkenů, cykloalkenů a polyenů . . . . .	180
3.4.2	Syntézy . . . . .	183
3.4.2.1	Mechanismus a stereochemie eliminačních reakcí . . . . .	184
3.4.2.2	Orientace při eliminačních reakcích . . . . .	187
3.4.2.2.1	Dehydratace . . . . .	190
3.4.2.2.2	Dehydrohalogenace . . . . .	192
3.4.2.2.3	Dehalogenace . . . . .	193
3.4.2.2.4	Dehydrogenace . . . . .	193
	Souhrn . . . . .	194
4.	ALKINY . . . . .	196
4.1	Názvosloví a struktura . . . . .	196
4.1.1	Základní typy a jejich názvosloví . . . . .	196
4.1.2	Elektronová struktura a kvantová chemie trojné vazby . . . . .	197
4.1.3	Stereochemie alkinů . . . . .	198
4.2	Reaktivita . . . . .	198
4.2.1	Mechanismus adičních reakcí na trojnou vazbu . . . . .	198
4.2.2	Elektrofilní adice . . . . .	199
4.2.3	Nukleofilní adice . . . . .	200
4.2.4	Radikálová adice . . . . .	203
4.3	Fyzikální vlastnosti, spektroskopické vlastnosti . . . . .	204
4.4	Syntézy alkinů . . . . .	205
4.4.1	Dehydrohalogenace dihalogenderivátů . . . . .	206
4.4.2	Alkylace acetylidů . . . . .	207
	Souhrn . . . . .	208

5.	ARENY . . . . .	209
5.1	Názvosloví a struktura . . . . .	209
5.1.1	Základní typy a jejich názvosloví. . . . .	209
5.1.2	Elektronová struktura a kvantová chemie aromatických vazeb . . . . .	213
5.1.3	Nebenzoidní aromatické sloučeniny . . . . .	214
5.2	Reaktivita . . . . .	217
5.2.1	Mechanismus a typy elektrofilních reakcí . . . . .	217
	Halogenace . . . . .	218
	Nitrace . . . . .	218
	Sulfonace . . . . .	219
	Friedelova–Craftsova alkylace a acylace. . . . .	220
5.2.2	Direktivní efekty při elektrofilních substitucích. . . . .	223
	Substituční reakce u monosubstituovaných derivátů benzenu . . . . .	223
	Substituční reakce u biderivátu benzenu. . . . .	227
	Elektrofilní substituce v naftalenové řadě. . . . .	228
5.2.3	Kvantitativní hodnocení substitučních efektů . . . . .	231
5.2.4	Radikálová reakce u aromatických sloučenin . . . . .	234
5.3	Fyzikální vlastnosti a biologické účinky. . . . .	235
5.3.1	Ultrafialová a infračervená spektroskopie . . . . .	236
5.3.2	Ramanova spektroskopie . . . . .	237
5.3.3	Difrakce paprsků X, elektronů a neutronů. . . . .	239
5.4	Izolace a syntéza aromatických uhlovodíků . . . . .	240
	Izolace aromatických uhlovodíků . . . . .	240
	Syntéza aromatických uhlovodíků . . . . .	243
	Souhrn. . . . .	245
6.	HALOGENERIVÁTY . . . . .	247
6.1	Názvosloví a struktura halogenderivátů . . . . .	247
6.1.1	Deriváty uhlovodíků, substituenty, charakteristické skupiny, toxicita . . . . .	247
6.1.2	Základní typy halogenderivátů a jejich názvosloví . . . . .	249
6.1.3	Vlastnosti vazby uhlík—halogen . . . . .	251
6.2	Fyzikální vlastnosti a biologické účinky halogenderivátů . . . . .	254
6.2.1	Fyzikální konstanty a spektrometrie halogenderivátů . . . . .	254
6.2.2	Biologické účinky halogenderivátů . . . . .	256
6.3	Reaktivita halogenderivátů . . . . .	259
6.3.1	Alkylace — nukleofilní substituce . . . . .	259
6.3.2	Reakce halogenderivátů s kovy — organokovové sloučeniny . . . . .	271
6.4	Syntézy halogenderivátů . . . . .	279
6.4.1	Syntézy halogenderivátů z uhlovodíků . . . . .	279
6.4.2	Syntézy halogenderivátů z hydroxyderivátů . . . . .	284
6.4.3	Ostatní syntézy halogenderivátů . . . . .	289
	Souhrn. . . . .	295
7.	HYDROXYDERIVÁTY A MERKAPTODERIVÁTY . . . . .	298
7.1	Názvosloví a struktura hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	298
7.1.1	Základní typy a jejich názvosloví . . . . .	298



7.1.2	Vlastnosti vazeb uhlík—hydroxyskupina a uhlík—merkaptoskupina . . . . .	302
7.2	Fyzikální vlastnosti a biologické účinky . . . . .	304
7.2.1	Body varu, body tání, rozpustnost, vodíkové vazby a azeotropické směsi hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	304
7.2.2	Spektrální vlastnosti hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	308
7.2.3	Biologické účinky hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	311
7.3	Reaktivita hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	316
7.3.1	Acidita hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	317
7.3.2	Oxidace hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	319
7.3.3	Reakce hydroxyderivátů a merkaptoderivátů s organickými kyselinami a jejich deriváty . . . . .	326
7.3.4	Nukleofilní substituce hydroxyderivátů, estery minerálních kyselin . . . . .	328
7.3.5	Dehydratace hydroxyderivátů . . . . .	331
7.4	Syntézy hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	334
7.4.1	Oxidace uhlovodíků na hydroxyderiváty . . . . .	335
7.4.2	Syntézy hydroxyderivátů a merkaptoderivátů redukcí . . . . .	340
7.4.3	Syntézy hydroxyderivátů a merkaptoderivátů pomocí organokovových činidel . . . . .	348
7.4.4	Syntézy hydroxyderivátů a merkaptoderivátů nukleofilními substitucemi . . . . .	352
	Souhrn . . . . .	359
8.	ETHERY A SULFIDY . . . . .	363
8.1	Názvosloví a struktura . . . . .	363
8.1.1	Základní typy a jejich názvosloví . . . . .	363
8.1.2	Vlastnosti etherové a sulfidové vazby . . . . .	365
8.2	Fyzikální vlastnosti a biologické účinky . . . . .	369
8.3	Reaktivita etherů a sulfidů . . . . .	371
8.3.1	Štěpení etherů . . . . .	372
8.3.2	Reakce epoxidů . . . . .	374
8.3.3	Oxidace etherů a sulfidů, sulfoxidy a sulfony . . . . .	380
8.4	Syntézy etherů a sulfidů . . . . .	381
8.4.1	Alkylace hydroxyderivátů a merkaptoderivátů . . . . .	381
8.4.2	Syntézy etherů a sulfidů adicemi na nenasycené sloučeniny . . . . .	384
	Souhrn . . . . .	387
9.	SLOUČENINY SÍRY, FOSFORU, ARSENU, KŘEMÍKU A BORU . . . . .	389
9.1	Sloučeniny síry . . . . .	390
9.1.1	Šířfenové kyseliny . . . . .	391
9.1.2	Šířfinové kyseliny . . . . .	392
9.1.3	Sulfonové kyseliny . . . . .	392
9.1.3.1	Fyzikální vlastnosti . . . . .	392
9.1.3.2	Chemické vlastnosti . . . . .	393
9.1.3.3	Získávání sulfonových kyselin . . . . .	399
9.1.3.4	Rekapitulace . . . . .	403
9.1.4	Alkylhydrogensulfáty a dialkylsulfáty . . . . .	404
9.2	Sloučeniny fosforu a arsenu . . . . .	404
9.2.1	Struktura a nomenklatura . . . . .	404

9.2.2	Srovnání chemických vlastností sloučenin fosforu a arsenu s chemickými vlastnostmi sloučenin dusíku . . . . .	406
9.2.3	Stereochemie sloučenin fosforu a arsenu . . . . .	407
9.2.4	Příprava některých sloučenin fosforu a arsenu . . . . .	408
	Deriváty fosfinu a arsinu . . . . .	408
9.2.5	Technicky důležité deriváty fosforu . . . . .	411
9.3	Sloučeniny křemíku . . . . .	411
9.3.1	Strukturní dispozice . . . . .	411
9.3.2	Stereochemie organických sloučenin křemíku . . . . .	412
9.3.3	Chemické vlastnosti sloučenin křemíku . . . . .	412
9.3.4	Použití sloučenin křemíku . . . . .	414
9.4	Sloučeniny boru . . . . .	415
9.4.1	Strukturní dispozice . . . . .	415
9.4.2	Borany . . . . .	416
9.4.3	Boronové a borinové kyseliny . . . . .	417
	Souhrn . . . . .	418
10.	DUSÍKATÉ DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ . . . . .	419
10.1	Názvosloví a struktura . . . . .	419
10.1.1	Základní typy a jejich názvosloví . . . . .	419
10.1.2	Povaha vazeb dusíku v organických sloučeninách . . . . .	422
10.1.3	Stereochemie dusíkatých derivátů . . . . .	424
10.2	Nitrolátky . . . . .	427
10.2.1	Fyzikální vlastnosti a biologické účinky . . . . .	427
10.2.2	Reakce nitrolátek . . . . .	428
10.2.3	Získávání nitrolátek . . . . .	437
10.2.3.1	Alifatické nitrolátky . . . . .	437
10.2.3.1.1	Příprava alkylací dusitanů . . . . .	437
10.2.3.1.2	Příprava nitrací uhlovodíků . . . . .	439
10.2.3.2	Nitrace aromatických uhlovodíků a jejich derivátů . . . . .	440
10.2.4	Aplikace nitrolátek . . . . .	445
10.3	Aminy . . . . .	445
10.3.1	Fyzikální vlastnosti . . . . .	445
10.3.1.1	Body varu a rozpustnost . . . . .	445
10.3.1.2	Spektrální vlastnosti . . . . .	447
10.3.2	Chemické vlastnosti aminů . . . . .	447
10.3.2.1	Bazicita a tvorba solí . . . . .	447
10.3.2.2	Reakce aminů s deriváty organických kyselin . . . . .	454
10.3.2.3	Reakce aminů s estery minerálních a sulfonových kyselin . . . . .	455
10.3.2.4	Hofmannovo methylační štěpení . . . . .	456
10.3.2.5	Tepelné štěpení aminoxidů . . . . .	457
10.3.2.6	Substituční reakce aromatických aminů . . . . .	458
10.3.3	Získávání aminů . . . . .	461
10.3.3.1	Obecné způsoby přípravy aminů . . . . .	463
10.3.3.2	Příprava primárních aminů . . . . .	464
10.3.3.3	Příprava sekundárních aminů . . . . .	467
10.3.3.4	Příprava a výroba aromatických aminů . . . . .	468
10.3.4	Přírodní aminy, aplikace aminů . . . . .	470
10.4	Diazolátky a diazoniové soli . . . . .	472
10.4.1	Alifatické diazolátky . . . . .	472
10.4.2	Arendiazoniové soli . . . . .	474

10.4.2.1	Diazotace . . . . .	474
10.4.2.2	Reakce diazoniových solí . . . . .	474
10.4.2.2.1	Substituce diazoniové skupiny . . . . .	474
10.4.2.2.2	Kopulace . . . . .	480
	Souhrn . . . . .	484
11.	ALDEHYDY A KETONY . . . . .	485
11.1	Názvosloví a struktura . . . . .	485
11.1.1	Základní typy aldehydů, ketonů a chinonů a jejich názvosloví . . . . .	485
11.1.2	Elektronová struktura karbonylu, elektronové efekty, acidobazické vlastnosti karbonylu, oxo-enol-tautomerie . . . . .	487
11.2	Fyzikální a spektrální vlastnosti . . . . .	490
11.3	Reaktivita . . . . .	491
11.3.1	Mechanismus a stereochemie adičních reakcí na skupině $\text{>C=O}$ . . . . .	491
11.3.2	Adice nukleofilních činidel s kyslíkem, sírou, dusíkem . . . . .	494
	Adice vody a alkoholů . . . . .	494
	Adice hydrogensířičitanu sodného a kyanovodíku . . . . .	497
	Reakce s amoniakem a aminy . . . . .	499
	Reakce s hydroxylaminem, hydrazinem a jejich deriváty . . . . .	500
	Reakce aldehydů a ketonů s diazomethanem . . . . .	504
11.3.3	Adice karbaniontů, aldolová kondenzace . . . . .	505
	Aldolizace . . . . .	505
11.3.4	Oxidace a redukce . . . . .	509
11.3.4.1	Oxidace . . . . .	509
11.3.4.2	Redukce . . . . .	511
11.3.5	Elektrofilní substituce na $\alpha$ -uhlíku . . . . .	515
11.3.6	Cykloadice a polymerace . . . . .	515
11.4	Syntézy aldehydů a ketonů . . . . .	516
11.4.1	Syntéza aldehydů a ketonů z uhlovodíků . . . . .	516
11.4.2	Syntéza aldehydů a ketonů z halogenderivátů . . . . .	520
11.4.3	Syntéza aldehydů a ketonů z alkoholů . . . . .	521
11.4.4	Syntéza aldehydů a ketonů z kyselin a jejich derivátů . . . . .	522
11.5	Substituované deriváty aldehydů a ketonů . . . . .	524
11.5.1	Dialdehydy a diketony . . . . .	524
11.5.1.1	Glyoxal a $\alpha$ -diketony . . . . .	524
11.5.1.2	$\beta$ -Diketony . . . . .	525
11.5.1.3	Vyšší dialdehydy a diketony . . . . .	527
11.5.1.4	Reakce dialdehydů a diketonů . . . . .	528
11.5.2	Chinony . . . . .	530
11.5.2.1	Syntéza chinonů . . . . .	530
11.5.2.2	Reakce chinonů . . . . .	534
11.5.2.2.1	Adiční reakce chinonů . . . . .	534
11.5.2.2.2	Substituční reakce chinonů . . . . .	537
11.5.3	Halogenaldehydy, hydroxyaldehydy, aminoaldehydy . . . . .	539
11.5.3.1	Halogenaldehydy a halogenketony . . . . .	539
11.5.3.2	Hydroxyaldehydy a hydroxyketony . . . . .	542
11.5.3.3	Aminoaldehydy a aminoketony . . . . .	547
	Souhrn . . . . .	549
11.6	Aldosy a ketosy . . . . .	550
11.6.1	Názvosloví a konfigurace aldos a ketos . . . . .	550

11.6.2	Struktura, mutarotace . . . . .	554
11.6.3	Reaktivita . . . . .	558
11.6.3.1	Reakce karbonylu . . . . .	558
11.6.3.1.1	Hydrazony, osazony a oximy monosacharidů . . . . .	558
11.6.3.1.2	Oxidace . . . . .	560
11.6.3.1.3	Redukce . . . . .	562
11.6.3.1.4	Odbourání a výstavba cukrů . . . . .	564
	Výstavba cukrů . . . . .	564
	Odbourávání cukru . . . . .	565
	Epimerace . . . . .	567
11.6.3.2	Reakce hydroxylových skupin . . . . .	568
11.6.3.2.1	Ethery a estery monosacharidů . . . . .	568
11.6.4	Glykosidy . . . . .	572
11.6.5	Oligosacharidy . . . . .	574
11.6.5.1	Redukující disacharidy . . . . .	575
11.6.5.2	Neredukující disacharidy . . . . .	576
11.6.5.3	Syntéza oligosacharidů . . . . .	577
11.6.6	Polysacharidy . . . . .	577
11.6.6.1	Technicky důležité deriváty celulosy . . . . .	579
11.6.7	Vitamin C a biologicky významné cukry . . . . .	581
	Souhrn . . . . .	584
12.	<b>KARBOXYLOVÉ KYSELINY . . . . .</b>	<b>585</b>
12.1	Názvosloví a struktura . . . . .	585
12.1.1	Základní typy a jejich názvosloví . . . . .	585
12.1.2	Elektronová struktura karboxylu . . . . .	588
12.1.3	Acidita karboxylových kyselin . . . . .	589
12.2	Fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin . . . . .	592
12.2.1	Teploty varu a tání . . . . .	592
12.2.2	Spektrální vlastnosti karboxylových kyselin . . . . .	593
12.3	Reaktivita karboxylových kyselin . . . . .	594
12.3.1	Solí karboxylových kyselin . . . . .	595
12.3.1.1	Nomenklatura solí karboxylových kyselin . . . . .	595
12.3.1.2	Vlastnosti solí karboxylových kyselin . . . . .	595
12.3.2	Nukleofilní reakce na karboxylové skupině . . . . .	596
12.3.2.1	Redukce kyselin a jejich derivátů . . . . .	597
12.3.3	Dekarboxylace kyselin . . . . .	598
12.3.4	Reakce v uhlovodíkovém zbytku . . . . .	600
12.4	Syntézy karboxylových kyselin . . . . .	600
12.4.1	Metody vycházející ze surovin o stejném počtu uhlíkových atomů . . . . .	600
12.4.1.1	Oxidace uhlovodíků, primárních alkoholů a aldehydů . . . . .	600
12.4.1.2	Hydrolyza funkčních derivátů kyselin . . . . .	602
12.4.2	Syntézy karboxylových kyselin ze surovin obsahujících menší počet uhlíkových atomů . . . . .	602
12.4.2.1	Nitrilová syntéza . . . . .	603
12.4.2.2	Grignardova syntéza kyselin . . . . .	604
12.4.2.3	Arndtova–Eistertova syntéza . . . . .	604
12.4.2.4	Malonesterová syntéza . . . . .	605
12.4.2.5	Perkinova syntéza a příbuzné reakce . . . . .	606
12.4.3	Odbourávací metody získávání karboxylových kyselin . . . . .	608
12.4.3.1	Oxidace nenasycených sloučenin . . . . .	608

12.4.3.2	Oxidace ketonů . . . . .	609
12.4.4	Speciální metody získávání karboxylových kyselin . . . . .	609
12.5	Funkční deriváty karboxylových kyselin . . . . .	611
12.5.1	Základní typy a jejich názvosloví. . . . .	611
12.5.1.1	Nomenklatura esterů. . . . .	612
12.5.1.2	Nomenklatura acylhalogenidů . . . . .	613
12.5.1.3	Nomenklatura anhydridů, amidů, hydrazidů, azidů, hydroxamových kyselin a nitrilů . . . . .	614
12.5.2	Fyzikální vlastnosti funkčních derivátů karboxylových kyselin . . . . .	614
12.5.2.1	Teploty varu a tání. . . . .	614
12.5.2.2	Infračervená spektra derivátů kyselin . . . . .	615
12.5.3	Acylace a acylační činidla . . . . .	615
12.5.4	Chloridy karboxylových kyselin, fosgen . . . . .	617
12.5.4.1	Vlastnosti acylchloridů a fosgenu . . . . .	617
12.5.4.2	Získávání acylchloridů . . . . .	619
12.5.5	Anhydridy kyselin . . . . .	621
12.5.5.1	Vlastnosti anhydridů kyselin . . . . .	621
12.5.5.2	Syntézy anhydridů . . . . .	621
12.5.6	Estery karboxylových kyselin . . . . .	623
12.5.6.1	Vlastnosti esterů . . . . .	623
12.5.6.1.1	Reakce esterů na esterové skupině . . . . .	623
12.5.6.1.2	Reakce esterů probíhající vedle karboxylové skupiny . . . . .	626
12.5.6.2	Syntézy esterů . . . . .	628
12.5.7	Amidy, imidy, hydrazidy, azidy a hydroxamové kyseliny . . . . .	631
12.5.7.1	Fyzikální vlastnosti dusíkatých derivátů kyselin . . . . .	632
12.5.7.2	Chemické vlastnosti . . . . .	633
12.5.7.3	Získávání amidů, imidů, hydrazidů, azidů a hydroxamových kyselin . . . . .	635
12.5.7.4	Deriváty karbamové kyseliny . . . . .	637
12.5.8	Nitrily a isokyanidy (isonitrily). . . . .	642
12.5.8.1	Fyzikální vlastnosti nitrilů a isokyanidů . . . . .	642
12.5.8.2	Chemické vlastnosti nitrilů a isokyanidů . . . . .	642
12.5.8.3	Syntézy nitrilů a isokyanidů . . . . .	644
12.5.9	Keteny, isokyanáty, isothiokyanáty a karbodiimidy . . . . .	646
12.5.9.1	Chemické vlastnosti heterokumulenu . . . . .	647
12.5.9.2	Přípravy heterokumulenu . . . . .	649
12.5.10	Aplikace funkčních derivátů kyselin . . . . .	651
12.6	Substituované karboxylové kyseliny . . . . .	653
12.6.1	Přehled hlavních typů a jejich nomenklatura . . . . .	653
12.6.2	Fyzikální vlastnosti halogenkyselin, hydroxykyselin, aminokyselin a oxokyselin . . . . .	654
12.6.3	Chemické vlastnosti substituovaných karboxylových kyselin . . . . .	654
12.6.3.1	Acidita substituovaných karboxylových kyselin . . . . .	654
12.6.3.2	Reakce substituovaných kyselin . . . . .	655
12.6.3.3	Přípravy substituovaných karboxylových kyselin . . . . .	659
12.6.3.3.1	Halogenkyseliny . . . . .	659
12.6.3.3.2	Hydroxykyseliny . . . . .	661
12.6.3.3.3	Aminokyseliny . . . . .	663
12.6.3.3.4	Aldehydokyseliny a ketokyseliny . . . . .	664
12.6.4	Stereochemie substituovaných karboxylových kyselin . . . . .	670
	Souhrn . . . . .	673

13.	HETEROCYKICKÉ SLOUČENINY . . . . .	674
13.1	Názvosloví a struktura . . . . .	674
13.1.1	Aromatický charakter jednotlivých heterocyklů . . . . .	676
13.2	Furan, thiofen, pyrrol, indol . . . . .	679
13.2.1	Chemické vlastnosti . . . . .	679
13.2.1.1	Reakce na heteroatomu . . . . .	679
13.2.1.2	Reakce na jádru . . . . .	680
13.2.1.3	Furfural . . . . .	683
13.2.2	Syntézy furanů, pyrrolů a thiofenu . . . . .	685
13.2.3	Příprava indolu a jeho derivátů . . . . .	686
13.3	Pyridín, chinolin, isochinolin, pyran . . . . .	687
13.3.1	Fyzikální vlastnosti pyridínu, chinolinu a isochinolinu . . . . .	687
13.3.2	Chemické vlastnosti pyridínu, chinolinu a isochinolinu . . . . .	687
13.3.3	Syntézy v řadě pyridínu, chinolinu a isochinolinu . . . . .	694
13.3.3.1	Pyridín a jeho deriváty . . . . .	694
13.3.3.2	Syntézy chinolinových derivátů . . . . .	696
13.3.3.3	Syntézy isochinolinových derivátů . . . . .	696
13.3.4	Chemické vlastnosti pyranů . . . . .	697
13.4	Diazoly a thiazol . . . . .	698
13.4.1	Fyzikální vlastnosti . . . . .	698
13.4.2	Chemické vlastnosti . . . . .	699
13.4.3	Syntézy azolů a thiazolu . . . . .	700
13.5	Diaziny a 1,3,5-triazin . . . . .	703
13.5.1	Chemické vlastnosti diazinů a 1,3,5-triazinu . . . . .	703
13.5.2	Syntézy diazinů a 1,3,5-triazinu . . . . .	703
13.6	Purin . . . . .	707
13.7	Přírodní heterocyklické sloučeniny . . . . .	709
13.7.1	Přírodní heterocyklická barviva . . . . .	709
13.7.2	Enzymy . . . . .	712
13.7.3	Vitaminy . . . . .	712
13.7.4	Heterocyklická antibiotika . . . . .	714
13.7.5	Nukleové kyseliny . . . . .	714
	Souhrn . . . . .	717
14.	SPECIÁLNÍ ČÁST . . . . .	718
14.1	Uhlí a ropa . . . . .	718
14.1.1	Výroba a využití alkenů . . . . .	720
14.1.2	Výroba a využití aromátů . . . . .	720
14.2	Lipidy . . . . .	721
14.2.1	Tuky . . . . .	721
14.2.2	Vosky . . . . .	722
14.2.3	Heterolipidy . . . . .	722
14.2.4	Tuky jako chemická surovina . . . . .	723
14.2.5	Moderní prací prostředky . . . . .	725
14.2.6	Metabolismus tuků . . . . .	727
14.3	Glycidy . . . . .	730
14.3.1	Anaerobní glykolýza . . . . .	730
14.3.2	Aerobní glykolýza . . . . .	732
14.3.3	Fotosyntéza . . . . .	732
14.4	Proteiny . . . . .	734
14.4.1	Složení a struktura bílkovin . . . . .	736

14.4.2	Syntéza peptidů . . . . .	739
14.4.3	Proteosyntéza . . . . .	741
14.5	Isoprenoidy . . . . .	741
14.5.1	Terpeny . . . . .	742
14.5.2	Seskviterpeny . . . . .	744
14.5.3	Diterpeny . . . . .	745
14.5.4	Triterpeny . . . . .	746
14.5.5	Tetraterpeny . . . . .	747
14.5.6	Steroidy . . . . .	747
14.5.6.1	Steroly . . . . .	748
14.5.6.2	Žlučové kyseliny. . . . .	749
14.5.6.3	Steroidní hormony. . . . .	749
14.5.6.4	Hormony kůry nadledvin (kortikoidy) . . . . .	750
14.5.6.5	Kardiotonické steroidy . . . . .	751
14.6	Alkaloidy. . . . .	751
14.6.1	Biogeneze alkaloidů . . . . .	752
	REJSTŘÍK . . . . .	760

## PŘEDMLUVA

Toto druhé vydání naší *Organické chemie* se od původní, již rozebrané knihy podstatně liší. Úplné přepracování prvního vydání si vynutil především požadavek redukovat stránkový rozsah o více než třetinu a vytvořit tak vysokoškolskou učebnici, kterou by mohl student vysokých škol chemickotechnologických během ročního studia základního kursu organické chemie úspěšně zvládnout. Přitom jsme vycházeli z požadavku, že méně musí znamenat více a že zkrácením textu nesmí utrpět úroveň rozhledu po organické chemii ani hloubka pochopení chemického způsobu myšlení, jež má kniha čtenáři poskytnout.

Tento obtížný, ale zcela oprávněný a dnešní vysokoškolské výuce odpovídající úkol bylo možné řešit jen zásadní změnou koncepce výkladu a jeho přizpůsobením možností zhruba jednoho sta přednáškových hodin, na nichž se již po řadu let výuka organické chemie v základu studia na vysokých školách chemickotechnologických i na jiných školách podobného typu ustaluje.

Proto jsme zvolili čtrnáct kapitol, v nichž na základních typech, podobně jako je tomu u různých zahraničních učebnic, probíráme v podstatě celý systém, do kterého jsou organické sloučeniny tříděny. Podle české tradice zavedené naším nezapomenutelným učitelem akademikem Rudolfem Lukešem, zachováváme osvědčený systém souběžného probírání alifatických, alicyklických a aromatických sloučenin, protože umožňuje podat ucelenější pohled na zákonitosti mezi chemickou strukturou a reaktivitou látek. Novým rysem je, že ve shodě s logikou vědeckého zkoumání a poznávání organických sloučenin (izolace – analýza struktury – vlastnosti – syntéza – využití) postupujeme i při výkladu uvnitř jednotlivých kapitol. Vycházíme ze vzájemných vztahů různých druhů prvků a jejich vazby v molekulách a z nich odvozujeme nejprve závislost vlastností a chemické reaktivity na chemické struktuře a pak se zmiňujeme o syntéze, popř. praktickém využití jednotlivých látek. Nesnažíme se klást přílišný důraz na znalost velkého množství chemických individuí a jejich zvláštních reakcí, nýbrž jde nám spíše o to, aby se studující naučil dedukovat konkrétní řešení z obecných principů a zákonitostí, orientovat se v obrovském množství faktů organické chemie a porozumět obsahu základních poznatků.

Proto se výklad opírá o způsoby určování struktur, teoretické představy o vazbách v organických sloučeninách, zejména z hlediska elektronových a sterických jevů, a o nauku o reakčních mechanismech. Proti prvnímu vydání jsme upustili od kontrolních otázek, protože souběžně s naší knihou se připravuje sbírka úloh. Zato jsme každou kapitolu doplnili souhrnem základních tezí pro upevnění a utřídění látky.



Kapitoly 1, 2 a 6 až 8 napsal V. Dědek, autorem kapitol 3 až 5, 11 a 14 je O. Červinka a kapitoly 9, 10, 12 a 13 vypracoval M. Ferles. Ke spoluvůrcům knihy patří i řada našich spolupracovníků z katedry organické chemie na VŠCHT v Praze a sami studenti, jejichž znalosti při zkouškách nám působí potěšení a dávají pocit zadosti-  
učinění za naši snahu a úsilí. Oceňujeme jejich iniciativu a práci, s jakou náš výklad organické chemie přijímají, v seminářích prohlubují a kritikou zdokonalují. Jsme si i nadále vědomi toho, že nejvyšším soudcem učebnice zůstává student a rozsudkem, který nad ní vynese, je míra, v jaké při vynaložení potřebného úsilí zvládne chemický způsob myšlení a jaký přehled o organické chemii jejím studiem získá.

Rádi bychom také poděkovali lektorům prof. Ing. Dr. M. Večeřovi, DrSc., a prof. RNDr. A. Vystrčilovi, DrSc., kteří pozorně přečetli náš rukopis a pomohli odstranit řadu chyb a nedostatků.

Naším přáním a cílem je ukázat touto učebnicí co nejsrozumitelněji neobyčejnou poutavost a přitažlivost organické chemie, která velkým podílem a v mnoha směrech přispěla a přispívá k poznání přírody a života, vzbudit o ni jako o základ chemických znalostí hluboký zájem a přispět k výchově nové generace chemiků-technologů tak, aby se plným právem mohli počítat mezi tvůrce a realizátory vědeckotechnické revoluce.

*Autoři*

Praha v září 1976

# 1. ÚVOD

## 1.1 Předmět organické chemie

Organická chemie je jedním ze základů chemických věd a usiluje o poznání, ovládnutí a využití zákonitostí, jimiž se řídí chemické děje v přírodě. Oblastí jejího zkoumání jsou jevy, které souvisejí se složením, vnitřní stavbou čili strukturou a s přeměnami látek tvořených především sloučeninami uhlíku a vodíku s jinými prvky. Využití poznatků organické chemie umožňuje lidské společnosti uspokojovat neustále vzrůstající potřeby, jako je např. výroba a zlepšování jakosti potravin, zemědělských produktů, léčiv, pohonných látek a paliv, tkanin z přírodních i syntetických materiálů, barviv, elastů a plastů aj.

K osamostatňování organické chemie a k jejímu oddělování od chemie anorganické začalo docházet na přelomu 18. a 19. století. Tehdejší badatelé chtěli přívlastkem „organická“ naznačit, že jde o chemii látek pocházejících z živé – organické – přírody. Tyto látky se totiž složením i vlastnostmi odlišovaly od látek získávaných ze světa minerálů, z neživé, anorganické přírody, a předkládaly tehdejším chemikům k řešení nové, dosud neznámé otázky.

Hlavní pozoruhodný rozdíl byl ve složení těchto látek. Anorganické sloučeniny, např.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{CuSO}_4$ , se od sebe liší hlavně kvalitou prvků, které je vytvářejí. Naproti tomu první poznávané organické sloučeniny měly kvalitativní složení poměrně málo pestré, všechny obsahovaly uhlík a vodík, popř. ještě kyslík, dusík, síru nebo jiné prvky. Příčinou rozmanitosti bylo různé množství, tj. různá kvantita stejných prvků, z nichž se skládaly ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  apod.). Jinou příčinou rozmanitosti byl jev nazvaný izomerie, spočívající v tom, že látky stejného kvalitativního i kvantitativního složení jsou druhově odlišné, mají rozdílné vlastnosti a různou vnitřní stavbu. Například  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  je jednak kapalina rozpustná ve vodě, jednak plyn ve vodě málo rozpustný. Dalším jevem typickým pro složení organických látek je polymerie: látky stejného kvalitativního složení se od sebe liší relativní molekulovou hmotností [např.  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_2)_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_{1000}$ ].

Pokud jde o vlastnosti organických a anorganických látek, lze rozdíl mezi nimi v hlavních rysech shrnout takto:

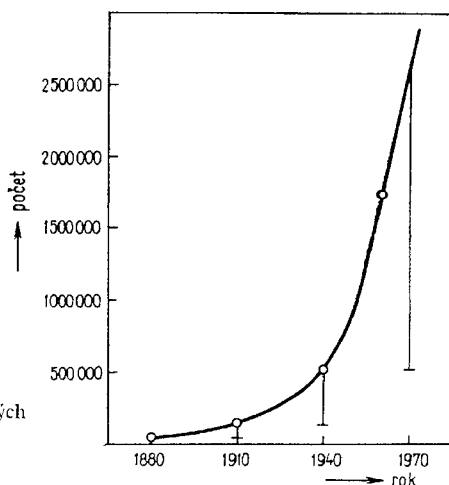
Organické látky jsou citlivější k vysokým teplotám; zatímco pro anorganické látky je typická stálost k teplotám do  $400^\circ\text{C}$ , organické sloučeniny se za těchto podmínek většinou již rozkládají. Tuhé organické látky zpravidla mají teplotu čili bod tání do  $200^\circ\text{C}$  a kapalné organické látky při teplotě (bodu) varu destilují. Páry

většiny organických látek na vzduchu hoří a organické sloučeniny, které neobsahují kovové prvky, lze obvykle bez tuhého zbytku (popela) spálit, při čemž hlavními spalinami jsou kyslíčník uhličitý a voda. Četné organické sloučeniny mají charakter olejů a obtížně se rozpouštějí ve vodě. Na rozdíl od anorganických zásad, kyselin a solí, které bývají dobrými elektrickými vodiči, vedou organické sloučeniny (zejména neutrální) elektrický proud špatně a lze je proto využívat jako izolátory. Markantní rozdíl je i v tom, že chemické přeměny organických sloučenin většinou vyžadují delší reakční dobu než přeměny sloučenin anorganických. Jsou také ve větší míře komplikovány vedlejšími pochody a následnými reakcemi, takže málokdy poskytne reakce organické sloučeniny stoprocentní výtěžek produktu a produkt se zpravidla musí pečlivě a poměrně složitě izolovat a rafinovat na potřebnou čistotu.

Vynikající švédský anorganický chemik J. J. Berzelius (1779 až 1848) se ve spisu z roku 1807 jako první pokusil shrnout tehdejší poznatky a vysvětlit odlišnosti látek izolovaných z živé přírody. Organickou chemii označil za chemii rostlinných a živočišných látek vznikajících působením „životní síly“ (lat. *vis vitalis*), kterou jsou obdařeny pouze živé organismy. Tato představa, označovaná jako vitalistická teorie, postulovala v souladu s tehdejší světovou představou, v němž převládala církevní ideologie, nadpřirozenou, lidskému poznání těžko dostupnou a málo ovládnutelnou sílu. Předkládajíc k věření nedokazatelné dogma, nebyla pokusem o pravdivé zevšeobecnění faktů odpozorovaných z přírody a ve svých důsledcích omezovala další výzkum. Nemělo by smysl zmiňovat se o ní v učebnicích moderní organické chemie, kdyby byla nesehrála historickou úlohu při osamostatňování organické chemie a formování jejich vědeckých základů. Vitalisté musili v začátcích 19. století bránit svou „teorii“ prakticky proti každému experimentu, který ukazoval, že organické sloučeniny lze získávat chemickými reakcemi sloučenin živé přírody anebo syntézou z látek anorganických. Příkladem této obrany je dodatek, že organickými sloučeninami jsou i ty, které byly z látek „vzniklých působením životní síly“ získány chemickou přeměnou. Když Berzeliusův žák, německý chemik F. Wöhler (1800 až 1882), připravil roku 1828 zahříváním kyanatanu amonného močovinu, látku, pomocí níž vylučují savci ze svého těla přebytečný vázaný dusík, uchýlili se vitalisté dokonce k tvrzení, že močovinu nelze považovat za pravou organickou sloučeninu, protože je vlastně jen odpadním produktem organismu.

Wöhlerova syntéza močoviny je dnes považována za milník vytyčující konec vitalistických představ a začátek období, v němž byly shromážděny hlavní poznatky, jež vyústily ve formulaci základů chemické strukturní teorie v dílech ruského chemika A. M. Butlerova (1828 až 1886), německého chemika F. A. Kekulého (1829 až 1896) a skotského chemika A. Coupera (1831 až 1892) z let 1858 a 1861. Jimi vyslovené principy, doplněné o řadu nových poznatků moderní vědy, platí dodnes a chemická strukturní teorie se tak od druhé poloviny 19. století stává inspirující silou, s jejíž pomocí organický chemik usiluje o dostižení a předstížení přírody. S dnešními znalostmi a prostředky dokáží organičtí chemikové po stanovení složení a chemické struktury syntetizovat i mnohé velice složité organické sloučeniny objevující se v rostlinné či živočišné říši. Vycházejíce ze vztahů mezi strukturou a vlastnostmi dovedou

připravit i v přírodě se nevyskytující sloučeniny různých požadovaných vlastností. Limitujícím faktorem zůstává jen úroveň znalostí, dovednost, čas, materiální prostředky a přístrojová technika. Vitalistům zbývá pravda jen v tom, že životní silou, která je při tom nezbytná, jsou vědomosti a umění, energie a talent spolu s nadšením a obětavostí vědeckého pracovníka nebo týmu vědeckých pracovníků.



Obr. 1. Růst počtu prozkoumaných organických sloučenin

O životnosti a obrovské inspirativní síle chemické strukturní teorie svědčí nejen to, že její zásluhou prudce stoupá počet poznáných a prozkoumaných organických sloučenin (obr. 1), ale i její vliv na způsob myšlení, spočívající v induktivním odvozování teoretických představ a zákonitostí na základě experimentů, využívajícím oprávněných analogií a zpětných dedukcí k vědeckým předpovědím. Strukturní vzorce, představy o prostorovém uspořádání molekul organických sloučenin a o sestavení jejich modelů byly přes šedesát let pouhou vizí. Jen fantazie a genialita lidského myšlení dokázala vyložit a domyslet kusé informace získávané experimenty v makroměřítku a složit je v obraz subtilní molekuly. Teprve od třicátých let tohoto století a převážně až po druhé světové válce umožňuje rozvoj rentgenografie organických sloučenin získávat skutečné molekulové „podobizny“ a s obdivem konstatovat, jak se původně hypotetické strukturní vzorce shodují se skutečností (viz str. 240).

Na počátku svého rozvoje byla organická chemie definována buď jako chemie sloučenin uhlíku (L. Gmelin 1848, F. A. Kekulé 1851), nebo jako chemie uhlovodíků a jejich derivátů (C. Schorlemmer 1889), přičemž chemie ostatních prvků se v té době řadila do oboru anorganické chemie. Ani jedna z obou uvedených definic není zcela výstižná a dokonalá. Je např. známo, že i sloučeniny boru nebo křemíku mají některé vlastnosti organických látek, a naopak součástí organické molekuly může být téměř každý prvek periodického systému. Byly proto hledány jiné definice pojmu organická chemie. Přispěly k tomu modernější názory na povahu vazeb mezi atomy a na stavbu

hmoty, které do organické chemie začaly pronikat kolem třicátých let jako elektro-  
nová teorie vazeb a reakcí, jež obohatila strukturní teorii o podněty a poznatky  
z fyziky a fyzikální chemie. Z hlediska elektronové teorie byla organická chemie ozna-  
čována jako chemie sloučenin s kovalentními vazbami. Tím se ovšem hranice orga-  
nické chemie posouvají až do oblasti anorganických sloučenin s kovalentními vaz-  
bami.

Přesné vymezení hranic organické chemie je proto tak obtížné, že ve skutečnosti  
jde vlastně jen o tradiční, historické označení jedné z oblastí chemické vědy, kterou je  
účelné probírat odděleně z důvodů praktických a didaktických. Obrovské množství  
faktického materiálu a specifická struktura i vlastností sloučenin uhlíku a vodíku  
s jinými prvky si totiž vyžádaly jiný systém třídění i poněkud jiný přístup v experimen-  
tování, než tomu bylo v chemii anorganických sloučenin, a také osobitý myšlenkový  
aparát. Avšak stejně jako jsou projevy existence hmoty spojitě v dialektické jednotě,  
souvisejí spolu i jednotlivé obory přírodních věd, a tedy i jednotlivé součásti věd  
chemických, a lze říci, že dnešní stav poznání ukazuje širší souvislosti a směřuje  
k jednotě. Rozdíly, dříve tak markantní, se smazávají. Anorganická chemie se formo-  
vala na výzkumu minerálních látek – tedy při studiu chemických vlastností hmoty  
na nižším stupni organizace, kdežto chemie organická vznikala při zkoumání látek  
pocházejících z živé přírody, vytvářené hmotou se složitější vnitřní stavbou a na vyš-  
ším stupni organizace. Podobně jako existují vývojové stupně od neživé k živé hmotě,  
studované dnes mimo jiné i kosmickou chemií, existují styčné, hraniční oblasti mezi  
anorganickou, organickou i jinými oblastmi chemie. Takovou hraniční oblast mezi  
anorganickou a organickou chemií představují např. organokovové a organo-  
komplexní sloučeniny.

Vývoj věd ukazuje, že právě hraniční oblasti mezi jednotlivými složkami téže  
disciplíny a mezi jednotlivými vědními obory, kde zpravidla dochází k syntéze a vy-  
užívání poznatků získaných rozdílným způsobem, jsou velice úrodné na kvalitativně  
nové objevy, posunující velmi účinně hranice lidských vědomostí o přírodních záko-  
nitostech. Chemie organokovových sloučenin přispěla k vyjasnění otázek chemické  
valence a přinesla objevy cenné pro makromolekulární chemii a pro výrobu plastů.  
Na rozmezí organické chemie, biologie a lékařství vznikla biochemie, objasňující  
životní děje a podstatu živé hmoty; z organické chemie, fyziky a matematiky vyrostla  
makromolekulární chemie, teoretická a kvantová organická chemie a fotochemie;  
spojení organické chemie s vědou o výživě a zemědělstvím vedlo ke vzniku potravi-  
nářské chemie, spojení s inženýrstvím k petrochemii a technologii organických látek  
atd.

Pokrok v každém vědním oboru, a tedy i v organické chemii, je v podstatě podmi-  
ňován dvěma navzájem se ovlivňujícími činiteli, jež nelze od sebe oddělovat. Jsou to  
jednak teoretické a metodické požadavky oboru, které je třeba řešit v zájmu jeho další-  
ho rozvoje, jednak potřeby lidské společnosti, které teorii dávají impulsy a ověřují  
její správnost v praxi. Tak se vyvíjela a vyvíjí i organická chemie. Industrializace před-  
ních evropských států v 19. století byla spjata s využitím uhlí. Při výrobě koksu a svi-  
toplýnu vznikala uhelný dehet jako nepříjemný odpad. Snaha o jeho zužitkování vedla

k objevu nových sloučenin, jejichž složení, strukturu a vlastnosti nebylo možno na základě tehdejších znalostí a teoretických představ vysvětlit. Zákonitě proto vznikla strukturní teorie, která umožnila utřídit nové poznatky a hlouběji pronikat do chemie sloučenin izolovaných z dehtu. Praktickým výsledkem využití této teorie byla výroba technicky významných organických látek, jako bylo umělé indigo, alizarin a anilínová barviva. Jinou praktickou aplikací byla výroba léčiv a ta vyžadovala přesnější informace o struktuře látek izolovaných z rostlinných drog a o závislosti mezi strukturou látky a jejími účinky na živý organismus.

Taková vzájemná vazba mezi teorií a praxí organické chemie se uplatňuje i při vzniku dalších průmyslových odvětví. Dnešní organická chemie si v praktických aplikacích klade za cíl umožnit dokonalejší využívání surovinových zdrojů (uhlí, ropy, dřeva a dalších rostlinných i živočišných surovin), vyhledávat vhodné materiály pro tradiční i moderní obory techniky (pro výrobu plastů, syntetických kaučuků, syntetických vláken, textilních pomocných přípravků, barviv, nátěrových hmot, lepidel, paliv a maziv, polovodičů apod.) a pro výrobu sloučenin majících vhodné účinky na živý organismus (léčiv, prostředků proti hmyzu, rostlinným škůdcům, plevelům atd.). Tyto požadavky praxe nutí teorii organické chemie objasňovat vztah mezi strukturou organických sloučenin a jejich chemickými, biologickými, mechanickými, optickými i elektrickými vlastnostmi. Teoretické práce v organické chemii řeší dnes otázky struktury látek z hlediska vzájemného ovlivňování atomů a atomových skupin, jejich prostorového uspořádání a reaktivity jednotlivých typů a z hlediska mechanismu probíhajících reakcí. Vyřešení těchto otázek umožní syntetizovat nové sloučeniny, získávat další znalosti o struktuře, navázat na výzkum látek izolovaných z přírody a získávat je uměle i připravit látky, které se v přírodě nevyskytují.

Středem zájmu organické chemie zůstává i dnes výzkum látek živé přírody, jeho těžiště se však zřetelně přesouvá z oblasti látek rostlinného původu do oblasti látek původu živočišného, ve snaze pochopit a využít chemické stránky dosud nepoznaných zákonitostí lidského života. Fenomenálních výsledků v tomto směru bylo v posledních letech dosaženo např. v ovládnutí řízení početí hormonálními preparáty a zejména také v chemii sloučenin, které mají rozhodující úlohu v genetice, tj. v otázkách dědičnosti a mutací při přenosu genetických informací kyselinou desoxyribonukleovou, obsaženou v chromosomech. Klinické využití získaných poznatků může dát lidstvu mocný nástroj, který by mu umožnil ovládnout a řídit přírodu.

Zároveň je ovšem třeba nejen si přát, ale i bojovat za to, aby všechny nové poznatky vědy, tedy i organické chemie, byly využívány poučeně ke skutečnému prospěchu člověka, a nikoliv k jeho škodě. To se netýká jen jejich vědomého a vysloveného zneužívání (jakým je v oboru organické chemie např. výroba bojových látek, nervových čili kontaktních jedů a jiných zbraní hromadného ničení), ale i negativních jevů, které bouřlivý rozvoj vědy a techniky provázejí. Vědeckotechnická revoluce má vedle nesporných pozitivních rysů i negativní vliv na životní prostředí, a je proto nezbytné orientovat vědu i techniku na péči o zachování potřebné rovnováhy ve vztahu mezi člověkem a přírodou. Organický chemik a technolog využívající poznatků o struktuře a vlastnostech organických sloučenin např. již vytvořil řadu syntetických látek, které

mají různé vynikající a velmi potřebné vlastnosti, jimiž často předstihují látky vyskytující se v přírodě, ale jejichž velkou nevýhodou je, že nepříznivé následky jejich dlouhodobého působení se samovolnými přírodními pochody neodstraňují. Ve čtyřicátých letech byl uveden na trh velice účinný insekticid známý jako DDT. Podle tehdejších testů a norem byl pro vyšší živočichy i pro člověka neškodný a výborně se osvědčil při hubení hmyzu přenášejícího infekční choroby jako malárii apod. Spojeneckým vojskům za druhé světové války byl dobrým pomocníkem za bojů v džunglích a pustínách. V padesátých a šedesátých letech se však jeho používání nekontrolovaně rozšířilo do zemědělství, ovocnářství a zelinářství a dnes se jeho stopová množství a rezidua prokazují v potravě i v lidském a zvířecím organismu.<sup>1)</sup> Poškozuje rozmnožování ptactva (tím, že způsobuje ztenčení vaječných skořápek), a tak dochází k poruchám v regulaci množství hmyzu, kterou ptáci obstarávají. Nebo jiný příklad: Výrobky a obaly z plastů a ze syntetického kaučuku mnohem lépe odolávají oxidaci vzdušným kyslíkem, slunečnímu záření a jiným povětrnostním vlivům i bakteriálnímu rozkladu než tradiční materiály, jako je kov, dřevo nebo papír, které brzy zrezivějí, popř. shnijí. V jakém světle se však tato jinak výhodná zvýšená odolnost syntetických látek jeví, jsou-li výrobky z nich odhazovány a hromadí se ve volné přírodě? Také znečišťování moří, vodních toků a nádrží ropnými výrobky a biologicky těžko odbouratelnými pracími prostředky nebo stoupající hladina kysličníku uhličitého v atmosféře, související se znečišťováním ovzduší výfukovými plyny a továrními exhaláty, i děsivé následky aplikace nedostatečně prozkoumaných léčiv — jako tomu bylo u Conterganu na lidské plody — jsou příkladem toho, že nestačí jen technické zvládnutí nového objevu, nýbrž je třeba vyřešit i komplex problémů souvisejících s potlačováním negativních stránek výroby, a udržováním takového životního prostředí, aby v něm nejen člověk, ale i každý užitečný živočich a rostlina bez nebezpečí poškození vlastního života mohli existovat, a aby rozvoj lidské civilizace nevedl ve svých důsledcích k sebeničení.

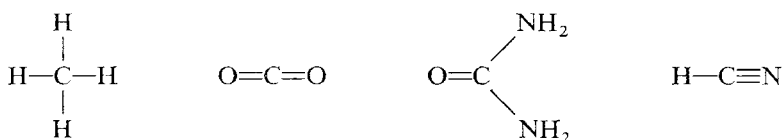
## 1.2 Struktura organických sloučenin

### 1.2.1 Chemická strukturní teorie

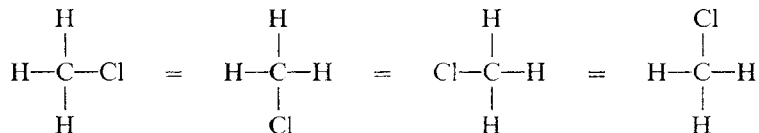
Chemická strukturní teorie je souhrn obecných poznatků o vzájemných vztazích atomů a vazeb v molekulách a o vlivu těchto vztahů na vlastnosti organických sloučenin. Vznikala dialektickou syntézou poznatků a představ starší teorie radikálové a typové teorie v padesátých a šedesátých letech devatenáctého století a je prohlubována novými objevy dodnes. Klíčové poznatky a představy, na nichž je chemická strukturní teorie založena, lze stručně a zjednodušeně shrnout takto:

1. Uhlík je v organických sloučeninách čtyřvazný. To znamená, že se může spojovat se čtyřmi jednovaznými, dvěma dvojevaznými, jednou dvojevaznou a dvěma jednovaznými nebo jednou trojevaznou a jednou jednovaznou skupinou atomů nebo se samotnými atomy

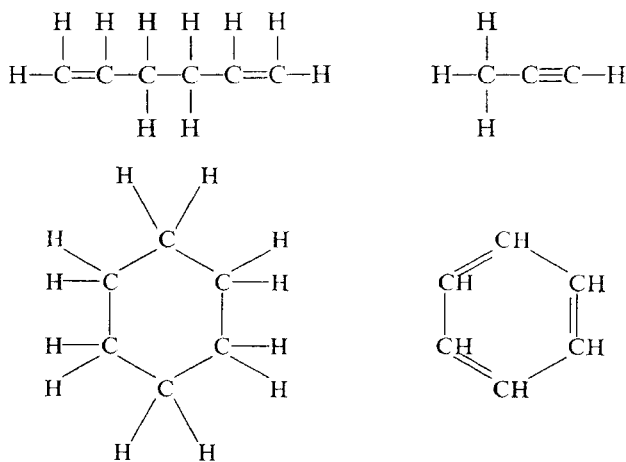
<sup>1)</sup> V ČSSR je od roku 1974 používání DDT v zemědělství, ovocnářství a zelinářství zakázáno.



2. Všechny čtyři vazby uhlíku jsou rovnocenné v tom smyslu, že nezáleží na tom, na které ze čtyř vazeb uhlíku taková skupina atomů či atom je. Proto je identita mezi vzorci



3. Uhlíkové atomy mají schopnost řetězit se, tj. vázat se navzájem jednoduchými, dvojnými anebo trojnými vazbami a vytvářet otevřené i kruhové řetězce.



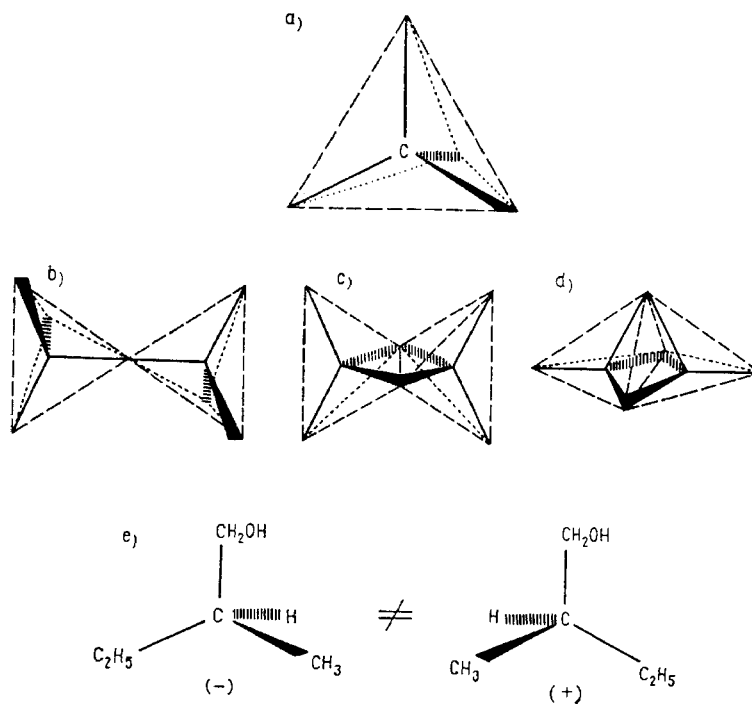
Tyto poučky formuloval F. A. Kekulé 1858 a 1865 (struktura benzenu) a nezávisle na něm i A. Couper 1858.

4. Jednoduché vazby vycházející z uhlíku směřují jakoby do rohů pravidelného čtyřstěnu, jehož střed je středem uhlíkového atomu. Vazby spolu svírají úhel  $109^{\circ}28'$ . Tím je dána geometrie vazeb a plyne z toho i tzv. chiralita molekul (viz dále). Jednoduché vazby mezi uhlíky představuje spojení tetraedrů ve vrcholech, dvojně vazby představuje spojení tetraedrů ve hraně a trojně spojení dvou tetraedrů stranami (hypotéza J. H. van't Hoffa 1874 a J. A. Le Bela 1874). Chirální, tj. ve stejném vzájemném vztahu jako pravá ruka k levé, jsou pak izomerní sloučeniny s tzv. asymetrickým uhlíkem, který na svých vazbách nese čtyři rozdílné atomy nebo skupiny atomů.

5. Podstatou chemických vazeb v organických sloučeninách je kovalence, sdílení valenčních elektronů vedoucí k dosažení energeticky nejvýhodnější elektronové

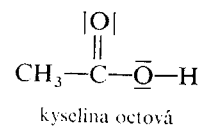
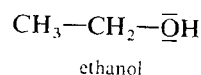
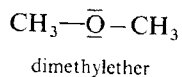


konfigurace inertních plynů u atomů takto spojených (G. N. Lewis – kovalentní vazba 1916, I. Langmuir – oktetové pravidlo 1918, W. Kossel – iontová vazba 1915). Strukturní vzorce lze jednoduše rozšířit na vzorce elektronové, zaznamenávají-



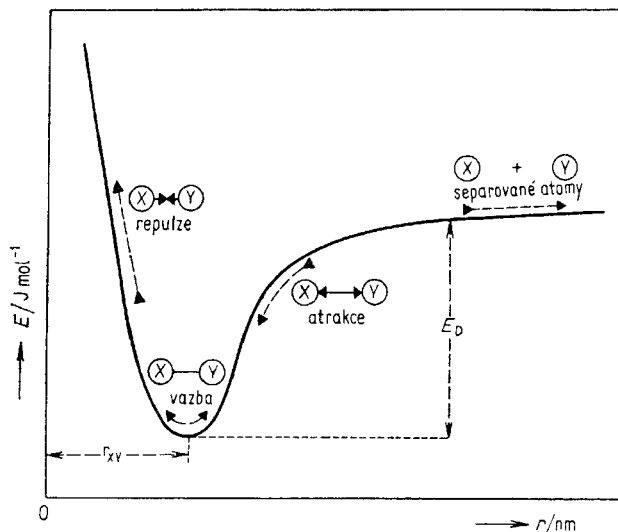
Obr. 2. Geometrie uhlíkových vazeb a chiralita  
*a* – tetraedrické uspořádání jednoduchých vazeb uhlíku, *b* – jednoduchá vazba C–C vzniklá spojením tetraedrů ve vrcholu, *c* – dvojná vazba C=C vzniklá spojením tetraedrů v hraně, *d* – trojná vazba C≡C vzniklá spojením stran tetraedrů, *e* – chiralita způsobená asymetrickým uhlíkem; opticky aktivní amylalkohol

cí i ne vazebné elektronové páry pomocí dvou teček nebo čárek jako symbolů pro dvojici elektronů (jejich používání zavedl B. Eistert):

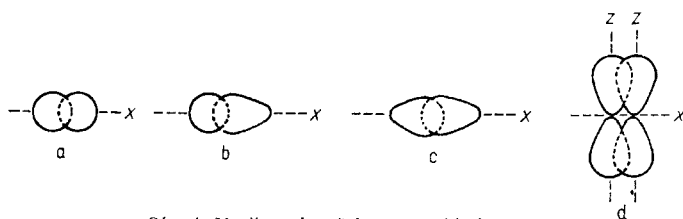


Ke sdílení elektronů a ke vzniku jednoduché vazby, označované jako vazba  $\sigma$ , dochází při maximálním překryvu orbitalů dvou valenčních elektronů s opačným spínem. Za těchto podmínek dojde k rezonanci jejich vln a vznikají dvě nová vlnění s rozdílnou frekvencí, odlišnou i od frekvence původního vlnění. Jedno má vyšší a druhé nižší vlnočetu i energii. Energeticky chudší vlnění vede k vazbě mezi atomy,

při níž se ustavuje rovnováha mezi přitažlivými silami, danými energetickým ziskem, a odpudivými silami souhlasně nabitých jader. Fyzikálním výrazem tohoto stavu je délka, pevnost (síla) a prostorová orientace vazby (W. Heitler a F. London 1927.



Obr. 3. Vznik vazby  $\sigma$  mezi atomy X a Y. Závislost vazebné energie na vzdálenosti mezi atomy  $r_{XY}$  – délka vazby.  $E_D$  – disociační energie vazby

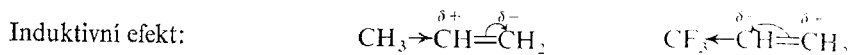


Obr. 4. Vznik vazby překryvem orbitalu s a p  
 a – vazba překryvem orbitalů s, b – vazba překryvem orbitalů s a p, c – vazba lineárním překryvem dvou orbitalů p, d – vazba bočním překryvem dvou orbitalů p

J. C. Slater 1931, L. Pauling – teorie rezonance 1931). Ke vzniku vazby  $\sigma$ , zvané někdy dativní nebo koordinačně kovalentní vazba, může dojít i při sdílení volného elektronového páru, který nese jeden atom, tzv. donor, s atomem zvaným akceptor, který má neúplně obsazenou valenční sféru.

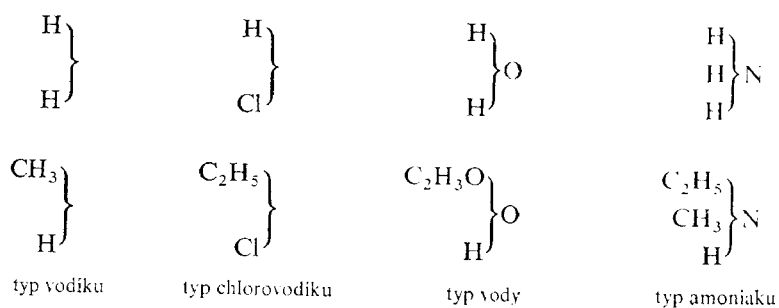
6. Chemické vlastnosti vazeb v organických molekulách se od sebe liší nejen v závislosti na druhu spojených atomů, ale i v závislosti na elektromagnetických polích, která vytvářejí okolní vazby a atomy (elektronové efekty – induktivní a mezomerní, C. K. Ingold 1922 až 1930) a v závislosti na prostorovém uspořádání (ste-

rické efekty) a na vlivech daných prostředím, reagujícími částicemi apod. (kinetika, termodynamika a vlivy rozpouštědel).



Vidíme, že chápání pojmu chemická struktura se vyvíjelo od statického nazírání k dynamickému a procesuálnímu modelování a že hloubka našeho pohledu na nitro molekul je historicky a gnozeologicky podmíněný souhrn relativních pravidel o složité organizaci a vztahových souvislostech hmotné reality organických sloučenin.

Pojem chemické strukturní teorie uvedl jako první roku 1861 A. M. Butlerov na sjezdu přírodovědců ve Speyeru. Rozuměl jim „chemickou souvislost nebo druh a způsob vzájemné vazby prvků ve složených látkách“. Strukturu a z ní plynoucí důsledky koncipoval jako poznatelnou entitu, protože chemické vlastnosti organických sloučenin, jak tehdy řekl, přímo souvisí s jejich vnitřní stavbou a lze je poznávat a předvídat, neboť vyplývají z druhu, množství a uspořádání prvků nebo skupin prvků, které sloučeninu tvoří. Butlerov touto svou koncepcí reagoval na nedostatečnost do té doby uznávané teorie typů (Ch. Gerhardt 1816 až 1856), jež v podstatě ještě lpěla na agnostických představách zanesených do organické chemie vitalistickou teorií a nemohla vyřešit problém izomerů, jímž se věda právě začínala zabývat. Typová teorie třídila organické sloučeniny do tzv. typů:



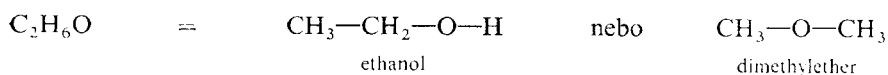
Vycházela přitom ze stanoviska, že zvláštní povaha organických sloučenin tkví v tom, že jejich rozhodujícími stavebními jednotkami jsou složitější prvková seskupení, jež v souladu s předchozími poznatky nazývala radikály, jejichž podstatu však nezkoumala a nepovažovala za důležitou. Butlerov svou koncepcí vztahových souvislostí mezi atomy v organických sloučeninách záhy dospěl k pochopení izomerie, protože předpokládal, že u některých sloučenin může dojít k přeskupení atomů a atomových skupin, tj. k molekulárním přesmykům, a že mohou existovat sloučeniny stejného atomového složení, ale s různým seskupením atomů. Předpověděl a připravil nový izomer, terc.butylalkohol, vysvětlil a popsal tautomerii, pinakolový přesmyk aj.

F. A. Kekulé byl zpočátku vědeckým odpůrcem Butlerova a své teoretické práce rozvíjel v hranicích teorie typů. Ve skutečnosti zcela přešel na pozice strukturní teorie svou skvělou hypotézou o struktuře benzenu (r. 1865). Formulací čtyřvaznosti a řetězení uhlíkových atomů i jinými pozdějšími pracemi se spolu s A. Couperem stal zakladatelem odvětví strukturní teorie, které označujeme jako nauku o konstituci molekul. Jde o vyšetřování druhu prvků, jejich pořadí a typu vazeb, kterými jsou zapojeny do molekuly. Výsledky tohoto výzkumu umožňují vysvětlit konstituční a polohovou izomerii a poskytují informace o záměnách (substitucích) nebo reakcích určitých vazeb, popř. atomových skupin. Veliký význam nauky o konstituci je i v tom, že do organické chemie přináší jako nový poznávací a ověřovací prvek struktury syntézu, která představuje zpětnou vazbu k dřívějším, v podstatě jen analytickým a odbourávacím metodám. Symbolika konstituční nauky dala organické chemii jako abstrakci a jako produkt odrazu obrysů vnitřní organizace molekul v našem vědomí strukturní vzorce, které obsahují daleko více informací než vzorce sumární a typové. Podoba původních strukturních vzorců se dodnes téměř nezměnila a používáme je také k vyjadřování chemických rovnic, ve kterých zároveň vystupují jako vzorce reakční. Ukazují, ve kterých částech molekuly a na jakých vazbách dochází ke změnám, popř. jak ostatní části molekul ovlivňují místo, kde k reakci dochází.

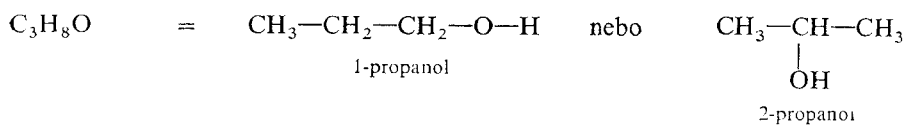
### Konstituční izomery

sumární vzorec

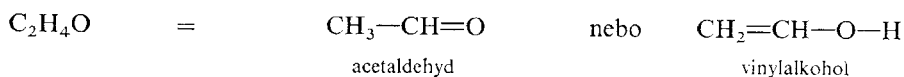
strukturní vzorce



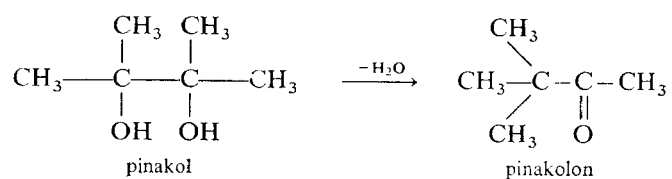
### Polohové izomery



### Tautomery



### Molekulový přesmyk





Nevazebné interakce jsou závislé na objemu jednotlivých skupin a na jejich vzájemné vzdálenosti. Proto mezi energetickým obsahem  $E$  těchto izomerů platí vztah  $E_I > E_{III} > E_{II} > E_{IV}$ .

Nevazebné interakce plynoucí z konformací osmičlenných až jedenáctičlenných kruhů mohou vést k tzv. transanulárním interakcím nebo k reakcím, při nichž není zachována topicita (jejíž zachování bylo téměř axiomem v nauce o konstituci) a vzniká produkt se substituentem umístěným na řetězci jinde, než kde ležel v původní reagující skupině:



Stereochemické souvislosti tak doplňují naše představy o vnitřní architektuře, tvaru a vlastnostech molekul a na jejich základě jsou také konstruovány molekulové modely nejrůznějšího typu, na nichž se studují geometrie a prostorové uspořádání molekul. Stereochemie má význam především pro studium živé hmoty a makromolekulárních látek, protože většina organických sloučenin, které souvisejí s životními pochody, má chirální strukturu a sama živá hmota má chirální povahu.

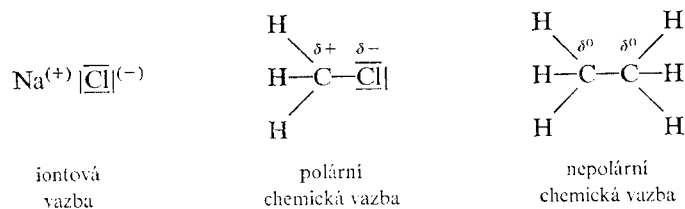
Elektronová teorie interpretující chemickou vazbu jako sdílení dvojice elektronů dvěma mezi sebou vázanými atomy vytváří spolu s oktetovým pravidlem pojem vaznost atomů, definuje je a umožňuje zjišťovat náboj chemických částic. V elektronových vzorcích se náboje vypočítávají z rozdílu počtu záporně nabitých elektronů a počtu kladných nábojů atomového jádra, přičemž se při stanovení formálního náboje vázaného atomu předpokládá, že ze dvou elektronů, tvořících vazbu vyjadřovanou vazebnou čárkou, jeden přísluší každému z obou vázaných atomů a sčítá se ve valenční sféře s volnými elektronovými páry.

	C	N	O	Halogen
čtyřvaznost	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\overset{(+)}{\text{N}}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
trojvaznost	$\begin{array}{c} (+) \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{-}{\text{N}}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (+) \\ \text{C}_2\text{H}_5-\overset{-}{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$	
	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^{(-)}$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$		

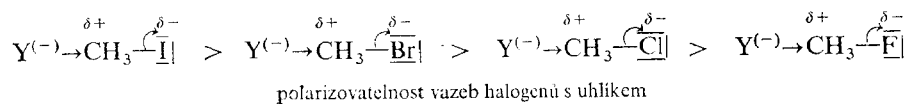
	C	N	O	Halogen
dvojvaznost	$ \overline{\text{Cl}}-\overline{\text{C}}-\overline{\text{Cl}} $	$\text{C}_6\text{H}_5-\overline{\text{N}}^{(-)}-\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5-\overline{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$	
	$\text{CH}_3-\overline{\text{N}}=\overline{\text{C}} $			
jednovaznost		$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}=\overline{\text{N}}^{(-)}$ $\parallel$ $\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\overline{\text{O}}^{(-)} $	$\text{CH}_3-\overline{\text{Cl}} $

Další rozvinutí elektronové teorie vede k výkladu polarity a polarizovatelnosti vazeb, ke klasifikaci činidel a reakcí, k obecnějším představám o kyselých a zásaditých vlastnostech a ke studiu elektronových efektů.

Rovnoměrné sdílení elektronů chemické vazby je možné pouze mezi atomy, které mají stejnou elektronegativitu a jsou stejným způsobem zapojeny do molekuly. Ve všech ostatních případech je třeba předpokládat nerovnoměrné sdílení a vznik dipólu na vazbě. Tento jev se označuje jako polarita vazby. Je dána rozdílem elektronegativit spojených atomů a tvoří plynulý přechod mezi iontovou vazbou solí a nepolární chemickou vazbou mezi dvěma stejnými atomy ( $\delta^+$  a  $\delta^-$  značí částečné náboje):



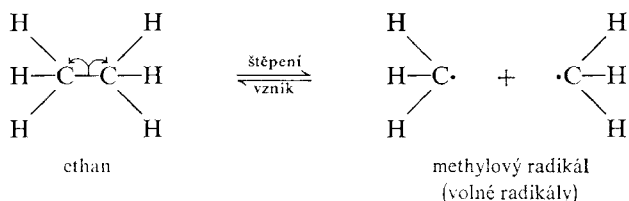
Posun elektronů vazby může být vyvoláván nejen rozdílem elektronegativit spojených atomů, ale i prostředím resp. nábojem částice činidla v okamžiku reakce. Je v nepřímé závislosti na elektronegativitě atomu a nazývá se polarizovatelnost vazby.



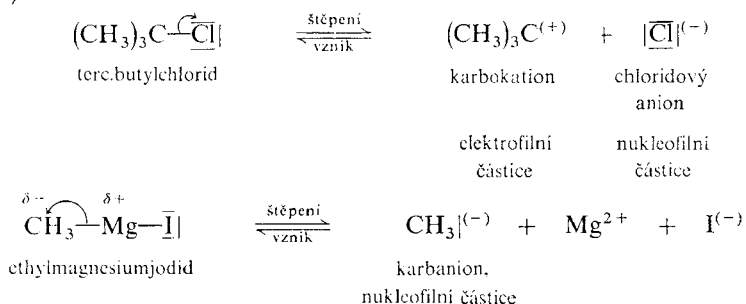
Toto jednak statické (v případě polarity), jednak dynamické (v případě polarizovatelnosti) pojetí změn v rozložení elektronů na vazbě  $\sigma$  spolu s induktivním a mezomerním efektem ostatních částí molekuly pomáhá pochopit a předvídat možnosti štěpení a vznik vazeb a je velmi potřebné pro posuzování chemických vlastností a chemických reakcí.

Ke štěpení a vzniku vazeb může docházet v podstatě dvojím mechanismem.

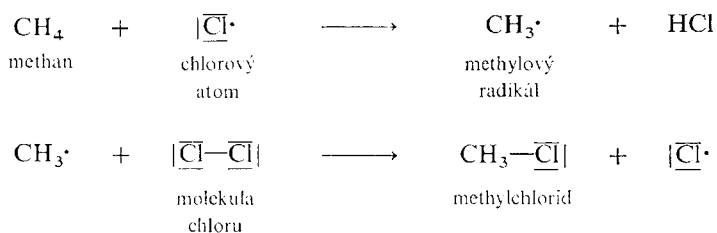
1. Homolytické štěpení a vznik vazby, kdy si každý z fragmentů zachová jeden z dvojice elektronů vazby a vytvoří volný radikál nesoucí nepárový elektron.



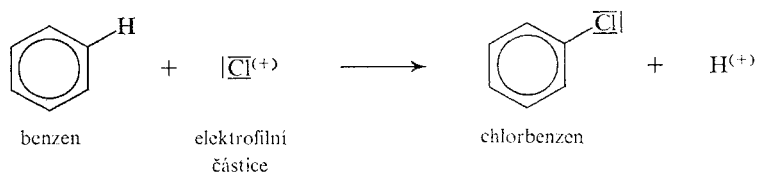
2. Heterolytické štěpení a vznik vazby, kdy dochází k úplnému přesunu vazebných elektronů na jeden z atomů a vzniká nukleofilní částice (anion) a elektrofilní částice (kation).



Na základě toho roztrídila elektronová teorie i reakce podle mechanismu na homolytické (či radikálové)



a na heterolytické (či iontové), které jsou buď elektrofilní





anebo nukleofilní

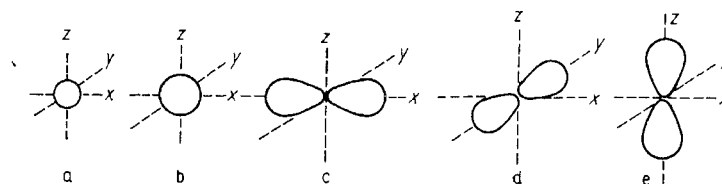


Elektronová teorie také umožnila hlubší výklad pojmu kyselosti a zásaditosti. Podle G. N. Lewise mají zásaditou povahu všechny sloučeniny a částice s volnými elektronovými páry, jež tedy mohou být donory elektronů, a kyselinami jsou sloučeniny a částice, které jsou akceptory elektronů a nemají úplný oktet.

Lewisovy zásady:  $|\overline{\text{O}}\text{H}^{(-)}$ ,  $\text{H}_2\overline{\text{O}}$ ,  $|\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}=\overline{\text{O}}$  atd.

Lewisovy kyseliny:  $\text{H}^{(+)}$ ,  $\text{CH}_3^{(+)}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  atd.

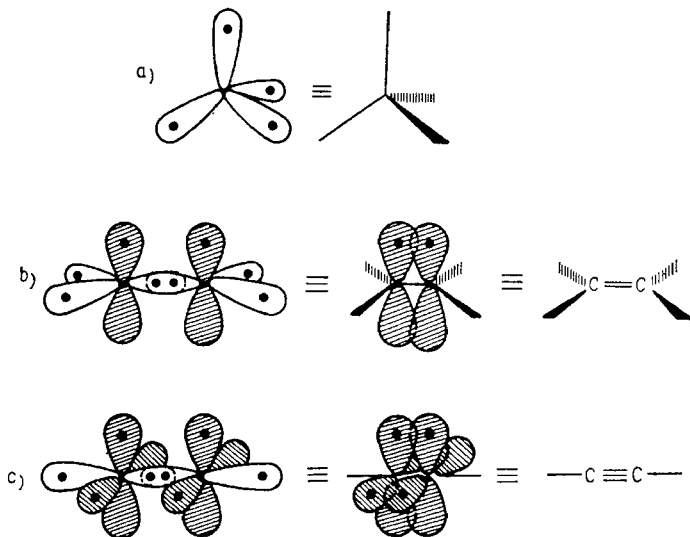
Kvantová chemie založila výklad chemické vazby na teorii molekulových orbitalů. Molekulovým orbitalem se rozumějí vztahy mezi elektrony a vazbami v molekule plynoucí z kombinace atomových orbitalů a atomových energetických hladin. Obecná chemie vychází z periodického systému a atomový orbital je podle ní ta část prostoru v okolí atomového jádra, ve které je největší pravděpodobnost výskytu daného elektronu, vyjadřovaná čtvercem jeho vlnové funkce  $\psi^2$ . Elektrony a jejich atomové orbitály jsou určovány kvantovými čísly (hlavním, vedlejším, magnetickým a spinovým) a pro organizaci elektronů v orbitalech platí Pauliho princip a Hundovo pravidlo. Orbitály s mají kulový tvar, orbitály p mají tvar činkovitý. Vzájemnými překryvy vznikají molekulové orbitály a chemické vazby (viz obr. 5).



Obr. 5. Průřez a prostorová orientace atomových orbitalů s a p  
a – orbital 1s, b – orbital 2s, c – orbital 2p<sub>x</sub>, d – orbital 2p<sub>y</sub>, e – orbital 2p<sub>z</sub>

Elektronová konfigurace atomu uhlíku, plynoucí z periodického systému, je  $1s^2 2s^2 2p^2$  a nevysvětluje jeho čtyřvaznost. K vysvětlení tohoto rozporu navrhli L. Pauling a J. C. Slater pojem hybridizace orbitalů 2s a 2p uhlíku ve vazebném stavu a dokázali, že energie uvolňující se rezonancí při vzniku vazby vyrovnává energetické i prostorové rozdíly mezi elektrony 2s<sup>2</sup> a 2p<sup>2</sup> tak, že se jejich orbitály stávají rovnocenné a elektronová konfigurace uhlíku ve vazebném stavu je pak  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ . Dojde-li k hybridizaci obou elektronů 2s a obou elektronů 2p, může uhlík vytvářet čtyři jednoduché vazby. Jejich optimální prostorové uspořádání je z energetických

důvodů tetraedrální a vazby  $\sigma$  takto vytvořené spolu svírají valenční úhel přibližně  $109^\circ$ . Tetraedrální způsob hybridizace vazeb uhlíku se označuje jako hybridizace  $sp^3$ . Dojde-li k vytvoření vazeb  $\sigma$  pouze hybridizací jednoho elektronu  $2s$  a dvou elektronů  $2p$ , jde o trigonální hybridizaci  $sp^2$  a takto vytvořené vazby  $\sigma$  svírají valenční úhel kolem  $120^\circ$ . Čtvrtý vazebný elektron hybridizován není a jeho výskyt je dán původním orbitalem  $2p_z$ ; bočním překryvem (obr. 4) s jiným orbitalem  $2p_z$ , ležícím



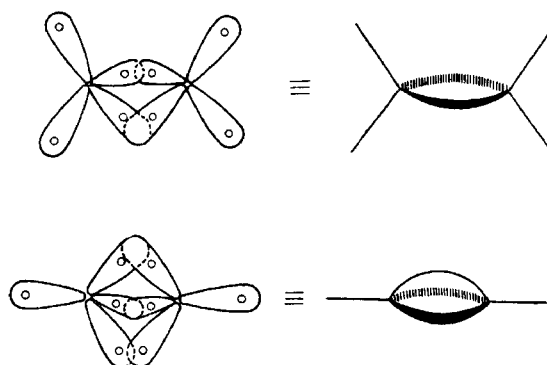
Obr. 6. Vznik vazebných orbitalů hybridizací atomových orbitalů uhlíku  
*a* – vazby  $sp^3$ , *b* – vazby  $sp^2$ , *c* – vazby  $sp$

ve stejné rovině, může vytvořit další vazbu nad vazbou  $\sigma$ . Tento druh vazby se označuje jako vazba  $\pi$  a vzniká při ní uhlík dvojně vázaný. Podobně dochází hybridizací jednoho  $2s$ - a jednoho  $2p$ -elektronového orbitalu k hybridizaci  $sp$ , která je diagonální – lineární, a vazby  $\sigma$  z uhlíku vycházející svírají spolu valenční úhel  $180^\circ$ . Nehybridizované zbylé dva elektrony  $2p_y$  a  $2p_z$  v původních atomových orbitalech mohou bočním překryvem s koplanárními orbitály vytvořit dvě vazby  $\pi$ , takže vzniká uhlík trojně vázaný.

Druhý kvantově chemický výklad vzniku násobných vazeb nevychází z koncepce vazeb  $\sigma$  a  $\pi$ , nýbrž z koncepce tzv. vazeb  $\tau$  banánovitého tvaru, čímž se formálně vrací k původním představám spojení tetraedrů hranou či stranou a podobá se kuličkovým modelům používajícím pružné spoje. Interpretace pomocí vazeb  $\tau$  předpokládá u dvojně i trojně vázaného uhlíku další hybridizaci mezi orbitály elektronů zúčastněných na vytvoření násobné vazby, tedy elektronů vazby  $\sigma$  i  $\pi$  v interpretaci již uvedené. Touto další hybridizací vznikají od vazeb  $\sigma$  odlišné, ale navzájem rovnocenné orbitály

elektronů  $\tau$ . U dvojných vazeb hybridizuje takto jeden  $sp^2$ -molekulový orbital a  $p_z$ -atomový orbital, u trojných jeden  $sp$ -molekulový orbital s  $p_y$ - a  $p_z$ -atomovými orbitalemi.

V dalších výkladech se budeme přidržívat pojetí vazeb  $\sigma$  a  $\pi$ , protože je nejvíce propracované a rozšířenější než koncepce vazeb  $\tau$ , která ostatně nepřináší žádné zásadní změny ani neusnadňuje pochopení vlastností násobných vazeb.



Obr. 7. Interpretace vzniku vazeb  $\tau$  v ethylenu a acetylenu

Kvantová chemie umožnila matematické řešení vztahových souvislostí vazeb v organických molekulách, doplňuje a upřesňuje kvalitativní pohledy elektronové teorie kvantitativním popisem, protože pomocí vlnových a kvantových vlastností elektronů a jader může určovat elektronovou hustotu na různých místech molekuly, předvídat reaktivitu organických sloučenin a vypočítávat jejich prostorové uspořádání. Kvantově chemická řešení tedy poskytují mnoho cenných poznatků pro strukturní teorii, avšak stále je nutné spojovat tyto poznatky s chemickou zkušeností a ověřovat jejich správnost experimentem, protože zejména u složitějších struktur vyžaduje matematické řešení i při použití nejvýkonnějších počítačů řadu aproximací a empirických parametrů, které mohou vést, pokud co nejpravdivěji nevystihují složitost vztahů, k nesprávným závěrům a představám.

Kvantová a vlnová mechanika také velice přispěla k výkladu a klasifikaci interakcí různého záření s hmotou a k porozumění chemickým a fyzikálním změnám, k nimž dochází při určování struktury pomocí metod založených na fyzikálně chemických principech.

Zatím lze tedy shrnout, že chemická strukturní teorie vychází z poznatků nauky o konstituci, stereochemie, elektronové teorie i kvantové chemie a vyjadřuje obecné zákonitosti o složení molekul organických sloučenin, z hlediska druhu prvků a způsobu jejich spojení v molekule, jak pokud jde o pořadí, tak pokud jde o typ vazeb a jejich prostorové rozložení. Na základě těchto poznatků a na základě elektronové a kvantově chemické teorie vazeb vyjadřuje dále obecné zákonitosti týkající se fyzikálních a především chemických vlastností čili reaktivity organických molekul, jak si podrobněji ukážeme v dalších kapitolách.

## 1.2.2 Určování struktury organických sloučenin

Určování struktury organických sloučenin a s tím související studium jejich chemických vlastností bylo a zůstává hlavní pracovní náplní organické chemie. Klasický způsob stanovení struktury spočívá ve využití čistě chemických metod, které však bývají zejména v případě složitějších struktur velmi zdoluhavé a pracné. Mnohem rychlejší řešení uvedených problémů umožňuje kombinace různých fyzikálních metod s chemickými postupy studia reaktivity.

Prvním krokem při určování struktury je zpravidla izolace chemického individua z reakční směsi nebo přírodní suroviny, ať už původu fosilního (uhlí, ropa, zemní plyn), nebo původu recentního (dřevo, cukerné látky, tuky, oleje a jiné produkty rostlinného nebo živočišného původu). Mezi nejznámější izolační postupy patří extrakce, destilace, krystalizace a chromatografické metody, jimiž se snažíme připravit co nejčistší látku, jejíž fyzikální konstanty, jako je bod varu, index lomu, bod tání a hustota se nemění. Rychlá a přesnější kritéria individuálnosti látek získáváme dnes také pomocí plynové chromatografie, chromatografie na tenké vrstvě, infračervené spektroskopie, nukleární magnetické rezonance aj.

Individuální látka se podrobuje nejprve elementární analýze, která spočívá v úplné katalytické oxidaci sloučeniny kyslíkem až na kysličník uhlíčitý a vodu. Kysličník uhlíčitý a voda se ve vhodných zařízeních absorbují, zváží se a z jejich množství se vypočítá obsah uhlíku a vodíku ve sloučenině. Procentový obsah kyslíku činí zpravidla rozdíl do sta. Pokud jsou přítomny i další prvky jako např. dusík, síra a halogeny, stanovují se separátními analytickými postupy, zpravidla také po dokonalém spálení resp. mineralizaci sloučeniny. Dnešní doba přináší i automatické přístroje pro elementární analýzu, které určují obsah uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku na základě plynové chromatografie spalných produktů. Výsledkem elementární analýzy je údaj o poměrném zastoupení prvků ve sloučenině, který však neposkytuje bližší informaci o struktuře ani o velikosti molekuly, protože sumární i molekulový vzorec může být násobkem poměrného zastoupení prvků (polymerie). Je proto nezbytné zjistit relativní molekulovou hmotnost individua. V řadě případů vyplývá ze souvislostí a získaných poznatků, avšak přesné stanovení relativní molekulové hmotnosti umožňuje hmotnostní spektrometrie nebo některý z fyzikálních postupů stanovení relativní molekulové hmotnosti, jako je kryoskopie, ebullioskopie nebo osmometrie.

Po zjištění sumárního, popř. molekulového vzorce se přistupuje k vlastnímu určování struktury resp. částí struktury. Významnou pomůckou a vodítkem jsou přítomné metody založené na interakci elektromagnetického záření s molekulami organických sloučenin. Pokud zářivá energie absorbovaná molekulou nezpůsobí štěpení vazeb, uvádí molekulu pouze do excitovaných stavů, které se projevují zvýšením celkového energetického obsahu molekuly. Vznášet může buď energie elektronů v molekulových orbitalech, nebo kinetická energie molekuly tím, že se zvětšují vibrace vazeb mezi atomy, popř. rotace molekul nebo jejich částí. Tyto změny energetického obsahu jsou reverzibilní a opětnou ztrátou excitační energie je možný přechod z excitovaného stavu zpět do stavu základního.

Jednou z nejvíce rozšířených fyzikálních metod výzkumu struktur je infračervená spektroskopie (str. 151). Absorbované infračervené záření o vlnových délkách 2 až 15  $\mu\text{m}$  způsobuje vibrační a rotační excitaci, která je pro jednotlivé druhy vazeb i molekuly typická. Infračervené spektrum proto ukazuje na přítomnost charakteristických skupin a vazeb, jako jsou např. násobné a aromatické vazby, vazby  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$  aj. Vedle toho má každá organická sloučenina své charakteristické a od jiných molekul odlišné celkové infračervené (IČ) spektrum, které má pro chemické individuum stejný význam jako otisk palce pro lidské jedince. Podobný charakter mají i Ramanova spektra, nejsou však při studiu organických struktur tak rozšířena jako spektra infračervená a mají jen doplňkový význam (str. 237).

Další široce využívanou fyzikální metodou je nukleární magnetická rezonance (NMR) spočívající v excitaci magnetických atomových jader ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$  aj.), orientovaných v magnetickém poli, pomocí radiových vln (str. 83). Podle spektra NMR lze rozlišit druh a poměrné zastoupení magneticky ekvivalentních i magneticky neekvivalentních jader uvedených prvků. A protože magnetické vlastnosti atomového jádra jsou ovlivňovány v závislosti na jeho vzdálenosti od okolních vazeb a okolních magnetických jader, lze ze spektra NMR usuzovat nejen na konstituci molekul, ale i na jejich prostorové uspořádání

Absorpce ultrafialového (UF) ( $\lambda = 100$  až  $400$  nm) i viditelného ( $\lambda = 400$  až  $800$  nm) záření způsobuje především elektronickou excitaci vazebných elektronů, doprovázenou v menší míře i zvyšováním kinetické (vibrace vazeb, rotace molekul) energie molekul. Ultrafialová spektroskopie slouží především ke studiu konjugovaných systémů násobných vazeb a skupin s volnými elektronovými páry a ke kvantitativnímu stanovení malých koncentrací takových molekul v roztocích (str. 148). Ultrafialová spektra nejsou tedy tak univerzální jako spektra IČ nebo NMR; zaznamenávají pouze přítomnost určitého konjugovaného systému, takže podobné konjugované systémy mohou poskytovat podobná spektra UF, i když celková struktura molekul může být rozdílná.

Přímou informaci o rozložení atomů v molekule dávají tzv. difrakční metody, využívající ohybových jevů čili difrakce paprsků záření, jehož vlnová délka je řádu meziatomových vzdáleností a velikostí molekul. Používá se rentgenového záření (difrakce paprsků X) pro pevné látky a pomalého toku elektronů nebo neutronů pro látky kapalné (elektronová nebo neutronová difrakce). Pomocí samočinných počítačů lze dnes poměrně rychle vyhodnotit naměřené hodnoty a sestrojít difrakční obrazce s diagramy elektronových hustot (str. 240), z nichž je možno vyčíst umístění atomů v krystalech, meziatomové vzdálenosti a valenční úhly a získat tak dokonalou představu o prostorové stavbě molekul. Rentgenogramy lze přirovnávat k mapám nebo podobiznám molekul a mezi velké úspěchy této metody patří vyřešení struktury složitých biologicky důležitých molekul, jako je např. vitamin  $\text{B}_{12}$ , myoglobin, některé cytochromy a enzymy.

Při hmotnostní spektrometrii (str. 77) se molekuly organických sloučenin vystavují nárazům proudu elektronů o takové energii, že dochází k ionizaci molekul a ke štěpení vazeb. Hmotnostní spektrum je záznam četností výskytu jednotlivých druhů

kladně nabitých iontů vznikajících vedle volných radikálů a neutrálních molekul při interakci energetických elektronů s organickou hmotou. Spektra umožňují nejpreciznější stanovení relativní molekulové hmotnosti a z povahy a druhu fragmentů lze získat důležité informace o struktuře a stanovovat i molekulový vzorec.

Zvláštní skupinu fyzikálně chemických metod studia struktur tvoří tzv. chiroptické metody, určené k výzkumu chirálních sloučenin. Z nich nejméně náročná je polarimetrie, tj. měření stáčení roviny polarizovaného světla čili optické rotace opticky aktivní sloučeninou. Nejčastěji se používá světlo o vlnové délce 589 nm, tj. čára D emisního spektra sodíku. Slouží ke kontrole reakcí a ke kontrole a charakterizaci chirálních sloučenin. Nejobecnější použití má z chiroptických metod metoda měření optické rotační disperze, při níž se měří změny optické rotace v závislosti na změnách vlnové délky záření v rozmezí od 230 nm do 700 nm. Hodí se i ke studiu a k ověřování konfigurace chirálních struktur, které neobsahují skupiny schopné selektivní absorpce v ultrafialové nebo viditelné oblasti záření. U chirálních sloučenin, které absorbují záření o vlnové délce přes 200 nm, je standardní metodou studia konfiguračních vztahů měření cirkulárního dichroismu.

Pro studium látek, které mají povahu volných radikálů a obsahují nepárové elektrony, se využívá magnetických vlastností těchto nepárových elektronů při elektronové paramagnetické resp. spinové rezonanci, založené na podobných principech jako nukleární magnetická rezonance. Základní význam metody tkví v exaktním důkazu radikálové elektronové struktury a v tom, že umožňuje studovat mechanismus vzniku a zániku radikálů při chemických přeměnách.

Chemické metody, které v minulosti byly prakticky jediným možným postupem určování struktur, zůstávají dodnes rozhodujícím prostředkem k ověřování a doplňování informací získaných některou z fyzikálních metod. Podstatou chemických postupů je odbourání molekuly na takové menší celky, které lze srovnáním se známými a již dokázanými fakty identifikovat nebo nezávisle syntetizovat. Chemické postupy a syntézy jsou vlastně náplní dalších kapitol a systematického výkladu organické chemie. Patří mezi ně hydrolýza esterů (tuky, vosky), etherů a acetalů (sacharidy), amidů (bílkoviny), dále oxidace nenasycených sloučenin (isoprenoidy), postupná odbourávání, jako je dehydratace hydroxyderivátů, dekarboxylace a Barbierovo–Wielandovo odbourávání kyselin, Hofmannovo, Schmidtovo, Curtiovo a Lossenovo odbourávání dusíkatých derivátů kyselin, eliminace dusíku z molekuly při Hofmannově methylačním štěpení a Copeho štěpení aminoxidů, eliminace síry a kyslíku z molekuly redukcí, dehydrogenace a řada jiných postupů. Syntézu produktů odbourání nebo celé molekuly volí experimentátor na základě dílčích znalostí, které o vlastnostech a struktuře sloučeniny v průběhu práce získal ze spektrálních i chemických údajů. A zjistí-li dokonalou shodu syntetizovaného produktu s původní látkou nebo s produkty jejího odbourání, může považovat práci na určení struktury za skončenou.

## SOUHRN

Organická chemie je chemií sloučenin uhlíku a vodíku s ostatními prvky. Její hlavní pracovní náplní v teoretické oblasti je studium struktury a s ní souvisejících vlastností organických sloučenin. V oblasti praktické se organická chemie snaží poskytnout lidstvu materiály a sloučeniny takových vlastností, aby uspokojovaly rostoucí požadavky nejrozličnějších oborů techniky, zemědělství, výživy a zdravotnictví, a přitom přispívat spolu s ostatními vědními obory k získávání poznatků a prostředků, které by umožňovaly řízení a využívání přírodních pochodů (zejména v živých organismech) ve prospěch lidstva.

Moderní chemická věda i výroba se téměř ze čtyř pětín zabývá organickými sloučeninami a počet prostudovaných individuí překračuje již dva milióny. To spolu se složitými vztahovými kombinacemi (zejména izomerií) v molekulách, jejichž základem jsou sloučeniny uhlíku a vodíku, způsobilo, že organická chemie je traktována jako samostatný vědní obor, přestože je nedílnou součástí vědy o chemických projevech existence hmoty.

Souhrn obecných poznatků o vzájemném vztahu jednotlivých součástí organických molekul a o jeho vlivu na jejich vlastnosti obsahuje teorie chemické struktury, která tvoří dialektickou syntézu poznatků rozvíjených již déle než sto let. Její základní osnovu, hlavní složky a pojmy lze shrnout takto:

### *Chemická strukturní teorie*

1. Nauka o konstituci
  - 1.1 Strukturní vzorce
  - 1.2 Izomerie konstituční a polohová
  - 1.3 Tautomerie
  - 1.4 Molekulové přesmyky
  - 1.5 Racionální názvosloví
  - 1.6 Informační systém
2. Stereochemie
  - 2.1 Konfigurace
    - 2.1.1 Geometrická izomerie
    - 2.1.2 Optická izomerie a chiralita
  - 2.2 Konformace
    - 2.2.1 Rotační izomerie
    - 2.2.2 Nevazebné a transanulární interakce
3. Elektronová teorie
  - 3.1 Kovalence, oktetové pravidlo
  - 3.2 Elektronové efekty, mezomerie
  - 3.3 Klasifikace činidel, teorie kyselin a zásad
  - 3.4 Klasifikace a mechanismus reakcí

#### 4. Kvantová chemie

##### 4.1 Kvantově chemická teorie vazeb a teorie rezonance

##### 4.2 Výpočty reaktivity molekul, teorie reaktivity a jejich vztahů ke struktuře

##### 4.3 Teorie interakcí záření s hmotou

Určení struktury a chemických vlastností dané sloučeniny vyžaduje přípravu chemického individua některou z izolačních a čisticích metod, mezi něž patří destilace, krystalizace, sublimace, adsorpční chromatografie a plynová nebo kapalinová chromatografie. U chemického individua se stanoví elementární složení a relativní molekulová hmotnost a získá se sumární nebo molekulový vzorec. Strukturní vzorec je výsledkem podrobnějšího zkoumání jednotlivých úseků struktury pomocí chemických metod anebo kombinací těchto metod s metodami fyzikálními. Podstatou chemických metod je odbourávání molekul ve spojení se syntézou nebo identifikací degradovaných částí molekuly. Mezi typické odbourávací postupy patří např. hydrolyza, oxidace a dehydrogenace, eliminace dusíku, síry, kyslíku (= redukce), kysličníku uhličitého apod. i jiné postupné degradace. Syntetické přístupy k řešení struktury mohou být různého druhu. Jsou probírány v dalších statích této knihy a experimentátor je zpravidla volí podle toho, jaké dílčí znalosti již o sloučenině má.

Z fyzikálních metod určování struktury stojí na prvním místě rentgenografie, která poskytuje přímou informaci o rozložení atomů v molekule nebo o jejich částech získaných odbouráním. Infračervená a Ramanova spektra udávají přítomnost charakteristických skupin a vazeb, přičemž zejména infračervená spektra mají pro sloučeninu stejný identifikační význam jako otisk palce u člověka. Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie informuje o počtu a poměrném zastoupení magneticky ekvivalentních i magneticky neekvivalentních jader atomů  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{11}\text{B}$  a poskytuje tak komplexní informaci nejen o konstituci, ale i o stereochemických souvislostech. Hmotnostní spektrometrie je rychlá, úsporná a nejpřesnější metoda stanovení relativní molekulové hmotnosti. Z druhu a vztahů při ní vzniklých fragmentů lze usuzovat na celkovou strukturu a stanovovat molekulový vzorec i bez elementární analýzy. Omezenější platnost než uvedené fyzikální metody má spektroskopie ultrafialová, pomocí níž se studují sloučeniny, které obsahují násobné vazby a konjugované systémy absorbující v ultrafialové oblasti. Také tzv. chiroptické metody, mezi něž patří polarimetrie, měření optické rotační disperze a cirkulárního dichroismu, jsou omezeny pouze na chirální sloučeniny. Konečně ke studiu sloučenin majících charakter volných radikálů a obsahujících volné, nepárové elektrony je určena metoda elektronové spinové rezonance.



## 2. ALKANY A CYKLOALKANY

Organické sloučeniny složené jen z uhlíku a vodíku jsou základem systému organické chemie a nazývají se uhlovodíky. Dělí se na uhlovodíky acyklické, které neobsahují kruhy a mají otevřené řetězce uhlíkových atomů, a uhlovodíky cyklické, u nichž jsou uhlíkové atomy spojeny do jednoho nebo více kruhů. Podle druhu vazeb v uhlíkových řetězcích se rozlišují uhlovodíky nasycené (mají pouze jednoduché vazby), nenasycené (vedle jednoduchých vazeb obsahují i vazby dvojně a trojně) a aromatické (obsahují vazby spojené v tzv. aromatickém systému). Nasycené acyklické uhlovodíky mají skupinový název alkany a nasycené cyklické uhlovodíky se nazývají cykloalkany. Obě pojmenování vycházejí z racionální, systematické nomenklatury, kterou lze definovat jako soustavu pravidel a zásad, pomocí nichž se slovně vyjadřuje struktura dané sloučeniny.

Základy systematické nomenklatury byly položeny roku 1892 na kongresu předních světových chemiků v Ženevě. Od r. 1919, kdy vznikla Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), doplňuje a upravuje názvoslovná pravidla a zásady Nomenklaturní komise IUPAC (v níž pracuje i delegát ČSSR). Českou verzi tzv. nomenklatury IUPAC s posledními úpravami z šedesátých let vypracovala Komise pro nomenklaturu organické chemie Československé společnosti chemické při ČSAV. (Knižní vydání: *Nomenklatura organické chemie*, 2. vydání. Academia, Praha 1974).

Hlavní zásadou systematického názvosloví je tzv. substituční nomenklaturní princip. Vychází z předpokladu, že každou organickou sloučeninu je možno považovat za odvozeninu čili derivát uhlovodíku s nerozvětveným otevřeným nebo cyklickým řetězcem a že větvení nebo jakoukoliv jinou strukturní změnu lze pak vyjadřovat pomocí vhodných předpon a přípon čili zakončení ke kmenu, který vyjadřuje délku nerozvětveného řetězce a je základem celého pojmenování. Ve skupinových názvech alkan a cykloalkan je kmenem morfém alk značící řetěz uhlíků (arab. původu al-kimiya); přípona -an vyjadřuje přítomnost jen jednoduchých vazeb mezi uhlíky a předpona cyklo- vyznačuje jeden kruh.

Vedle těchto systematických názvů založených na substitučním principu přezívají v dnešním názvosloví vlivem historického vývoje, tradic a návyků u dlouho známých sloučenin i názvy vytvářené podle jiných principů, poplatných předstrukturním teoretickým představám. Nejstarší jsou tzv. názvy triviální, volené libovolně, zpravidla podle původu, např. močovina, nebo pinen (z lat. pinus = borovice), nebo podle nějaké charakteristické vlastnosti dané sloučeniny (např. glycerol z řec. glykys = sladký, nebo kyselina pikrová z řec. pikros = hořký). Triviální názvy jsou sice krátké

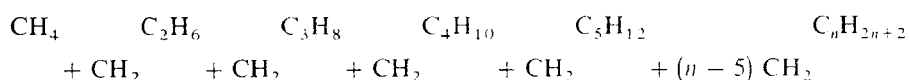
a mnohdy výstižné, avšak jejich racionální základ je nejednoznačný a o vnitřní stavbě sloučeniny neříkají vůbec nic. Období radikálové a typové teorie přineslo názvy založené na radikálovém a adičním nomenklaturním principu. Radikálově funkční názvy se tvoří z předpon popisujících uhlovodíkové zbytky a z obecného názvu skupiny (např. ethylmethylketon nebo diethylether). Názvy na adičním principu jsou tvořeny spojením názvů komponent vytvářejících adicí novou molekulu (ethylen-dichlorid, acetylentetrachlorid). Existují též názvy na eliminačním, konjunktivním a záměnném principu, s nimiž se seznámíme na příslušných místech systematického výkladu.

## 2.1 Názvosloví a struktura alkanů a cykloalkanů

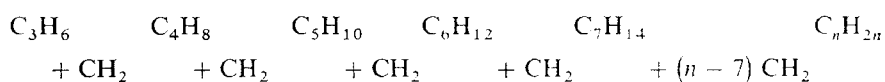
### 2.1.1 Konstituce a názvosloví

Seřadíme-li alkany podle počtu uhlíků, získáme homologickou řadu, v níž každý člen vyhovuje obecnému sumárnímu vzorci  $C_nH_{2n+2}$  a liší se od předcházejícího a následujícího o jednu skupinu  $-CH_2-$ ; tato skupina se nazývá homologický přírůstek čili inkrement. Totéž platí o cykloalkanech, jejichž obecný sumární vzorec je  $C_nH_{2n}$ , kde  $n > 2$ .

Homologická řada alkanů



Homologická řada cykloalkanů




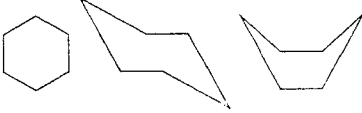
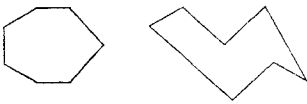
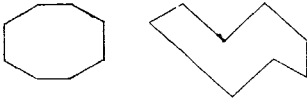


Názvy alkanů i cykloalkanů do  $C_4$  mají triviální charakter: methan, ethan, propan a butan resp. cyklopropan a cyklobutan. Názvy ostatních homologů mají před zakončením -an, které je názvoslovným znakem pro nasycený uhlovodík, kmen odvozený z řecké číslovky a udávající počet uhlíků; cykloalkany pak mají navíc ještě předponu cyklo-, značící jeden kruh. Příklady názvů nerozvětvených uhlovodíkových řetězců jsou uvedeny v tab. 1.

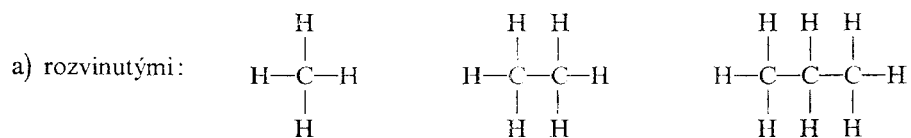
Tabulka 1. Nerozvětvené nasycené uhlovodíky

Nerozvětvené alkany		
Počet uhlíků	Název	Vzorec
1	methan	CH <sub>4</sub>
2	ethan	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
3	propan	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>
4	butan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
5	pentan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
6	hexan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
7	heptan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
8	oktan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
9	nonan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
10	dekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>
11	undekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
12	dodekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>
13	tridekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>
14	tetradekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>
15	pentadekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
16	hexadekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>
17	heptadekan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>
20	eikosan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> CH <sub>3</sub>
21	heneikosan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>
22	dokosan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> CH <sub>3</sub>
23	trikosan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>
30	triakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>
31	hentriakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>29</sub> CH <sub>3</sub>
32	dotriakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> CH <sub>3</sub>
40	tetrakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>38</sub> CH <sub>3</sub>
50	pentakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> CH <sub>3</sub>
60	hexakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>58</sub> CH <sub>3</sub>
70	heptakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>68</sub> CH <sub>3</sub>
80	oktakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>78</sub> CH <sub>3</sub>
90	nonakontan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>88</sub> CH <sub>3</sub>
100	hektan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> CH <sub>3</sub>
132	dotriakontahektan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>130</sub> CH <sub>3</sub>

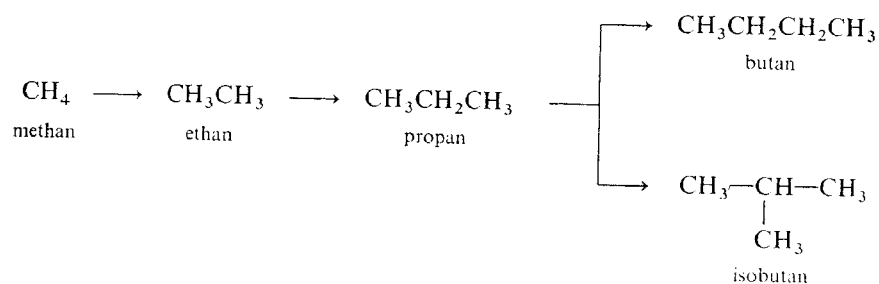
Tabulka 1. – pokračování

Cykloalkany			
Sumární vzorec	Název	Strukturní vzorce	Grafické znázornění
$C_3H_6$	cyklopropan	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\   \\ CH_2 \end{array}$	
$C_4H_8$	cyklobutan	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\   \quad   \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	
$C_5H_{10}$	cyklopentan	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\   \quad   \\ CH_2-CH_2 \\   \\ CH_2 \end{array}$	
$C_6H_{12}$	cyklohexan	$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\   \quad   \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array}$	
$C_7H_{14}$	cykloheptan	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\   \quad   \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	
$C_8H_{16}$	cyklooktan	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\   \quad   \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	

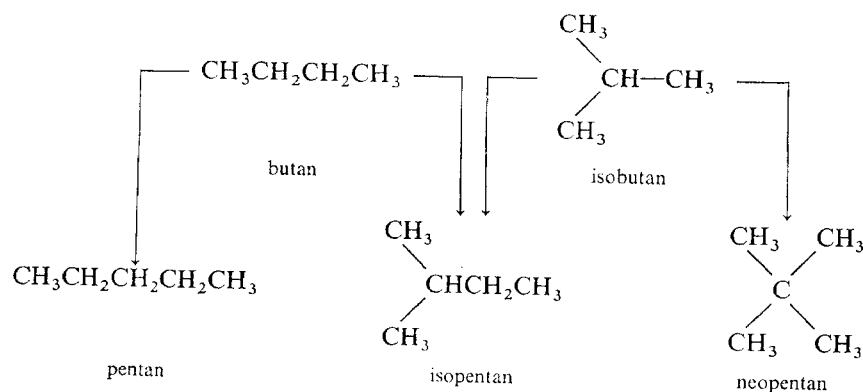
Methan, ethan a propan můžeme se znalostí základních pouček konstituční nauky interpretovat jednoznačně strukturálními vzorci.



Avšak butanem počínaje odpovídá sumárním vzorcům více než jeden strukturní vzorec, přičemž se tyto struktury od sebe liší svou konstitucí, tj. pořadím nebo způsobem, v jakém jsou uhlíkové atomy zřetězeny. Použijeme-li substituční princip, můžeme nahrazením kteréhokoliv vodíku v methanu jednovaznou skupinou  $\text{CH}_3$ , nazývanou methyl, odvodit ethan. Právě tak z ethanu nahrazením kteréhokoliv vodíkového atomu methylem odvodíme propan. Ale u propanu jsou vodíkové atomy vázány na uhlík dvojím způsobem. Šest vodíků je si rovno v tom, že jsou vázány na krajní uhlíky ve dvou methylových skupinách a nahrazením kteréhokoliv z nich další methylovou skupinou lze odvodit butan, jehož řetězec je tvořen čtyřmi za sebou následujícími uhlíky. Dva vodíky vázané na prostřední uhlík (tzv. methylenová skupina) nejsou při substitučním pochodu ostatním rovnocenné a nahradíme-li jeden z nich methylovou skupinou, dostaneme konstituční izomer, uhlovodík stejného molekulového sumárního vzorce jako má butan, ale s rozvětveným řetězcem. Nazývá se semitriviálním názvem isobutan:



Z butanu a isobutanu odvodíme stejným postupem tři konstituční izomery s pěti uhlíky – pentan, isopentan a neopentan:

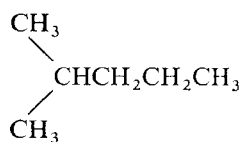


V uvedených alkanech je uhlík zapojen do uhlíkového řetězce celkem čtverým způsobem. Je-li vázán jen na jeden další uhlíkový atom, jak tomu je u methylu, jde o uhlík primární. Ve skupině methylenové je uhlík sekundární, protože je vázán

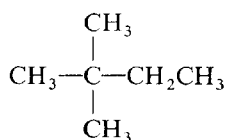
s dvěma dalšími uhlíkovými atomy. Uhlík vázaný se třemi uhlíky je uhlíkem terciárním, se čtyřmi uhlíky se váže uhlík kvartérní.

Množství konstitučních izomerů s přibývajícím počtem uhlíků prudce vzrůstá. Sumárním vzorcí  $C_6H_{14}$  odpovídá pět izomerů,  $C_7H_{16}$  jich má devět,  $C_8H_{18}$  osmnáct,  $C_9H_{20}$  třicet pět,  $C_{10}H_{22}$  sedmdesát pět,  $C_{20}H_{42}$  tři sta šedesát šest tisíc tři sta devatenáct a pro uhlovdík  $C_{40}H_{82}$  bylo vypočteno kolem 62,25 biliónů konstitučních izomerů. Z toho plyne nejenom obrovská pestrost různých struktur, jejíž příčinou je izomerie, ale také nezbytnost co nejdokonalejšího názvoslovného systému, který by umožnil sdělovat potřebné informace o jednotlivých strukturách.

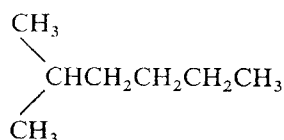
Pomocí předpon iso- nebo neo- můžeme pojmenovávat pouze jednoduše větvené alkany:



isohexan



neohexan

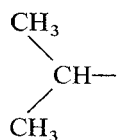


isoheptan

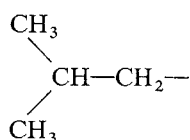
Ve všech ostatních případech je základem názvu každého rozvětveného alkanu název nejdelšího alkanu nerozvětveného, od něhož lze daný uhlovdík odvodit tak, že jeden nebo více vodíků bylo nahrazeno uhlovdíkovými zbytky, podobně jako při odvozování izomerních pentanů a butanů. Jednovazný uhlovdíkový zbytek se nazývá alkyl a souborně se označuje symbolem R—. Odvodí se myšleným odtržením vodíku z molekuly nasyceného uhlovdíku. Název uhlovdíkového zbytku vytváříme záměnou přípony -an v názvu uhlovdíku za příponu -yl. Odejmemeli-li vodík na primárních uhlících nerozvětvených alkanů, dospějeme k alkylům:

$\text{CH}_3-$	methyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$	oktyl
$\text{C}_2\text{H}_5-$	ethyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-$	undecyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	propyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_2-$	heneikosyl
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	butyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_2-$	triakontyl
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	pentyl	obecně R—	alkyl
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$	hexyl		

Jednoduše rozvětvené alkyly označujeme semitriviálními názvy, a je-li to pro jednoznačnost nutné, vyznačíme ještě, z jakého druhu uhlíku vychází vazba:



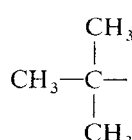
isopropyl



isobutyl

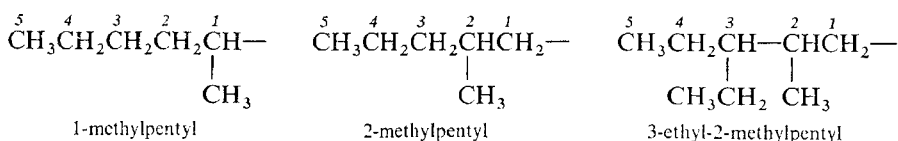


sek.butyl



terc.butyl

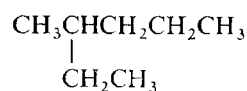
Ostatní rozvětvené alkyly se pojmenovávají tak, že uhlík, na němž bylo provedeno myšlené odtržení vodíkového atomu, označí se vždy číslem 1 a pak se v číslování pokračuje po nejdelším uhlíkovém řetězci. Tam, kde nastává větvení, předpokládáme, že se k uhlíku váže nový alkyl. V názvu to vyjádříme číslem tohoto uhlíku v řetězci a spojením jmen alkylů. Je-li nejdelší řetězec alkyly substituován několika vedlejšími alkyly, spojujeme jejich jména do celkového názvu podle abecedního pořádku:



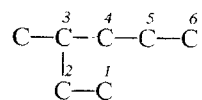
Protože základem pojmenování každého rozvětveného alkanu je název nejdelšího sledu uhlíkových atomů, který označujeme jako hlavní uhlíkový řetězec, je jeho vyhledání prvním úkolem při tvorbě názvu uhlovodíku. Větve alkylů připojené k tomuto hlavnímu řetězci považujeme za řetězce postranní čili vedlejší.

Pro jednoznačné určení polohy alkylů na hlavním řetězci očíslovujeme jeho uhlíky arabskými číslicemi tak, aby ty uhlíkové atomy, k nimž jsou postranní řetězce alkylů připojeny, nesly co nejnižší čísla. Kompletní název alkanu se pak sestavuje z čísla uhlíku, z něhož vychází postranní řetězec, odděleného divisem, z pojmenování alkyly postranního řetězce a nakonec z pojmenování nerozvětveného uhlovodíku, jemuž odpovídá řetězec hlavní. Je-li postranních řetězců více, řadí se jejich názvy před pojmenování řetězce hlavního opět podle mezinárodní abecedy.

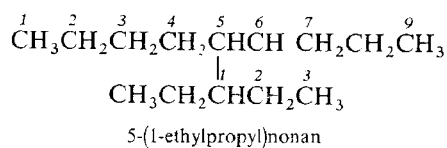
Například uhlovodík



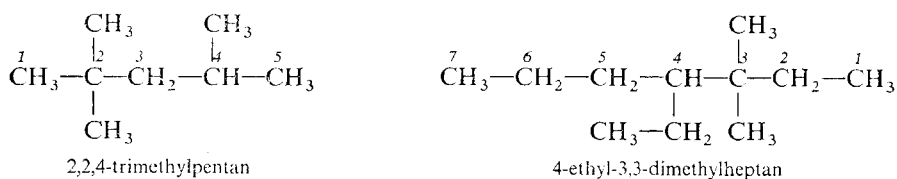
má správný název 3-methylhexan a nikoliv 4-methylhexan nebo 2-ethylpentan, protože správná volba hlavního řetězce a číslování jeho uhlíkového skeletu je



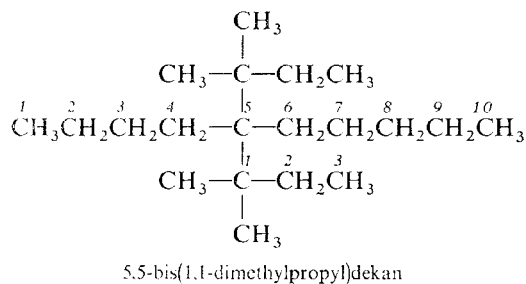
Jestliže se postranní řetězec dále větví, umísťujeme jeho pojmenování do kulaté závorky za číslo uhlíku hlavního řetězce, z něhož vychází:



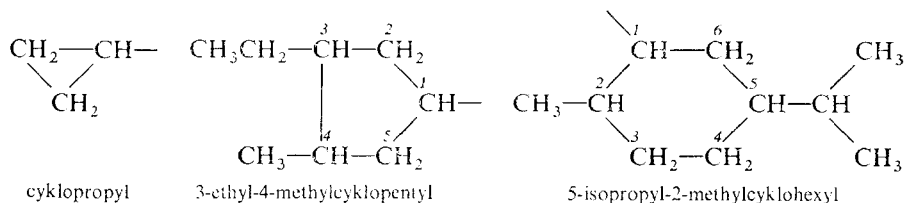
Vycházejí-li z hlavního řetězce dva (tři, čtyři atd.) stejné a nerozvětvené postranní řetězce, položíme za čísla uhlíků, z nichž vycházejí, před název alkyly násobící předponu di- (tri-, tetra- atd.). Tyto násobící předpony se do abecedního řazení nepočítají:



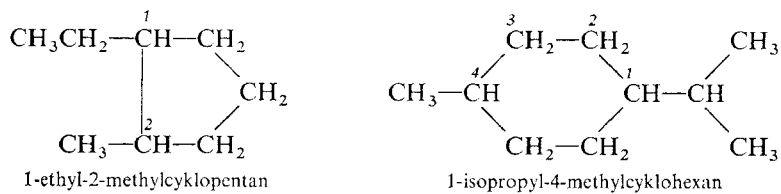
Jsou-li postranní řetězce stejné a rozvětvené, používá se násobících předpon bis-, tris-, tetrakis- atd., které se kladou před závorku, do níž se umísťuje název celého alkyly:



Názvosloví cykloalkylů se řídí stejnými zásadami jako názvosloví alkyly:

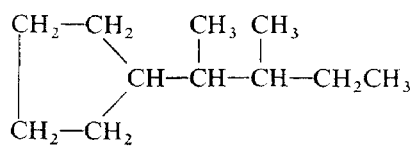


Názvy cykloalkanů s postranními řetězci se tvoří dvojím způsobem. Jestliže má cykloalkan jako postranní řetězce jednodušší alkyly, očíslováme uhlíky kruhu tak, aby těm, z nichž vycházejí alkyly, příslušela nejnižší čísla. Uhlíkový pak považujeme za substituovaný cykloalkan; kruh je hlavním řetězcem a základem názvu. Nižší číselný lokant dostává vždy substituent, který má podle mezinárodní abecedy přednost:

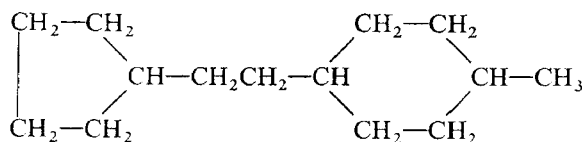




Když je postranní řetězec složitější anebo dva či více cykloalkylů je spojeno otevřeným čili alifatickým řetězcem, volí se druhá alternativa a uhlíkový se považuje za alkan substituovaný cykloalkyly:

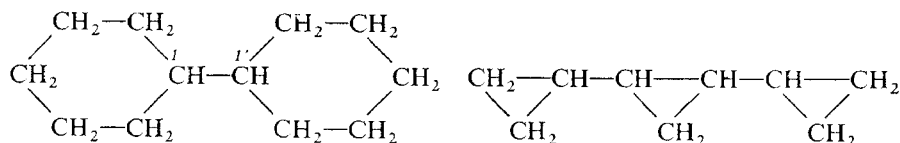


2-cyklopentyl-3-methylpentan



1-cyklopentyl-2(4-methylcyklohexyl)ethan

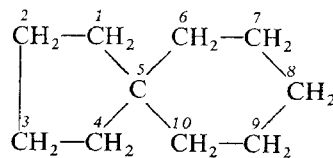
Svazek stejných kruhů spojených jednoduchými vazbami se značí násobícími předponami bi- (2), ter- (3), quater- (4) atd. Pokud jde pouze o dva takto spojené kruhy, připojí se k násobící předponě název cykloalkylu; jde-li o více kruhů, uvádí se za násobící předponou název uhlovodíku. Tento druhý způsob lze používat i pro svazek dvou kruhů:



1,1'-bicyklohexyl,  
1,1'-bicyklohexan

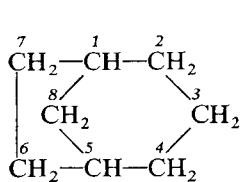
teryklopropan

Mají-li dva kruhy jeden článek společný, dospíváme k tzv. spiranům (lat. spira = preclík). Jejich názvy se tvoří předponou spiro- ke jménu uhlovodíku, jemuž spiran počtem uhlíků odpovídá. Mezi předponu spiro- a jméno uhlovodíku se do hranaté závorky umístí ve vzestupném pořádku čísla udávající počet uhlíků připojených ke spiroatomu, tj. uhlíku společnému oběma kruhům. Uhlíky se číslují tak, že číslo 1 nese ten, který leží v sousedství spiroatomu v menším kruhu, a od něho se čísluje přes spiroatom do kruhu většího:

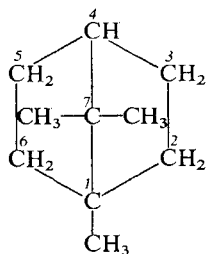


spiro[4,5]dekan

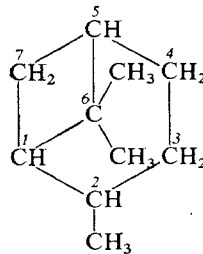
Nasyčené cyklické uhlovodíky tvořené dvěma kruhy, jimž jsou společné dva nebo více uhlíkových atomů, nesou předponu bicyklo- před jménem uhlovodíku, jemuž bicyklus počtem uhlíků odpovídá. Mezi předponu bicyklo- a základ názvu se opět do hranaté závorky, avšak v sestupném pořádku, vkládají čísla, která označují počet článků uhlíkových řetězců spojujících uhlíky, na nichž se kruhy větví. Číslování vychází z uhlíku na větvení kruhů, pokračuje po největším kruhu a končí v kruhu nejmenším. Tedy vše opačně než u spiranů:



bicyklo[3,2,1]oktan

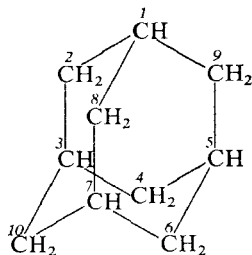


1,7,7-trimethyl-  
bicyklo[2,2,1]heptan  
(triviálně bornan)

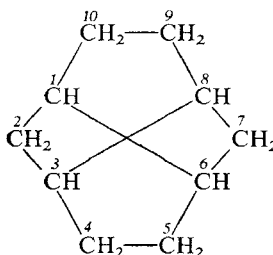


2,6,6-trimethyl-  
bicyklo[3,1,1]heptan  
(triviálně pinan)

Tricyklické uhlovodíky a systémy s větším počtem kruhů se označují podle podobných zásad a vychází se při tom z bicyklického uhlovodíku:



tricyklo[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]dekan  
(triviálně adamantan)



tricyklo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]dekan  
(triviálně twistan)

## 2.1.2 Vlastnosti vazeb a stereochemie alkanů a cykloalkanů

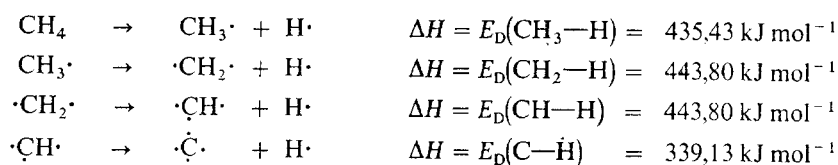
### 2.1.2.1 Délka a energie vazby, valenční úhel

V kap. 1.2.1 bylo uvedeno, že chemická vazba  $\sigma$  je kovalencí, tj. sdílením dvou elektronů opačného spinu ve vazebném molekulovém orbitalu mezi dvěma atomy. Podmínky kovalence jsou takové, že při překryvu atomových orbitalů elektronů tvořících vazbu dochází k rezonanci elektromagnetického vlnění obou elektronů za vzniku

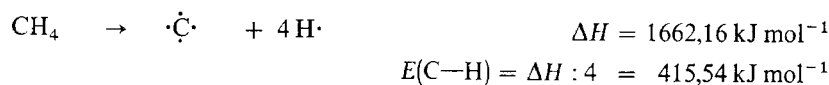
rovnováhy mezi přitažlivými čili atraktivními silami nesouhlasně nabitých elektronů a jader a odpudivými čili repulzními silami souhlasně nabitých částic obou atomů. Tento rovnovážný stav je geometricky a fyzikálně charakterizován délkou vazby představující vzdálenost mezi středem obou atomů, valenčním úhlem, který svírají osy vazebných orbitalů jednoho atomu, a silou či pevností anebo energií vazby (viz obr. 3 na str. 25).

Délka vazeb se udává v nm, valenční úhly ve stupních a obě tyto veličiny lze určit z rentgenogramů a mikrovlnných spekter. Z rentgenogramů můžeme přímo vyčíst úhel, který svírají spojnice středů atomových jader (tzv. internukleární úhel) a který se nemusí vždy krýt s úhlem svíraným osami vazebných orbitalů (tzv. interorbitální úhel). Rozdíl mezi internukleárním a interorbitálním úhlem je podstatný pouze u tzv. malých kruhů, kde je k uzavření kruhu nutná silnější deformace valenčního úhlu a vazby mají banánovitý tvar (vazby  $\tau$ ). Tak např. cyklopropan má internukleární úhel  $60^\circ$  a interorbitální úhel  $105^\circ$ , cyklobutan  $90^\circ$  a asi  $106^\circ$ . U alkanů a cykloalkanů s více než pěti uhlíky se internukleární a interorbitální úhel v podstatě kryjí.

Pevnost či energie vazby se exaktně vyjadřuje tzv. disociační energií  $E_D(A-B)$ , což je spotřebovaná nebo uvolněná tepelná energie čili entalpická změna  $\Delta H$ , odpovídající homolytickému štěpení jednoho molu na dané vazbě na plynné produkty za standardních podmínek. Disociační energie je pro každou vazbu charakteristická:



Pro méně přesné vyjadřování síly vazeb lze volit i empirický parametr, tzv. energii vazby  $E(A-B)$ , která představuje průměrnou hodnotu energie dané vazby v organické sloučenině a odvozuje se ze spalných tepel (tab. 2):



Mezi délkou vazby, energií vazby i valenčními úhly jsou vzájemné vztahy a jejich hodnoty závisejí na řadě činitelů, mezi něž patří druh vzájemně spojených atomů, druh vazby a stupeň hybridizace orbitalů, elektronegativita spojených atomů a vlivy okolních skupin, zejména násobných vazeb. Z povahy atomů jako hmotných částic určitého objemu vyplývá, že délka vazby je především ovlivňována objemem, který zaujímá atomové jádro a jeho subvalenční elektrony. Tento prostorový nárok atomu v kovalentní vazbě vyjadřuje kovalentní poloměr (tab. 3) a průměrná délka vazby se z tohoto empirického parametru získá sečtením kovalentních poloměrů spojených atomů. Podle toho je průměrná délka vazby C—C v alkanech  $0,154 \text{ nm}$  a vazby C—H  $0,107 \text{ nm}$ . Velikost kovalentních poloměrů klesá v řadách periodického systému zleva

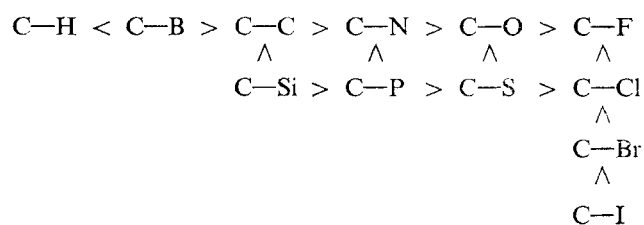
Tabulka 2. Průměrné energie vazeb některých atomů  
 $E(A-B)$  v  $\text{kJ mol}^{-1}$

Jednoduché vazby												
	—C	—H	—N	—O	—F	—B	—Si	—P	—S	—Cl	—Br	—I
C—	346	415	305	358	489	—	305	264	272	339	285	214
H—		436	391	463	564	—	318	322	348	432	366	299
N—			163	222	272	—	335	—	—	193	—	—
O—				147	188	523	369	368	—	218	201	—
F—					159	644	541	494	285	255	251	243
B—						301	—	—	—	444	368	272
Si—							226	—	293	359	289	234
P—								209	—	326	268	184
S—									264	272	213	—
Cl—										243	218	209
Br—											193	178
I—												151

Násobné vazby												
	=C	=N	=O	=S	=Si		≡C	≡N	≡O	≡Si	≡P	
C=	648	616	749	536	—	C≡	836	890	1076	—	—	
N=		419	607	—	—	N≡		946	632	—	—	
O=			499	523	—	O≡			—	—	—	
S=				431	—	Si≡			803	—	—	
Si=			640	—	—	P≡					523	

doprava a v periodické skupině stoupá shora dolů, takže pro délku vazeb uhlíku s jinými atomy platí tato závislost:



Velikost kovalentního poloměru závisí i na řádu vazby, takže kovalentní poloměry atomů vázaných násobnými vazbami jsou menší než při vazbách jednoduchých. Proto jsou násobné vazby obecně kratší než vazby jednoduché (tab. 3).

Tabulka 3. Vlastnosti některých prvků organických sloučenin

Prvek	Elektronová struktura	Izotopy	Kovalentní poloměr (nm)	Elektronegativita (eV) <sup>a)</sup>
H	1s <sup>1</sup>	<sup>1</sup> H, <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> H	0,029	2,1
B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<sup>11</sup> B, <sup>10</sup> B	0,082 (B—) 0,076 (B=) 0,069 (B≡)	2,0
C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	<sup>12</sup> C, <sup>13</sup> C, <sup>14</sup> C	0,077 (C—) 0,067 (C=) 0,060 (C≡)	2,5
N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	<sup>14</sup> N, <sup>15</sup> N	0,070 (N—) 0,060 (N=) 0,050 (N≡)	3,0
O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	<sup>16</sup> O, <sup>18</sup> O, <sup>17</sup> O	0,066 (O—) 0,055 (O=)	3,5
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	<sup>19</sup> F	0,064	4,1
Si	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	<sup>28</sup> Si, <sup>29</sup> Si, <sup>30</sup> Si	0,117 (Si—) 0,107 (Si=)	1,74
P	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	<sup>31</sup> P	0,110	2,05
S	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<sup>32</sup> S, <sup>34</sup> S, <sup>33</sup> S, <sup>36</sup> S	0,104 (S—) 0,094 (S=)	2,45
Cl	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	<sup>35</sup> Cl, <sup>37</sup> Cl	0,099	2,85
Br	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	<sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br	0,114	2,85
I	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	<sup>127</sup> I	0,133	2,20

<sup>a)</sup> 1 eV ≈ 1,6021 · 10<sup>-19</sup> J.

Nepřímo úměrná délce vazby je její energie a lze zhruba říci, že čím kratší vazba, tím více se uplatňují atraktivní síly mezi vázanými atomy a tím větší je také vazebná energie. Vyjdeme-li z tvaru orbitalů s a p, které se na vazbách v organických sloučeninách nejvíce podílejí (viz obr. 5), a uvažujeme-li jejich hybridizaci a vzájemné překryvy za vzniku vazby σ (obr. 4), vidíme, že čím více se bude na vzniku vazby podílet atomovému jádru bližší orbital s, tím bude výsledná vazba kratší a její energie větší. Porovnání vlivu hybridizace na délku a průměrnou energii vazby C—C a C—H v acyklických uhlovodících je uvedeno v tab. 4.

Tabulka 4. Vliv hybridizace na délku a energii vazby C—C a C—H

Vazby C—C			
Hybridizace vázaných atomů	Sloučenina	Délka vazby (nm)	Energie vazby (kJ mol <sup>-1</sup> )
sp <sup>3</sup> —sp <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,1537	356
sp <sup>3</sup> —sp <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	0,1510	385
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		373
sp <sup>2</sup> —sp <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub> =CH—CH=CH <sub>2</sub>	0,1465	419
sp <sup>3</sup> —sp	CH <sub>3</sub> —C≡CH	0,1459	490
sp <sup>2</sup> —sp	CH <sub>2</sub> =CH—C≡N	0,145	536
sp—sp	CH≡C—C≡N	0,1371	628
Vazby C—H			
sp <sup>3</sup> —s	CH <sub>3</sub> —H	0,1085	435
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —H	0,1086	410
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —H	0,1096	410
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—H	0,1073	398
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	0,1070	381
	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> —H	0,107	368
	sp <sup>2</sup> —s	CH <sub>2</sub> =CH—H	0,1083
sp—s	CH≡C—H	0,1055	523

Tabulka 5. Elektronegativita a polarita vazeb

Rozdíly v elektronegativitě atomů na vazbě A—B	Polarita vazby iontového charakteru A <sup>δ+</sup> —B <sup>δ-</sup> (%)	Rozdíly v elektronegativitě atomů na vazbě A—B	Polarita vazby iontového charakteru A <sup>δ+</sup> —B <sup>δ-</sup> (%)
0,2	1	1,6	40
0,4	3	1,8	47
0,6	7	2,0	54
0,8	12	2,2	61
1,0	18	2,4	68
1,2	25	2,6	74
1,4	32		

Vazba uhlíku s heteroatomy (např. C—N, C—O, C—F) se zkracuje a její energie vzrůstá s rostoucím rozdílem v elektronegativitě spojených atomů neboli s polaritou vazby (viz údaje v tab. 2 a 3). Elektronegativitu některých prvků ukazuje tab. 3.

Elektronegativitou (EN) se rozumí atraktivní síla mezi atomem a elektronem, který je ve vzdálenosti kovalentního poloměru atomu. Rozdíl elektronegativit spojených atomů je také mírou polaritavy vazby a vyjadřuje v procentech její parciální iontový charakter ve smyslu symboliky  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ , jak o tom informuje tab. 5.

Ideální valenční úhel  $109^{\circ}28'$  mají uhlíkové vazby při hybridizaci  $sp^3$  jen v případě, kdy všechny nesou stejné atomy nebo atomové skupiny a kdy vzájemné ne vazebné interakce těchto skupin jsou rovnocenné. Ve všech ostatních případech jsou valenční úhly více nebo méně deformovány. Deformaci valenčních úhlů způsobuje objem substituentů a jejich ne vazebné interakce nebo přítomnost malých kruhů či násobných vazeb. K deformacím valenčních úhlů dochází také u sloučenin v excitovaném stavu, např. při absorpci infračerveného záření (viz kap. 3.2). Příklady deformací valenčních úhlů u některých nasycených uhlovodíků jsou uvedeny v tab. 6. Jelikož k deformaci ideálního valenčního úhlu  $109,5^{\circ}$  je zapotřebí určité energie, je taková změna spojena se zvýšením celkového obsahu vnitřní, potenciální energie sloučeniny.

Tabulka 6. Valenční úhly v alkanech a cykloalkanech

Název uhlovodíku	Methan	Ethan	Propan	Cyklopropan	Cyklobutan	Cyklopentan
$\begin{array}{c} R^1 & & H \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \diagdown \\ R^2 & & H \end{array}$	$R^1 = H$          $R^2 = H$	$CH_3$          $H$	$CH_3$          $CH_3$	$\begin{array}{c}   \\ (CH_2)_2 \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ (CH_2)_3 \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ (CH_2)_4 \\   \end{array}$
Valenční úhel						
$R^1-C-R^2$ $H-C-H$	$109,5^{\circ}$          $109,5^{\circ}$	$109,5^{\circ}$          $102,3^{\circ}$	$112,6^{\circ}$          $104^{\circ}$	$\approx 105^{\circ}$          $118^{\circ}$	$\approx 106^{\circ}$          $115^{\circ}$	$108,7^{\circ}$          $109,5^{\circ}$

Deformace valenčního úhlu o  $1^{\circ}$  přináší zvýšení potenciální energie o  $0,075 \text{ kJ mol}^{-1}$ , deformace o  $5^{\circ}$  zvyšuje potenciální energii o  $1,842 \text{ kJ mol}^{-1}$  a deformace o  $10^{\circ}$  o  $7,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

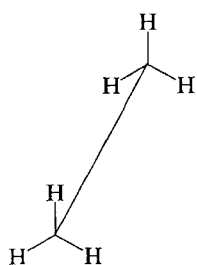
### 2.1.2.2 Konformace alkanů

V kap. 1.2.1 bylo již konstatováno, že prohloubením představ o vnitřní stavbě molekul v prostoru je konformační analýza, rozvíjená od padesátých let tohoto století a zabývající se jevy, které vznikají z volné otáčivosti kolem vazeb  $\sigma$ .

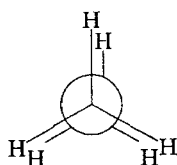
Možnost otáčení kolem jednoduché vazby způsobuje přibližování a oddalování atomů a atomových skupin, při čemž je třeba uvážit jejich vzájemné ovlivňování v prostoru, kterým jsou od sebe odděleny. Toto vzájemné ovlivňování atomů a atomových skupin se nazývá ne vazebné interakce a může nabývat charakteru přitažlivých i odpudivých sil na podobném základě, jako jsou atraktivní resp. repulzní síly

mezi molekulami (viz kap. 2.2.1). Atomy nebo atomové skupiny, které spolu nejsou přímo vázány, se mohou ovlivňovat interakcemi dipólů na polárních vazbách a interakcemi elektromagnetických polí, které atomy kolem sebe vytvářejí a které se označují jako van der Waalsovy síly.

Představíme-li si otáčení kolem vazby C—C v ethanu, dojdeme ke dvěma typickým konformacím, z nichž u jedné jsou vodíkové atomy maximálně od sebe oddálené a u druhé maximálně k sobě přiblížené. Podle návrhu W. Klynea a V. Preloga se první označuje jako *anti*-periplanární a druhá jako *syn*-periplanární. Méně jednotné je označování používající také termínů *inverzní* (angl. staggered = střídavý) pro konformaci *anti*-periplanární a *souhlasná* (angl. eclipsed = zákrytová) pro konformaci *syn*-periplanární. Ke znázornění konformací volíme buď perspektivní stereovzorce (angl. „sawhorse“ = koza na řezání dříví), anebo (podle návrhu M. S. Newmana) projekční diagramatické vzorce. Základem Newmanovy projekce je promítnutí vazeb, vycházejících z atomů spojených vazbou, kolem které atomy nebo skupiny atomů otáčíme, do roviny kolmé na tuto vazbu. Kruh schematicky odděluje oba atomy a vazby vycházející ze středu tohoto kruhu jsou na atomu bližším pozorovateli, kdežto vazby na obvodu kruhu jsou na atomu od pozorovatele vzdálenějším. Úhel, který spolu vazby vycházející z obou atomů svírají, je tzv. torzní nebo dihedralní úhel  $\tau$  a v *anti*-periplanární konformaci ethanu měří  $60^\circ$ , v *syn*-periplanární  $0^\circ$  mezi dvojicemi nejbližších vazeb C—H.

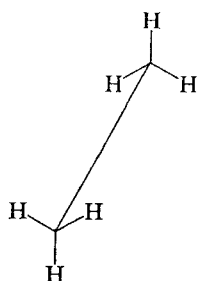


perspektivní vzorec

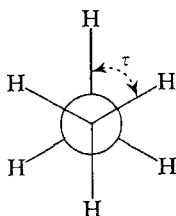


Newmanův projekční vzorec

*syn*-periplanární konformace ethanu



perspektivní vzorec

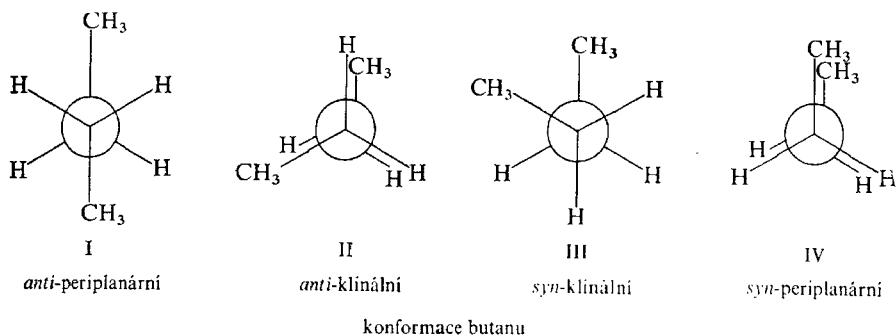


Newmanův projekční vzorec

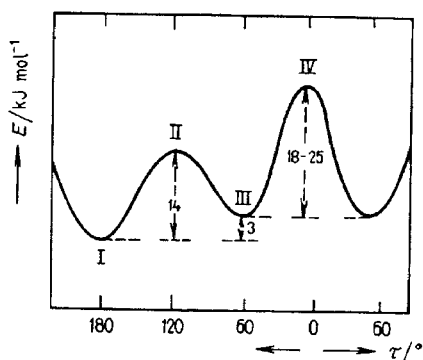
*anti*-periplanární konformace ethanu



Při otáčení butanu kolem vazby mezi druhým a třetím uhlíkem  $C^2-C^3$  najdeme mezi mnoha možnostmi čtyři typické konformace, které se od sebe liší dihedrálním úhlem mezi vazbami uhlíků s methylem. Jejich perspektivní stereovzorce byly již uvedeny na str. 28 a pomocí projekčních vzorců je můžeme znázornit takto:



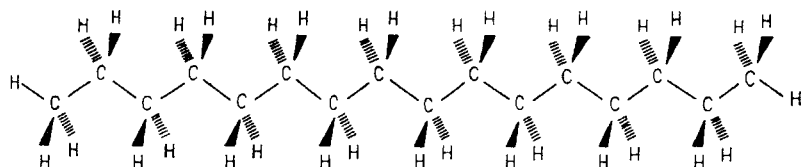
Je-li dihedrální úhel mezi vazbami  $C-CH_3$   $180^\circ$ , je konformace *anti*-periplanární a ne vazebné interakce mezi všemi atomy a atomovými skupinami jsou nejmenší. Pootočením methylu kolem vazby  $C^2-C^3$  o  $60^\circ$  se dihedrální úhel mezi vazbami  $C-CH_3$  zmenší na  $120^\circ$  a zvýší se ne vazebné interakce, protože dochází k vzájemnému přiblížení methylových skupin a vodíkových atomů. To je konformace *anti*-klinální. Zmenší-li se pootočením dihedrální úhel vazeb  $C-CH_3$  na  $60^\circ$ , zmenší se i ne vazebné interakce v porovnání s *anti*-klinální. Tato konformace nese název *syn*-klinální (angl. *gauche* = zkrivená nebo *skew* = příčná). Dalším pootočením dospíváme potom k *syn*-periplanární poloze vazeb  $C-CH_3$ , při níž jsou ne vazebné interakce nejsilnější.



Obr. 8. Změny potenciální energie s konformacemi butanu

Zvětšování ne vazebných interakcí způsobuje vzrůst celkové vnitřní či potenciální energie molekuly, a tak molekula butanu při otáčení kolem vazby  $C^2-C^3$  prochází energetickými změnami, jež vyjadřuje obr. 8. Na tomto obrázku jsou uvedeny potenciální energie v závislosti na dihedrálním úhlu vazeb  $C-CH_3$ .

Jelikož mezi energeticky nejchudší a energeticky nejbohatší konformací je jen malý rozdíl (u butanu 21 až 29 kJ mol<sup>-1</sup>), představují jednotlivé konformační izomery (konformery či rotamery) pouze energetické stavy, které za daných podmínek zaujímá větší či menší počet molekul dané sloučeniny. Konformery tedy nejsou izolovatelná chemická individua a nejde o izomery v klasickém smyslu slova. Jsou mezi sebou v rovnováze; při vyšších teplotách převládají molekuly v konformacích energeticky bohatších, při nižších teplotách zase molekuly v konformacích energeticky chudších.



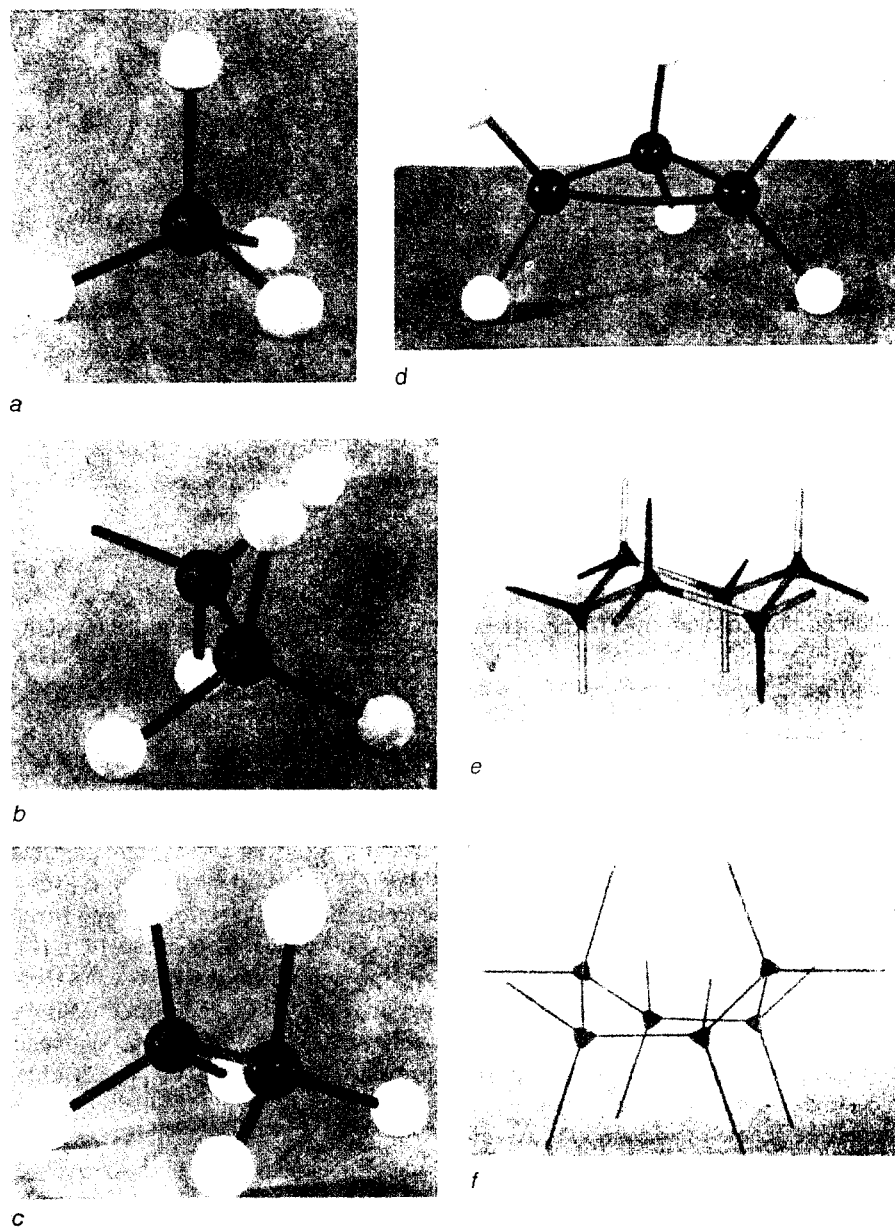
Obr. 9. *Anti*-periplanární konformace hexadekanu v krystalickém stavu

Tak potom mohou být konformacemi ovlivňovány fyzikální i chemické vlastnosti sloučenin a v souvislostech mezi konformacemi a vlastnostmi sloučenin spočívá význam konformační analýzy. V pevném nebo krystalickém stavu jsou molekuly sloučenin, tedy i uhlovodíků, převážně v konformacích s nejnižší potenciální energií, tj. s *anti*-periplanárním uspořádáním všech vazeb. Důkazy o tom podávají rentgenogramy.

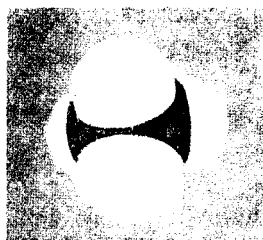
Názornou pomůckou pro vytvoření představ o prostorovém uspořádání organických molekul jsou stavebnice modelů, konstruované v podstatě na dvojím principu. Základem prvního typu jsou zpravidla různobarevné kuličky, představující zvětšená centra atomů, a drátové, pružinové nebo plastové spojovací tyčky, které představují vazby. Racionalizovanou variantou tohoto typu jsou spojené dráty či tyčky směřující do rohů pravidelného čtyřstěnu. Na těchto modelech lze dobře demonstrovat délku vazeb a valenční úhly i jejich deformace, konformace a konfigurace (obr. 10).

Kuličkové nebo tetraedrové modely jsou vlastně zhmotněnou stylizací van't Hoffovy a Le Belovy hypotézy a perspektivních stereovzorců. Jednou z nejdokonalejších stavebnic tohoto typu jsou tetraedrové modely podle A. S. Dreidinga, vyrobené v poměrném měřítku s velkou přesností různých délek vazeb a valenčních úhlů z ocelového drátu a trubic do sebe navzájem zapadajících, což umožňuje simulovat co nejlépe geometrii molekul.

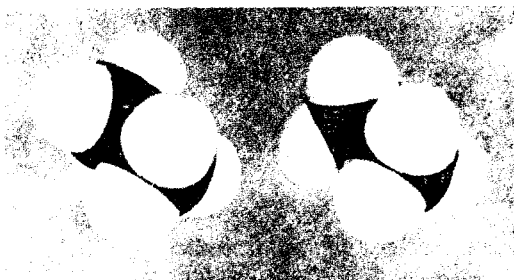
Určitou nevýhodou modelů na principu kulička–tyčka i modelů tetraedrových je nedokonalé a málo názorné vystižení prostorových nároků atomů charakterizované van der Waalsovými a kovalentními poloměry. Modely neumožňují utvořit si přesnou představu o sterických zábranách a nevazebných interakcích. K demonstraci prostorového vyplnění slouží tzv. kalotové modely (franc. calotte = čepička bez štítku, polokulová pokrývka mnišské tonzúry): Základem kalotových modelů jsou kulové úseče. Vodík je znázorněn bílou polokoulí, čtyřvazný uhlík černým tělesem, které



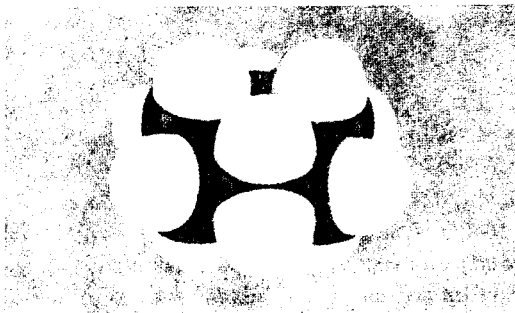
Obr. 10. Kuličkové modely  
*a* – methan, *b* – ethan v *anti*-periplanární konformaci, *c* – ethan v *syn*-periplanární konformaci,  
*d* – cyklopropan, *e* – cyklohexan v židlíčkové konformaci (tetraedrové modely), *f* – cyklohexan  
ve vaničkové konformaci (tetraedrové modely)



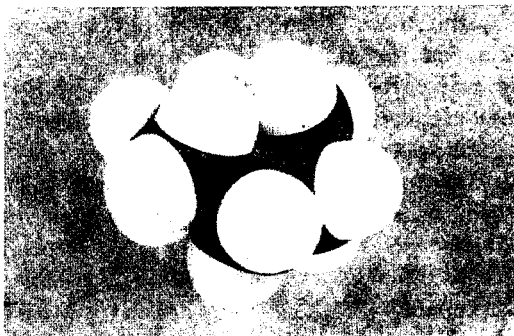
a



b

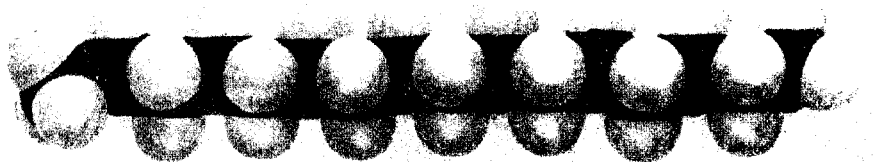


c



d

Obr. 11. Kalotvé modely  
 a – methan, b – ethan v *anti*-periplanární a *syn*-periplanární konformaci,  
 c – cyklohexan v židlíčkové konformaci,  
 d – cyklohexan ve vaničkové konformaci,  
 e – hexadékan v *anti*-periplanární konformaci



e

vzniká čtvrtým seříznutím koule ve směru do vrcholů pravidelného tetraedru a ve vzdálenosti kovalentního poloměru od středu této koule. Spojením kalot pomocí vhodných spojek pak vzniká kompaktní model molekuly, velice dobře znázorňující vyplnění prostoru jednotlivými atomy a ukazující tak možné sterické zábrany i přiblížení atomů a atomových skupin, jehož výsledkem mohou být nevazebné interakce (viz obr. 10 a obr. 11).

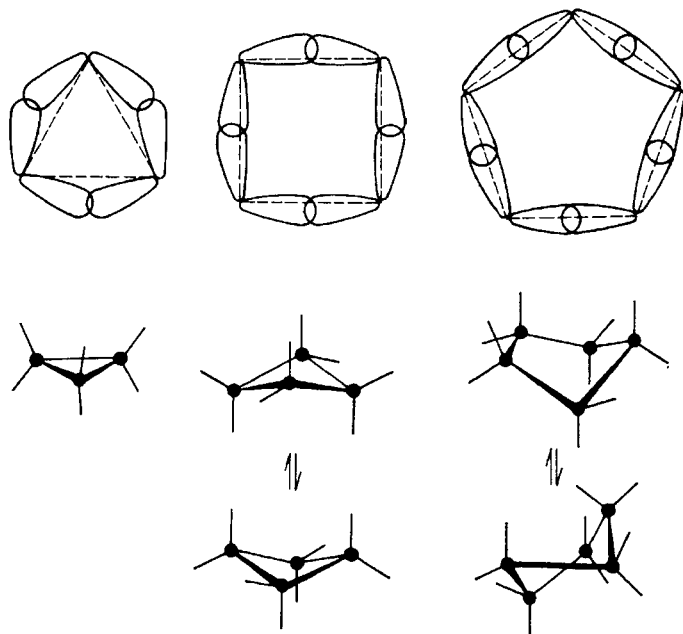
Jistou nevýhodou kalotových modelů je opět obtížné určení valenčních úhlů a délky vazeb. Původní stavebnici vypočítal a sestrojil H. A. Stuart a její inovaci podle novějších poznatků uskutečnil G. Briegleb. Proto se tyto náročné a poměrně drahé modely nazývají také Brieglebovy–Stuartovy modely.

### 2.1.2.3 Konformace a konfigurace cykloalkanů

Významné poznatky o souvislostech mezi prostorovým uspořádáním a vlastnostmi byly získány zejména u cykloalkanů. Uzavřením kruhu se otáčení kolem vazeb C—C může omezit nebo i téměř vyloučit. Uzavření malých kruhů, mezi něž počítáme trojčlenný, čtyřčlenný a pětičlenný, vyžaduje deformaci obvyklého valenčního úhlu, a to tím větší, čím je kruh menší. Deformace valenčního úhlu musí vést ke zvýšení potenciální energie ve srovnání s odpovídající acyklickou sloučeninou. Cykloalkany s větším počtem článků než pět nemusí mít valenční úhly mezi uhlíkovými vazbami deformovány od obvyklé hodnoty ( $109,5^\circ$ ), pokud nejsou rovinnými útvary a pokud v nich zůstane zachováno napojení cik-cak jednotlivých uhlíků. Ale i potom může omezení rotace způsobovat větší nevazebné interakce mezi atomy a atomovými skupinami, než tomu je na uhlíkovém řetězci nocyklickém. A tyto nevazebné interakce dané stereochemií kruhu rovněž přispívají ke zvýšení potenciální energie v porovnání se sloučeninou acyklickou. Zřetelné je to zejména u tzv. středních kruhů ( $C_8$  až  $C_{11}$ ). U kruhů obsahujících dvanáct a více článků (tzv. velkých kruhů) lze již předpokládat značnou rotaci a jejich potenciální energie se blíží hodnotám paralel nocyklických. Rozdíl mezi potenciální energií cykloalkanu a odpovídajícího alkanu se obvykle nazývá napětí kruhu a je uveden v tab. 6. Napětí kruhu lze měřit na základě spalných tepel. V homologické řadě alkanů stoupá spalné teplo poměrně přesně o  $659 \text{ kJ mol}^{-1}$  na skupinu  $-\text{CH}_2-$ . U cykloalkanů tomu tak není a odchylky jsou závislé buď na odchylkách valenčních úhlů od  $109,5^\circ$  čili tzv. Baeyerovo pnutí, anebo na nevazebných interakcích. Nevazebné interakce se též nazývají Pitzerovo pnutí a u středních kruhů, kdy konformace vynucuje blízkost protilehlých částí kruhu, se takové nevazebné interakce označují jako transanulární.

Cyklopropan musí být rovinným útvarem, protože tři body rovinu definují. Hlavním zdrojem jeho napětí je Baeyerovo pnutí, avšak svůj podíl mají i nevazebné interakce, jelikož rovinné uspořádání uhlíků v cyklopropanu způsobuje *syn*-periplanární uspořádání vazeb. I když spojnice středů uhlíkových atomů představují internukleární úhel  $60^\circ$ , nemusí to být úhel, který spolu svírají uhlíkové vazby. Vyjdeme-li podle C. A. Coulsona a W. A. Moffitta z koncepce vazeb  $\tau$  banánovitěho tvaru (str. 33), můžeme připustit vybočení orbitalů, vytvářejících vazby C—C, z úhlu  $60^\circ$  (obr. 12).

Toto vybočení C—C vazebných orbitalů je však spojeno se změnou rozsahu orbitálního překryvu, a tím i se změnou vlastností vazeb C—C. S určitým zjednodušením lze tuto změnu orbitálního překryvu považovat za přechod mezi maximálním překryvem dvou orbitalů  $sp^3$  ve směru osy obou orbitalů při vzniku vazby  $\sigma$  ve vazbě C—C a bočním překryvem dvou orbitalů  $p_z$  při vzniku vazby  $\pi$  ve vazbě C=C (viz obr. 4 a obr. 6). Z toho plyne zvýšený podíl orbitalu p na vazbách C—C v cyklopropanu



Obr. 12. Vazebné překryvy orbitalů p uhlíků a stereochemie cyklopropanu, cyklobutanu a cyklopentanu

a jejich umístění mimo nejkratší spojnice uhlíkových středů dává možnost překryvů s event. sousedícími vazbami  $\pi$  nebo činidly, které tyto vazby atakují. Cyklopropan a cyklopropylový zbytek se vlastnostmi často blíží spíše ethylenu nebo vinylovému zbytku než nasyceným uhlovodíkům. Svědčí o tom i výsledky rozboru elektronových hustot v rentgenogramech trojčlenných kruhů, podobnost valenčního úhlu H—C—H u cyklopropanu ( $118^\circ$ ) s valenčním úhlem H—C—H u ethylenu ( $\approx 120^\circ$ ), naznačující zvýšený podíl orbitalu s na vazbě C—H a přibližující se hybridizaci  $sp^2$  uhlíku v této vazbě. Byly také experimentálně nalezeny příklady konjugačních efektů trojčlenných kruhů s dvojnou vazbou, aromatickým jádrem apod.

Cyklobutan a čtyřčlenný kruh není zcela planární, protože se může vlivem malé, ale určité otáčivosti kolem úhlopříčky překlápět a zaujmout tak konformaci, v níž obě poloviny svírají úhel přibližně  $150$  až  $155^\circ$ . Hnací silou tohoto sklopení je energetický zisk ze zmenšení nevazebných interakcí *syn*-periplanárních vazeb, ke kterým by

docházelo při zcela rovinném uspořádání (obr. 10). Hlavním zdrojem napětí je i u čtyřčlenného kruhu Baeyerovo pnutí. Vybočení C—C vazebných orbitalů z internukleárního úhlu je podstatně menší než u cyklopropanu a jejich vazebný překryv je větší, jak ukazuje obr. 10. To je příčinou určité podobnosti s vlastnostmi cyklopropanu (např. štěpení kruhu) i určitých rozdílů proti vlastnostem cyklopropanu a větší podobnosti s nasycenými uhlovodíky (např. nebyly pozorovány konjugační efekty).

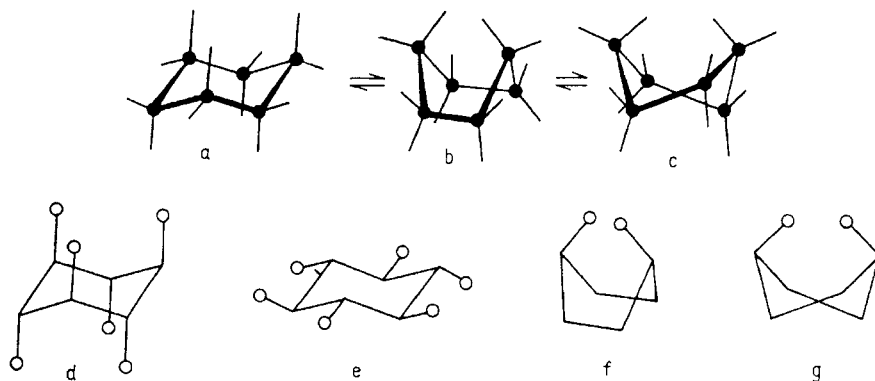
Vazby v cyklobutanu se dále projevují větší délkou (0,156 nm) a zvětšeným úhlem H—C—H (= 115°), nasvědčujícím rovněž zvýšenému podílu orbitalu s na vazbě C—H a podobnost s sp<sup>2</sup>-hybridizací uhlíku v této vazbě.

Cyklopentan má z malých kruhů nejmenší Baeyerovo pnutí, protože obvodový úhel pravidelného pětiúhelníku je 108°. Snaha po zmenšení interakcí *syn*-periplanárního uspořádání vazeb C—H při seskupení všech uhlíků cyklopentanu v jedné rovině a možnost určitého otáčení kolem vazeb C—C je příčinou existence dvou konformací, jedné tzv. obálkové, při níž čtyři uhlíky leží v jedné rovině a pátý mimo ni, a druhé, položdílkovitě, kdy v rovině jsou tři sousedící uhlíky a jeden je nad a jeden pod touto rovinou (obr. 10). Interakce, které i přesto v obou konformacích pětičlenného kruhu zůstávají, jsou hlavní příčinou jeho napětí.

Tabulka 7. Spalná tepla a napětí cykloalkanů  
(v kJ mol<sup>-1</sup>)

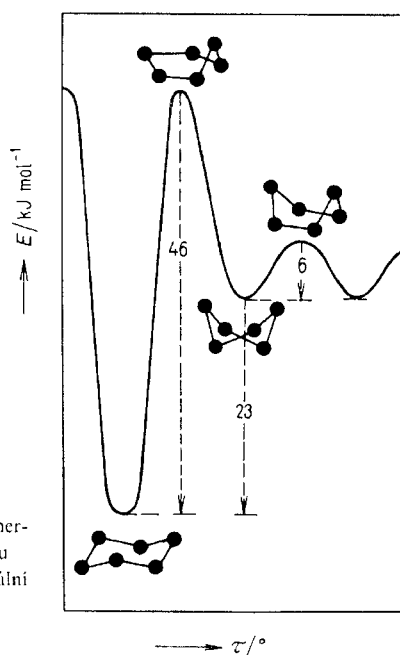
Počet skupin —CH <sub>2</sub> — (velikost kruhu) <i>n</i>	Změna entalpie reakce (spalné teplo) $\Delta H$	Napětí kruhu $\Delta H - n \cdot 659,0$
1 (v alkanech)	659,0	0 (pro alkan)
2	1 411,8	93,8
3	2 092,6	115,6
4	2 746,5	110,5
5	3 322,2	27,2
6	3 954,0	0,0
7	4 639,4	26,4
8	5 312,2	40,2
9	5 983,8	46,9
10	6 640,3	50,2
11	7 295,1	46,1
12	7 918,1	10,0
13	8 588,8	21,8
14	9 226,0	0,0
15	9 891,3	6,2
17	11 188,8	-14,2

Cyklohexan s planárním uspořádáním uhlíků by vyžadoval deformaci úhlu vazeb C—C na  $120^\circ$ , protože to je velikost obvodového úhlu pravidelného šestiúhelníku. Přitom, jak ukazuje tab. 7, u cyklohexanu žádné kruhové napětí neexistuje a spalné teplo připadající na skupinu —CH<sub>2</sub>— má stejnou číselnou hodnotu jako u uhlovodíků acyklických. Lze odvodit tři typické konformace cyklohexanu bez Baeyerova pnutí, za zachování úhlu  $109,5^\circ$  vazeb C—C: konformaci židličkovou (angl. chair =



Obr. 13. Konformace cyklohexanu

*a* – židličková (chair), *b* – vaničková (boat), *c* – zkřížená vanička (twist). *d* – axiální vazby, *e* – ekvatoriální vazby, *f* a *g* – pseudoaxiální vazby na uhlících 1 a 4 ve vaničkové konformaci (*f*) a konformaci twist (*g*)



Obr. 14. Závislost potenciální energie na konformaci cyklohexanu  
*E* – energie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\tau$  – dihedrální úhel



židle), konformaci vaničkovou (angl. boat = loďka) a konformaci zkřížené vaničky (angl. twist boat, twist = zkroucený).

Ve srovnání s malými kruhy je otáčivost kolem vazeb C—C cyklohexanu větší a jednotlivé konformace mohou přecházet jedna v druhou s poměrně malými energetickými změnami. Průběh změn potenciální energie v závislosti na konformaci cyklohexanu je znázorněn na obr. 14.

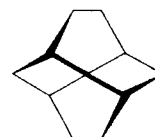
Nejnižší potenciální energii má konformace židličková, u které jsou všechny vazby v *anti*-periplanární poloze a mají nejmenší nevazebné interakce. Trojice nesousedících atomů leží vždy ve dvou rovnoběžných rovinách a vazby jdoucí mimo kruh jsou dvojího druhu. Axiální (obr. 13d) jsou kolmé k rovinám tvořeným uhlíky a ekvatoriální (obr. 13e) se od těchto rovin odchylní zhruba o 20° střídavě nad a pod. Vaničková konformace má dvě dvojice uhlíkových atomů v jedné rovině a zbývající uhlíky, které tyto dvojice oddělují, jsou nad rovinou uvedených čtyř uhlíků. Vazby čtyř koplánárních uhlíků jsou v *syn*-periplanárním uspořádání a na uhlících v poloze 1 a 4 jsou pseudoekvatoriální a pseudoaxiální vazby. Na pseudoaxiálních vazbách může docházet ke značným nevazebným interakcím, středy vodíkových atomů jsou od sebe vzdáleny pouze 0,18 nm, při čemž součet jejich van der Waalových poloměrů je 0,24 nm (viz obr. 13f). Proto je tedy vaničková konformace o 29 kJ mol<sup>-1</sup> bohatším útvarem než konformace židličková, jak ukazuje obr. 14. Tendence minimalizovat Pitzerovo pnutí ve vaničkové konformaci vede k jejímu zkroucení na zkříženou vaničku, v níž se atomy nebo atomové skupiny na pseudoaxiálních vazbách vzájemně oddalují a kdy se i vlivem zkroucení zmenšují interakce *syn*-periplanárních vazeb na zbývajících čtyřech uhlících (viz obr. 13g). Přechod vaničkové konformace do formy zkřížené vaničky představuje změnu energie pouze o 6 kJ mol<sup>-1</sup> (obr. 14), což ukazuje značnou flexibilitu vaničkových konformací a snadné přecházení jedné v druhou. Naproti tomu židličková konformace je vlivem malého obsahu potenciální energie útvar rigidnější a k jejímu přechodu do konformací vaničkových je třeba překonávat energetickou či rotační bariéru 46 kJ mol<sup>-1</sup>, na jejímž vrcholu je položidličková konformace s určitým Baeyerovým pnutím (obr. 14). V rovnováze cyklohexanových konformací při normální teplotě je konformace židličková proti vaničkovým preferována v poměru 10 000:1. Z toho pak vyplývá, že šestičlenné kruhy jsou za běžných podmínek většinou v židličkové konformaci a že konformace vaničková je výjimkou, vynucenou zpravidla strukturálními důvody. Je tomu tak zejména u cykloalkanů s větším počtem kruhů. Vaničkové konformace nalezneme např. u bicyklo[2,2,1]heptanu a bicyklo[2,2,2]oktanu, zkřížené vaničky jsou v tricyklo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]dekanu, který má podle toho triviální název twistan.



bicyklo[2,2,1]heptan



bicyklo[2,2,2]oktan



tricyklo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]dekan  
čili twistan

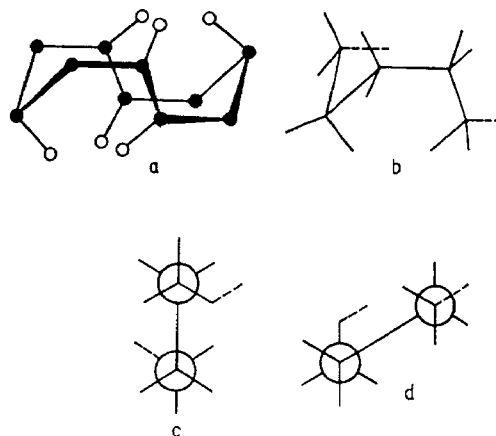
K cyklohexanovému kruhu v židlíčkové konformaci mohou být substituenty připojeni buď na axiálních, nebo na ekvatoriálních vazbách. Protože však na ekvatoriálních vazbách jsou ne vazebné interakce vždy menší než na vazbách axiálních, budou ve směsi konformerů termodynamicky nejstabilnější a preferované ty, které ponесou co nejvíce substituentů na ekvatoriálních vazbách. Ale i tak dochází k ustávení mobilních rovnovážných stavů závislých na efektivním objemu substituentů a na podmínkách, ve kterých sloučenina je. Se stoupající teplotou vzrůstá podíl méně stabilního konformeru; složení rovnovážné směsi mohou ovlivňovat solvatační jevy, vodíkové můstky aj. Ekvatoriální poloha substituentu má vliv i na jeho reaktivitu, protože umožňuje snadnější přístup činidla k reaktivnímu centru, než by tomu bylo v poloze axiální, kde je substituent stíněn jednak kruhem, jednak vodíkovými resp. jinými atomy v ostatních axiálních polohách. Změnu volné energie při přechodu substituentu z ekvatoriální do axiální polohy lze určit z měření fyzikálních vlastností nebo rovnováhy izomerace, při kterých se konformace studovaného substituentu zajišťuje terc.butylovým zbytkem na kruhu, protože ten je prakticky vždy jen v ekvatoriální poloze. Změny volné energie mezi substituenty v obou konformacích a zastoupení ekvatoriálního izomeru ve směsi konformerů při 20 °C viz v tab. 8.

Tabulka 8. Změna volné energie mezi ekvatoriálním a axiálním konformerem a obsah ekvatoriálního konformeru v rovnovážné směsi při 20 °C

Substituent	Změna volné energie $\Delta F$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Podíl ekvatoriálního konformeru (%)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	16,7	99,9
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	8,8	97
CH <sub>3</sub> —	6,3 až 8,0	92 až 96
—NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6,3 až 8,4	92 až 97
—NH <sub>2</sub>	4,6 až 7,1	86 až 95
—NO <sub>2</sub>	5,4	90
—COOCH <sub>3</sub>	4,2 až 4,6	85 až 86
—OH	1,7 až 3,8	65 až 82
—Cl	1,3 až 2,1	62 až 70
—I	1,7	65
—CN	0,4 až 0,8	54 až 58

Sedmičlenný kruh a střední kruhy (C<sub>8</sub> až C<sub>11</sub>) jsou podobně jako cyklohexan prosty Baeyerova pnutí, avšak proti šestičlennému kruhu zde uspořádání cik-cak uhlíkového řetězce vede ke zvýšení ne vazebných interakcí. Sedmičlenný kruh, jak už naznačuje hodnota jeho kruhového napětí v tab. 7, se v mnohém podobá kruhu pětičlennému a hlavním zdrojem napětí je u něho Pitzerovo pnutí vyplývající ze *syn*-periplanárního uspořádání vazeb. U středních kruhů k obvyklému Pitzerovu pnutí na *syn*-periplanárních vazbách přistupují interakce *trans*-anulární mezi proti-

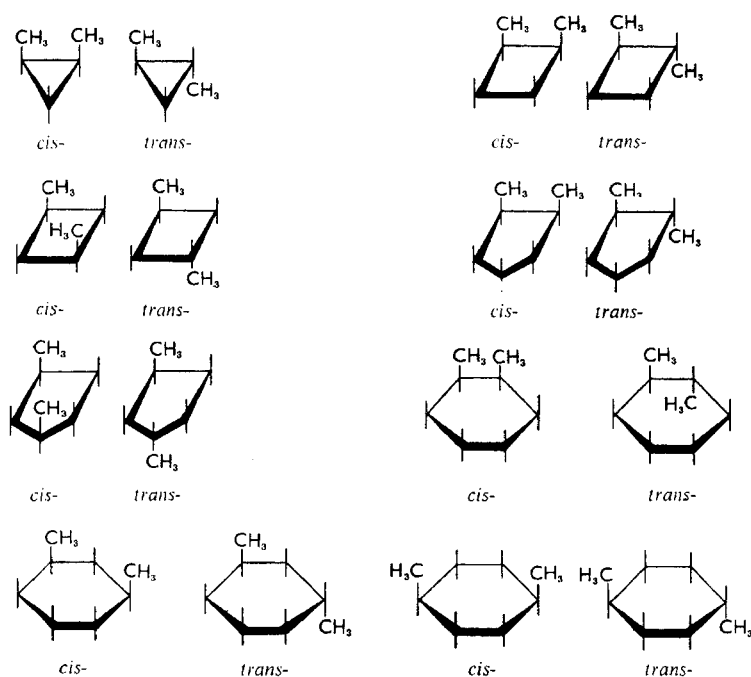
lehlými částmi kruhu. Lze to demonstrovat na cyklodekanu, u něhož byla konformace rentgenograficky prokázána a u něhož se dvě trojice vodíkových atomů na tzv. intraanulárních (lat. = uvnitř kruhu) vazbách dostávají do interakce (obr. 15). Tyto interakce mohou vést k tzv. *trans*-anulárním (lat. = přes kruh) reakcím, jak již o tom byla zmínka v kap. 1.2.1. Oblastí napětí ve středních kruzích je konformační segment pěti atomů, v němž mají dvě dvojice vicinálních (lat. = sousedících) uhlíků *syn*-periplanární uspořádání vazeb, analogické vaničkové formě cyklohexanu (obr. 15).



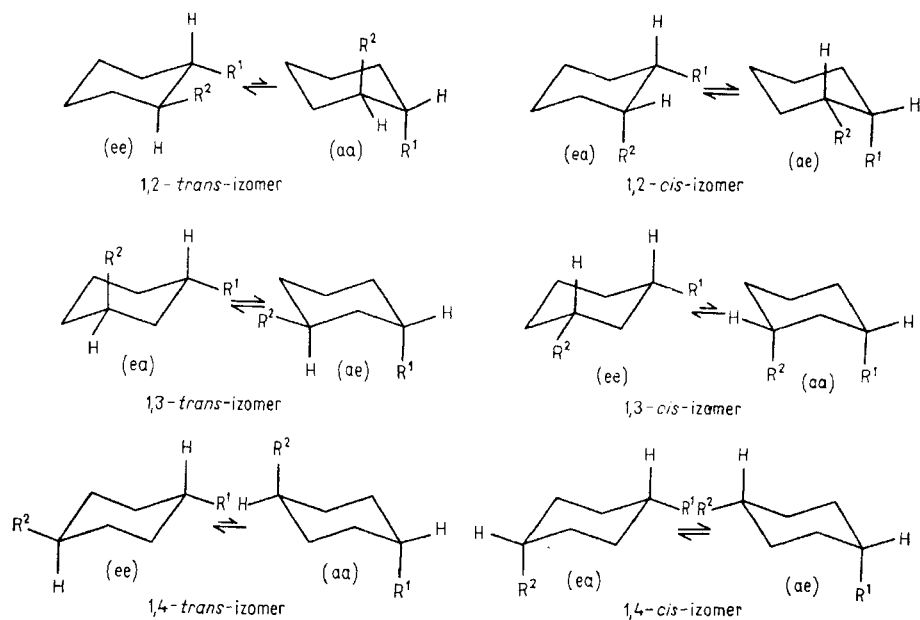
Obr. 15. Konformace cyklodekanu  
*a* – intraanulární vazby, *b* – konformační segment pěti uhlíků, vyskytující se ve středních kruzích, *c* a *d* – dvojice vicinálních uhlíků tohoto segmentu se synklinálním uspořádáním vazeb

Prostorové rozložení uhlíků v malých ( $C_3$  až  $C_5$ ), obyčejných ( $C_6$  a  $C_7$ ) i středních ( $C_8$  až  $C_{11}$ ) kruzích rozděluje vazby z těchto uhlíků vycházející na dva druhy, které ze stereochemického hlediska nejsou ekvivalentní. Jedny směřují nad rovinu nebo roviny, v nichž leží uhlíkové atomy, a druhé pod tyto roviny, takže při více než jednom substituentu není lhostejné, na kterou stranu roviny nebo rovin uhlíků vazby se substituenty směřují. Dospíváme tak k pojmu geometrické izomerie a konformačních izomerů. Zatímco konformace popisuje jevy vyplývající z otáčivosti kolem vazeb, konfigurace popisuje jevy plynoucí z fixního rozložení vazeb v prostoru. Jsou-li vazby se substituenty na stejné straně roviny kruhu, mluvíme o *cis*-izomerech; jsou-li na protilehlých stranách, mluvíme o *trans*-izomerech. *Cis*-izomery i *trans*-izomery jsou na rozdíl od konformerů izolovatelná chemická individua a liší se od sebe fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Pro znázorňování geometrické izomerie cykloalkanů používáme příslušné mnohoúhelníky, u nichž podle W. N. Hawthortha část vystupující z nákresny někdy zesilujeme a v rozích mnohoúhelníků kreslíme svislými čarami vazby směřující nad a pod rovinu kruhu (obr. 16).

Konformační rozbor geometrických izomerů dialkylcyklohexanů, uvedený na obr. 17 ukazuje, který z izomerů je energeticky nejvýhodnější a termodynamicky nejstabilnější. Jak ve směsích molekul izomeru jednoho druhu, tak při rovnovážných reakcích, kdy mohou vznikat oba geometrické izomery, budou vždy převládat ty,



Obr. 16. Geometrické izomery dimethylderivátů cyklopropanu, cyklobutanu, cyklopentanu a cyklohexanu

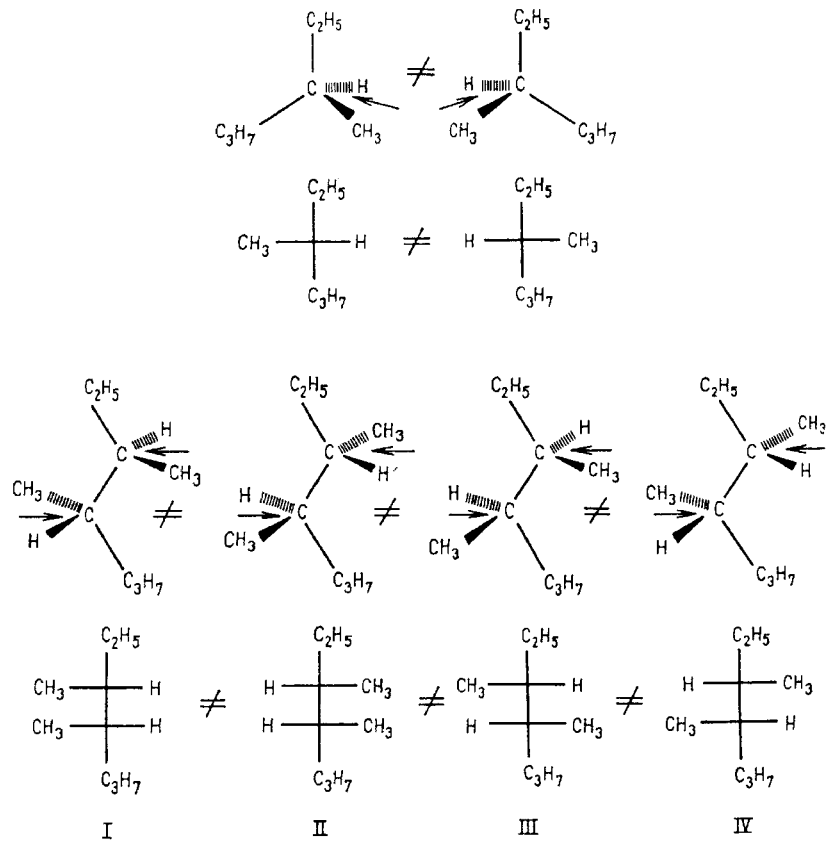


Obr. 17. Konformace geometrických izomerů dialkylcyklohexanů

kteře mohou mít oba substituenty v ekvatoriální poloze. Méně stabilní a méně četné budou izomery, které mají jeden substituent v ekvatoriální a jeden v axiální poloze, a nejméně stálé a v rovnovážné směsi nejméně četné budou ty, které mají na axiálních vazbách oba substituenty.

### 2.1.2.4 Chiralita a optická izomerie

Izomery s rozdílnou konfigurací se mohou mít k sobě jako předmět ke svému obrazu v zrcadle nebo jako pravá ruka k levé a nelze žádným způsobem dosáhnout toho, aby se kryly a ztotožnily. Takové sloučeniny se označují jako chirální a jejich chiralita (řec. cheir = ruka) se projevuje především v tom, že opačně stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla. Ostatní běžné chemické a fyzikální vlastnosti takových izomerů jsou shodné. Příkladem jednoduché chirální sloučeniny je uhlovdík, který má na jednom uhlíku připojeny čtyři rozdílné uhlovdíkové zbytky, jak tomu je např.



Obr. 18. Optické izomery a Fischerova projekce 3-methylhexanu a 3,4-dimethylheptanu

u 3-methylhexanu. Obecně je uhlík nesoucí čtyři různé substituenty tzv. asymetrický uhlík a izomery, které poskytuje, se nazývají antipody nebo enantiomery, a to buď pravotočivé (+) nebo levotočivé (-). Ekvimolekulární směs obou optických izomerů je opticky inaktivní, rovinu polarizovaného světla nestáčí, protože se optický efekt obou izomerů navzájem ruší. Taková směs se nazývá racemát. Lze ji opět rozštěpit v oba antipody, ale v mnoha případech není pouhou fyzikální směsí, nýbrž skutečnou racemickou sloučeninou, lišící se v běžných fyzikálních vlastnostech (bodů tání, boru varu, rozpustnosti) od obou antipodů. Asymetrie konfigurace se pochopitelně neomezuje jenom na uhlík. Asymetrickými atomy mohou být i síra, dusík, fosfor, arsen, bor, křemík a kovy v komplexních sloučeninách.

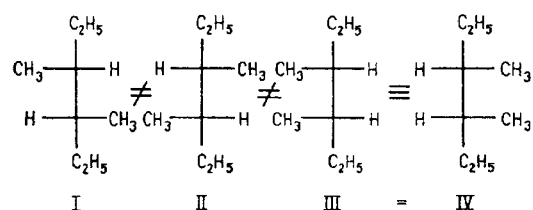
Se vzrůstajícím počtem asymetrických atomů se zvětšuje počet optických izomerů řadou  $2^n$ , kde  $n$  je počet asymetrických atomů. Ke grafickému znázorňování a analýzám těchto jevů se podobně jako u konformace vedle perspektivních stereovzorců používá vzorců projekčních. Klasickým příkladem jsou projekční vzorce podle E. Fischera. Konvence, podle níž se Fischerovy vzorce kreslí, vychází z toho, že řetězec, v němž jsou zastoupeny asymetrické uhlíky, znázorňuje svislá úsečka, na které je nahoře vždy skupina s nejvyšším oxidačním stupněm, pokud jde o deriváty uhlovodíků. Do této svislé úsečky se uhlíkový řetězec promítá tak, že vycházejíce z jeho *anti*-periplanárního uspořádání pozorujeme každý asymetrický atom zvlášť a tak, aby vazby pozorovaného uhlíku s dalšími dvěma uhlíky směřovaly od pozorovatele nazad a zbývající dvě vazby s rozdílnými substituenty vystupovaly směrem k pozorovateli. Tyto vazby znázorňuje vodorovná úsečka, křížící svislou. Substituent, který vidíme napravo, píšeme na pravou stranu od svislé úsečky, a ten který pak vidíme nalevo, píšeme na stranu levou. V průsečíku obou úseček je asymetrický uhlík, avšak nevypisuje se značkou (obr. 18).

Při dvou asymetrických uhlících, což je např. případ 3,4-dimethylheptanu (obr. 17), existují celkem čtyři stereoizomery. Stereoizomery ve dvojici I, II a ve dvojici III, IV mají na symetrických uhlících opačnou konfiguraci, jsou tedy optickými antipody čili enantiomery a vytvářejí dva racemáty. Mezi dvojicemi I, III a II, IV je vztah diastereoizomerní, protože na jednom z asymetrických uhlíků je shodná konfigurace a na druhém (nebo ostatních u složitějších molekul) je konfigurace rozdílná. Mezi oběma racemáty, které dvojice stereoizomerů 3,4-dimethylheptanu vytvářejí, je rovněž diastereoizomerní vztah. Operaci ztotožňování můžeme u Fischerových projekčních vzorců provádět pouze jejich otáčením v rovině nákresny kolem myšleného středu vzorce. Provedeme-li takovou operaci u Fischerových vzorců uvedených na obr. 18, vidíme, že ke ztotožnění nelze dospět, a že tedy jde o stereoizomery.

Co jsme si řekli o počtu stereoizomerů v závislosti na počtu asymetrických uhlíků, platí v případě, kdy jsou asymetrické uhlíky ve sloučenině rozdílné. Když molekula obsahuje dva nebo více stejných asymetrických uhlíků, pak je počet stereoizomerů menší. Jednoduchým příkladem je 3,4-dimethylhexan, který má oba asymetrické uhlíky stejné (obr. 19).

Provedeme-li operaci ztotožňování u stereoizomerů 3,4-dimethylhexanu, vyjádřených vzorci I a II, otočením kolem středu vzorce o  $180^\circ$ , k identitě nedospějeme

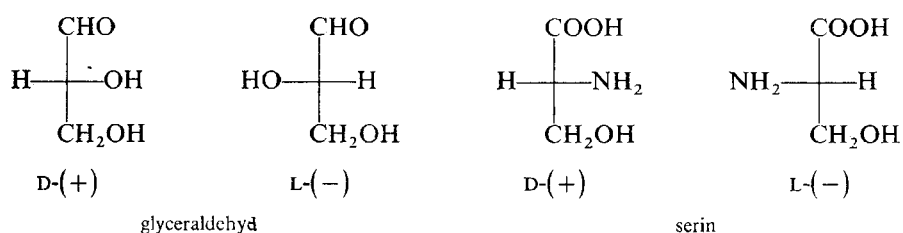
a vzorce představují optické antipody vytvářející štěpitelný racemát. Provedeme-li tutéž operaci u vzorců III a IV, zjistíme, že se vzorce kryjí, a že tedy jde o tutéž molekulu, diastereoizomerní antipodům I a II. Vzorcem III nebo IV můžeme proložit rovinu symetrie, dělící molekulu na dvě poloviny, které se mají k sobě jako předmět



Obr. 19. Fischerova projekce 3,4-dimethylhexanu

ke svému zrcadlovému obrazu nebo pravá ruka k levé a optický efekt jednoho asymetrického uhlíku je kompenzován optickým efektem druhého asymetrického uhlíku, protože pořadí atomů a atomových skupin na těchto dvou uhlících je opačné. Takovým symetrickým molekulám chirálních sloučenin říkáme mezoforma. Nelze je štěpit v optické antipody.

Fischerova projekce vznikla při studiu cukrů a používá se dosud zejména k vyjadřování konfigurace aminokyselin. Základem označení konfigurace podle E. Fischer je glycerinaldehyd a serin. Jejich pravotočivé antipody se označují symbolem D a levotočivé symbolem L.



Všechny sloučeniny, které můžeme chemickými postupy převést na D- nebo L-glyceraldehyd či serin anebo je z nich synteticky připravit, musí mít na asymetrickém uhlíku, odpovídajícím druhému uhlíku glycerinaldehydu či serinu, stejnou konfiguraci a řadí se tak buď do řady D, nebo do řady L. Je však třeba si uvědomovat, že takto pojaté označování konfigurace je jen dohodou a klasifikační konvencí. Symboly D a L neoznačují smysl stáčení roviny polarizovaného světla, takže i sloučeniny řady D mohou být levotočivé, a naopak. Stáčení roviny lineárně polarizovaného světla je fyzikální konstantou dané sloučeniny a souvisí s vnitřními vztahy mezi elektromagnetickými poli atomových jader a elektronů.

Novější a univerzálnější přístup k popisu konfigurace na asymetrických atomech používá konvence, kterou navrhli R. S. Cahn, C. K. Ingold a V. Prelog. Podle nich se

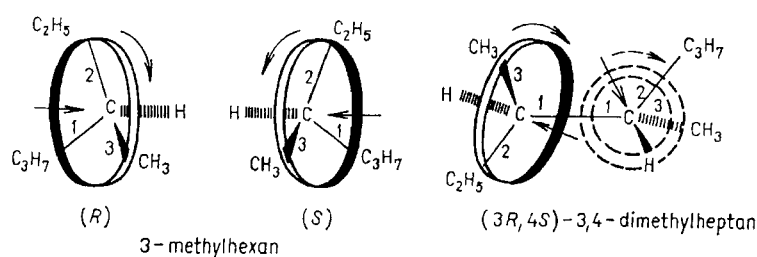
situace na každém asymetrickém uhlíku popisuje symboly *R* a *S* zhruba podle těchto principů:

1. Určí se počet chirálních center.

2. Stanoví se posloupnost substituentů kolem chirálního centra sestupně podle atomového čísla prvků vázaných na chirální centrum. Jsou-li prvky stejné, rozhodují dále atomová čísla atomů na tyto prvky vázaných.

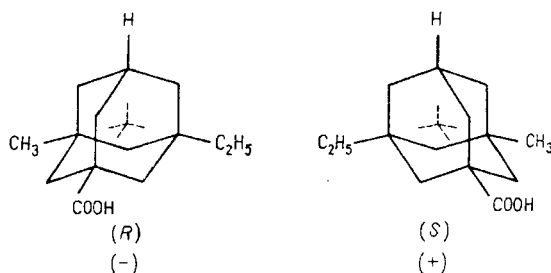
3. Zvolí se pohled na molekulu resp. její model či vzorec tak, že se pozoruje ve směru vazby chirálního centra se substituentem nejnižšího pořadí a ze strany opačné této vazbě. Lze si představit vazbu na tento substituent jako hřídel volantu, na jehož obvodu leží zbývající tři substituenty. Sledujeme-li jejich posloupnost a je-li tato posloupnost souhlasná se smyslem otáčení hodinových ručiček, tj. zleva doprava, jde o konfiguraci *R*. Posloupnost opačného směru je konfigurací *S*.

4. Tímto způsobem se označí konfigurace na každém chirálním centru v molekule, jak ukazuje obr. 20.



Obr. 20. Označování konfigurace *R/S* na 3-methylhexanu a 3,4-dimethylheptanu

Obr. 21. Centrální chiralita u adamantanu. Optické antipody 3-ethyl-5-methyltricyklo[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]dekan-1-1-karboxylové kyseliny (imaginární chirální centrum je čárkováno)



Asymetrický atom je pouze jednou, a nikoliv nezbytnou podmínkou chirality. Obecnou podmínkou je chirální vztah dvou izomerů, který lze přirovnat k vztahu pravé ruky k levé nebo ke vztahu mezi předmětem a jeho zrcadlovým obrazem. Jinou pomůckou identifikace chiralit sloučeniny je nepřítomnost prvků symetrie, mezi něž patří střed symetrie, rovina symetrie a rotační resp. rotačně reflexní osa symetrie. S nepřítomností prvků symetrie můžeme však spojovat přítomnost prvků chiralit. Sám asymetrický uhlík představuje existenci středu chiralit spadajícího do centra tohoto atomu, z něhož vycházejí k vrcholům tetraedru vazby na čtyři



rozdílné substituenty. Střed chiralidy však nemusí být totožný se středem atomu. Příkladem centrálně chirálních látek bez asymetrického atomu jsou deriváty adamantanu, nesoucí v polohách 1, 3, 5, 7 rozdílné substituenty (obr. 21). Tuto skutečnost prokázal r. 1974 O. Červinka se spolupracovníky.

Podobně můžeme nalézat osu chiralidy (axiální chiralitu) a rovinu chiralidy. Axiálně chirální sloučeniny se vyskytují např. u derivátů spirouhlovodíků (2,6-diamino-spiro[3,3]heptan), v řadě allenů, bílkovin a syntetických polymerů i aromatických uhlovodíků (např. hexahelicen).

Optická izomerie zvyšuje také počet stereoizomerů u cykloalkanů a jejich derivátů. U všech cyklických sloučenin, kde se ještě uplatňuje izomerie *cis-trans*, jsou vicinálně, tj. 1,2-disubstituované deriváty chirální. *cis*-Deriváty jsou opticky inaktivní a neštěpitelnou mezoformou, protože mají rovinu symetrie, a *trans*-deriváty mohou existovat ve formě pravotočivé, levotočivé a racemické. 1,4-Disubstituované cyklohexany *cis* i *trans* mají rovněž rovinu symetrie a jsou opticky inaktivní a neštěpitelné. U více substituovaných cykloalkanů je situace obdobná a pro posouzení počtu izomerů je třeba vyhledávat prvky symetrie, resp. prvky chiralidy.

## 2.2 Fyzikální vlastnosti alkanů a cykloalkanů

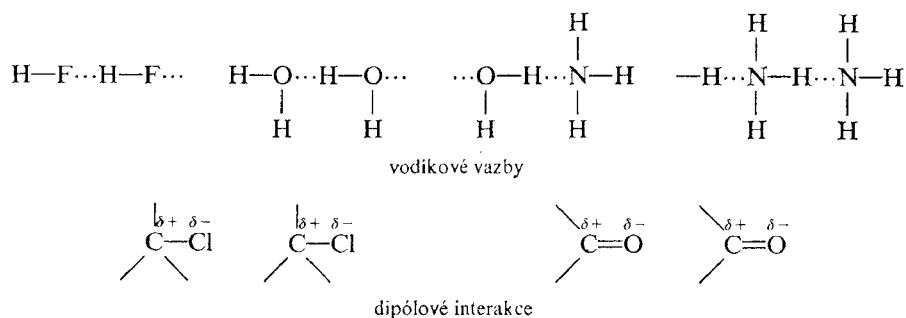
### 2.2.1 Mezimolekulové přitažlivé síly

Mezi typické fyzikální vlastnosti organických sloučenin patří teplota (bod) tání, teplota (bod) varu, rozpustnost, hustota, dipólový moment, relativní permitivita, index lomu a lze mezi ně počítat i infračervené spektrum, spektrum NMR, hmotnostní spektrum, popř. též chiroptické veličiny, když jde o sloučeninu chirální. I fyzikální vlastnosti organické sloučeniny závisejí — stejně jako vlastnosti chemické — na její struktuře.

Anorganické sloučeniny se většinou skládají z iontů, které jsou jejich strukturními jednotkami, a u sloučenin v krystalickém stavu nelze mluvit o anorganických molekulách, složených z kationtu a aniontu, protože jde o vzájemnou elektrostatickou přitažlivost nesouhlasně nabitých částic uvnitř krystalové mřížky. Například v chloridu sodném je každý kation i anion v prostoru obklopen šesti ionty opačného náboje, čímž vzniká rigidní krystalová mříž, jejíž komponenty jsou k sobě silně poutány a k překonání těchto sil je zapotřebí značného množství energie (bod tání 801 °C).

Strukturními jednotkami krystalů organických sloučenin jsou jejich molekuly a soudržnost mezi nimi je uskutečňována silami jiného charakteru. Mezimolekulové přitažlivé síly jsou dány mimovazebnými interakcemi, mezi něž patří atraktivní síly mezi dipóly na vazbách v molekule a tzv. van der Waalovy nebo disperzní síly. Atraktivní síly mezi dipóly se uplatňují především u molekul, které mají dostatečně polární vazby. Pak dochází k elektrostatické přitažlivosti míst s minimální elektronovou hustotou (center kladného náboje) v jedné molekule s místy maximální elektro-

nové hustoty (centry záporného náboje) druhé molekuly. Hranickým případem dipólových interakcí jsou vodíkové vazby mezi vodíkovým atomem v jedné molekule a elektronegativními atomy fluoru, kyslíku anebo dusíku v druhé molekule:



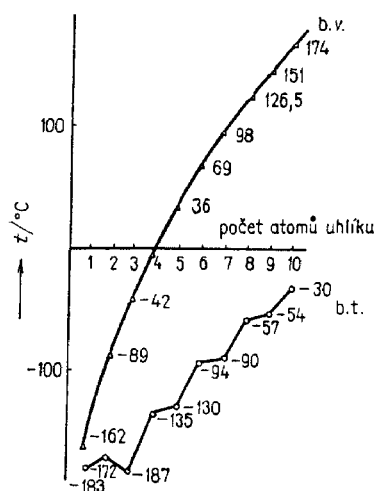
Sílu dipólových interakcí vymezuje pevnost vodíkové vazby, jejíž disociační energie se pohybuje kolem  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  a která je tedy více než desetkrát menší než energie průměrných vazeb v organických molekulách.

Van der Waalsovými silami se rozumějí nevazebné interakce, plynoucí z vzájemného ovlivňování elektromagnetických polí vytvářených atomy a vazbami. Elektrodynamika polí vytvářených atomy a vazbami v molekule vede ke kontinuálnímu vytváření a pohybu slabých dipólů uvnitř pole a disperzní nebo van der Waalsovy síly pak vedou k jejich přitahování resp. odpuzování. Repulzní van der Waalsovy síly se uplatňují při tak těsném vzájemném přiblížení atomových a vazebných polí, že by docházelo ke změnám jejich efektivního objemu a k deformacím. Hranici maximálního přiblížení, kdy se uplatňují atraktivní van der Waalsovy síly, udává tzv. van der Waalsův poloměr, jehož hodnota je větší než hodnota poloměru kovalentního. Van der Waalsův poloměr je (v nm) např. pro  $\text{H} = 0,12$ ,  $\text{N} = 0,15$ ,  $\text{O} = 0,14$ ,  $\text{F} = 0,135$ ,  $\text{Cl} = 0,185$ ,  $\text{Br} = 0,195$ ,  $\text{I} = 0,215$ ,  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2 = 0,20$ . Van der Waalsovy poloměry se určují na základě měření meziatomových vzdáleností v krystalickém stavu. Protože v alkanech i cykloalkanech je polarita vazeb  $\text{C-H}$  a  $\text{C-C}$  nevýznamná a k dipólové interakci tedy nemůže docházet, jsou van der Waalsovy síly v molekulových shlucích rozhodující a ovlivňují především jejich bod varu a bod tání.

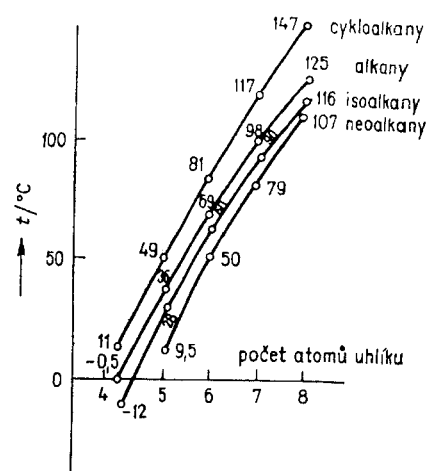
## 2.2.2 Body varu, body tání, rozpustnost a infračervená spektra nasycených uhlovodíků

Se zřetelem k povaze mezimolekulových soudržných sil patří nasycené uhlovodíky ve srovnání s ostatními organickými sloučeninami mezi látky s nejnižšími body varu i body tání, které závisejí jednak na počtu atomů, tedy na relativní molekulové hmotnosti, jednak na konstituci uhlovodíkového řetězce. Závislost bodů varu i bodů tání na relativní molekulové hmotnosti ukazuje obr. 22 na příkladu homologické řady

tzv. *n*-alkanů, tj. nasycených uhlovdíků s přímým nerozvětveným řetězcem (relativní molekulová hmotnost je vyjadřována počtem uhlíků). První čtyři alkany, tj. methan, ethan, propan a butan, jsou za běžných podmínek plyny, pentan až heptadekan jsou kapaliny a vyšší alkany jsou pevné látky. S výjimkou plynných uhlovdíků stoupá v homologické řadě bod varu o 20 až 30 °C na skupinu —CH<sub>2</sub>—. Tento přírůstek



Obr. 22. Závislost bodu varu a bodu tání na počtu uhlíkových atomů v homologické řadě *n*-alkanů



Obr. 23. Srovnání bodu varu jednotlivých typů nasycených uhlovdíků

bodu varu na homologický inkrement je typický a lze jej zaznamenat i u všech derivátů uhlovdíků s nerozvětveným řetězcem. Homologie se projevuje také v relativní hustotě  $d_4^{20}$ , (srovnávací kapalinou je destilovaná voda), která se u kapalných uhlovdíků pohybuje od 0,63 do 0,77 s přírůstkem 0,02 až 0,03 na homologický inkrement a dosahuje maximálních hodnot kolem 0,8. Z toho plyne, že všechny nasycené uhlovdíky jsou lehčí než voda.

Závislost bodů varu na konstituci uhlovdíků viz na obr. 23.

Srovnáváme-li body varu cykloalkanů, alkanů, isoalkanů a neoalkanů, pozorujeme v uvedeném pořadí u struktur se stejným počtem uhlíků pokles. Rozvětvené izomery mají tím nižší bod varu, čím je rozvětvení větší. Část van der Waalsových přitažlivých sil, jejichž suma je funkcí počtu atomů, se totiž spotřebovává uvnitř molekul na přitahování postranních řetězců, a tím se snižují mezimolekulové přitažlivé síly. Naproti tomu u cykloalkanů jsou mezimolekulové atrakce vyšší než u alkanů, protože uzavřením kruhu je omezen počet konformačních izomerů, čímž je umožněna uspořádanější organizace molekul látky, takže mezimolekulové atrakce se mohou lépe uplatnit.

Body tání alkanů (obr. 22) závisejí kromě na relativní molekulové hmotnosti do značné míry i na tom, zda má alkan sudý, nebo lichý počet uhlíků. Jak ukazují rentge-

noskopická měření, ukládají se molekuly uhlovodíků do krystalové mřížky v energeticky nejvýhodnější konformaci, což je *anti*-periplanární poloha všech vazeb a uspořádání cik-cak přímého uhlíkového řetězce. Řetězec cik-cak o sudém počtu uhlíků dovoluje uspořádanější organizaci molekul a dává větší možnosti uplatnění mezimolekulových přitažlivých sil než řetězec s lichým počtem uhlíků.

Rozvětvené izomery mají také nižší bod tání než izomery nerozvětvené, protože rozvětvení může v zásadě znesnadňovat uložení molekul do krystalové mřížky. Avšak čím více se tvar molekuly rozvětveného uhlovodíku blíží tvaru kulovému, tím se molekula stává souměrnější a kompaktnější, a proto lze očekávat snadnější vyplnění krystalové mřížky a zvyšování bodu tání. Porovnání bodů tání izomerních pentanů a hexanů:

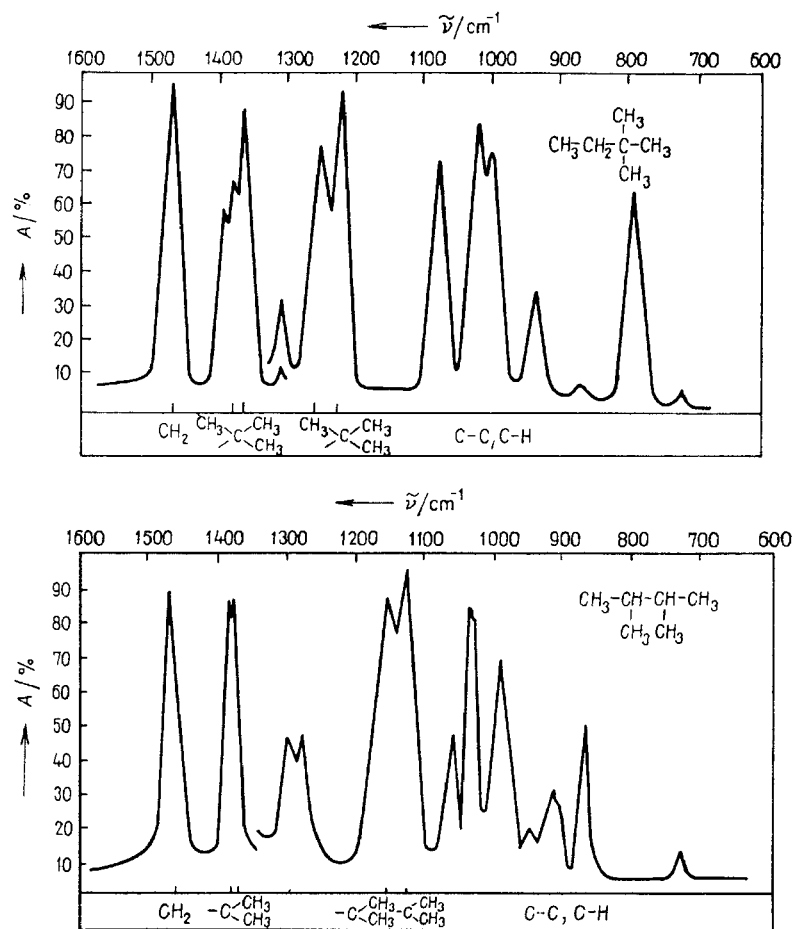
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>pentan b.t. <math>-131^\circ\text{C}</math></p>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ <p>isopentan b.t. <math>-160^\circ\text{C}</math></p>	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$ <p>neopentan b.t. <math>-20^\circ\text{C}</math></p>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>hexan b.t. <math>-94^\circ\text{C}</math></p>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>isohexan b.t. <math>-154^\circ\text{C}</math></p>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$ <p>3-methylpentan b.t. <math>-118^\circ\text{C}</math></p>
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ <p>neohexan b.t. <math>-98^\circ\text{C}</math></p>		

Podle starodávného pravidla „*similia similibus solvuntur*“ (z lat. = podobné je rozpouštěno podobným) jsou všechny nasycené uhlovodíky nerozpustné ve vodě, ale rozpouštějí se v řadě jiných organických sloučenin, zpravidla dobře v těch, u nichž uhlovodíkový zbytek tvoří podstatnou část relativní molekulové hmotnosti. V souhlasu s uvedeným empirickým pravidlem jsou nejlepšími rozpouštědly nasycených uhlovodíků uhlovodíky nenasycené a uhlovodíky aromatické.

Podle dnešních představ dochází při rozpouštění k rušení přitažlivých sil mezi stejnými molekulami sloučeniny za vzniku interakcí mezi molekulami rozpouštědla a molekulami sloučeniny. Tento pochod se nazývá solvatace a nové přitažlivé interakce mezi molekulami rozpouštědla a sloučeniny mohou být buď charakteru ion–dipól, pokud jde o rozpouštění iontové sloučeniny v rozpouštědle s polárními vazbami nebo sloučeniny s polárními vazbami v iontovém rozpouštědle (např. rozpouštění ve vodě – hydratace kationtů a aniontů), anebo mohou být nové přitažlivé interakce charakteru dipól–dipól, pokud jde o rozpouštění látky s polárními vazbami v rozpouštědle s polárními vazbami (např. rozpouštění acetonu v methanolu). Konečně mohou mít interakce rozpouštědla se sloučeninou i charakter nových disperzních sil, pokud jde o rozpouštění nepolární sloučeniny v nepolárním rozpouštědle (např. rozpouštění uhlovodíků uhlovodíky).

Rozpouštědla obsahující polární vazby dělíme na protická a aprotická. Protická rozpouštědla obsahují zpravidla vodík vázaný na kyslík nebo dusík, schopný diso-

ciace nebo vodíkové vazby s rozpouštěnou látkou. Aprotická rozpouštědla takový vodík nemají a obsahují polární vazby jiného druhu (např. aceton, N,N-dimethylformamid, dimethylsulfoxid, sulfolan). Polaritu rozpouštědla charakterizuje do značné míry relativní permitivita, je však značně závislá na teplotě.



Obr. 24. Infračervená spektra 2,2-dimethylbutanu a 2,3-dimethylbutanu  
A – absorbance

Z toho všeho plyne, že rozpouštědlo může ovlivňovat chemické vlastnosti a reakce molekul v roztocích, protože často jde vlastně o reakce komplikovaných molekulových shluků – solvátů, které se mohou chovat jinak než sloučenina nerozpouštěná.

Jelikož každá organická sloučenina projevuje charakteristickou absorpci infračerveného záření v oblasti vlnočtu 700 až 1400  $\text{cm}^{-1}$  (tzv. oblast otisku palce), lze infračervená spektra používat nejen k rozlišení, o jaký druh organické sloučeniny jde,

ale i k identifikaci dané sloučeniny a považovat tak její infračervené spektrum za fyzikální konstantu. U nasycených uhlovodíků mohou infračervené záření absorbovat pouze vazby C—C a vazby C—H. Absorpce infračerveného světla vazbami C—C nastává v rozmezí vlnočtu od 800 do 1200  $\text{cm}^{-1}$ , je poměrně slabá, pro určování struktury daného uhlovodíku má malý význam a její praktický vliv je pouze v přispěvků do oblasti otisku palce. Pro určování struktury jsou významnější absorpce vazeb C—H kolem  $\tilde{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ , kde např. seskupení  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  vykazuje silný a charakteristický dublet dvou, zpravidla ekvivalentních maxim při  $\tilde{\nu} = 1380$  až  $1385 \text{ cm}^{-1}$  a  $\tilde{\nu} = 1365$  až  $1370 \text{ cm}^{-1}$  a dále středně silná maxima mezi 1165 a  $1175 \text{ cm}^{-1}$ . Podobně seskupení  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  má silné absorpční pásy při  $\tilde{\nu} = 1385$  až  $1395 \text{ cm}^{-1}$  a při  $\tilde{\nu} = 1365 \text{ cm}^{-1}$  absorpční pásy jiného vzhledu. Jak toho lze využít k určování struktury, naznačuje obr. 24, kde jsou uvedena infračervená spektra 2,2-dimethylbutanu čili neohexanu a 2,3-dimethylbutanu.

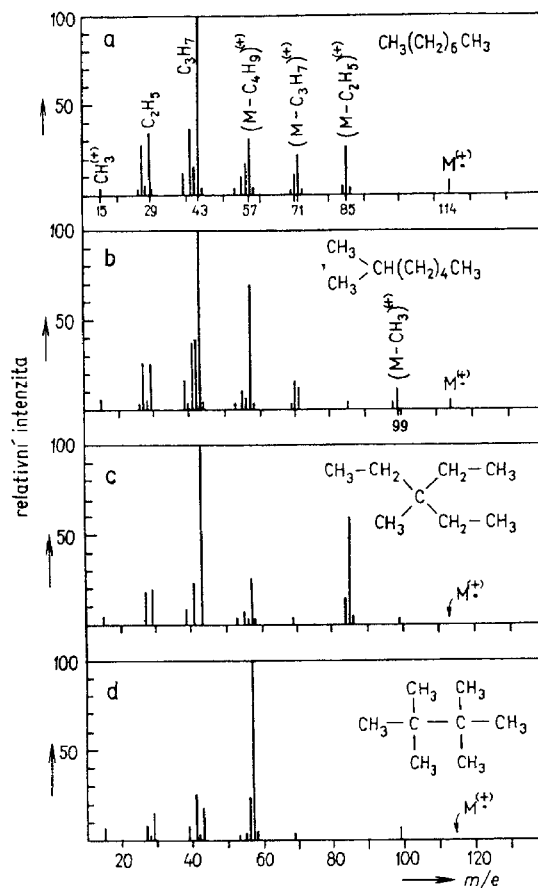
Podrobnější informace o struktuře uhlovodíkového řetězce poskytují hmotnostní a nukleárně magnetická rezonanční spektra, která jsou mimoto i účinnými pomůckami při stanovení čistoty a identity. O jejich využití pojednáme v kap. 2.2.3 a 2.2.4.

### 2.2.3 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie, HS (nebo MS, z angl. mass spectrometry) je fyzikální metoda založená na sledování srážek molekul sloučeniny v plynném stavu a ve vysokém vakuu ( $10^{-3}$  až  $10^{-4}$  Pa) s proudem elektronů o energiích 10 až 100 eV. Při srážkách molekul s těmito elektrony dochází k ionizaci za vzniku molekulového iontu s velkým obsahem energie, vedoucím ke štěpení vazeb a k přesmykům, při nichž vznikají kladně nabitě molekulové fragmenty, které se v elektromagnetickém poli analyzátoru odchyľují a rozděľují se podle poměru hmotnosti k náboji  $m/e$ , kde  $m$  je hmotnost iontu v jednotkách  $u$  a  $e$  – náboj iontu, vyjádřený jako počet elementárních nábojů. Detektor je pak zachycuje a registruje. Výsledkem je hmotnostní spektrum, popisující závislost četnosti výskytu jednotlivých kationtů, tj. intenzity iontových druhů, na relativně hmotnostních jednotkách  $m/e$ . Hmotnostním spektrometrem sejmuté spektrum se graficky upravuje na tvar uvedený v obr. 25, v němž se podle poměru  $m/e$  registrují jednotlivé signály jako kolmice na osu  $x$ . Výška těchto kolmic vyjadřuje v procentech relativní intenzitu a odpovídá relativní četnosti výskytu jednotlivých typů kationtů mezi fragmenty molekuly, při čemž za 100 % se bere linie o největší intenzitě.

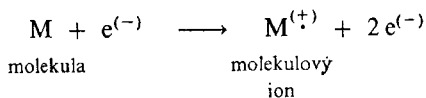
Při bombardování molekul proudem elektronů dochází v různé míře ke štěpení všech druhů vazeb a vzniká velké množství fragmentů. Z nich pro výklad spektra mají hlavní význam třeba i málo četné ionty nejvyšších hmotností u pravého okraje spektra, protože indikují relativní molekulovou hmotnost a odštěpení nízkohmotnostních částic, dále pak ionty s velkou četností, projevující se vyšší relativní intenzitou. Vysoká četnost určitého iontu může souviset jak s větší pravděpodobností jeho vzniku, tak s menší pravděpodobností jeho zániku nebo další přeměny. Málo stabilní,

i když s velkou četností vznikající fragment se ve spektru podstatně neprojeví, naproti tomu stabilní, i když obtížněji vznikající štěp může vykazat značnou relativní intenzitu. Potud lze ve fragmentacích při hmotnostní spektrometrii hledat a nalézat analogie se štěpením molekul při chemických reakcích a využívat při odhadování pravděpodobné četnosti vzniku iontů znalostí o vlivu elektronových a sterických faktorů na mechanismus štěpení molekul.

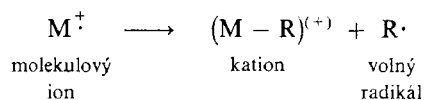


Obr. 25. Hmotnostní spektra čtyř izomerních oktanů  
*a* – oktan,  
*b* – 2-methylheptan,  
*c* – 3-ethyl-3-methylpentan,  
*d* – 2,2,3,3-tetramethylbutan

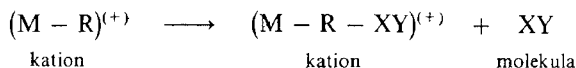
Primárním výsledkem kolize molekuly s elektronovým proudem je ionizace za vzniku molekulového iontu  $\text{M}^{(+)}$ . Molekulový ion má lichý počet vazebných elektronů a má charakter kationradikálu, protože jeden z vazebných elektronů není spárován.



Většinou bývá relativní intenzita molekulového iontu malá a u některých sloučenin jeho linie vůbec chybí, protože se molekulové ionty dále snadno fragmentují na kationty a volné radikály:



K fragmentaci dochází i u kationtů za vzniku kationtu o nižší hmotnosti a za eliminace neutrální molekuly jako  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NH}_3$  aj.



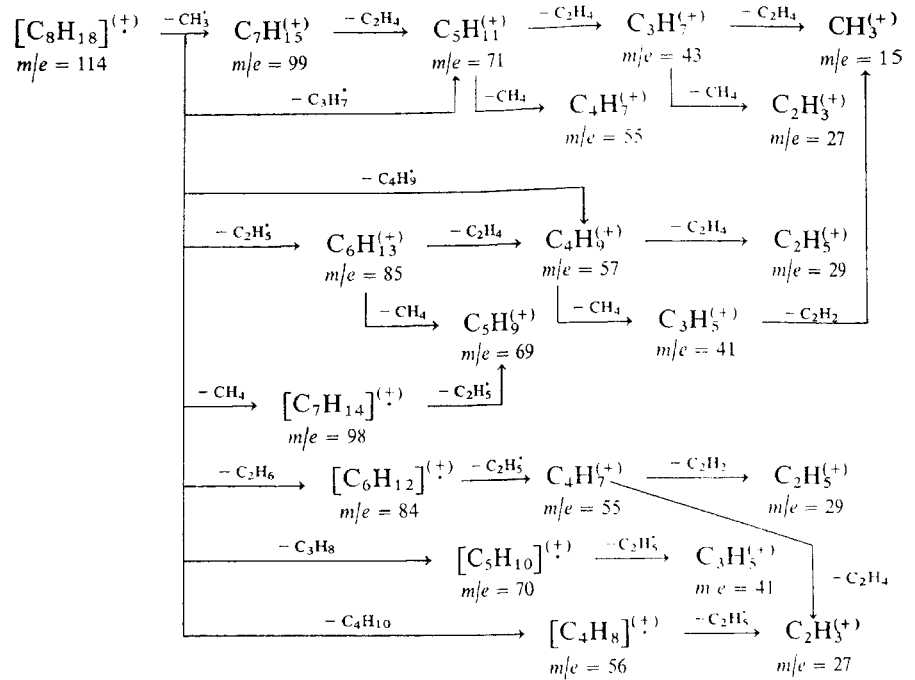
Všem fragmentačním pochodům mohou předcházet nebo po nich následovat přesmyky, které zpravidla přispívají ke vzniku dalších kationtů o jiné hmotnosti. U fragmentace oktanů (obr. 25) lze pro tyto pochody najít příklady, při čemž přesmyky jsou migracemi vodíku (viz schéma na str. 80).

Rozbor hmotnostního spektra a jeho využití pro řešení strukturních otázek si ukážeme na spektrech oktanu (obr. 25a), 2-methylheptanu (obr. 25b), 3-methyl-3-ethylpentanu (obr. 25c) a 2,2,3,3-tetramethylbutanu (obr. 25d). Spektra těchto izomerů se od sebe významně liší. Molekulový ion ( $\text{M}$ ) při  $m/e = 114$  byl detegován pouze ve spektru 25a a 25b, zatímco ve spektru 25c a 25d je nejvyšší hodnota při  $m/e = 99$ , odpovídající kationtu  $(\text{M} - \text{CH}_3)^{+}$ . Tato linie je také jedním z hlavních rozdílů mezi spektrem 25b a spektrem 25a, kde zcela chybí. Relativní intenzita a hmotnost ostatních významnějších fragmentů ve spektru 25b, vztažené na  $m/e = 43$  odpovídající  $\text{C}_3\text{H}_7^{+}$ , jsou prakticky stejné jako ve spektru 25a, což svědčí o stejném mechanismu a stejné pravděpodobnosti štěpení většiny vazeb C—C a pravidelnosti uhlíkového řetězce, jaká je u oktanu. Jelikož odštěpení postranního řetězce v místě rozvětvení poskytuje stabilnější kationty na sekundárním nebo terciárním uhlíku, signalizuje kation  $(\text{M} - \text{CH}_3)^{+}$  při  $m/e = 99$  methylový postranní řetězec. Kdyby byl u sloučeniny, jejíž spektrum je uvedeno na obr. 25b, methyl připojen k uhlíku 3, musela by se zvýšit i četnost iontu  $(\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5)^{+}$ , jak tomu je ve spektru 25c, a kdyby byl připojen k uhlíku 4, dala by se očekávat zvýšená četnost iontu  $(\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7)^{+}$ . Ve spektru 25b tomu tak není, linie při  $m/e = 85$  zcela chybí a linie při  $m/e = 71$  má menší intenzitu než ve spektru 25a. Ostatní prominentní linie ve spektru 25b odpovídají spektru 25a, při čemž  $(\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7)^{+}$  při  $m/e = 57$  má podstatně vyšší intenzitu. Všechny tyto skutečnosti odpovídají struktuře 2-methylheptanu, který je spektrem 25b představován. Ve spektru 25c je výrazně zvýšena četnost kationtu při  $m/e = 85$ , vzniklého odštěpením ethylu z molekulového iontu. Nejlépe vyhovuje struktura 3-ethyl-3-methylpentanu, z níž odštěpením ethylu vzniká stabilní terciární karbokation o relativní hmotnosti 85 a odštěpením methylu rovněž, s hmotností 99. Konečně ve spektru 25d je hlavní linie při  $m/e = 57$ , která odpovídá  $(\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9)^{+}$  nebo  $\text{C}_4\text{H}_9^{+}$ , tedy symetrickému štěpení molekuly, což spolu s  $(\text{M} - \text{CH}_3)^{+}$  při



Schéma 1

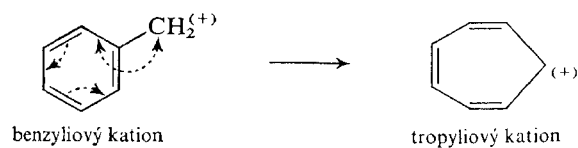
## Vznik fragmentů v hmotnostních spektrech



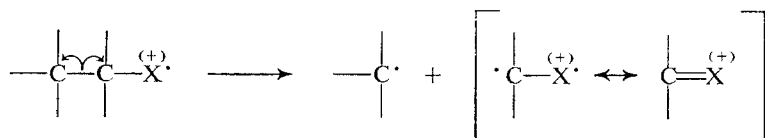
$m/e = 99$  a absenci podstatných linií mezi relativními hmotnostmi 57 až 99 svědčí o 2,2,3,3-tetramethylbutanu jako o nejpravděpodobnější struktuře, protože jejím štěpením vzniká stabilní terc.butyliový kation.

Hrubá pravidla o fragmentacích uhlovodíkového řetězce lze shrnout takto:

1. Relativní intenzita molekulového iontu klesá s rozvětvením a se vzrůstající relativní molekulovou hmotností.
2. Štěpení vazeb mezi uhlíky je preferováno v místě rozvětvení řetězce jak u alkanů, tak u cykloalkanů, přičemž u alkanů s větším počtem uhlíků bývají nejintenzivnější linie při relativní hmotnosti 43 a 57, odpovídající  $(C_3H_7)^{(+)}$  a  $(C_4H_9)^{(+)}$ .
3. Násobné vazby, aromatické systémy i malé a střední kruhy zvyšují relativní intenzitu molekulového iontu.
4. Násobné vazby a aromatické systémy podporují fragmentaci na stabilní kationty allylového a benzylového typu, který se stabilizuje přesmykem na ion tropyliový:

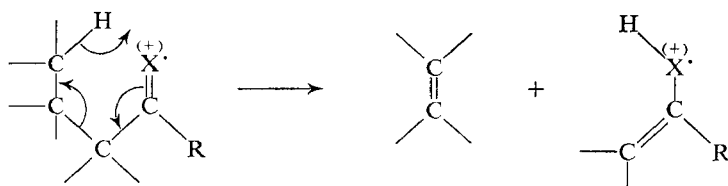


U derivátů uhlovlků v hmotnostní spektrometrii bývá nejčtenější fragmentace na vazbách C—C v blízkosti uhlíku, který nese substituent, a eliminace, pokud se mohou odštěpit molekuly jako H<sub>2</sub>O, HF, HCl, HBr, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> apod. Patří sem tzv.  $\alpha$ -štěpení,



kde X = NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, OH, OR, SH, SR, F, Cl, Br atd.,

kdy substituent svým mezomerním efektem příznivě působí na stabilitu vznikajícího kationtu, a  $\beta$ -štěpení, označované jako McLaffertyho přesmyk u struktur



kde X = CH<sub>2</sub>, CHR, O, NR, S a R = H, R, OH, OR, NH<sub>2</sub>, NHR, SH, SR

Z uvedeného výběru je zřejmé, že nejvěrohodnější informace o struktuře a fragmentačních zákonitostech poskytují hmotnostní spektra, jestliže se posuzuje a analyzuje soubor spekter příbuzných sloučenin.

V povaze hmotnostních spekter je, že zaznamenávají také molekulové ionty a fragmenty obsahující izotopy atomů, ze kterých je zkoumaná sloučenina složena. Projevuje se to tím, že dominantní linie spektra, které odpovídají štěpům, v nichž je obsažen v přírodě nejrozšířenější izotop, jsou doprovázeny satelitními, zpravidla méně intenzívními liniemi, lišícími se o jednu nebo více relativně hmotnostních jednotek podle toho, zda se izotop liší o jeden, nebo o více neutronů. Čím více atomů složených z izotopů je v molekule, tím více je také satelitních linií. Jejich počet pro atomy s dvěma izotopy lze vypočítat rozvojem binomu  $(a^hX + b^hX)^n$ , kde  $n$  je počet atomů ve sloučenině,  $^hX$  a  $^{h'}X$  jsou dva izotopy o relativní hmotnosti  $h$  a  $h'$ ,  $a$ ,  $b$  – poměrné zastoupení izotopů v přírodě. Pro složitější případy, zejména pro sloučeniny obsahující kovy, jež mají několik izotopů, se k výpočtům používá samočinných počítačů. Nejčastěji se tohoto jevu využívá při analýzách struktur obsahujících atomy chloru nebo bromu a v menší míře i při identifikaci sloučenin obsahujících síru a křemík. Atomy chloru jsou směsí <sup>35</sup>Cl a <sup>37</sup>Cl v poměru zhruba 3 : 1 a atomy bromu směsí <sup>79</sup>Br a <sup>81</sup>Br v poměru 1 : 1. Hmotnostní spektra monochlorderivátů budou mít proto u molekulárního iontu M<sup>(+)</sup> i u každého fragmentu obsahujícího chlor satelitní linie izotopického iontu při M<sup>+</sup> + 2 resp.  $m/e + 2$  s třetinovou intenzitou. Podobně tomu bude u monobromderivátů, avšak s tím rozdílem, že satelitní linie budou mít

Tabulka 9. Počty a poměry intenzit izotopických linií fragmentů v hmotnostních spektrech sloučenin s jedním až čtyřmi atomy chloru nebo bromu

	1 Br	2 Br	3 Br	4 Br	1 Cl	2 Cl	3 Cl	4 Cl
	-- --				3:1	9:6:1	27:27:9:1	84:114:55:12:1
1 Br	1:1				3:4:1	9:15:7:1	27:54:36:10:1	
2 Br	1:2:1				3:7:5:1	9:24:22:6:1		
3 Br	1:3:3:1				3:12:18:10:1			
4 Br	1:4:6:4:1							

prakticky stejnou intenzitu jako linie hlavní. Se stoupajícím počtem chlorových nebo bromových atomů vzrůstá i počet izotopických satelitních linií při  $m/e$  vždy o dvě jednotky vyšším ( $M^{(+)} + 2$ ,  $M^{(+)} + 4$ ,  $M^{(+)} + 6$ ,  $M^{(+)} + 8$  atd.) a jejich relativní intenzity jsou k sobě v poměru koeficientů příslušného binomického rozvoje, jak je ukázáno v tab. 9. Studium izotopických satelitních linií pomáhá řešit i takové spory, jako je rozhodování, zda linie při  $m/e = 45$  odpovídá  $C_2H_5O$ , nebo  $C_2H_7N$  apod.

Jednodušší řešení podobných otázek dnes umožňují spektrometry, u kterých je před magnetický analyzátor předřazen ještě analyzátor elektrostatický, provádějící tzv. rychlostní separaci iontů. Tyto přístroje se označují jako spektrometry s dvojitou fokusací a s velkou rozlišovací schopností. Na rozdíl od přístrojů s jednoduchou fokusací (= usměrňováním proudu fragmentů magnetickým polem za konstantního potenciálu), které rozlišují relativní hmotnosti lišící se o jednu relativně hmotnostní jednotku, jsou přístroje s dvojitou fokusací schopny rozlišovat v setinách až tisícinách relativně hmotnostní jednotky, takže dokáží rozlišit  $^{12}C_2^{1}H_5^{16}O$  s  $m/e = 45,034$  od  $^{12}C_2^{1}H_7^{14}N$  o  $m/e = 45,058$ .

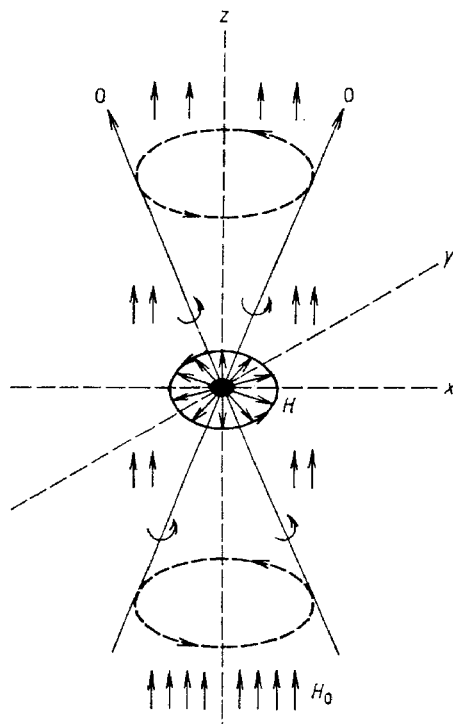
Hmotnostní spektrometrie neobyčejně urychlila získávání poznatků o organických látkách a jejich vlastnostech. Její předností je i to, že k sejmutí spektra stačí zlomky miligramů vzorku a minimální čas a že hmotnostní spektrometr se může připojit za výstup z plynového chromatografu, takže složky směsi, kterou chromatograf rozdělil, lze okamžitě analyzovat. Je téměř univerzální metodou a jejím jediným omezením je nutnost uvést vzorek do plynného stavu a ovšem rozlišovací schopnost přístrojů. V moderních spektrometrech lze analyzovat sloučeniny o teplotě tání do  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , resp. tlaku nasycených par (tenzi par) řádově  $10^{-3}\text{ Pa}$  a rozlišovat relativní hmotnosti lišící se v setinách až tisícinách relativně hmotnostních jednotek, jak už bylo uvedeno. Umožňuje nejpřesnější stanovení relativní molekulové hmotnosti a molekulového vzorce, v čemž více než doplňuje a nahrazuje elementární analýzu; poskytuje významné informace o struktuře a poznatky o štěpení molekul nárazem elektronů, jež jsou podstatou tzv. fragmentační chemie související s pyrolytickými, termolytickými, fotolytickými, radiolytickými i dalšími radikálovými i iontovými procesy. Jelikož se při interpretaci hmotnostních spekter musí srovnávat s analogiemi, jsou tato spektra katalogizována, popř. ukládána do paměti samočinných počítačů, což umožňuje rychlá řešení jak u individuálních sloučenin, tak u směsí. Tak se hmotnostní spektrometrie stala neocenitelnou pomůckou především v chemii alkanů a cykloalkanů při zkoumání ropných frakcí a její využívání se potom rozšířilo prakticky do všech oblastí organické chemie, kde se staví po bok spektroskopie NMR a IČ.

## 2.2.4 Nukleární magnetická rezonance

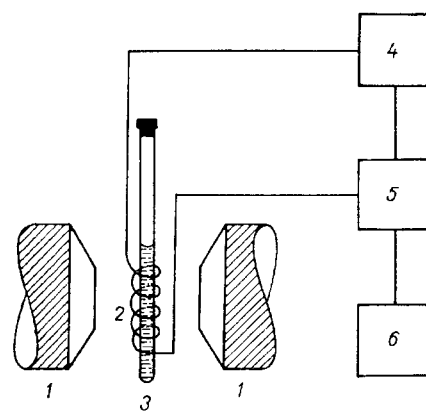
Nukleární magnetická rezonance (NMR) je spektroskopická metoda využívající působení krátkých radiových vln (o délce  $10^2$  až  $10^3$  cm) na molekuly organických sloučenin, umístěných v homogenním, stejnosměrném magnetickém poli. Energie elektromagnetického záření radiových vln způsobuje změny orientace spinů atomo-

vých jader v daném magnetickém poli a přechody z energeticky chudších do energeticky bohatších stavů.

NMR vychází z magnetického momentu atomového jádra, daného rotací jaderného náboje kolem osy jádra. Je-li atomové jádro vystaveno působení vnějšího stejnosměrného magnetického pole, orientuje se v jeho směru jako slabý magnet a vlivem síly vnějšího pole vykonává osa otáčení jádra precesní pohyb podobně, jako když u točícího se vlčku nebo káči převládne zemská přitažlivost nad odstředivou silou.



Obr. 26. Magnetická rezonance atomového jádra  
 $O$  – osa otáčení jádra v magnetickém poli  $H_0$ ,  $H$  – přidavné magnetické pole



Obr. 27. Schéma spektrometru NMR  
 $1$  – nástavce magnetů,  $2$  – indukční cívka,  $3$  – kyveta se vzorkem,  $4$  – oscilátor,  $5$  – detektor,  $6$  – zapisovač

Frekvence precesního pohybu jádra má pro NMR fundamentální význam a je ovlivňována okolím, a to jak charakterem vazeb, kterými je atom zapojen do molekuly, tak i počtem a druhem jader v těsném sousedství. Jestliže jádra orientovaná v homogenním magnetickém poli vystavíme účinku elektromagnetického záření, jehož magnetický vektor rotuje v rovině kolmé na směr původního pole, dojde při souhlasu frekvence precesního pohybu jádra a frekvence oscilujícího přidavného magnetického pole k rezonanci a jádro může přijímat energii (obr. 26). Rezonanční frekvence udává

energii potřebnou ke změně orientace nukleárních magnetických momentů ve stejnosměrném magnetickém poli nebo energii potřebnou ke změnám nukleárních spinových stavů.

Nukleární magnetickou rezonanci projevují jádra atomů, které mají liché hmotnostní číslo, nebo atomů, které mají sudé hmotnostní, ale liché atomové číslo. U těchto atomů je totiž výsledný magnetický moment odlišný od nuly, což je základní podmínka nukleární magnetické rezonance. Atomy se sudým počtem protonů a neutronů v jádře, tj. atomy se sudým hmotnostním i atomovým číslem, např.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ , mají výsledný magnetický moment nulový a nelze u nich jadernou magnetickou rezonanci měřit; to je pro studium organických sloučenin výhodou.

Na dnešních rutinních spektrometrech se měří spektra NMR pro  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{11}\text{B}$ , přičemž nejrozšířenější je měření protonové magnetické rezonance. Postupuje se zhruba tak, že se uzavřená kyveta s kapalným vzorkem nebo s 5%ním až 30%ním roztokem vzorku ve vhodném rozpouštědle upevní uprostřed indukční cívky, zamontované mezi póly magnetu vytvářejícího stejnosměrné a homogenní magnetické pole. Při měření se kyveta se vzorkem pomocí vzduchové turbíny pravidelně otáčí, aby se zmírnily negativní vlivy nedostatků homogenity magnetického pole a získaly ostré signály. Do závitů indukční cívky se pak z oscilátoru vysílá radiová frekvence, vyvolávající magnetické pole oscilující v rovině kolmé na směr stejnosměrného pole. Rezonance frekvencí se projeví zvýšením proudu v závitěch indukční cívky, zachytí se detektorem a po zesílení se zaznamenává v zapisovači, z něhož získáme typické spektrum NMR (obr. 27). Je zřejmé, že spektrum lze měřit buď tak, že se mění intenzita stejnosměrného magnetického pole při stálém kmitočtu vysokofrekvenčního oscilátoru vysílajícího radiové vlny, nebo tak, že se mění kmitočet vysílače při stálé hodnotě stejnosměrného pole. Většina moderních přístrojů je konstruována na druhém principu, tj. s konstantní intenzitou magnetického pole a ozařováním vzorku proměnnou frekvencí. Nejobvyklejší frekvence vysílačů na obchodně dodávaných přístrojích jsou 30, 60, 80, 100, 220 a 300 megahertzů (MHz).

Energetické změny, k nimž při NMR interakci hmoty s fotony záření dochází, jsou velmi malé a pohybují se v řádech setin až tisícín joulů (J). Proto se spektroskopie NMR vedle studia strukturních otázek výborně hodí i ke zkoumání nestabilních látek a rovnovážných stavů, neboť tu je prakticky vyloučeno ovlivňování životnosti nestálých složek a rovnovážných stavů většími energetickými kvanty. Další předností metody NMR je velká rozlišovací schopnost jednotlivých energetických hladin. Lze rozeznat i hladiny lišící se o pouhých  $10^{-10}$  J.

Užitečnost jaderného rezonančního fenoménu pro organického chemika spočívá především v tom, že rezonanční signály jader téhož prvku v dané sloučenině nalzáme při různých frekvencích v důsledku rozdílných magnetických vlastností, které jsou závislé na okolí jádra v molekule. Elektronový obal a vazby v okolí jádra totiž vlivem vnějšího magnetického pole vytvářejí nové, vlastní magnetické pole malé intenzity a obecně jiného směru, než je směr pole vnějšího. Magnetické pole elektronů tím stíní jádro před účinky vnějšího magnetického pole (tzv. stínicí efekt) a způsobuje, že k rezonanci jádra dochází až při vyšší intenzitě vnějšího pole, než je teoreticky nutné.

A protože na různých místech molekuly je i stínění jádra zkoumaného atomu různé, dostáváme ve spektru NMR oddělené rezonanční signály, z nichž lze interpretovat jak polohu jader v řetězci, tak i jejich počet. Tak např. rezonanční signály protonů v běžných organických sloučeninách ve vnějším magnetickém poli o intenzitě 1,4 T se registrují v okolí 700 Hz. Absolutní hodnotu intezity vnějšího magnetického pole nelze s postačující přesností určit, a proto nelze ani dostatečně přesně stanovovat absolutní polohu rezonanční odezvy měřeného jádra protonů. Z těchto důvodů je základem interpretace spektra NMR relativní veličina, nazývaná chemický posun, určitelná s přesností  $\pm 0,1$  Hz, vztážená ke zvolenému standardu a udávající v Hz rozdíl rezonanční frekvence jádra v molekulách vzorku proti rezonanční frekvenci téhož jádra ve standardu.

Pro protonovou magnetickou rezonanci je nejběžnějším standardem  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , tetramethylsilan (TMS), jehož vodíkové atomy jsou magneticky rovnocenné a dávají jediný ostrý a silný protonový signál při tak velké hodnotě vnějšího pole, při které protony organických sloučenin již většinou nerezonují. Tetramethylsilan se nejčastěji používá jako tzv. vnitřní standard, tj. rozpustí se před měřením spektra přímo ve vzorku; tento postup je jednoduchý a vyhovuje především proto, že tetramethylsilan se dobře rozpouští ve většině organických sloučenin, je chemicky inertní a je také dostatečně těkavý (má bod varu  $27^\circ\text{C}$ ), takže jej lze po měření ze vzorku odpařit.

Velikost chemického posunu je přímo úměrná intenzitě vnějšího pole: chemický posun 100 Hz při pracovní frekvenci 60 MHz bude při pracovní frekvenci 300 MHz činit 500 Hz apod. Aby se usnadnilo srovnávání, převádí se na bezrozměrový parametr a vyjadřuje se v jednotkách ppm (= part per milion) podle vztahu

$$\delta = \frac{\Delta\nu \cdot 10^6}{\nu_0}$$

kde  $\delta$  je chemický posun v ppm,  $\Delta\nu$  – rozdíl chemického posunu mezi standardem a vzorkem v Hz, a  $\nu_0$  je kmitočet oscilátoru v Hz.

Například při 60 MHz byl chemický posun 100 Hz. Kolik je to ppm a kolik bude činit chemický posun při 80 MHz a při 100 MHz?

$$\delta = \frac{100 \text{ Hz} \cdot 10^6}{60 \text{ Hz} \cdot 10^6} = 1,667 \text{ ppm}$$

$$\delta = (1,667 \cdot 80 =) 133,36 \text{ Hz}$$

$$\delta = (1,667 \cdot 100 =) 166,7 \text{ Hz}$$

Příklady chemického posunu protonů v nejběžnějších typech organických sloučenin jsou uvedeny v tab. 10. Chemický posun zprostředkovává organickému chemikovi informaci o druzích magneticky ekvivalentních jader ve zkoumané sloučenině. Druhou významnou informací je poměrné zastoupení těchto jader. Intenzita rezonančního signálu ve spektru NMR je totiž také přímo úměrná počtu rezonujících jader. Proto jsou moderní spektrometry NMR opatřeny elektronickými obvody, které pro-

vedou integraci ploch vymezených jednotlivými signály a v zapisovači vynesou schodovitou integrační křivku, na které poměr výšky jednotlivých schodů udává intenzitu signálu, a tím i poměrné zastoupení magneticky ekvivalentních jader (obr. 28).

U spektrometrů NMR s dostatečnou rozlišovací schopností, tj. s dostatečně velkou frekvencí oscilátoru (60 MHz a více), bývá rezonanční signál rozštěpen a mívá multi-pletovou strukturu. Příčinou toho jsou tzv. spinové interakce, což jsou vazebnými elektrony přenášené vzájemné vlivy jaderného momentu jednoho jádra na orientaci

Tabulka 10. Příklady chemických posunů některých typů protonů

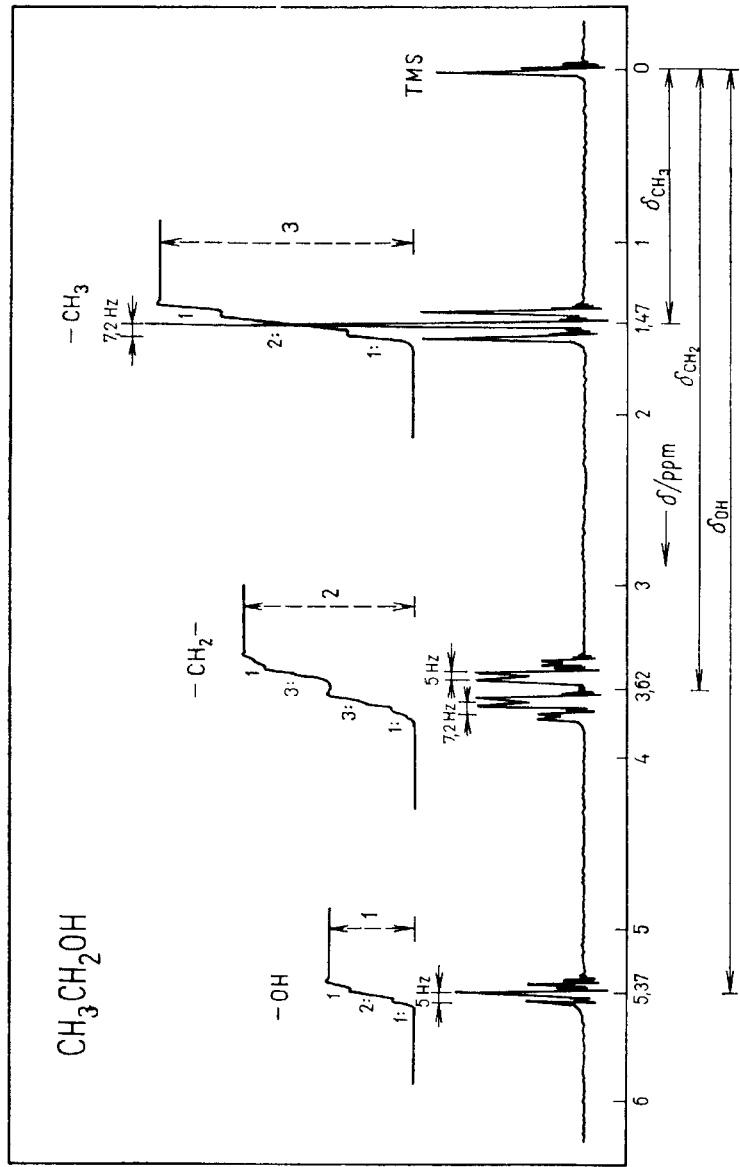
Typ protonu	Chemický posun (ppm)	Typ protonu	Chemický posun (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0,0	Ar—H	6,6 až 8,0
$(\text{CH}_2)_3$	0,2	R—NH <sub>2</sub> , R—NH—R	0,4 až 2,8 <sup>a)</sup>
R—CH <sub>3</sub>	0,6 až 1,0	Ar— $\begin{array}{c}   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$ —H	3,4 až 4,0 <sup>a)</sup>
R—CH <sub>2</sub> —R	1,2 až 1,4	$(\text{R}-\text{N}-\text{H})^{(+)}$	7,1 až 7,7
$(\text{CH}_2)_n$	1,0 až 2,5	$(\text{Ar}-\text{N}-\text{H})^{(+)}$	8,5 až 9,5
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	1,4 až 1,7	R—S—H	1,1 až 1,5 <sup>a)</sup>
Ar—CH <sub>3</sub>	2,1 až 2,5	Ar—S—H	3,0 až 4,0 <sup>a)</sup>
—C≡C—H	2,4 až 2,7	R—CH=O	9,5 až 10,1
—S—CH <sub>3</sub>	2,1 až 2,6	R—SO <sub>2</sub> O—H	11,0 až 12,0 <sup>a)</sup>
—N—CH <sub>3</sub>	2,1 až 3,0	R—COO—H	11,2 až 12,5 <sup>a)</sup>
—O—CH <sub>3</sub>	3,3 až 4,0	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	15,0 až 16,0 <sup>a)</sup>
$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	4,6 až 5,7		
R—O—H	1,4 až 5,2 <sup>a)</sup>		
Ar—O—H	4,5 až 7,7 <sup>a)</sup>		

<sup>a)</sup> Polohy signálů závisí silně na koncentraci a teplotě. Se zředováním roztoku se posunují k nižším hodnotám.

jaderného momentu jiného jádra v molekule. Zjednodušeně lze říci, že nukleární spin jednoho jádra má snahu prostřednictvím elektronů vazeb orientovat nukleární spin druhého jádra antiparalelně. Analyzujeme-li spektrum NMR ethanolu (obr. 28), vidíme při 1,47 ppm od tetramethylsilanu střed tripletu odpovídajícího vodíku methylové skupiny, při 3,62 ppm střed multipletu protonu methylenové skupiny a při 5,37 ppm střed tripletu protonu hydroxylové skupiny. Plochy vymezené těmito multiplety jsou k sobě v poměru 3 : 2 : 1, jak plyne z integrační křivky.

Protony methylové skupiny jsou magneticky rovnocenné, můžeme je tedy pro další úvahu brát jako jediný proton, a kdyby nebylo spinových interakcí, daly by také jen jeden signál při 1,47 ppm od tetramethylsilanu. Jestliže však je v sousedství methy-





Obr. 28. Nukleární magnetické resonanční spektrum ethanolu

Tabulka 11. Příklady typických protonových spin-spinových interakčních konstant

Strukturní typ	Interakční konstanta $J_{HH}$ (Hz)	Strukturní typ	Interakční konstanta $J_{HH}$ (Hz)
	-12 až -15		-2 až -3
	7		9
	0 až 1		3
	8 až 10 pro $H_a-H_{a'}$ 2 až 3 pro $H_a-H_{e'}$ 2 až 3 pro $H_c-H_{e'}$		0 až 1
	0 až 2		3 až 5 ( $n = 1$ ) 8 ( $n = 2$ ) 4 až 5 ( $n = 3$ )
	6 pro <i>cis</i> 17 pro <i>trans</i>		5
	-1,5		2 až 3
	7		6

lové skupiny methylenová skupina se dvěma protony, může dojít ke třem energeticky rozdílným orientacím nukleárních spinů mezi protony obou skupin:

	—CH <sub>2</sub> —	—CH <sub>3</sub>
1. souhlasná orientace všech spinů	↑↑	↑
2. a) první spin skupiny —CH <sub>2</sub> — nesouhlasný	↓↑	↑
b) druhý spin skupiny —CH <sub>2</sub> — nesouhlasný	↑↓	↑
3. oba spiny skupiny —CH <sub>2</sub> — nesouhlasně	↓↓	↑

Energetické rozdíly spinových stavů se projeví odchylkou rezonančních signálů od 1,47 ppm tak, že signály odpovídající spinové orientaci 1 a 3 se odchýlí od 1,47 ppm o stejnou hodnotu 7,2 Hz, avšak do opačného směru magnetického pole. Spinová orientace 2 má dvojnásobnou četnost výskytu, 2a) i 2b) jsou energeticky rovnocenné, rezonanční signál má proto dvojnásobnou intenzitu a leží ve středu vzdálenosti os obou signálů, odpovídajících spinové orientaci 1 a 3, tj. při 1,47 ppm. Intenzita signálů tripletu je v poměru 1 : 2 : 1. Rozdíl spinových stavů 1 a 2 (a stavu 2 a 3) se udává v hertzech, je mírou spinové interakce mezi protony methylenové a methylové skupiny a nazývá se konstanta spinové interakce neboli interakční konstanta  $J$ , např.  $^3J_{HH}$ , kde horní index 3 znamená, že interakce jde přes tři vazby, index HH značí interakci mezi protony a pro methyl v ethanolu je 7,2 Hz.

Podobně odvodíme spinovou interakci tří protonů methylu se dvěma protony methylenové skupiny. Pro jednoduchost, neboť jsou magneticky ekvivalentní, považujeme opět protony methylenové skupiny za proton jediný. Interakcí s methylem může docházet ke čtyřem různým spinovým interakcím:

	CH <sub>3</sub> —	—CH <sub>2</sub> —	—OH	
1.	↑↑↑	↑	↑	(A)
			↓	(B)
2. a)	↑↑↓	↑	↑	(A)
			↓	(B)
b)	↑↓↑	↑	↑	(A)
			↓	(B)
c)	↓↑↑	↑	↑	(A)
			↓	(B)
3. a)	↑↓↓	↑	↑	(A)
			↓	(B)
b)	↓↓↑	↑	↑	(A)
			↓	(B)
c)	↓↓↓	↑	↑	(A)
			↓	(B)
4.	↓↓↓	↑	↑	(A)
			↓	(B)

Dvojice spinových interakcí 1 a 4 i 2 a 3 jsou energeticky rozdílné, přičemž uvnitř dvojice je energetická ekvivalence. Protony methylové skupiny proto štěpí signál protonů methylenové skupiny na kvadruplet signálů lišících se o  $J = 7,2$  Hz s poměrem intenzit 1 : 3 : 3 : 1. Protože však protony methylenové skupiny interagují ještě s jedním protonem hydroxyly, zdvojnásobuje se počet možných orientací nukleárních spinů [viz (A) a (B)] a dochází k rozštěpení každého signálu kvadrupletu na dvojici (dublet) stejné intenzity; dvojice je od sebe vzdálena o  $J = 5$  Hz. Konečně úvahou obdobnou odvození multiplicity signálů methylové skupiny dospějeme k odůvodnění, proč proton hydroxylové skupiny ethanolu, interagující s protony sousední skupiny methylenové, dává triplet signálů o intenzitě 1 : 2 : 1. Jejich interakční konstanta  $J = 5$  Hz.

Zobecněním těchto úvah jsou základní pravidla spinových interakcí:

a) Multiplicita rezonančních signálů závisí na počtu interagujících jader a na nukleárním spinovém kvantovém čísle měřeného jádra podle vztahu

$$M = 2nI + 1$$

kde  $M$  je multiplicita,  $n$  – počet interagujících jader,  $I$  – jaderné spinové kvantové číslo.

Pro  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , které mají spinové kvantové číslo  $I = \frac{1}{2}$ , má rovnice multiplicity zjednodušený tvar:

$$M = n + 1$$

b) Relativní intenzity signálů v multipletech jsou symetrické podle středu a jsou k sobě v poměru koeficientů binomického rozvoje  $(x + 1)^n$ , kde  $n$  je počet interagujících jader téhož druhu.

Poměr intenzit signálů

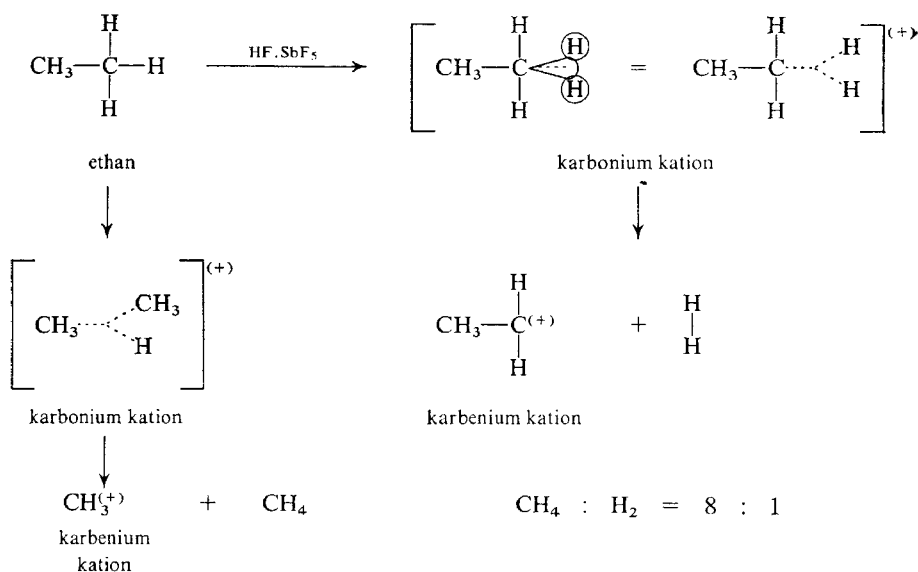
$n = 1$	1 : 1
$n = 2$	1 : 2 : 1
$n = 3$	1 : 3 : 3 : 1
$n = 4$	1 : 4 : 6 : 4 : 1
$n = 5$	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1

Tato jednoduchá pravidla pro určení multiplicity platí, pokud je rozdíl mezi rezonančními signály interagujících jader podstatně větší než interakční konstanta. Jakmile se velikost interakční konstanty blíží velikosti rozdílu mezi rezonančními signály dvou magneticky neekvivalentních jader, dochází k interferencím, spektrum se stává složité a multiplicitu a interakční konstanty lze jen stěží vystopovat. Potom se k interpretaci složitějších spekter NMR musí volit složitější postupy, jejichž výklad však přesahuje rámec této knihy.

## 2.3 Reaktivita alkanů a cykloalkanů

Malá polarita vazeb v nasycených uhlovodících není příznivá heterolytickému štěpení vazeb. Proto na tyto uhlovodíky obvykle neúčinkují iontová činidla ani běžné kyseliny (např. chlorovodíková a sírová) a oxidační činidla, jako je manganistan draselný a dichroman draselný. Tato vlastnost vynesla nasyceným uhlovodíkům triviální název parafiny (z lat. parum = málo, affinis = slučivý).

Avšak v posledních letech bylo zjištěno, že mohutně působící činidla, jako jsou tzv. superkyseliny typu  $\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$  a  $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$  nebo stabilní nitroniové soli jako  $\text{NO}_2^{(+)}\text{SbF}_6^{(-)}$ ,  $\text{NO}_2^{(+)}\text{PF}_6^{(-)}$ ,  $\text{NO}_2^{(+)}\text{BF}_4^{(-)}$ , účinkují na alkyany jako elektrofilní činidla a způsobují substituční, izomerační resp. fragmentační reakce. Vysvětluje se to tím, že vazby C—C a C—H mají určitý elektrondonorní charakter a jsou schopny vázat elektrofilní činidlo dvouelektronovou třířteřovou vazbou podobně, jak se s tím setkáváme ve sloučeninách boru.



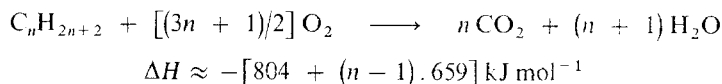
Pro tento „nový typ“ kationtů s třířteřovou vazbou, kde je uhlík formálně pětivazný navrhuje G. A. Olah název karbonium kationty a pro „starý typ“, kde je uhlík trojvazný, navrhuje název karbenium kationty. Souhrnně oba typy kationtů patří mezi tzv. karbokationty. To je rozdíl proti dosavadnímu názvosloví, v němž se kationty s trojvazným uhlíkem v české verzi jmenují karboniové nebo karbonium kationty.

Pro nasycené uhlovodíky jsou typické radikálové reakce s řetězovým mechanismem. Vyvolávají je vysoké teploty, ultrafialové záření a částice typu volných atomů a volných radikálů, obsahující nepárové elektrony. Při těchto reakcích dochází k homolytickému štěpení vazeb C—C a C—H a pro výsledek reakce je příznačné, že

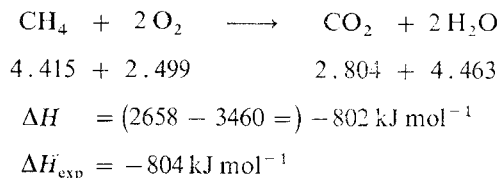
většinou vznikají směsi produktů. Mezi takové reakce nasycených uhlovodíků patří oxidace kyslíkem a spalování, halogenace (s výjimkou jodace), dále nitrace, sulfochlorace, sulfooxidace apod.

### 2.3.1 Oxidace alkanů a cykloalkanů

Oxidace nasycených uhlovodíků vzduchem nebo kyslíkem je jedním ze způsobů jejich nejnámennějšího technického využití. Spalování zemního plynu, který obsahuje až 97 % methanu, je významným zdrojem tepelné energie. Zdrojem mechanické energie je spalování uhlovodíkových směsí získávaných z ropných frakcí ve vznětových, zážehových a reaktivních motorech. Dokonalým spálením alkanů vzniká kysličník uhličitý a voda a uvolňuje se značné množství tepelné energie, protože produkty spalování mají mnohem menší obsah energie a jsou stářejší než uhlovodíky a kyslík. Teplo, které se při reakcích uplatňuje za konstantního tlaku, se nazývá entalpická změna  $\Delta H$  reakce nebo reakční teplo a rozděluje reakce na exotermické (při nichž se teplo vyvíjí  $\Delta H < 0$ ) a endotermické (teplo se spotřebovává,  $\Delta H > 0$ ). Spalné teplo methanu je  $804 \text{ kJ mol}^{-1}$  a s homologickým inkrementem stoupá v řadě alkanů o  $659 \text{ kJ mol}^{-1}$  (viz tab. 7).



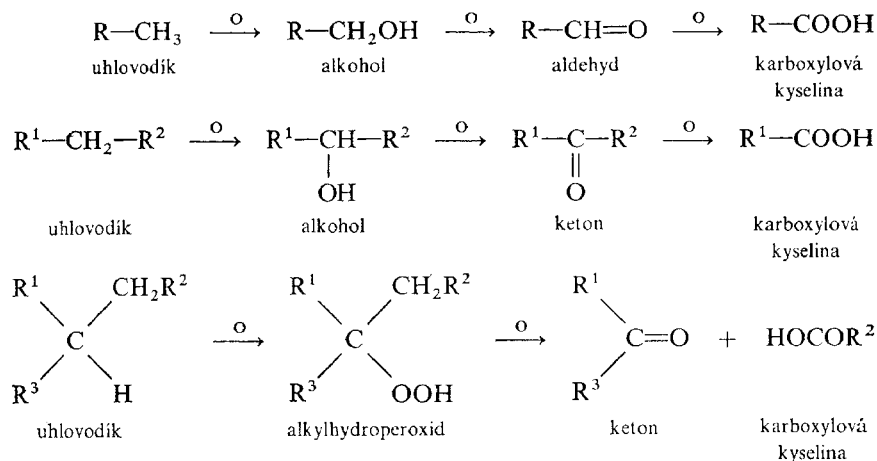
Entalpická změna reakce je nezávislá na jejím průběhu. Lze ji jednak měřit (při práci v kalorimetru), jednak vypočítat z disociačních energií vazeb  $E_D(\text{A—B})$  nebo energií vazeb  $E(\text{A—B})$ , které jsou probírány v kap. 2.1.2.1 a uvedeny v tab. 2. Entalpická změna neboli reakční teplo  $\Delta H$  je dáno rozdílem energií vazeb štěpených při reakci v molekulách výchozích látek neboli reaktantů a vazeb vznikajících v konečných látkách čili produktech reakce. Tak např. na základě  $E(\text{A—B})$  z tab. 2. a hodnoty  $804 \text{ kJ mol}^{-1}$ , odpovídající vazbě  $\text{C=O}$  v kysličníku uhličitém, platí pro dokonalé spálení methanu tyto vztahy:



Dokonalá oxidace uhlovodíků i všech jejich ostatních derivátů na kysličník uhličitý a vodu je principem klasické elementární analýzy organických sloučenin. Provádí se elementárním kyslíkem za přispění vhodných katalyzátorů, jako je např. kysličník kobaltinato-kobaltitý  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  navržený M. Veččrou nebo podle návrhu J. Körbla manganistan stříbrný  $\text{AgMnO}_4$ . Elementární analýzy se uskutečňují

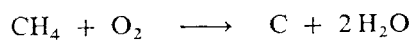
v trubicích z křemene nebo těžkotavitelného skla, zahříváných v místě, kde je katalyzátor, na 800 °C nebo 500 °C a spaliny se vedou do absorpčních aparátů. V prvním se na bezvodém chloristanu hořečnatém zachycuje voda a ve druhém kysličník uhlíčitý v azbestu smíšeném s nátronovým vápnem (směsí CaO a NaOH). Z navážky a z přírůstků hmotnosti absorpčních aparátů se na základě stechiometrie vypočítává procentový obsah uhlíku a vodíku v analyzované sloučenině.

Nedokonalá, přesněji řečeno neúplná oxidace uhlovodíků může vést ke všem typům kyslíkových derivátů uhlovodíků a ty buď mohou mít i zachovaný původní počet uhlíků řetězce, nebo to mohou být produkty oxidačního štěpení na vazbách C—C. Takové oxidace mohou probíhat např. podle schématu:

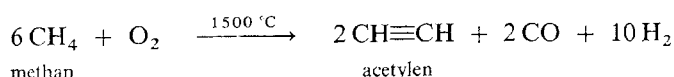


Jelikož oxidace kyslíkem i vzduchem probíhá radikálovým mechanismem, poskytuje částečná oxidace nasycených uhlovodíků vždy směs kyslíkových derivátů. Pro praxi nejzajímavější jsou z těchto látek karboxylové kyseliny, které lze ze směsi nejsnadněji separovat a po esterifikaci používat jako technické tuky a maziva. V souvislosti s tím nabyly v posledních letech velké důležitosti oxidace nasycených uhlovodíků vyvolávané enzymy různých mikroorganismů jako kvasinek, hub a bakterií. Zejména výsledky studií s kvasinkami rodu *Candida* naznačují možnosti nahradit přírodní tuky syntetickými produkty, získanými z alkanu. K řešení problému zajišťování výživy využitím ropných produktů přispěla československá věda vypracováním technologického postupu (J. Mostecký, J. Krumphanzl, K. Pecka) výroby krmné bílkoviny pomocí kvasinek rodu *Torula*, které při svém množení dovedou spotřebovávat ethylalkohol získávaný z ethylenu.

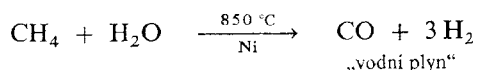
Parciální oxidace parafinů má zatím největší technický význam u methanu resp. zemního plynu. Jeho nedokonalým spalováním se vyrábějí technické saze, potřebné pro tiskařskou čern a jako plnivo do kaučukových směsí:



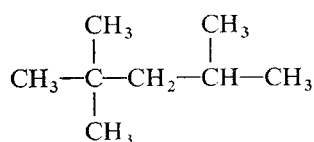
Kontrolovanou parciální oxidací methanu při 1500 °C se vyrábí acetylen, který je jednou ze základních uhlovodíkových surovin pro syntézu nejrůznějších organických produktů:



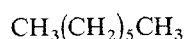
Také vodík a kyslíčník uhelnatý, které při této reakci vznikají, jsou technicky využívány. Vodík sám slouží např. pro syntézu amoniaku a ve směsi s kyslíčnickem uhelnatým je analogií tzv. vodního plynu, získávaného rozkladem pevných paliv vodou a východiskem pro výrobu methanolu, vyšších alkoholů i uhlovodíků, zejména při tzv. Fischerově–Tropschově syntéze. Hlavními produkty se kyslíčník uhelnatý a vodík stávají při katalytické parciální oxidaci methanu resp. zemního plynu vodou:



Mechanismus úplné i částečné oxidace nasycených uhlovodíků je, jak bylo naznačeno, velmi složitý a dosud se nepodařilo zcela jej objasnit. Určité souvislosti mezi strukturou parafinů a jejich spalováním v motorových válcích byly objeveny při hledání maximální efektivnosti motorů. Pro vznětové motory s jiskrovým zapalováním se používá benzín, což je ropná frakce obsahující uhlovodíky C<sub>5</sub> až C<sub>10</sub>, vroucí při 50 až 180 °C. Pro tyto účely jsou nejméně vhodné alkany s rovnými řetězci, protože zejména při vyšší kompresi nehoří s hladkou explozí, nýbrž s detonacemi, projevujícími se klepáním motoru. Detonace jsou následek samovolného a předčasného vznícení palivové směsi při stlačení, vedou k přehřívání motoru a ke ztrátě výkonu; klepání je také spojeno s nadměrným opotřebáváním mechanických součástí. Rozvětvené parafiny, ale i olefiny, aromatické uhlovodíky a cykloalkany jsou proti samovznícení při stlačení v zahřátém válci odolnější a způsobují klepání nejméně. Na základě toho byl vytvořen empirický parametr oktanového čísla, udávající vhodnost daného benzínu pro motor o určitém kompresním poměru. Měřítkem je 2,2,4-trimethylpentan, v praxi obvykle nesprávně nazývaný isooktan, pro nějž bylo zvoleno oktanové číslo 100, a heptan, pro nějž bylo zvoleno oktanové číslo 0. Jestliže pak měřený benzín klepe ve standardizovaném zkušebním motoru stejně jako určitá směs 2,2,4-trimethylpentanu s heptanem, má oktanové číslo odpovídající procentovému obsahu „isooktanu“ ve směsi.



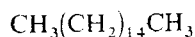
2,2,4-trimethylpentan,  
„isooktan“  
oktanové číslo 100



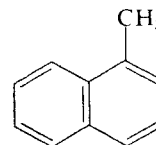
heptan  
oktanové číslo 0



U zážehových motorů (dieselových) je tomu naopak, protože jejich konstrukce vyžaduje vznícení palivové směsi při určitém stlačení. Jako palivo se pro ně používá motorová nafta (dieselový olej, plynový olej), obsahující uhlovodíky  $C_{13}$  až  $C_{25}$  a vroucí při 250 až 400 °C. Nejvhodnější jsou n-alkany, a proto byl pro posuzování kvality motorové nafty zaveden pojem cetanového čísla, které analogicky odpovídá procentovému obsahu cetanu (což je triviální název pro hexadekan) ve směsi s 1-methylnaftalenem.



hexadekan čili cetan,  
cetanové číslo 100



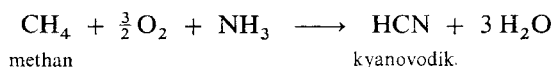
1-methylnaftalen,  
cetanové číslo 0

Palivem pro letecké tryskové motory je kerosen, obsahující uhlovodíky vroucí mezi 180 až 250 °C, mezi nimiž jsou převážně undekany a dodekany. Nejvhodnější strukturu uhlovodíků kerosenu určují požadavky na tryskové palivo; při jeho hoření se nesmějí vyvíjet saze, musí mít dostatečně nízký bod tání, aby bylo kapalné i při letech ve výškách kolem 10 000 m a mělo co největší hmotnost při co nejmenším objemu spolu s dostatečně vysokým spalným teplem a přiměřeně nízkou zápalností. Těmto požadavkům nejlépe vyhovují vhodně rozvětvené uhlovodíky  $C_{11}$  až  $C_{12}$ .

S technickým rozvojem, v němž spalování uhlovodíků představuje jeden z hlavních zdrojů energie, vznikají nemalé problémy ekologické, tj. problémy související se zachováním a ochranou životního prostředí lidí, živočichů a rostlin. Ve srovnání s prvními desetiletími tohoto století je dnes zaznamenáván vzrůst obsahu kysličníku uhličitého v atmosféře ze zhruba 6 % na 10 % a pro rok 2000 se odhaduje při stejných tempech vzrůst na 25 %. To by sice mohlo příznivě ovlivňovat fotosyntézu zvýšenou koncentrací výchozí sloučeniny, ale zároveň dochází ke změnám vlastností atmosféry, která působí jako optický filtr pro sluneční záření a jako tepelná izolace země, nehledě k absolutnímu poklesu obsahu kyslíku potřebného k dýchání. Široké veřejnosti je dnes již dostatečně známo, že v důsledku neúplné oxidace palivových směsí v motorech i při topení dochází v místech hustého osídlení ke znečišťování ovzduší smogem (angl. smog = složenina ze slov smoke – kouř a fog – mlha), což je internacionální označení pro aerosol obsahující prach, exhaláty z průmyslu, domácností a ve městech hlavně i automobilů spolu s vodní párou. Smog je jedovatý a nebezpečný pro vše živé, protože obsahuje např. kysličník uhelnatý, kysličník siřičitý, uhlovodíky, kysličníky dusíku a sloučeniny olova, pocházející z tetraethylolova, které se přidává pro zvýšení oktanového čísla jako antidetonační přísada do benzínu. Reakcí složek smogu se slunečním zářením vznikají dále látky (např. ozón), které poškozují výrobky z kaučuku a plastů, rostliny, oční a dýchací sliznice (tak působí např. acetylperoxynitrit  $CH_3CO-O-O-NO$ ) atp. Určité řešení těchto problémů se hledá v zákazu používání tetraethylolova, ve vývoji dokonalejších motorů s katalytickou oxidací výfuko-

vých plynů anebo elektromobilů, v omezení automobilismu v centrech, zmírnění továrních exhalací, budování dostatečného množství zelených pásů ve městech apod.

Studie související s parciální oxidací alkanů, zejména methanu, zasahují zajímavým a významným způsobem do kosmochemie a naznačují řešení otázky, jak mohl na Zemi vzniknout život. Technicky je využívána parciální oxidace zemního plynu v přítomnosti amoniaku (tzv. amooxidace) jako výroba kyanovodíku pro akrylonitril:

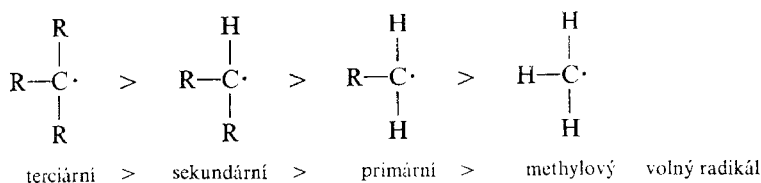


Taková amooxidace methanu se mohla uplatňovat ve vývojovém stadiu Země (i každé jiné planety), kdy její atmosféru tvořil methan, vodík, amoniak a voda. Jak poznáme dále, kyanovodík je činidlem, které může reagovat s látkami obsahující aldehydicke a ketonické skupiny (produkty oxidace uhlovodíků) a vytvářet nakonec aminokyseliny, které jsou základem bílkovin, cukry a jiné složité přírodní látky. Pokus podpořit tuto hypotézu vzniku života v kosmu, pocházející v podstatě od A. I. Oparina z roku 1949, podnikli roku 1953 H. C. Urey a S. Miller. Dokázali, že působením elektrických výbojů na směs methanu, vody, amoniaku a vodíku vzniká pestrá paleta organických sloučenin, obsahující aminokyseliny nutné k tvorbě bílkovin, které jsou základem života.

### 2.3.2 Pyrolýza a krakování nasycených uhlovodíků

Z disociačních energií vazeb C—C a C—H vyplývá, že při překročení určité prahové hodnoty musí tepelná energie způsobovat jejich homolytické štěpení. Obecně se rozklad sloučenin teplem označuje jako pyrolýza (řec. pyr = oheň, lysis = rozklad) a odborný název pro pyrolýzu uhlovodíků je krakování (angl. to crack = trhat), protože „přetrháním“ vazeb C—C vznikají uhlovodíky s kratšími řetězci. Tím je také dán technický význam krakování, které umožňuje využití a přeměnu výševroucích frakcí ropy na níževroucí, a tím výrobu benzínu ve větším měřítku. Při tepelném krakování jsou výševroucí frakce (200 až 400 °C) pyrolýzovány v komorách vyhřívaných na teplotu 500 až 800 °C. I když dochází ke štěpení vazeb C—C i vazeb C—H, je štěpení vazeb C—C preferováno v důsledku své nižší disociační energie a konečným výsledkem krakování uhlovodíku s jakkoliv dlouhým řetězcem by měly být nejnižší uhlovodíky C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub>. Rozdíl mezi podmínkami štěpení vazeb C—H a C—C lze ukázat na srovnání pyrolýzy methanu a ethanu. Pyrolýza methanu na saze a vodík vyžaduje teplotu elektrického oblouku (1200 až 1500 °C) a pyrolýza ethanu probíhá již za teploty kolem 600 °C a poskytuje hlavně ethylen, vodík a methan. Další předností krakování je vznik nenasyčených uhlovodíků C<sub>2</sub> až C<sub>4</sub>, které jsou základními petrochemickými surovinami moderního velkoprůmyslu. Při tepelném krakování ethylen spolu s ostatními nenasyčenými uhlovodíky tvoří zhruba polovinu produktů a jejich množství lze ještě zvýšit při šetrnějším způsobu krakování, kdy je směs výševroucích uhlovodíků a vodní páry vystavována na několik sekund teplotám 700 až

900 °C. Mechanismus tepelného krakování si můžeme ve zjednodušené formě ukázat na příkladu propanu (jak je uvedeno ve schématu na str. 99). Z energetického hlediska bude nejvýhodnější a nejčtější štěpení vazeb C—C na methylový a ethylový radikál. Vznik propylového a isopropylového radikálu a vodíkového atomu bude méně výhodný a méně čtý, přičemž lze předpokládat přednostní vznik radikálu isopropylového, a to proto, že disociace vazby C—H na sekundárním uhlíku vyžaduje méně energie, a hlavně proto, že termodynamická stabilita volných radikálů je na základě elektronických i sterických vlivů dána tímto pořadím:



Životnost alkylových volných radikálů se počítá na zlomky sekundy, jsou to velice reaktivní částice a prakticky okamžitě po svém vzniku přecházejí reakcemi se složkami reakční směsi na stabilnější produkty. To se může dít v podstatě třím způsobem:

a) disproportionací, tj. eliminací vodíkového atomu z volného radikálu se tvoří nenasycený uhlovodík, např. při tepelném krakování propanu vzniká ethylen a propen;

b) transferem čili přenosem řetězce, kdy při srážce volných radikálů s molekulami složek reakční směsi vznikají abstrakcí vodíkového atomu z těchto molekul nové volné radikály a původně atakující radikály se mění na nasycené uhlovodíky s kratším řetězcem, což ve schématu na str. 99 představuje vznik vodíku, methanu, ethanu i resyntéza propanu při event. kolizi isopropylového resp. propylového radikálu s propanem;

c) rekombinací, tj. sloučením dvou volných radikálů v neutrální molekulu, což při krakování propanu může vést k vodíku, methanu, ethanu i propanu.

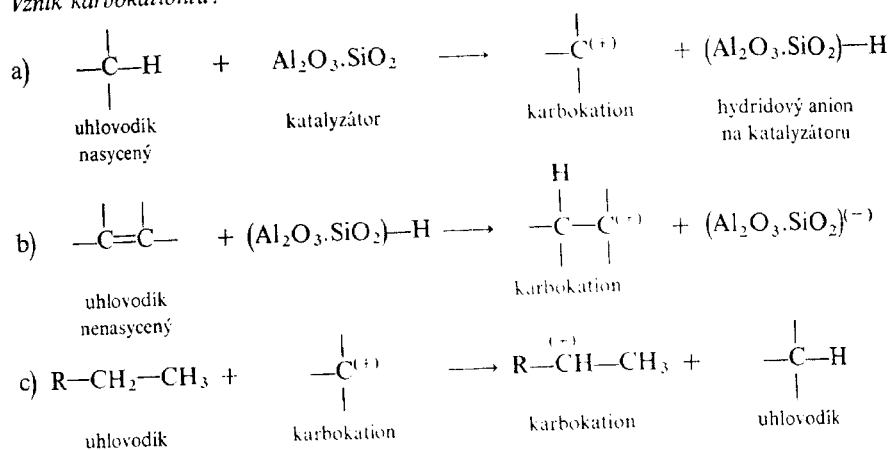
Z těchto tří způsobů zániku daného volného radikálu je ve stadiu úspěšného průběhu reakce nejpravděpodobnější a rozhodující transfer a disproportionace. Při nich přeměnou reaktivní částice na neutrální molekulu vznikají nové reaktivní částice, a to tak dlouho, dokud nejsou spotřebovány molekuly výchozí sloučeniny nebo dokud nestoupne koncentrace radikálů v reakční směsi natolik, že bude pravděpodobnější kolize mezi radikály, tj. rekombinace. Reakce takto probíhající jsou reakce řetězové, protože zanikání a vznikání reaktivních částic probíhá samovolně až do skončení reakce.

Hlavním způsobem krakování zaměřeného na výrobu benzínů s dostatečně vysokým oktanovým číslem je katalytické krakování, při němž jsou výševroucí ropné frakce uváděny do štěpných reakcí na katalyzátoru složeném z kysličníku hlinitého a křemičitého za mírného tlaku a při teplotách 450 až 550 °C. Na rozdíl od tepelného a parního krakování, které se orientuje na výrobu olefinů a nízkomolekulárních

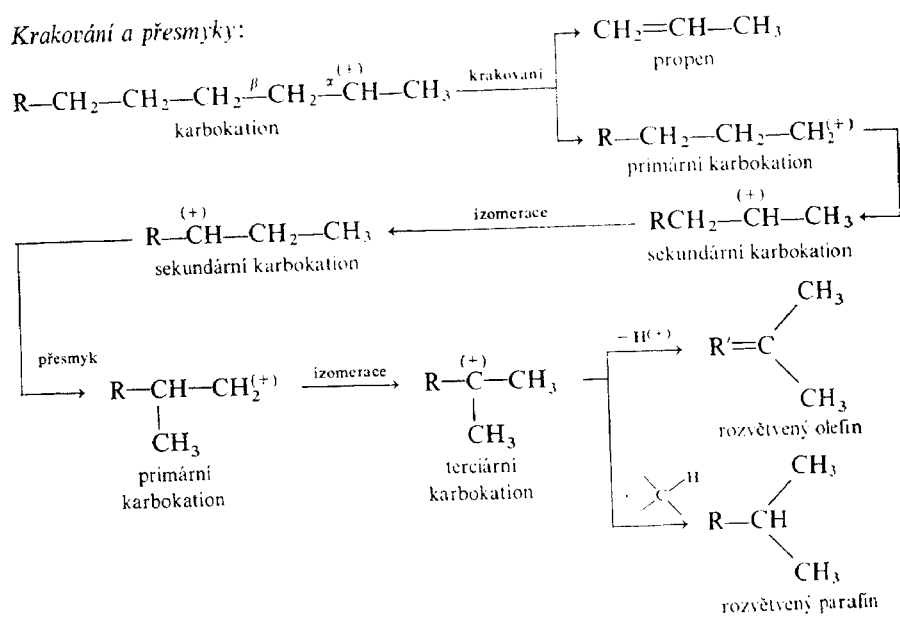


## Katalytické krakování

Vznik karbokationů:

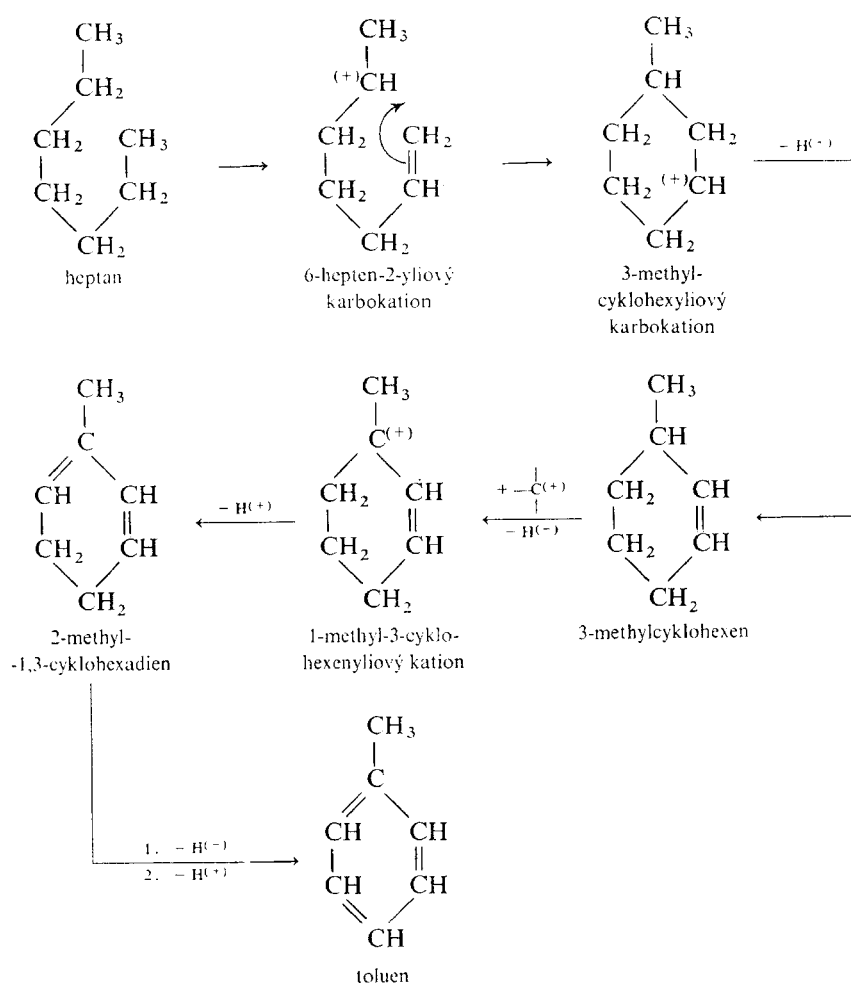


Krkování a přesmyky:



cené a aromatické uhlovodíky, protože karbokationy mohou reagovat i intramolekulárně (tj. uvnitř molekuly) a cyklizovat. Takto vzniklé cyklické nasycené i nenasycené uhlovodíky mohou dále řetězovým odštěpováním protonu a hydridového aniontu reakcí s karbokationy dehydrogenovat až na aromatický uhlovodík, jak to naznačuje schéma (str. 101) procesu užívaného pro výrobu toluenu z heptanu.

## Výroba toluenu z heptanu

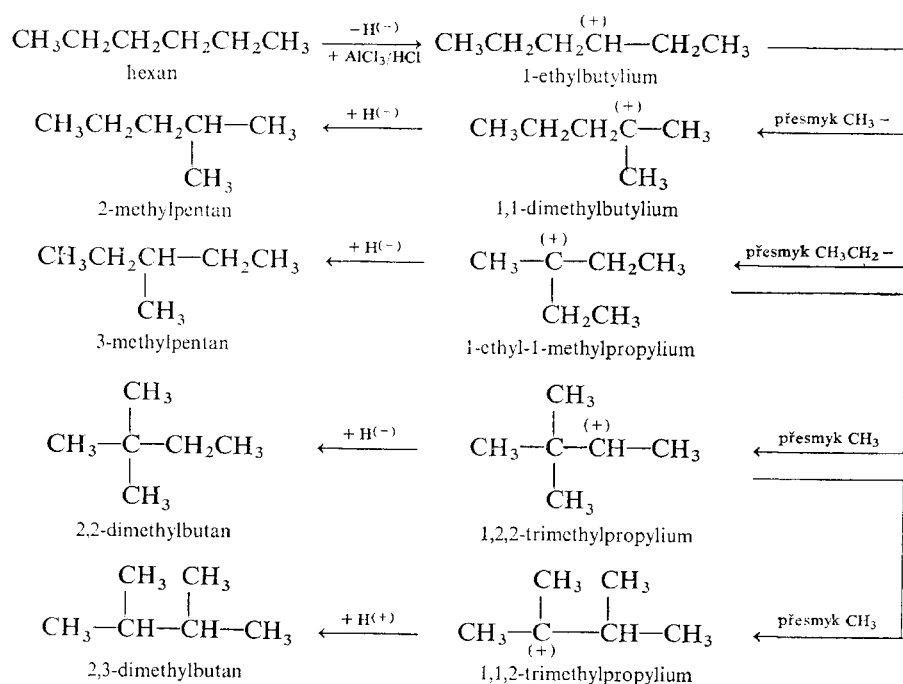


Speciální technologický postup, který se o tyto reakce opírá, je tzv. reformování, jímž se také mohou vyrábět paliva s vysokým oktanovým číslem, ale jehož hlavní význam dnes spočívá ve výrobě aromatických uhlovodíků z ropných produktů. Jejich množství, získávané klasickým způsobem z černouhelného dehtu, již nestačí poptávce. Jako katalyzátorů reformování se používá směs kyslíčnicku molybdenitého a kyslíčnicku hlinitého nebo platiny nanesené na kyslíčnicku hlinitém. Reakce se vede při tlaku 2 až 4 MPa a teplotě kolem 500 °C. I když surovinou pro reformování mohou být i směsi alifatických uhlovodíků, jak to ukazuje již uvedená syntéza toluenu z heptanu,



Schéma 5

## Izomerace hexanu



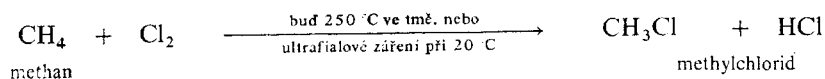
## 2.3.4 Radikálová substituce alkanů a cykloalkanů

## 2.3.4.1 Mechanismus radikálových substitucí

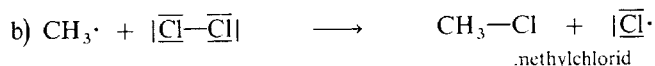
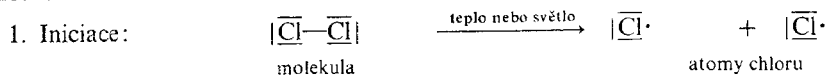
Substitucí jednoho nebo několika vodíkových atomů jinými atomy nebo atomovými skupinami se z alkanů nebo cykloalkanů mohou vyrábět chemické sloučeniny, po nichž je poptávka. Substituční reakce u nasycených uhlovodíků probíhají radikálovým mechanismem (označení  $S_H$  = substituce homolytická), protože činidlo, které uhlovodík atakuje, nese nepárový elektron a je buď atomem, nebo volným radikálem. Převod molekuly na atom nebo volný radikál je tzv. iniciací, je prvním krokem a musí každé radikálové reakci předcházet. Iniciace radikálových reakcí je buď termická, tj. vyvolaná takovou teplotou, při níž dochází k homolytickému štěpení vazeb v molekule činidla, nebo fotochemická a radiační, kdy je štěpení vyvoláno zářením, zejména ultrafialovým, a chemická, kdy se za podmínek reakce štěpí na volné radikály termolabilní sloučeniny, jako jsou organické peroxidy a alifatické azosloučeniny. Jakmile vznikne atom nebo volný radikál, může docházet k vlastní substituční reakci, pokud jsou příznivé podmínky k účinným kolizím molekul výchozí slou-



činy s činidlem. Účinnou kolizi neutrální molekuly s činidlem radikálového charakteru vzniká nový radikál a ten po srážce s neutrální molekulou činidla generuje radikál původně vzniklý iniciací. Opakování těchto dvou základních produkčních kroků představuje řetězovou reakci a nazývá se propagace. Její podstatou je transfer čili přenos řetězce z činidla na výchozí látku, a naopak. Třetím a konečným stadiem každé radikálové reakce je tzv. terminace, při níž dochází k zániku účinných částic rekombinací, transferem (např. na stěny reakční nádoby) a disproportionací, jak již bylo uvedeno v kap. 2.3.2. Příkladem může být chlorace methanu:

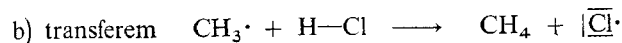
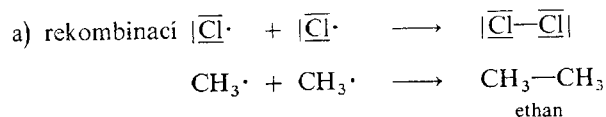


Mechanismus:



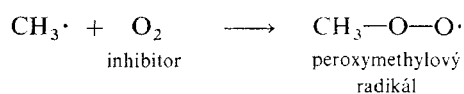
a dále a)b), a)b), a)b)... až do terminace.

3. Terminace:



Přednost homolýzy vazeb v molekulách chloru před štěpením C—H vazeb methanu je dána nižší vazebnou energií (243 proti 415 kJ mol<sup>-1</sup>, viz tab. 2). Propagace a terminace jsou vzájemně soutěžící pochody. Propagace nabývá převahy při dostatečné koncentraci molekul výchozí látky a malé koncentraci radikálů, protože za těchto podmínek je pravděpodobnost propagačních kolizí největší. Jsou-li molekuly výchozí látky z největší části spotřebovány a stoupá koncentrace volných radikálů ve směsi, pak vzroste pravděpodobnost jejich rekombinací a převládne terminační stupeň. Za příznivých podmínek může absorpcí jednoho fotonu molekulou chloru vzniknout 10 000 molekul methylchloridu, protože v průměru každý chlorový atom působí po dobu 5000 propagačních cyklů, než skončí terminací.

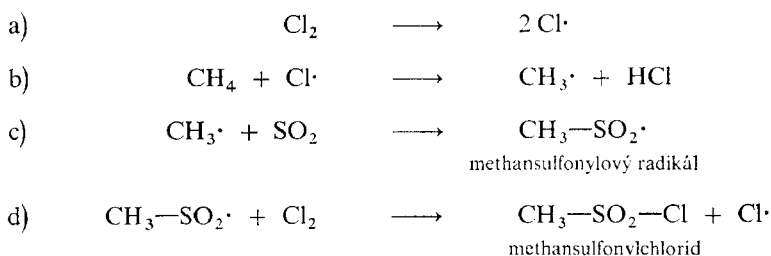
Průběh radikálových reakcí je obvykle podstatně zpomalován látkami, které reagují s volnými radikály na částice zabraňující další propagaci. Takové látky se nazývají inhibitory. Inhibitorem radikálových halogenací uhlovodíků je např. kyslík, který se s alkylovým radikálem slučuje na peroxyalkylový radikál. Tento radikál je méně reaktivní a přerušuje řetězovou reakci:



Po spotřebování molekul inhibitoru může reakce pokračovat dále.

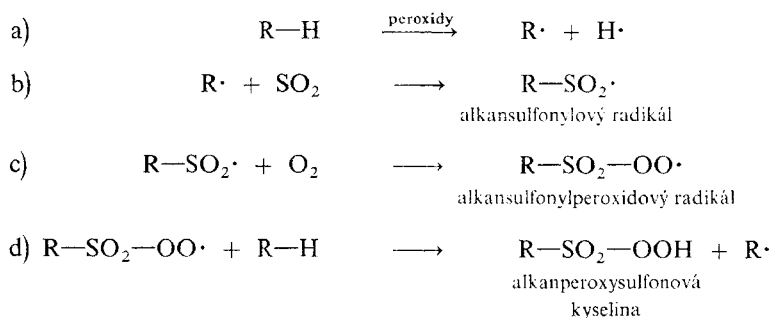
Schopnosti volného radikálu adovat se na neutrální molekulu a vytvořit složitější radikál lze využít při syntéze jistých derivátů. Příkladem jsou radikálové substituce alkanů v přítomnosti kyslíčnicku siřičitého chlorem nebo kyslíkem, zvané sulfochlorace nebo sulfooxidace. Probíhají za katalýzy ultrafialovým zářením nebo organickými peroxidy a iniciačním krokem je stejně jako při působení samotného činidla vznik volného radikálu, který atakováním molekuly uhlovodíku dává alkylový radikál, adující se na kyslíčnick siřičitý. Tím vzniká radikál alkansulfonylový a uplatňuje se v propagačních krocích:

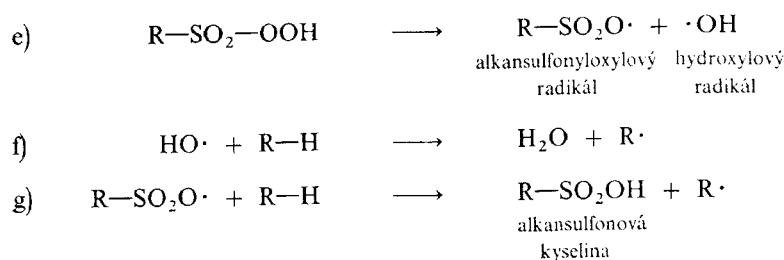
Sulfochlorace:



a dále b)c)d), b)c)d).... až do terminace

Sulfooxidace:

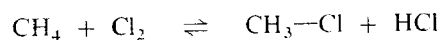




a dále b)c)d)<sub>f)g)</sub>, b)c)d)<sub>f)g)</sub> ... až do terminace.

#### 2.3.4.2 Chemická rovnováha, rychlost reakce, aktivační energie

Každá chemická reakce dosahuje po určité době, dané její rychlostí, rovnovážného stavu, který je charakterizován tím, že rychlost chemických změn je v obou směrech reakce stejná. Znaménkem chemické rovnováhy jsou dvě šipky opačného směru a jejím vyjádřením je rovnovážná konstanta  $K$ , která se rovná podílu součinů koncentrací (přesněji aktivit nebo fugacit) produktů a součinu koncentrací reagujících látek. Například



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HCl}]}{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]}$$

Rovnovážná konstanta tedy popisuje rozsah, v jakém daná chemická reakce probíhá, a nemá jednoznačný vztah k mechanismu a rychlosti reakce. Z definiční rovnice je zřejmé, že rovnovážnou konstantu lze experimentálně zjistit měřením koncentrace produktů a reaktantů po proběhnutí reakce. Musí se vždy vztahovat k určité teplotě a tlaku, na nichž je závislá.

Reakce silně exotermické mají rovnovážné konstanty velkých hodnot a po jejich skončení jsou v reakční směsi přítomny prakticky jen reakční produkty. Avšak velikost rovnovážné konstanty a tím i rozsah reakce neurčuje celé reakční teplo (entalpická změna  $\Delta H$ ), nýbrž je funkcí tzv. Gibbsovy energie (volné enthalpie) podle vztahu

$$-\Delta G = RT \ln K$$

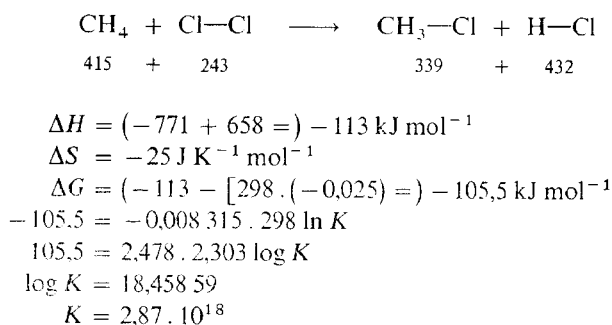
kde  $\Delta G$  je rozdíl Gibbsových energií produktů a výchozích látek,  $R$  – molární plynová konstanta  $8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  a  $T$  – teplota v Kelvinově stupnici. Gibbsova energie je dána vztahem

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

kde  $\Delta H$  je entalpická změna čili reakční teplo,  $T$  – teplota v Kelvinově stupnici a  $\Delta S$  – rozdíl entropií produktů a reaktantů. Entropie postihuje stupeň neuspořáda-

nosti daného systému, a tím pravděpodobnost jeho vzniku a existence. Systémy s větší neuspořádaností částic mají vyšší entropii a jsou pravděpodobnější. Na úrovni reakcí a molekul se entropický člen rovnice Gibbsovy energie  $T\Delta S$  vztahuje ke stupňům volnosti molekul v reakční směsi, tj. k rozdílu mezi vibračními, rotačními a translačními stavy molekul produktů a reaktantů. Lze odvodit na základě obou rovnic pro  $\Delta G$ , že čím větší bude záporná hodnota entalpického členu  $\Delta H$  a kladná hodnota entropického členu  $T\Delta S$ , tím lépe reakce proběhne, a naopak. Protože však vliv entropického členu se uplatní až při vyšších teplotách, lze většinou vystačit s odhadem na základě zkušenosti, podle něhož všechny exotermické reakce, jejichž  $\Delta H > -63 \text{ kJ mol}^{-1}$ , probíhají s výrazným posunem doprava ve prospěch reakčních produktů. Definice Gibbsovy energie je matematickým vyjádřením faktu, že všechny přírodní pochody směřují k vytváření systémů, které jsou energeticky nejchudší a nejpravděpodobnější. Toho nelze dosáhnout jinak než kompromisem mezi dvěma opačnými tendencemi, z nichž jedna směřuje k minimalizaci energie a uvolňuje ji a druhá usiluje o co největší volnost v systému a musí proto část energie konzumovat.

Tyto vztahy umožňují výpočet rovnovážné konstanty, protože reakční teplo lze vypočítat na základě energií vazeb a entropie běžných látek jsou tabelovány a určují se zpravidla ze spektroskopických dat série podobných sloučenin. Tak např. pro rovnici chlorace methanu lze vypočítat za použití hodnot energie vazeb (v  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) z tab. 2 na str. 51:

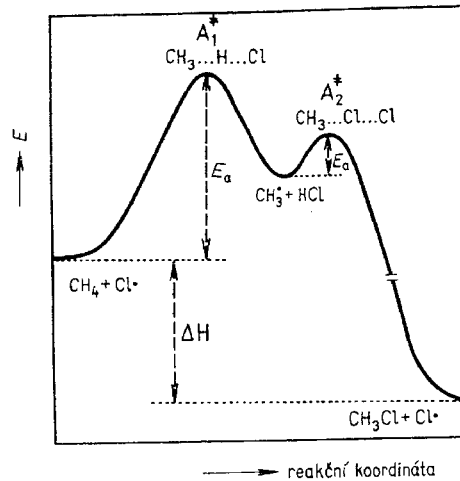


Ani příznivá hodnota Gibbsovy energie nebo rovnovážné konstanty však ještě nezaručuje samovolný průběh reakce po smíšení komponent. Při smíšení uhlovodíku se vzduchem nebo kyslíkem dochází k hoření až po zapálení, směs methanu s chlorem za nepřítomnosti světla vyžaduje k reakci teplotu nad  $200^\circ\text{C}$  apod. Aby došlo k chemické reakci, musí dojít k dostatečnému počtu účinných srážek molekul výchozí látky s částicemi činidla. Kolize molekul s činidlem budou účinné teprve tehdy, když bude k dispozici energie potřebná ke štěpení vazeb a budou-li částice při kolizi příznivě orientovány tak, aby byl možný zásah na místo, kde má k reakci dojít (reakční centrum). Energie potřebná k tomu, aby reakce proběhla, se nazývá aktivační energie  $E_a$  a pro různé reakce má různou číselnou hodnotu.

Z hlediska aktivační energie a energetických změn lze reakci methanu s chlorem

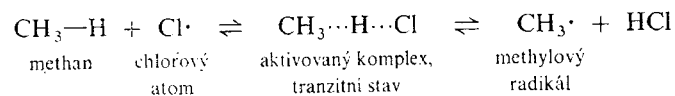
interpretovat diagramem na obr. 29. Pořadnice vyjadřuje energii částic, které se reakce účastní, úsečka znázorňuje průběh reakce a nazývá se reakční koordináta.

Posuzujeme-li změny energie v průběhu reakce podle obr. 29, vidíme, že reakce molekuly methanu s chlorovým atomem musí překonat energetickou bariéru odpovídající aktivační energii. Vrchol této energetické bariéry zobrazuje přechodový nebo tranzitní stav reakce, v němž reagující částice vytvářejí tzv. aktivovaný komplex  $A^\ddagger$



Obr. 29. Diagram energetických změn při chloraci methanu

Aktivovaný komplex je vyjádřením účinné kolize částic ve vhodné orientaci a popisuje situaci, kdy došlo k takovému přiblížení, že stará vazba ještě nezanikla a nová se dosud nevytvořila, kdy je zeslabení přitažlivých sil mezi původně spojenými atomy v rovnováze se vzrůstem přitažlivosti mezi atomy nově spojovanými.



Z tohoto pohledu je aktivační energie  $E_a$  dána rozdílem potenciální energie aktivovaného komplexu  $A^\ddagger$  a sumy potenciálních energií výchozích částic. Velikost aktivační energie ovlivňuje rychlost, jakou reakce probíhá. Čím je hodnota  $E_a$  větší, tím je reakce pomalejší. Rychlost reakce  $v$  je dána počtem účinných srážek v objemové jednotce za jednotku času a musí být tedy funkcí koncentrace částic, které spolu reagují. Vyjadřuje to rovnice

$$v = k[\text{CH}_4][\text{Cl}\cdot]$$

Konstanta úměrnosti se nazývá rychlostní konstanta  $k$ . Je závislá na teplotě asi tak, že se zvýšením teploty o  $10^\circ\text{C}$  vzroste na dvojnásobek až trojnásobek a experimentálně se stanovuje měřením vlivu změn koncentrace za dané teploty na reakční rychlost.

Stanoví-li se rychlostní konstanty  $k_1, k_2$  dané reakce při dvou rozdílných teplotách  $T_1, T_2$ , lze vypočítat aktivační energii  $E_a$  podle vztahu

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

kde  $R$  je molární plynová konstanta  $8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Tuto empirickou závislost odvodil S. Arrhenius a lze ji vyjádřit obecnějším tvarem

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

kde  $A$  je Arrheniův frekvenční faktor, typický pro každou reakci a vyjadřující pravděpodobnost související s frekvencí kolizí a orientací částic,  $e$  – základ přirozených logaritmů 2,71828,  $E_a$  – Arrheniova aktivační energie a  $T$  – absolutní teplota.

Pomocí termodynamiky se aktivační energie vyjadřuje na základě vztahu Gibbsovy energie tranzitního stavu

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

kde  $\Delta G^\ddagger$  je Gibbsova aktivační energie, tj. rozdíl Gibbsovy energie aktivovaného komplexu a Gibbsových energií reagujících částic,  $\Delta H^\ddagger$  – aktivační entalpie a  $\Delta S^\ddagger$  – aktivační entropie.

Podle toho má Eyringem upravený vztah mezi rychlostní konstantou  $k$ , a Gibbsovou energií aktivace tento tvar:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,  $h$  – Planckova konstanta  $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$  a ostatní symboly mají stejný význam jako v předešlých vztazích.

Faktor  $e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$  představuje podíl výchozích částic přítomných ve formě aktivovaného komplexu a  $kT/h$  je rychlost rozpadu aktivovaného komplexu na produkty. Aktivační entalpie se přibližně rovná aktivační energii,  $\Delta H^\ddagger \cong E_a - RT$  a Arrheniův frekvenční faktor  $A$  je dán závislostí na aktivační entropii přibližným vztahem

$$A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

Při chemických přeměnách, které probíhají v několika na sebe navazujících krocích, je v každém reakčním stupni rovnováha mezi reagujícími částicemi a aktivovaným komplexem. Produkty rozpadu jednoho tranzitního stavu se přitom stávají výchozími částicemi vzniku druhého tranzitního stavu, jak to představuje propagace při radikálové chloraci methanu. Celková rychlost chemické přeměny, která se skládá z několika následných reakcí, je vždy určována nejpomalejším stupněm, tj. reakcí, která má nejvyšší aktivační energii. Jak ukazuje obr. 29, při chloraci methanu je stupněm určujícím její rychlost reakce chlorového atomu s molekulou methanu, která má aktivační energii  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Studiem chemických reakcí se zřetelem na jejich mechanismus a rychlost jednotlivých reakčních stupňů se zabývá tzv. reakční kinetika (řec. kinetikos = pohyblivý) a stanovení závislosti reakční rychlosti na koncentraci výchozích sloučenin je jednou ze stěžejních metod, které pro určení reakčního mechanismu, tj. pro popis jednotlivých mezistupňů chemických přeměn, používá.

Druhým nezbytným přístupem k pochopení průběhu reakcí je studium jejich termodynamiky, které se opírá o měření rovnovážných konstant. Je tomu tak proto, že o výsledku dané reakce mohou rozhodovat buď kinetické, nebo termodynamické vlivy. Jestliže se rovnovážný stav ustavuje při reakci velmi pomalu, pak v reakční směsi obvykle převládají produkty odpovídající reakcím, které určují rychlost celé přeměny, a nemusí to být sloučeniny termodynamicky nejstálejší a s nejmenším možným obsahem potenciální energie. Jestliže se však při reakci ustavuje rovnovážný stav dostatečně rychle, převládají v reakční směsi produkty termodynamicky co nejstálejší a nemusí to být produkty odpovídající kinetice, tj. kroku určujícímu rychlost celé přeměny. První případ představuje tzv. kinetické řízení reakce a druhý termodynamické řízení reakce.

### 2.3.4.3 Halogenace alkanů a cykloalkanů

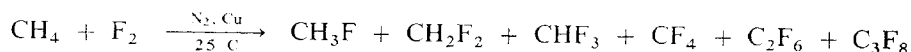
V tab. 12 uvedené termodynamické parametry jednotlivých reakčních kroků halogenací methanu naznačují, proč u nasyčených uhlovodíků probíhá úspěšně pouze fluorace, chlorace a bromace. Všechny tyto reakce jsou exotermní, aktivační energie reakci určujícího kroku nejsou příliš vysoké a stoupají v závislosti  $F < Cl < Br$ . Přitom rovnovážné konstanty mají dostatečně velkou hodnotu ( $K > 10^5$ ), takže tyto halogenace probíhají s výrazným posunem ve prospěch reakčních produktů. Jodace je naproti tomu reakce endotermní a rychlost stupně určujícího reakci je v důsledku velké aktivační energie velmi malá, takže převládne rychlejší a energeticky méně náročná rekombinace jodových atomů na molekulu a k vlastní jodaci v podstatné míře nedochází.

K úspěšnému uskutečnění fluorace jakéhokoliv nasyčeného uhlovodíku je třeba zajišťovat rychlé a účinné odvádění reakčního tepla, které převyšuje disociační energii vazeb C—C a vedlo by k jejich krakování. Přímé fluorace se provádějí při silném zře-

Tabulka 12. Enthalpie a aktivační energie halogenací methanu  
(v kJ mol<sup>-1</sup>)

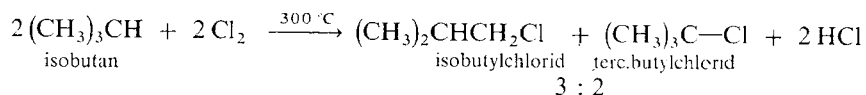
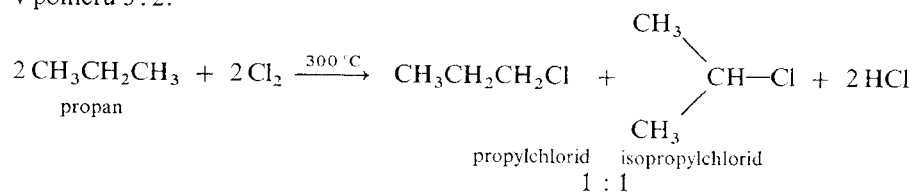
Reakční krok	Veličina	Fluorace	Chlorace	Bromace	Jodace
$X_2 \rightarrow 2 X'$	$E(X-X)$	159	243	193	151
$X' + CH_4 \rightarrow$	$\Delta H'$	-134	3,5	69	130
	$L_A$	5	16	78	140
$CH_3' + X_2 \rightarrow$	$\Delta H$	-293	-107	-100	-84
$CH_4 + X_2 \rightarrow$	$\Delta H$	-427	-102,5	-31	46

dění elementárního fluoru inertním plynem, např. dusíkem, v reaktoru s měděnou výplní ze sítěk povlečených obvykle i fluoridy stříbra, zlata nebo kobaltu. Ale i za těchto podmínek dochází k destrukčním reakcím a výsledkem je směs fluoruhlovodíků. U methanu byla popsána tato reakce:



Přesto se fluorace vyšších parafinů průmyslově využívá, protože fluoruhlovodíky, které neobsahují vodíkové atomy, patří mezi nejstabilnější a nejméně reaktivní organické sloučeniny a uplatňují se v mazací technice, v jaderné technologii, raketové technice apod.

V průmyslové praxi jsou nejběžnější chlorace homologů methanu, které se chlorují zřídka snadněji než samotný methan. Jelikož jde o radikálový mechanismus a reakci může podlehnout v zásadě kterákoliv z vazeb C—H, vznikají ovšem směsi izomerních monochlorderivátů s deriváty, které obsahují více než jeden atom chloru v molekule. Reaktivita různých typů vazeb C—H při radikálových reakcích je však rozdílná a závisí na disociační energii, tj. na snadnosti vzniku a tím na termodynamické stabilitě vznikajícího radikálu, takže distribuce izomerních chlorderivátů v produktech není úměrná statistické distribuci jednotlivých druhů vazeb C—H v molekule výchozí látky. Preferovány jsou vazby C—H na terciárních uhlících před vazbami na uhlících sekundárních a primárních. Tak např. halogenací propanu při 300 °C vznikají oba možné monochlorderiváty v poměru nikoliv 3 : 1, jak by odpovídalo šesti vazbám C—H na primárních a dvěma vazbám na uhlících sekundárních, nýbrž v poměru 1 : 1. Podobně isobutan nedává monochlorderiváty v poměru 9 : 1, ale v poměru 3 : 2:



Z řady srovnávacích studií byla odvozena empirická závislost, podle níž relativní reaktivita jednotlivých typů C—H vazeb jsou:

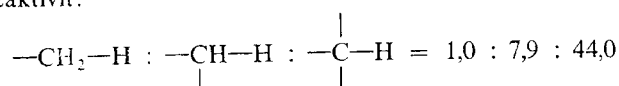
relativní reaktivita	primární	sekundární	terciární
	—CH <sub>2</sub> —H	—CH—H 	—C—H 
při 80 °C	1,00	3,63	4,51
při 150 °C	1,00	3,35	3,93



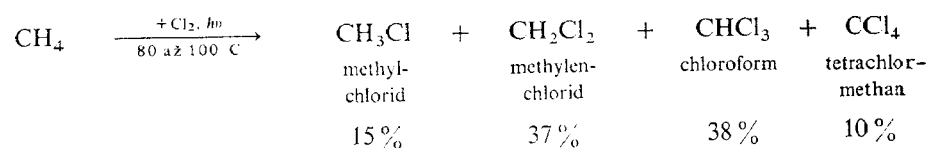
Tyto vztahy jednak ukazují, že se zvyšováním teploty reakce snižuje selektivita reaktivity jednotlivých typů vazeb C—H, jednak lze z těchto vztahů odhadovat složení produktů. Tak např. při 150 °C bude v produktech chlorace 2,3-dimethylbutanu, který má dvanáct primárních vazeb C—H s relativní reaktivitou (12 · 1,00 =) 12,00 a dvě terciární vazby C—H s relativní reaktivitou (2 · 3,93 =) 7,86, (12/19,86 · 100 =) 60,4 % 2,3-dimethyl-1-chlorbutanu a (7,86/19,86 · 100 =) 40,6 % 2,3-dimethyl-2-chlorbutanu.

V laboratorních podmínkách se přímé působení elementárního chloru, který je jedovatý a korozivní a práce s ním vyžaduje složitější zařízení, nahrazuje reakcí se sulfurylchloridem SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nebo s terc.butylhypochloritem (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCl. Obě činidla jsou kapalná a v přítomnosti iniciátorů, zpravidla peroxidického charakteru, se v reakční směsi štěpí na volné radikály.

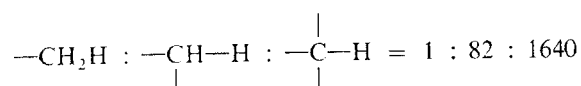
Terc.butylhypochlorit, který se připravuje nejlépe působením chloru na roztok terc.butylalkoholu v roztoku hydroxidu draselného, působí na různé druhy vazeb C—H ještě selektivněji než elementární chlor a při 40 °C bylo stanoveno toto pořadí relativních reaktivit:



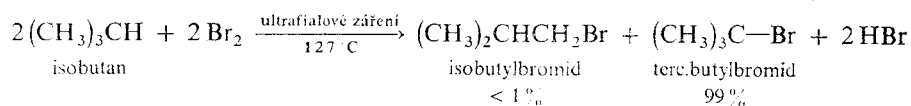
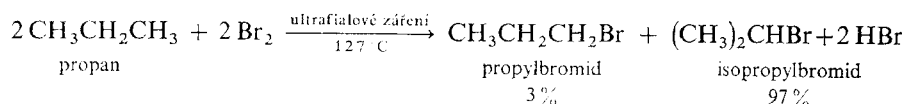
Při radikálové chloraci vznikají vedle monochlorderivátů i sloučeniny obsahující větší počet chlorových atomů v molekule, které jsou výsledkem následných reakcí primárně vznikajících chlorderivátů. Změnami koncentrace výchozích sloučenin lze ovlivňovat složení produktů buď ve prospěch monochlorderivátů (přebytek uhlovodíku), nebo ve prospěch polychlorderivátů (přebytek chloru), ale souběžný vznik nelze vyloučit. Tak např. methan může být chlorován v jednom reakčním uspořádání do všech čtyř stupňů:



Bromace nasycených uhlovodíků probíhá mnohem pomaleji než chlorace, protože stupeň určující rychlost reakce má poměrně velkou aktivační energii a je značně endotermický, jak plyne z tab. 12 na str. 110. Na druhé straně je však selektivita bromace k různým typům vazeb C—H daleko vyšší a při 150 °C odpovídá vztahu

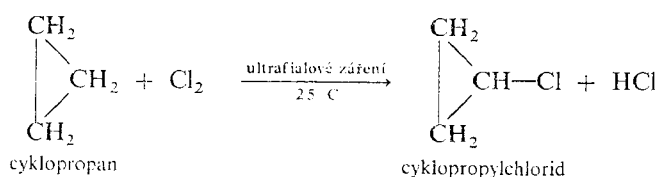


Z toho lze odvodit, že u uhlovodíků, které mají terciární vazby C—H, k reakcím na primárních vazbách C—H prakticky nedochází.



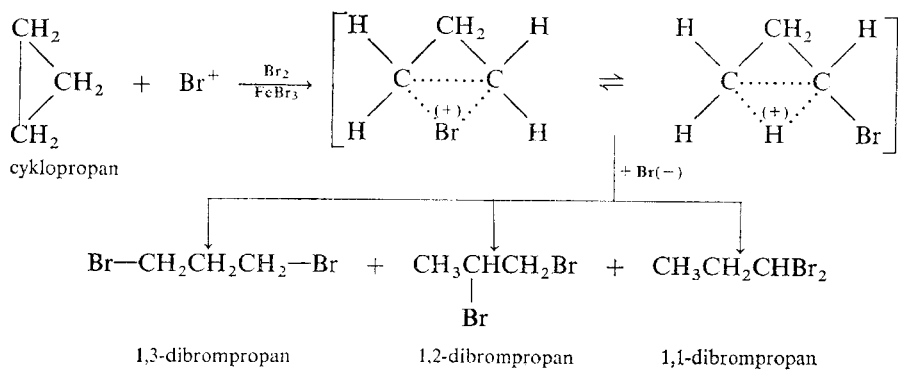
Lze tedy shrnout, že relativní reaktivitu vazeb C—H při halogenacích ovlivňuje především druh halogenu a teplota, při níž se reakce provádí. Při fluoracích není prakticky rozdíl v substituci různých typů vazeb C—H, při bromacích jsou rozdíly ohromné a chlorace zaujímají v tomto smyslu střední postavení. Zvyšování teploty reakce vede pak ve všech případech ke snižování diskriminace v substitucích na primárním, sekundárním a terciárním uhlíku.

Radikálové halogenace u cykloalkanů s malými, obvyčejnými, středními i velkými kruhy probíhají obdobně.



Avšak při halogenacích, jejichž mechanismus je iontový, se cyklopropan a jeho deriváty od ostatních cykloalkanů výrazně odlišují.

Příčinou je charakter  $\tau$  vazeb C—C a jejich podobnost s vazbami  $\pi$  v nenasycených uhlovodících. Iontový průběh mají halogenace v přítomnosti Lewisových kyselin (kap. 8.1.2), např.  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  nebo  $\text{SbCl}_3$ , kdy je molekula halogenu rozštěpena na halogenový kation a anion (kap. 3.3.1 a 5.2.1) a halogenový kation je elektrofilním činidlem v reakci. Prostřednictvím cyklického intermediátu dochází při takových halogenacích k otevření cyklopropanového kruhu a vzniká směs alifatických dihalogenderivátů:



Vedle halogenací se alkany a cykloalkany zpracovávají v technickém měřítku nitrací při vysokých teplotách na nitroderiváty (kap. 10.2.3.1.2) a sulfochlorací na alkansulfonylchloridy (kap. 9.1.3.2). V této souvislosti jsou uvedené reakce probírány později.

## 2.4 Izolace a syntézy alkanů a cykloalkanů

Zdrojem nasycených alifatických i alicyklických uhlovodíků je ropa, která spolu se zemním plynem a uhlím patří mezi tzv. fosilní (zkamenělé, pravěké) chemické suroviny. Je východiskem nejen pro průmysl paliv, ale i pro řadu jiných chemických technologií. Chemické výroby a postupy, které vycházejí ze zemního plynu a ropy, tvoří obor zvaný petrochemie. Na rozdíl od ropy, která je složitou směsí alifatických, alicyklických i polycyklických nebo aromatických uhlovodíků od  $C_1$  až do  $C_{40}$  až  $C_{50}$ , se její průvodce, zemní plyn, skládá převážně z methanu (až 97 %) a malých množství nízkomolekulárních uhlovodíků, jako je ethan, propan aj. Vedle uhlovodíků bývá zemní plyn znečištěn kyslíkem uhlíčitým, dusíkem a na některých nalezištích i heliem.

Přírodním zdrojem nasycených uhlovodíků nejsou pouze fosilní suroviny. Vznikají přírodními pochody neustále a jsou v malých množstvích nalézány i v recentních (současných, nyní vytvářených) produktech přírody. Methan vzniká anaerobním (bez přístupu vzduchu nebo kyslíku) kvašením celulosy a je součástí bahenního plynu. Uměle zavedené anaerobní kvašení městského odpadu v čistících stanicích produkuje methan, který lze použít jako topný plyn. Heptan je součástí terpentýnové silice, tj. kapalného podílu některých borovic, jako je např. *Pinus jeffreyi* a *Pinus sabiniani*. Vyšší alkany o lichém počtu uhlíků  $C_{27}$  až  $C_{37}$  se vyskytují v přírodních voscích, např. ve včelím vosku, kde byl identifikován heptakosan  $C_{27}H_{56}$  a hentriakontan  $C_{31}H_{64}$ , nebo ve vosku slupky jablek, kde byl nalezen nonakosan  $C_{29}H_{60}$  vedle jiných parafinů. 1,5 g nonakosanu bylo získáno extrakcí 220 kg zeli.

Chemická individua nebo užší směsi chemických individuí se získávají z přírodních zdrojů izolačními postupy, jak už o tom byla zmínka dříve (kap. 1.2.2). Nyní se budeme poněkud podrobněji věnovat dvěma pro uhlovodíky i jejich deriváty typickým izolačním postupům, totiž destilaci a plynové chromatografii.

### 2.4.1 Destilace a rektifikace

Destilace je izolační a čistící metoda, při níž se kapalná látka přivádí k varu buď za atmosférického nebo za sníženého či zvýšeného tlaku. Vzniklé páry, které mají teplotu odpovídající bodu varu, se vedou do chladiče, kde kondenzují a odkud kondenzát stéká do jímádkla. Destilujeme-li směs, která obsahuje níževroucí a výševroucí složky, je při jejím bodu varu v parách vždy více složky těkavější, níževroucí. Kondenzát těchto par má tedy jiné složení než původní směs a je obohacen níževroucí složkou. Několikerým opakováním takovéto jednoduché destilace postupně získávaných kondenzátů lze při dostatečném rozdílu v bodech varu (30 až 40 °C) dosáhnout tzv. rektifikace a získat úzké frakce vroucí v rozmezí 1 až 2 °C, v nichž jsou níževroucí

složky prakticky čisté. Samovolná rektifikace směsi probíhá při destilaci v destilačních kolonách. V laboratorních podmínkách to jsou skleněné trubice s různou výplní, v průmyslovém měřítku pak trouby nebo věže z různého materiálu, jako je keramika nebo ocel a jiné kovy. Výplň kolony může být z různého materiálu a může mít různý tvar, musí však zajišťovat průchod par a stékání kondenzátu zpět do destilační nádoby. Bývají to kuličky, kroužky, sítky, spirály nebo sedélka ze skla, keramiky, kovu atd. Na nich dochází jednak ke kondenzaci par, jednak k provařování kondenzátu párami stoupajícími z destilační nádoby kolonou. Těkavé složky stoupají kolonou v parní fázi neustále vzhůru a méně těkavé tvoří hlavní složku kondenzátu. Stékají za neustálého provařování a zbavování těkavějších podílů kolonou dolů do destilační nádoby jako zpětný tok. Jde o spojitou řadu jednoduchých destilačních a rektifikačních pochodů, které umožňují dělit směsi na frakce charakterizované rozmezím teplot, při kterých destilují. Dělicí účinnost kolony závisí na řadě faktorů, z nichž nejdůležitější je délka kolony a její konstrukce. Pro porovnávání účinnosti kolon je měřítkem počet teoretických pater, přičemž teoretickým patrem se zhruba rozumí jedna z řady jednoduchých destilací, které v koloně probíhají.

Tabulka 13. Frakční destilace ropy

Název frakce	Bod varu ( C )	Přibližné složení	Další užití frakce
Ropný plyn	30	C <sub>1</sub> až C <sub>5</sub>	
Surový benzin	35 až 200	C <sub>5</sub> až C <sub>12</sub>	petrolether, lehký benzin (= ligroin), těžký (= lakový) benzin aj.
Petrolej	150 až 270	C <sub>9</sub> až C <sub>16</sub>	tryskový petrolej (= kerozín), motorová nafta
Plynový olej	200 až 350	C <sub>16</sub> až C <sub>25</sub>	lehký plynový olej (= motorová nafta), těžký plynový olej
Mazut (destilační zbytek)	360	C <sub>25</sub>	mazací oleje, vaselíny, parafín, asfalt

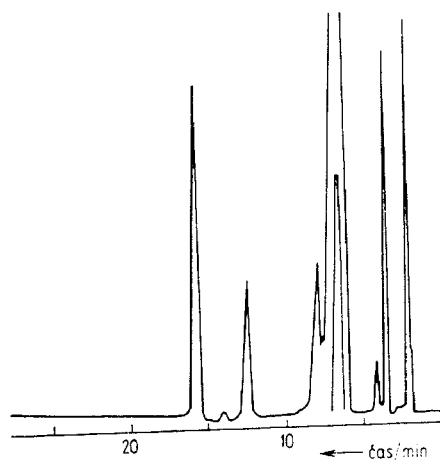
Frakční destilaci v kolonách se zpracovává hlavně ropa a v těchto souvislostech také byla teorie i praxe destilací nejvíce propracována. Typické dělení ropy frakční destilací ukazuje tab. 13.

Jak již bylo uvedeno, jednotlivé ropné frakce se buď používají přímo, anebo se dále zpracovávají krakováním, izomerací a reformováním, podle požadavků trhu. Plynná frakce se komprimuje do ocelových lahví a používá jako topný plyn, petrolether a ligroin se izolují proto, že slouží jako nepolární technická rozpouštědla, mazut se spaluje pod kotlí a asfalt má upotřebení ve stavebnictví. Frakce mazacích

olejů obsahuje i uhlovodíky o relativně vysokém bodu tání, které by mohly, zejména při chladném počasí komplikovat mazací pochody. Proto se z ní oddělují vymrazováním a uvádějí se na trh jako parafin nebo vazelína.

## 2.4.2 Plynová chromatografie

Moderní technikou analýzy a izolace směsí uhlovodíků a všech dostatečně těkavých organických sloučenin je plynová chromatografie. Provádí se v komerčně vyráběných plynových chromatografech (u nás přístroje řady CHROM vyráběné Laboratorními přístroji, n. p.). Základními bloky plynového chromatografu jsou: vypařovací komora, kolonová komora, detektor, elektrické obvody a zapisovač. Vzorek se přivede do plynného stavu vstříknutím do vyhřívané vypařovací komory. Z ní jsou jeho páry pomocí nosného plynu (dusíku, helia, vodíku) unášeny do vyhřívaných kolon decimetrových až několikametrových délek. Kolony jsou naplněny pórovitým materiálem zpravidla na bázi křemičitanů, který je napuštěn vhodnými netěkavými kapalinami



Obr. 30. Plynový chromatogram technického 1,1,2-trichlortrifluorethanu (s obsahem ca 2 % nečistot)

jako tzv. zakotvenou fázi. Při průchodu par směsi kolonou nastává série absorpcí a vypařování složek v zakotvené fázi. Tyto absorpční a desorpční pochody složek směsi jsou ovlivňovány strukturou a závisí na jejich bodech varu, polaritě, vodíkových vazbách atp. Celková účinnost spočívá v tom, že složky směsi procházejí kolonou různou rychlostí a že dochází k jejich oddělení. Za výstupem z kolony je detektor založený na měření změn tepelné nebo elektrické vodivosti nosného plynu, které složky směsi v něm přítomné způsobují. Impulzy z detektoru se elektrickými obvody přenášejí na záznamové zařízení a zapisovač nakonec nakreslí plynový chromatogram (obr. 30).

Křivka chromatogramu je tvořena maximy čili píky (z angl. peak = vrchol), které představují eluční pásy a informují o počtu složek ve směsi. Je-li přístroj pro složky směsi kalibrován, lze z ploch, které jednotlivé píky ohraničují, provádět kvantitativní

analýzu, protože plocha elučního pásu je přímo úměrná zastoupení složky ve směsi. Čas, který za daných podmínek (určitá kolona s určitou náplní, teplota, rychlost nosného plynu a velikost nástříku) dané sloučenina k průchodu kolonou potřebuje, je její charakteristickou fyzikální konstantou a nazývá se retenční nebo eluční doba. Tato fyzikální konstanta umožňuje také kvalitativní analýzu, protože srovnáním s elučními dobami čistých složek lze složení směsi identifikovat. Proto se dnes plynová chromatografie stává běžnou metodou kontroly čistoty individuálních látek.

Plynová chromatografie je velice šetrnou a citlivou metodou. Vystačí s nástříky menšími než 1  $\mu\text{l}$  ( $= 10^{-3}$  ml) a dokáže zaznamenat sloučeninu zastoupenou ve směsi v jednotkách ppm ( $= 10^{-4}$  %). Plynovou chromatografií, označovanou zkratkou GLC (z angl. gas-liquid chromatography), lze používat i k izolaci menších množství sloučenin. Taková modifikace se nazývá preparativní plynová chromatografie, nástříky a kolony jsou přiměřeně větší a eluované složky se za kolonou odděleně zachycují do jímel. Po takovéto izolaci složek se provádí analýza jejich struktury pomocí metod jako je např. spektrometrie IČ, MS a NMR.

### 2.4.3 Syntéza alkanů a cykloalkanů

Na nasycený uhlovodík se dá v zásadě převést každá organická sloučenina, protože všechny jsou jeho derivátem. Otázkou zůstává, kolik a jakých operací k tomu bude zapotřebí. Pro jednoduchost se omezíme na popis způsobů, kterými se na nasycené uhlovodíky přeměňují hlavní typy systému organických sloučenin, mezi něž patří nenasycené uhlovodíky, halogenderiváty, hydroxyderiváty, aldehydy a ketony a karboxylové kyseliny i jejich deriváty, které většinou bývají předposledním stupněm syntézy.

Především jde o záměnu jiných atomů nebo atomových skupin vodíkem, tedy o redukční postupy, a na druhém místě může jít o eliminaci jiných atomů nebo atomových skupin z molekuly, tedy o metody odbourávací, mezi něž patří např. odštěpení kyslíku uhlíčitého čili dekarboxylace karboxylových kyselin.

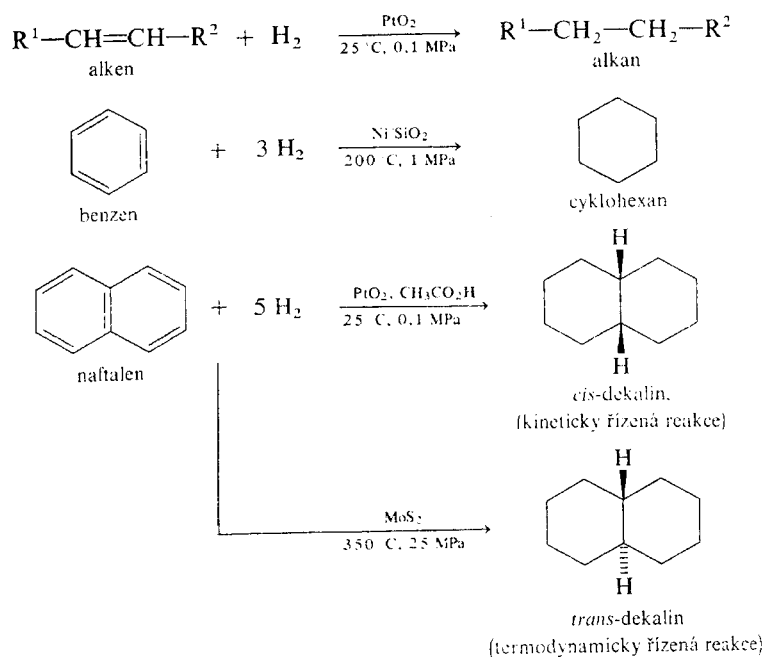
#### *Katalytická hydrogenace*

Katalytická hydrogenace je v organické chemii jednou z nejtýpějších redukčních metod. Je to přímé působení elementárního vodíku na sloučeninu v substanci nebo v roztoku a za přítomnosti katalyzátoru. Typickými katalyzátory hydrogenací jsou kovy jako platina, palladium, rhodium, kobalt, nikl apod., ale mohou jimi být i kompozice kyslíčků, např.  $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (tzv. Adkinsův katalyzátor), nebo sirníky jako molybdeničitý a wolframitý. Kovy se při hydrogenaci aplikují zpravidla ve formě kyslíčků ( $\text{PtO}_2 = \text{Adamsův katalyzátor}$ ,  $\text{PdO}$ ) anebo ve formě tzv. Raneyových kovů (nikl, kobalt), které se připravují rozkladem slitiny příslušného kovu s hliníkem pomocí vodných roztoků alkalických hydroxidů. Raneyovy kovy jsou samozápalné, na jejich povrchu je okludován vodík a přechovávají se pod rozpouštědlem. Hlavní funkcí katalyzátoru je, že prudce snižuje aktivační energii hydrogenace, jež bez jeho přítomnosti měřitelnou rychlostí neprobíhá. Způsob, jakým ke snižování aktivační

energie dochází, je u hydrogenací různých typů organických sloučenin různý a není zcela objasněn. V zásadě však můžeme vystačit s představou, že na obrovském povrchu katalyzátoru dochází k interakcím molekul hydrogenované sloučeniny a k chemisorpci vodíku, což obojí usnadňuje vznik reakci příznivého tranzitního stavu a reorganizaci vazeb. Většinou jde za přítomnosti katalyzátoru o reakce vodíkových atomů a o radikálový mechanismus. Tam, kde nepřevládne termodynamický faktor a jde o reakce adiční, je kinetikou reakce dáno, že adice vodíkových atomů probíhají *cis*-mechanismem.

Hydrogenace se musí provádět v uzavřeném reakčním systému, jímž může být při tlacích 0,1 až 0,2 MPa např. skleněná aparatura, kdežto při tlacích 30 až 40 MPa a vyšších se musí pracovat v tlakově zkoušených kovových aparaturách, jako jsou autoklávy a hydrogenační věže. Rozdíly jsou i v teplotách, při nichž se hydrogenace provádí. Tak např. na platině lze dosáhnout uspokojivého průběhu hydrogenací již za normální teploty, zatímco sirníky wolframu a molybdeny vyžadují teplotu kolem 250 °C. Protože však snížení aktivační energie katalyzátorem se týká i vratného pochodu, tj. dehydrogenace, může k ní při vyšších teplotách docházet a výtěžek hydrogenací tak může být snižován. Všechny hydrogenační katalyzátory mohou být za dostatečně vysokých teplot aplikovány jako katalyzátory dehydrogenační. Katalyzátory na bázi kovů (Pt, Pd, Rh, Co, Ni) i na bázi kyslíčků jsou citlivé na sloučeniny síry, fosforu, arsenu apod. a jsou jimi dezaktivovány. Tyto tzv. katalytické jedy však nepůsobí na katalyzátory na sirníkové bázi, na nichž se proto provádějí zejména některé technické hydrogenace.

Hydrogenací lze připravovat individuální alkyly i cykloalkany z nenasycených a aromatických uhlovodíků:

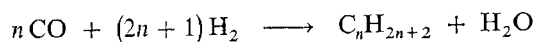






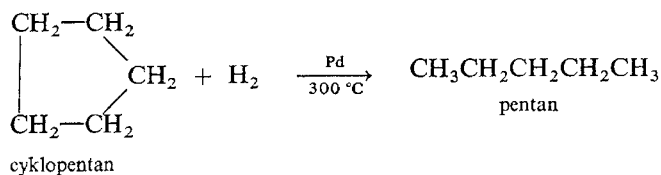
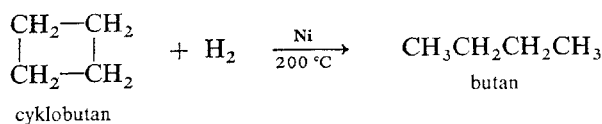
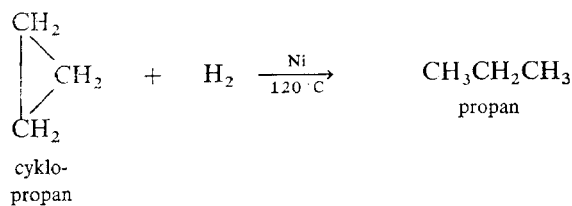
výrobcem našeho benzínu a mazacích olejů téměř až do šedesátých let, než byl vybudován ropovod Družba a na něj navazující závody. Závod v Záluží tedy nese právem název Závod československo-sovětského přátelství. Hnědouhelný dehet se hydrogenuje v několika stupních a katalyzátorem v prvním stupni bývá kysličník železnatý, v ostatních siřniky molybdenu nebo wolframu.

Druhým postupem syntetické výroby benzínu, vypracovaným v třicátých letech, je způsob Fischerův a Tropschův. Vychází z vodního plynu obohaceného vodíkem a je založen na hydrogenaci kysličníku uhelnatého při teplotách kolem 200 °C nad katalyzátory z kysličníku železnatého a kobaltu podle této základní rovnice:



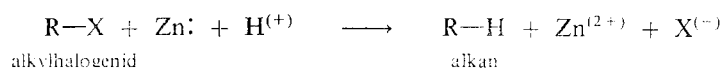
Nevýhodou Fischerova-Tropschova způsobu výroby benzínu je vznik směsí, které obsahují převážně n-alkany (oktanové číslo kolem 40) a kyslíkaté sloučeniny jako alkoholy, aldehydy a ketony. Krychlový metr plynu poskytuje zhruba 130 g, tj. 62 hmotnostních procent uhlovodíkové směsi, z níž lze větší polovinu použít jako nízkooktanový benzín pro izomeraci, reformování apod. Na druhé straně se však cetanové číslo směsi pohybuje kolem 85, což dává naději na její upotřebení jako palivo pro dieselové motory. Je zajímavé, že i tento postup syntetické výroby uhlovodíkových směsí má vztah k našim zemím. Hans Tropsch byl rodákem z Plané u Mariánských Lázní (1899), absolvoval pražskou německou univerzitu a byl pracovníkem pražského Ústavu pro výzkum uhlí.

Při hydrogenacích malých kruhů dochází v závislosti na Baeyerově pnutí k hydrogenolýze vazeb C—C a ke vzniku alifatických nasycených uhlovodíků:



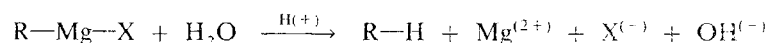
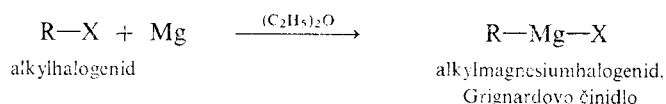
### Redukce a syntézy pomocí kovů

Alkylhalogenidy je možné redukovat na nasycené uhlovodíky v kyselém prostředí pomocí kovů, které přinášejí pro redukci potřebné elektrony:

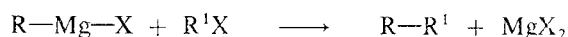


X = Cl, Br, I

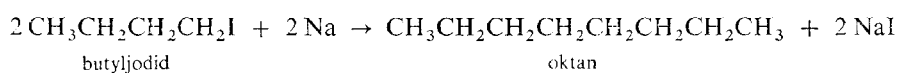
Redukce lze dosáhnout i hořčíkem. V prostředí etheru reaguje s alkylchloridy, bromidy nebo jodidy na tzv. Grignardovo činidlo (kap. 6.3), které se zředěnou minerální kyselinou rozkládá na uhlovodík.



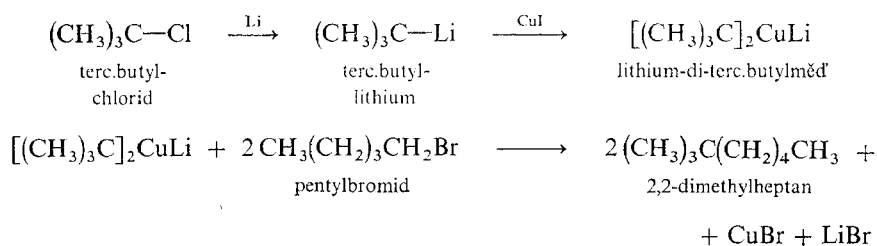
Grignardovo činidlo může být použito i pro syntézu uhlovodíku s delším řetězcem, protože s dostatečně reaktivními alkylhalogenidy reaguje substitučně:



Analogickou reakci se sodíkem popsal poprvé A. Wurtz roku 1855:



Jak Grignardova syntéza, tak Wurtzova reakce je omezena na reaktivní alkylhalogenidy s nerozvětveným řetězcem a nedává uspokojivé výtěžky, nemají-li alkylhalogenidy stejnou strukturu. Modernější a lépe využitelnou modifikaci představuje reakce organolithných sloučenin v přítomnosti halogenidů mědi, zejména jodidu měďného.

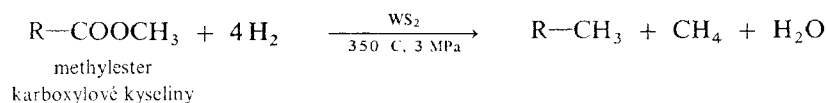




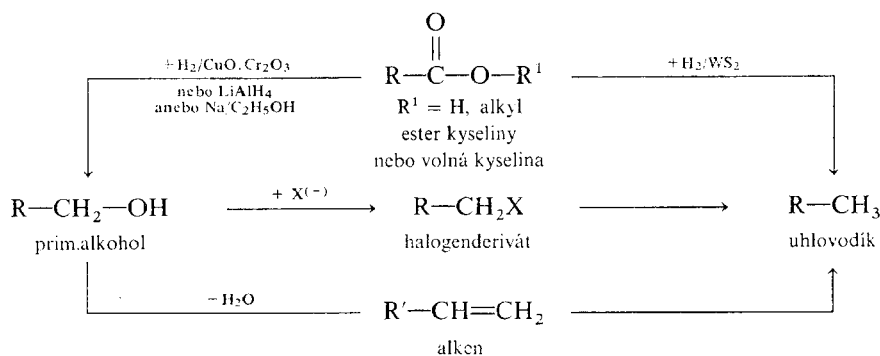




Přímou redukcí esterů karboxylových kyselin, které se pro tyto účely z derivátů karboxylových kyselin nejvíce užívají, představuje hydrogenace na sirniku wolframčitém:

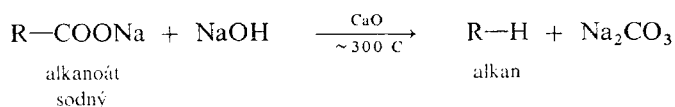


Častěji se však dává přednost postupné redukci nejdříve na primární alkohol pomocí hydrogenace, komplexními hydridy nebo sodíkem (kap. 12.3) a nakonec využitím cest, o kterých již byla zmínka a které ukazuje toto schéma:



#### Odbourání karboxylových kyselin

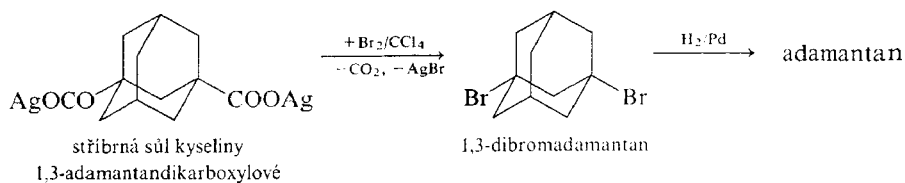
Decarboxylace na uhlovodík lze většinou dosáhnout suchou destilací solí karboxylových kyselin s nátronovým vápnem:



Pro molekuly citlivé k vysokým teplotám je šetrnější decarboxylace bezvodé stříbrné nebo draselné soli kyseliny pomocí elementárního halogenu. Vzniká při tom halogenderivát, který lze redukovat na uhlovodík některou z již popsaných metod.

Tak byla uskutečněna první syntéza adamantanu z hodonínské ropy. Provedl ji spolu s S. Seiwertem Vladimír Prelog, nositel Nobelovy ceny za rok 1975. Prelog, rodák ze Sarajeva (1906), absolvoval roku 1929 VŠCHT v Praze doktorskou disertaci u E. Votočka. K syntéze adamantanu, kterou publikoval v roce 1941, byl inspirován hypotézou, kterou o jeho struktuře vyslovil R. Lukeš, jehož byl Prelog přítelem a s nímž také po skončení studií v Praze nějaký čas spolupracoval. V. Prelog se před okupací Jugoslávie fašistickým Německem vystěhoval do Curychu, kde dosud žije

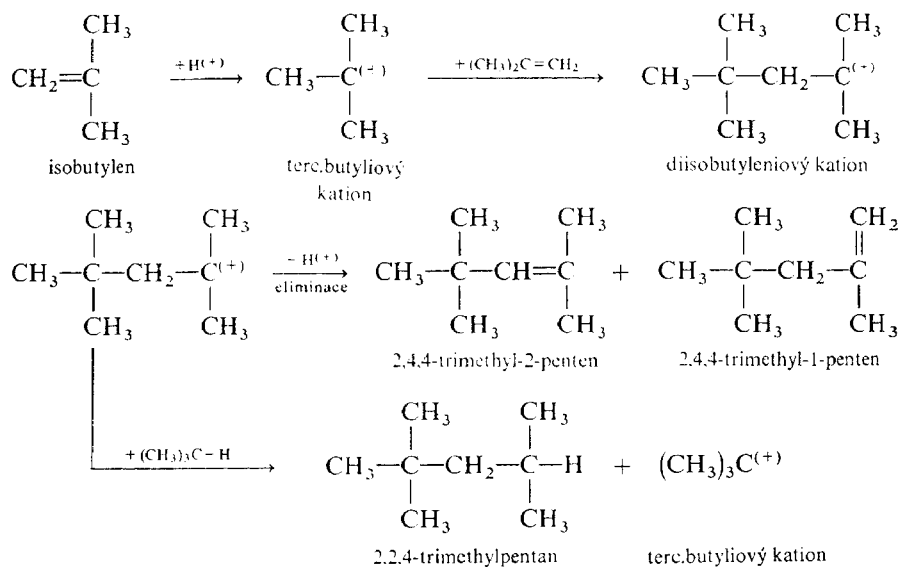
jako emeritní profesor ETH (Eidgenössische Technische Hochschule = Švýcarsko-  
německá technická vysoká škola).



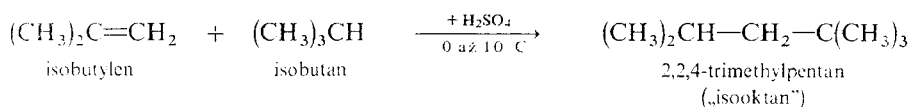
#### Polymerace nenasycených uhlovdiků

Průmyslovým způsobem výroby makromolekulárních alkanů jsou polymerace alkenů uváděné v kap. 3.5.5. Získává se tak obecně známý polyethylen  $\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ , polypropylen  $\text{H}-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n\text{H}$  a polyisobutylen  $\text{H}-[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_n\text{H}$ , syntetické uhlovdiky dosud největších relativních molekulových hmotností. Adiční reakce alkenů se využívají i pro zušlechťování benzinů tzv. alkylací nebo polymerací. V přítomnosti kyselých katalyzátorů ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) alkeny v uhlovdikových směsích polymerují resp. reagují s vhodnými alkany za vzniku rozvětvených struktur, jak to ukazuje příklad isobutylenu.

Při reakci isobutylenu s kyselinou dochází protonizací ke vzniku terciárního butyliového kationtu, který je schopen adovat se na novou molekulu isobutylenu, přičemž se tvoří karbokation dimeru. Tento diisobutyleniový karbokation buď přechází eliminací protonu na nenasycený uhlovdík, anebo může z nasyceného uhlovdíku, pokud je v reakční směsi přítomen, abstrahovat proton a vytvořit 2.2.4-trimethylpentan a nový karbokation. pomocí něhož se reakce řetězovým mechanismem propaguje.



Ze směsi isobutylenu a isobutanu se dnes převážně vyrábí podle tohoto postupu 2,2,4-trimethylpentan, který má oktanové číslo 100. Slouží k měření oktanového čísla a je součástí vysoce kvalitních benzínů.

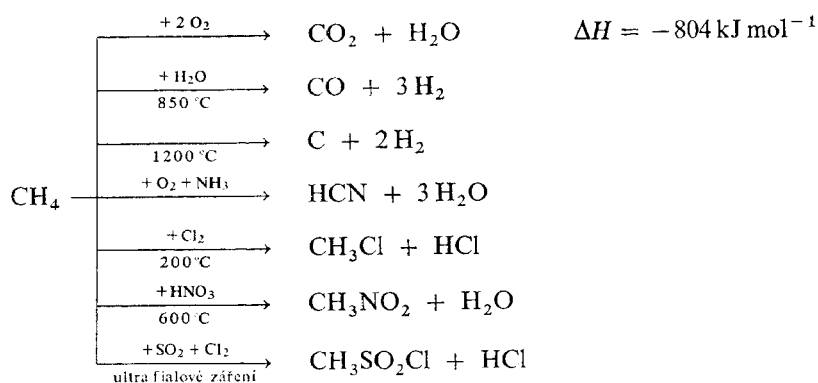


### SOUHRN

Alkany a cykloalkany jsou základem systému organické chemie, protože všechny ostatní organické sloučeniny lze od nich odvodit. Jsou sloučeninami uhlíku s vodíkem a obsahují pouze jednoduché vazby C—C a C—H. Uhlíkové atomy jsou v uhlovodících spojeny do přímých, rozvětvených nebo kruhových řetězců. Sumární vzorec alkanů je  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  a cykloalkanů  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Alkany a cykloalkany tvoří homologické řady, jejichž členy mají podobné fyzikální i chemické vlastnosti. Názvosloví těchto uhlovodíků je založeno na substitučním principu a název se odvozuje z pojmenování nejdelšího sledu uhlíkových atomů (hlavní řetězec), z předpon označujících délku uhlovodíkových zbytků čili alkylů, vytvářejících řetězce postranní či vedlejší, a ze zakončení -an, které vyjadřuje nasycenost a jednoduché vazby. Jednoduché vazby mezi atomy uhlovodíků vznikají lineárním překryvem orbitalů s a p vodíkových a uhlíkových atomů. Při tomto překryvu vzniká energeticky výhodné vazebné vlnění mezi dvěma elektrony, které se na vazbě podílejí. Vazebná energie (pevnost) vazeb C—C v nasycených uhlovodících se pohybuje kolem  $350 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jejich délka je asi  $0,154 \text{ nm}$ . Vazby C—H mají kolem  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $0,109 \text{ nm}$ . Pevnost i délka obou typů vazeb v nasycených uhlovodících je závislá na strukturním okolí. Vazebný úhel bývá kolem  $109^\circ$  a je podstatněji deformován pouze u cykloalkanů s trojčlenným a čtyřčlenným kruhem. Deformace valenčního úhlu způsobuje tzv. Baeyerovo pnutí, projevující se zvýšením celkového obsahu potenciální energie molekuly. Změny potenciální energie molekul alkanů a cykloalkanů jsou způsobovány také nevazebnými interakcemi, které charakterizují konformační jevy působené volnou otáčivostí kolem vazeb C—C u alifatických i alicyklických sloučenin. Variabilita v řetězení uhlíků v uhlovodících s více než třemi uhlíky je příčinou existence polohových izomerů, z prostorového uspořádání uhlíkových vazeb plyne konfigurační izomerie u uhlovodíků nenasyčených a cyklických a konečně i optická izomerie podmíněná chiralitou molekuly.

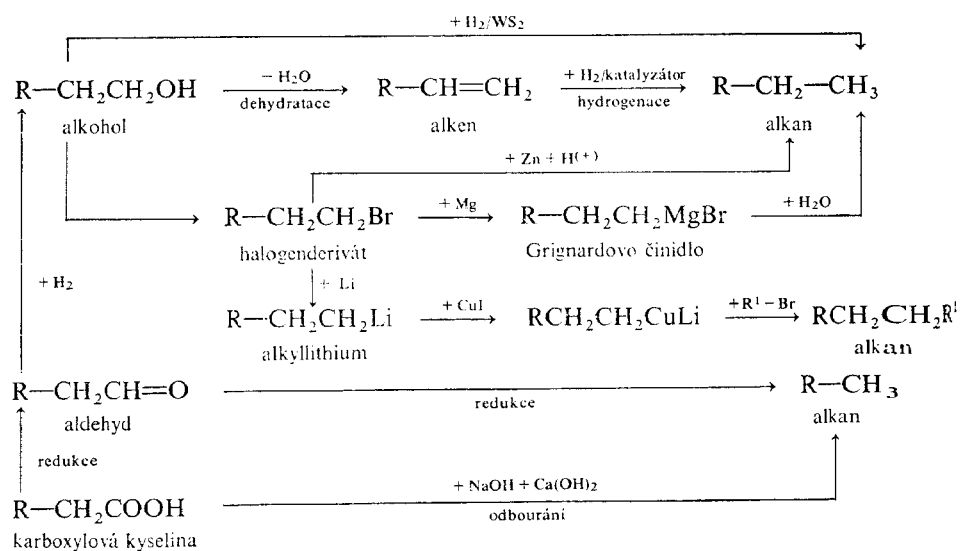
Chemické vlastnosti alkanů a cykloalkanů jsou dány málo polárním charakterem vazeb C—C a C—H. Tyto uhlovodíky obvykle nereagují ani s kyselinami, ani se zásadami, ale jsou pro ně typické radikálové reakce probíhající řetězovým mechanismem vyznačujícím se iniciačním, propagačním a terminačním stadiem. K radikálovým reakcím patří např. oxidace a spalování, termické štěpení, halogenace, nitrace, sulfochlorace atd. Reakce zpravidla neprobíhají jednoznačně a vznikají při nich směsi produktů, protože k reakci může docházet na všech vazbách C—H a C—C uhlovodíku.





Zdrojem nasycených uhlovodíků je ropa a zemní plyn. Zemní plyn je převážně tvořen methanem, ropa pak představuje směsi uhlovodíků nejrůznějšího typu. Protože nasycené uhlovodíky mají praktický význam jako motorová paliva, maziva a chemické suroviny, izolují se z ropy užší frakce, představující zároveň užší směsi individuálních vlastností. Hlavními izolačními technikami jsou destilace a rektifikace, krystalizace a pro izolaci a identifikaci jednotlivých uhlovodíků plynová chromatografie. Technickými syntetickými postupy, při nichž se mění složení ropných frakcí, je krakování, reformování, izomerace a alkylace. Cílem těchto pochodů je výroba vhodných motorových paliv a získávání nízkomolekulárních uhlovodíků, na nichž je založena petrochemie syntetizující organické sloučeniny z uhlovodíků.

V laboratorním měřítku lze nasycený uhlovodík získávat prakticky z každé organické sloučeniny redukcí, syntetickými anebo odbourávacími metodami, jak to naznačuje připojené schéma:



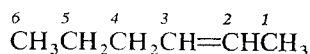
### 3. ALKENY, CYKLOALKENY, POLYENY

#### 3.1 Názvosloví a struktura

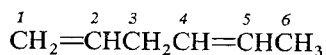
##### 3.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

Zavedením jedné nebo více dvojných vazeb do alifatického nebo alicyklického uhlíkového řetězce se proti analogickým nasyceným sloučeninám podstatně změní jak prostorové uspořádání molekuly, tak i fyzikální vlastnosti a reaktivita těchto sloučenin. Názvoslovným znakem pro dvojnou vazbu je zakončení -en. Dvě nebo více dvojných vazeb vyznačují zakončení -adien, -atrien, -atetraen. Tyto koncovky se připojují ke kmenu, charakterizujícímu uhlíkový řetězec. Polohu dvojných vazeb vyznačujeme číslem uhlíku, z něhož tato vazba vychází. Číslo, které značí uhlík, z něhož dvojná vazba vychází, se zpravidla umísťuje před název uhlovodíku, u bicyklických a podobných systémů mezi kmenem názvu a zakončení. Jednotlivé uhlíkové atomy v řetězci se přitom číslovají tak, aby dvojná vazba měla číslo co nejmenší. V případě složitěji větvených nenasyčených uhlovodíků, uhlovodíků majících více dvojných vazeb, neurčuje hlavní řetězec nejdelší sled uhlíkových atomů, nýbrž největší počet násobných vazeb.

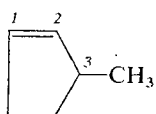
*Příklady:*



2-hexen



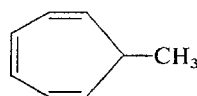
1,4-hexadien



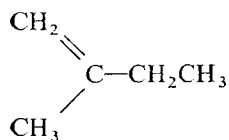
3-methyl-  
cyklopenten



propen



7-methyl-1,3,5-cyklo-  
heptatrien



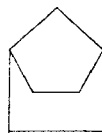
2-methyl-1-buten



cyklo-  
penten



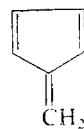
cyklo-  
hexen



bicyklo[2.2.1]-  
hept-2-en



cyklopentadien



fulven

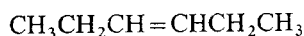


1,4-cyklohexadien

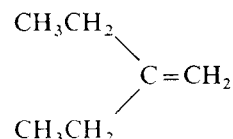
Základní uhlovodík homologické řady alkenů ( $C_nH_{2n}$ ) má triviální název **ethylen** ( $CH_2=CH_2$ ) nikoliv ethen.

Názvy jednotlivých skupin nenasycených uhlovodíků jsou: alkeny (triviálně olefiny), cykloalkeny, alkadieny, cykloalkadieny apod.

Ve starší literatuře i v běžné praxi se vedle oficiální nomenklatury a triviálních názvů používá názvosloví, které odvozuje jednodušší alkeny substitučním principem od ethylenu jako základního členu řady alkenů:

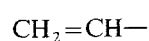


*sym*.diethylethylen  
(*sym.* = symetrický)

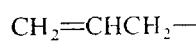


*asym*.diethylethylen  
(*asym.* = asymetrický)

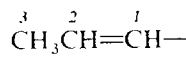
Myšleným odtržením vodíku z nenasycených uhlovodíků získáme jednovazné uhlovodíkové zbytky, tzv. alkenyly. Uhlík s volnou vazbou dostává číslo jedna a k názvu nenasyceného uhlovodíku, od něhož byl uhlovodíkový zbytek odvozen, se **připojuje** zakončení -yl. Řada alkenylů má běžné triviální názvy:



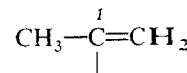
vinyl  
(triviální)



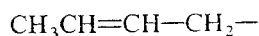
allyl



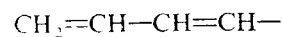
1-propenyl



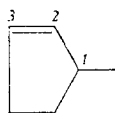
isopropenyl  
(triviální)



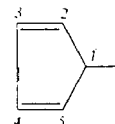
2-butenyl  
(triviálně krotyl)



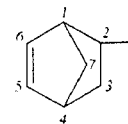
1,3-butadienyl



2-cyklopentenyl

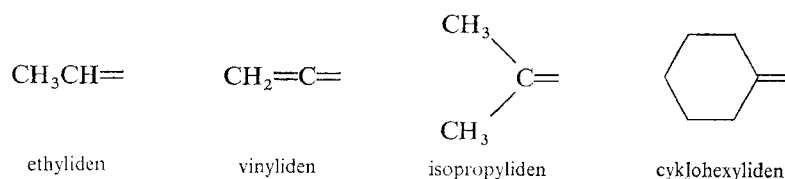


2,4-cyklopentadienyl

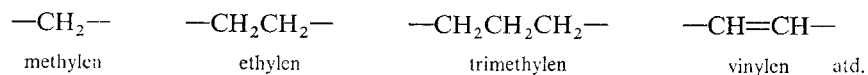


bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2-yl  
(je nutno zachovat číslování bicyckého systému)

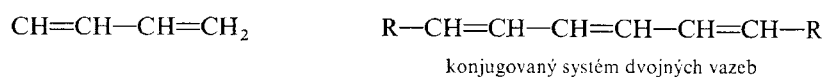
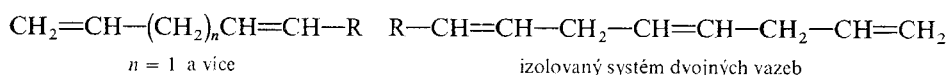
Dvojvazné uhlovodíkové zbytky se odvodí myšleným odtržením dvou atomů vodíku na jednom uhlíku. Nazýváme je alkylideny (= jméno jednovazného zbytku + zakončení -iden)



Dvojvazné uhlovodíkové zbytky s volnými vazbami na obou koncových atomech řetězce mají tyto názvy:



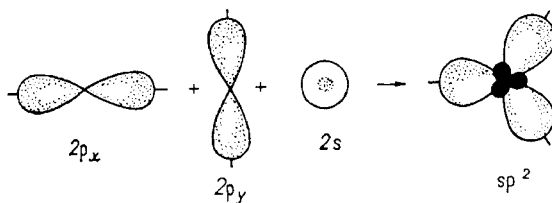
Pokud obsahuje molekula dvě nebo více dvojných vazeb, může vzniknout izolovaný, konjugovaný nebo kumulovaný systém dvojných vazeb. U systémů s konjugovanými dvojnými vazbami jsou jednotlivé dvojně vazby od sebe odděleny vždy pouze jednoduchou vazbou. Je-li jednoduchých vazeb, oddělujících dvojně vazby, více, hovoříme o systému izolovaných dvojných vazeb. Leží-li dvojně vazby v těsném sousedství, vznikne systém kumulovaných dvojných vazeb.



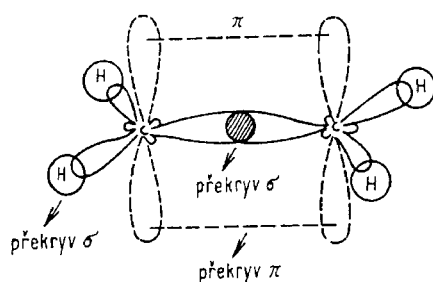
### 3.1.2 Elektronová struktura a kvantová chemie dvojně vazby

U nenasycených sloučenin jsou atomy poutané dvojnou vazbou spojeny kromě vazbou tvořenou elektrony  $\sigma$  ještě vazbou poněkud odlišného typu, tzv. vazbou  $\pi$ . Dvojně vázaný uhlík je do molekuly zapojen třemi hybridizovanými orbitaly  $sp^2$ . Tyto orbitály vzniklé kombinací orbitalů  $2p_x$ ,  $2p_y$  a  $2s$  spolu svírají úhel  $120^\circ$  a leží v jedné rovině. S takovou trigonální hybridizací  $sp^2$  se setkáváme ve všech organických sloučeninách na dvojně vázaném uhlíku. Například v molekule ethylenu se dva

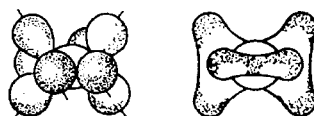
orbitály  $sp^2$  každého uhlíku účastní vazby s atomy vodíku a třetí vytváří vazbu mezi oběma atomy uhlíku. Každému z uhlíků dvojné vazby zbývá ještě po jednom elektronu v orbitalu  $2p_z$ . Ve skutečnosti nezůstávají tyto dva orbitály  $2p_z$  izolovány, nýbrž vytvoří nový orbital, v němž elektronová hustota dosáhne maxima na obou stranách vazby nad a pod rovinou molekuly. Elektrony, které elektronový oblak vyplňují, nazýváme elektrony  $\pi$  a vazba mezi nimi se označuje jako vazba  $\pi$ .



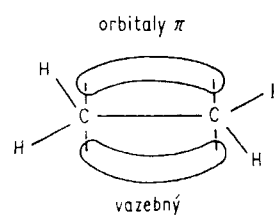
Obr. 31. Tři hybridizované orbitály  $sp^2$ , vzniklé kombinací orbitalů  $2s$ ,  $2p_x$ , a  $2p_y$



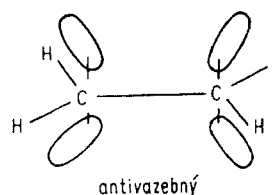
Obr. 32. Vznik pěti vazeb  $\sigma$  v molekule ethylenu



Obr. 33. Vznik vazby  $\pi$  v molekule ethylenu



Obr. 34. Vazebný stav

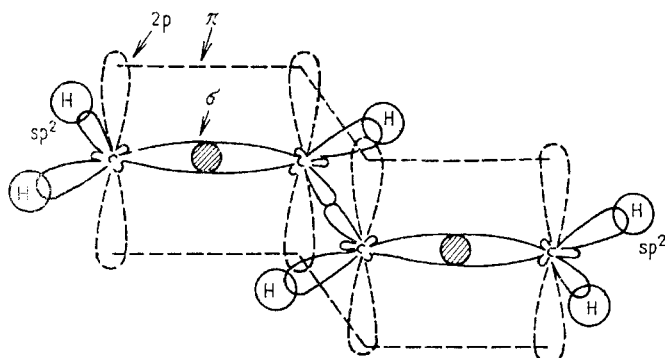


Obr. 35. Antivazebný stav

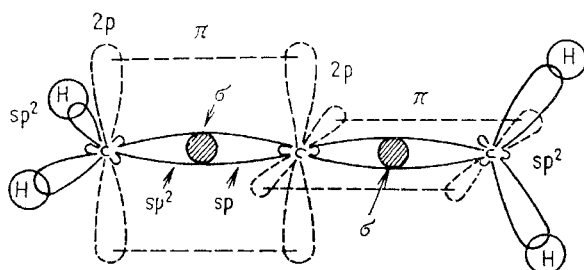
Vazba  $\pi$  je důsledkem maximálního překryvu atomárních orbitalů mimo spojnici jader atomů. Podmínkou vzniku vazebného stavu je překryv těch částí orbitalů, jejichž vlnová funkce má shodný smysl, neboť jen interference elektronových vln shodného smyslu amplitudy vede k zesilování vlnění.

Jestliže tato podmínka není splněna (antivazebný stav má uzlovou rovinu), k tvorbě vazby nedochází (interference elektronových vln opačné amplitudy vede k zeslabování nebo k zániku vlnění). Do energeticky bohatšího antivazebného stavu se může dostat molekula při srážce s fotonem. V tomto excitovaném stavu, spojeném s přechodem  $\pi \rightarrow \pi^*$ , reaguje např. při fotochemických reakcích. U ostatních sloučenin, které mají v molekule jednu nebo více dvojných vazeb, je situace obdobná.

Všechny atomy, tj. atomy uhlíku spojené dvojnou vazbou a čtyři ostatní, které jsou na ně navázány, leží v jedné rovině. Vazba  $\pi$  bude tím pevnější, čím větší bude překryv zbývajících orbitalů  $2p_z$ . Prostorové uspořádání elektronů  $\pi$ , tj. nad a pod rovinou molekuly, vede k tomu, že jejich průměrná vzdálenost od obou uhlíkových jader spojených dvojnou vazbou je větší než vzdálenost elektronů, a proto jsou k jádru poutány slaběji. Elektronů  $\pi$  se snáze dostávají do vzbuzeného stavu a absorbují světlo



Obr. 36. 1,3-Butadien



Obr. 37. Allen

větší vlnové délky, tedy o menší energii než elektrony  $\sigma$ . Zatímco elektrony  $\sigma$  jsou umístěny v prostoru převážně mezi jádry, jsou elektrony  $\pi$  na vzdálenějších částech molekuly. To spolu s nižší vazebnou energií elektronů  $\pi$  způsobuje, že elektrony  $\pi$  jsou snáze polarizovatelné než elektrony  $\sigma$ .

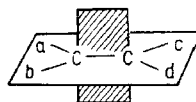
Elektrony  $\pi$  jsou přístupnější účinkům elektrofilních činidel. U konjugovaných a aromatických systémů (viz str. 213) se vazby  $\pi$  účastní větší počet orbitalů  $2p_z$ , čímž vznikne souvislý  $\pi$ -elektronový systém. Je zřejmé, že delokalizace těchto pohyblivých elektronů  $\pi$  bude ještě větší, a tím energie nižší, když se  $\pi$ -elektronový orbital bude rozprostírat přes více než dva sousední atomy. Z podmínky rovnoběžnosti sousedních orbitalů  $2p_z$ , ovlivňující maximální překryv, vyplývá, že systém obsahující seskupení vazeb  $C=C-(C=C)_n-C=C$  bude mít za určitých podmínek (bude-li planární) jiné vlastnosti než systémy, v nichž se vedle hybridizace  $sp^2$  přítomných atomů uplatní i hybridizace  $sp^3$ , popř.  $sp$ .

V případě allenu, který obsahuje kumulovaný systém dvojných vazeb, jsou v molekule dva  $sp^2$ -hybridizované uhlíky, oddělené jedním s hybridizací  $sp$ . Elektronové orbitály  $\pi$  jsou na sebe kolmé, a proto nemůže dojít k jejich překryvu. U systému  $C=C-(C=C)_n-C=C$  s maximálním překryvem orbitalů  $2p_z$  se mohou vyskytovat elektrony  $\pi$  kdekoli mezi oběma krajními jádry systému. Energie tohoto konjugovaného systému je snižena ve srovnání se systémy obsahujícími sice stejný počet, ale izolovaných dvojných vazeb. Toto tzv. delokalizační (mezomerní energie), vyjádřená rozdílem energií konjugovaného polyenu s  $n$ -násobnými vazbami a  $n$ -násobkem energie ethylenu, je např. u 1,3-butadienu 12,5 až 17  $\text{kJ mol}^{-1}$  a s rostoucím počtem konjugovaných vazeb vzrůstá.

U cyklických systémů může být ze sterických důvodů znesnadněn maximální překryv orbitalů. Například cyklooktatetraen obsahuje pouze systém alternujících dvojných a jednoduchých vazeb (str. 216).

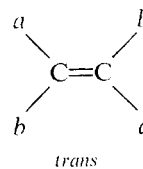
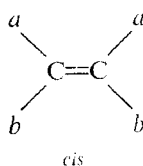
### 3.1.3 Stereochemie alkenů, cykloalkenů a polyenů

Na rozdíl od jednoduché vazby je vazba dvojná pevný útvar, nedovolující volné otáčení, takže přítomné substituenty mohou zaujmout různou relativní polohu k myšlené rovině proložené dvojnou vazbou. Představujeme si totiž, že tato rovina prochází oběma dvojně vázanými atomy a je kolmá na vazby, které z dvojně vázaných uhlíků



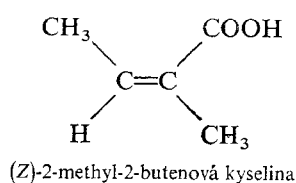
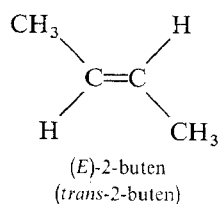
Obr. 38. Geometrie dvojně vazby

vycházejí k dalším atomům nebo skupinám atomů. Rozdělujeme substituenty nesené vázanými atomy na substituenty ležící na téže straně roviny dvojně vazby čili na *cis*-substituenty, a substituenty ležící na jejich opačných stranách čili *trans*-substituenty. Valenční úhly mezi vazbami vycházejícími z téhož uhlíkového atomu jsou větší než u sloučenin nasycených a blíží se  $120^\circ$

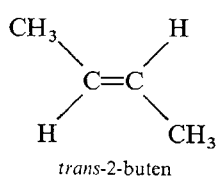
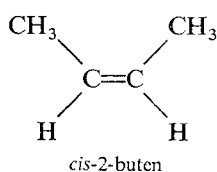


Označení relativní polohy substituentů na dvojně vazbě pomocí afixů *cis-trans* v názvech chemických sloučenin je často nejednoznačné vzhledem k nejasnostem spojeným s volbou referenčních skupin. I zde byl přijat systém *R/S* a k označování uspořádání substituentů byly navrženy jednoduché symboly *E* a *Z*. V každé ze dvou dvojic atomů resp. jejich skupin vázaných vždy k jednomu koncovému atomu dvojně

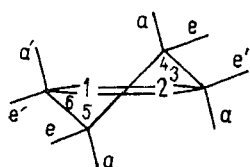
vazby určíme podle systému *R/S* preferovanou skupinu. Prostorové uspořádání, v němž leží obě tyto vybrané skupiny na téže straně referenční roviny dvojné vazby, označíme symbolem *Z*, izomerní uspořádání s vybranými skupinami na různých stranách referenční roviny označíme symbolem *E*. Tyto afixy jsou umístěny v závorkách obvykle před celým názvem sloučeniny.



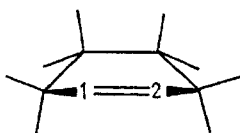
Ještě nějakou dobu přetrvává vžitě označování *cis*-izomery pro izomery se stejnými substituenty na téže straně referenční roviny a *trans*-izomery pro izomery se substituenty na opačné straně této roviny. Jedině v tomto případě definují obě označení přesně strukturu molekuly:



Izomery *cis-trans* se od sebe liší pouze vzdáleností mezi určitými atomy nebo skupinami atomů, a proto označujeme obvykle tento druh izomerie jako izomerii geometrickou. Izomery *cis-trans* jsou na rozdíl od izomerů konformačních chemická individua, která se od sebe liší všemi svými fyzikálními vlastnostmi. Jeden může přejít v druhý pouze zrušením vazby. Tento druh izomerie předpověděl J. van't Hoff 1874. Dvojná vazba může být součástí kruhu. Vzhledem k uspořádání vazeb vycházejících z dvojně vázaných atomů uhlíku jsou proto cyklopropen, cyklobuten a cyklopenten rovinné útvary. V šestičlenném kruhu je pravidelnost rozložení ekvatoriálních a axiálních vazeb cyklohexanu porušena přítomností dvojné vazby. Je možno konstruovat položidličkovou a polovaničkovou formu, z nichž prvá je opět stabilnější. V položidličkové formě se vyskytují na uhlících  $C_{(4)}$  a  $C_{(5)}$  normální ekvatoriální a axiální



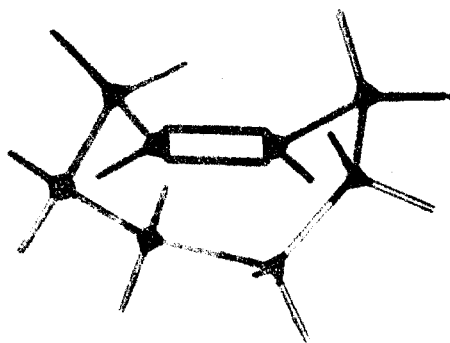
Obr. 39. Položidličková konformace cyklohexenu



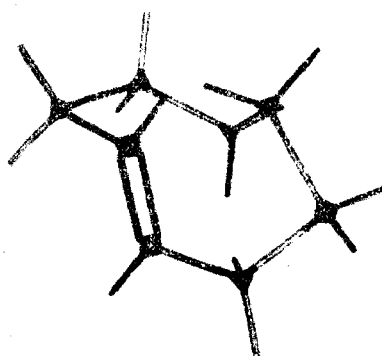
Obr. 40. Polovaničková konformace cyklohexenu



valence, vazby vycházející z atomů  $C_{(3)}$  a  $C_{(6)}$  si zachovávají původní charakter jen částečně a označují se jako kvaziekvatoriální ( $e'$ ) a kvaziaxiální ( $a'$ ). Počínaje osmičlenným kruhem je možné připojení kruhu k dvojné vazbě *cis* i *trans*. Spojení *trans* u cyklooktenu je stericky, a tím i energeticky značně náročné; říkáme, že takový kruh



Obr. 41. *cis*-Cyklookten

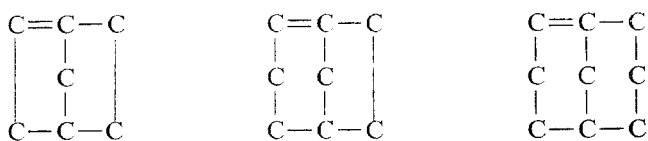


Obr. 42. *trans*-Cyklookten

má velké pnutí. Provedeme-li ekvilibraci (chemický či fyzikálně chemický pochod vedoucí k rovnováze, ve které se uplatňuje termodynamicky stářejší forma), pak stoupá množství *trans*-izomeru v rovnovážné směsi s rostoucím počtem článků kruhu, až u cykloundecenu je v rovnovážné směsi více *trans*-izomeru než *cis*-izomeru.

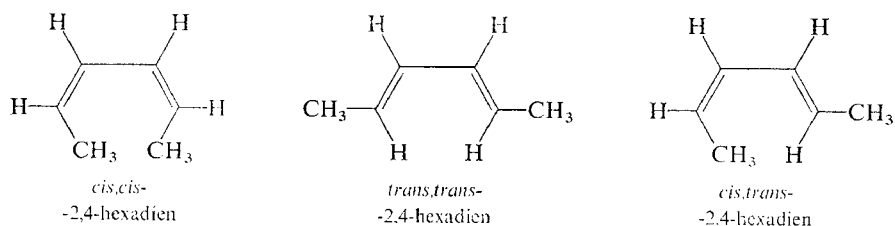
U bicyklických sloučenin, v nichž jsou více než dva atomy společné dvěma kruhům, nemůže z prostorových důvodů vycházet dvojná vazba z atomu, na němž nastává větvení (Bredtovo pravidlo).

Ukázky nemožnosti napojení:

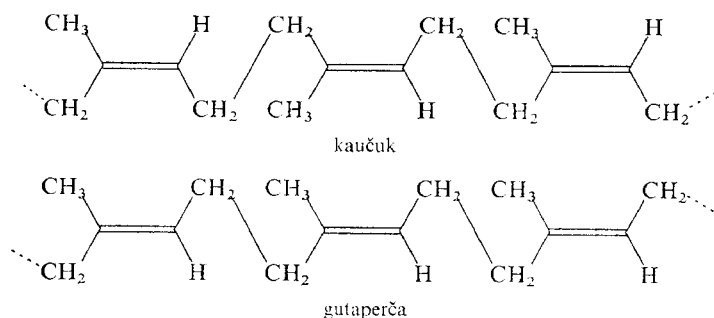


Jsou-li dva kruhy napojeny na sousedních atomech, pak dvojná vazba kruhovému sepnutí nebrání. Bredtovo pravidlo má jisté omezení dané velikostí kruhů. Novější interpretace Bredtova pravidla vychází z toho, že v bicyklickém útvaru musí být dvojná vazba ve vztahu k jednomu kruhu exocyklická a k druhému endocyklická. Jeden kruh musí být napojen k této vazbě ve spojení *cis* a druhý ve spojení *trans*. Z toho vzniká napětí podobné napětí v monocyklických *trans*-cykloalkenech a pro oba případy platí stejná omezení,

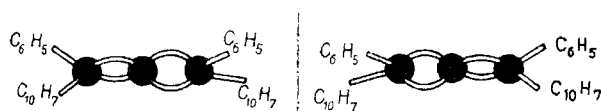
Jsou-li v alifatickém řetězci dvě nebo více dvojných vazeb, závisí pohyblivost řetězce na tom, zda jsou dvojně vazby od sebe odděleny jednou, nebo několika jednoduchými vazbami. V případě, že je v molekule více dvojných vazeb, které spolu přímo nesousedí, projevuje se izomerie na každé vhodně substituované dvojně vazbě zcela samostatně.



Například přírodní kaučuk je polymerem isoprenu s *cis*-uspořádáním na přítomných dvojných vazbách. S kaučukem je izomerní gutaperča s *trans*-uspořádáním na dvojných vazbách.

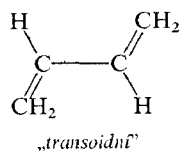


Jiná je situace, když dvojně vazby spolu sousedí přímo. Dvě kumulované dvojně vazby vytvoří pevný systém, v němž myšlené roviny obou dvojných vazeb jsou na sebe kolmé. Proto také čtyři substituenty, vystupující z konců kumulovaného systé-

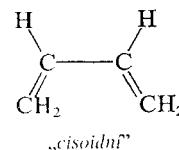


Obr. 43. Antipody 1,3-difenyl-1,3-di- $\gamma$ -dinaftylallenu

mu, leží ve dvou na sebe kolmých rovinách. Vhodnou substitucí tak vznikne chirální molekula, jevíc optickou izomerií. Tento druh optické izomerie předpověděl již v roce 1875 van't Hoff, ale teprve roku 1935 se podařilo připravit první opticky aktivní sloučeninu vyznačující se tímto druhem optické izomerie. Kolem jednoduchých vazeb je možná, i když ne zcela libovolná otáčivost a molekula může zaujmout řadu konformací, z nichž některé jsou opět z energetického hlediska preferovány.



konformace 1,3-butadienu



### 3.1.4 Induktivní a konjugační (mezomerní) efekty. Elektrofilní a nukleofilní činidla

Vazebné elektrony, které vytvářejí kovalentní vazbu mezi dvěma atomy, jsou rovnoměrně rozloženy pouze u symetrických jednoduchých molekul. Jsou-li kovalentní vazbou vázány dva různé atomy, posouvá se elektronová hustota blíže k tomu atomu, který má větší afinitu k elektronům. Atomy vyznačující se větší přitažlivostí k elektronům se nazývají elektronegativní, kdežto atomy, které elektrony odpuzují, označujeme jako elektropozitivní. Poněvadž afinita k elektronům je přímo úměrná velikosti kladného jádra atomu a nepřímo úměrná jeho relativní atomové hmotnosti, lze očekávat, že elektronegativita prvků bude stoupat směrem k pravé straně Mendělejevovy periodické tabulky a u prvků se stejným počtem vnějších elektronů bude klesat od nejlehčích k těžším. Elektronegativita je schopnost atomu v molekule přitahovat vazebné elektrony. Protože se vztahuje na atomy v molekule, a nikoliv na izolované atomy, nelze ji přesně definovat ani měřit. Prakticky význam má rozdíl v elektronegativitě mezi dvěma atomy, které spolu tvoří chemickou vazbu, neboť tento rozdíl udává, který z atomů přitahuje vazebné elektrony silněji, čili ukazuje, do jaké míry je kondenzován elektronový oblak v oblasti jednoho (elektronegativnějšího) atomu v porovnání s oblastí druhého. Ani u téhož atomu však není elektronegativita vždy stejná. Záleží na tom, v jakém valenčním stavu je atom v dané sloučenině, neboli jaký je stupeň hybridizace atomového orbitalu, z něhož vzniká molekulový orbital. Čím více se na hybridizovaném atomovém orbitalu podílí orbital s, tím silněji jsou elektrony přitahovány k jádru. Proto stoupá elektronegativita uhlíku v řadě  $sp^3 < sp^2 < sp$ . Značný vliv na elektronegativitu má též výsledný náboj atomu. Kyslík má např. různou elektronegativitu v molekule  $H_2O$ ,  $HO^{(-)}$  a  $H_3O^{(+)}$ . V menší míře se uplatňuje též vliv sousedních atomů.

V izolovaném atomu je elektronový oblak rozložen tak, že těžiště záporného náboje leží právě uprostřed atomu, takže celek je navenek elektricky neutrální a nemá žádný dipólový moment. Při vzniku kovalentní vazby mezi dvěma stejnými atomy se sice elektronové oblaky deformují takovým způsobem, že se v prostoru mezi oběma

atomy hustota elektronů zvýší, ale těžiště záporného náboje je ve stejném místě jako těžiště kladného náboje obou jader, a to přesně uprostřed mezi oběma atomy. Při vzniku vazby mezi dvěma různými atomy se poloha těžiště záporného náboje od polohy těžiště kladného náboje liší, takže vazba má určitý dipólový moment. Celkový dipólový moment víceatomové molekuly je dán vektorovým součtem dílčích dipólových momentů jednotlivých vazeb. Má-li molekula střed symetrie (methan, acetylen, benzen), je celkový dipólový moment nulový, protože jednotlivé momenty se při vektorovém sčítání ruší. Celkový dipólový moment jednotlivých vazeb je dán nestejným přetahováním valenčních elektronů. Čím více jeden z obou atomů přitahuje valenční elektrony, tím více se k němu posouvá těžiště záporného náboje, a tím větší je dipólový moment vazby ve směru k tomuto atomu. Ačkoliv je velikost dipólového momentu závislá na více faktorech, mají dipólové momenty vazeb v různých molekulách poměrně dosti konstantní hodnotu, měnící se jen v malé míře rozdílnou substitucí ostatních částí molekuly.

Tabulka 14. Tabulka elektronegativity prvků

H							
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca	Sc	Ti	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,6	1,7	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,3	1,6	1,7	1,8	2,1	2,4
Cs	Ba						
0,7	0,9						

Tabulka 15. Dipólové momenty některých vazeb

H—C	0,3 $\mu_D$ <sup>a)</sup>	H—N	1,31 $\mu_D$	H—S	0,68 $\mu_D$
N—C	0,40 $\mu_D$	H—O	1,58 $\mu_D$	C—N	0,90 $\mu_D$
O—C	0,86 $\mu_D$	H—Cl	1,03 $\mu_D$	C=C—N	3,60 $\mu_D$
Cl—C	1,56 $\mu_D$	H—Br	0,78 $\mu_D$	C=O	2,40 $\mu_D$
Br—C	1,48 $\mu_D$	H—J	0,38 $\mu_D$	C—S	0,95 $\mu_D$
I—C	1,29 $\mu_D$	H—F	1,98 $\mu_D$	C=S	2,80 $\mu_D$
F—C	1,51 $\mu_D$			N—O	0,30 $\mu_D$
				( <sup>+</sup> N—O <sup>-</sup> )	3,20 $\mu_D$
				N=O	2,0 $\mu_D$
				S—O	2,5 $\mu_D$

<sup>a)</sup> Dipólové momenty jsou v publikaci vyjádřeny jako násobky hodnoty  $\mu_D$ , tzn. místo dřívějšího údaje 0,3 D píšeme 0,3 $\mu_D$  ( $= 0,3 \cdot 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ).

Vazba C—H u uhlíku  $sp^3$  je polarizována směrem k vodíku, takže uhlík tvoří kladný konec dipólu.

S posunem těžiště záporného náboje, spojeným se vznikem dipólu, dospíváme k tzv. polaritě vazby. Polaritu chemické vazby znázorňujeme ve vzorcích buď pomocí tzv. parciálních nábojů  $\delta^+$  a  $\delta^-$   $A^{\delta^+}-B^{\delta^-}$ , nebo v ojedinělých případech pomocí mezních stavů  $A-B \leftrightarrow A^{(+)} + B^{(-)}$ , popř.  $A^{(-)} + B^{(+)}$ , popř.  $A^+ + B^-$ . Úplným posunem valenčních elektronů k elektronegativnějšimu atomu přejde nakonec kovalentní vazba ve vazbu iontovou.

### 3.1.4.1 Induktivní efekt

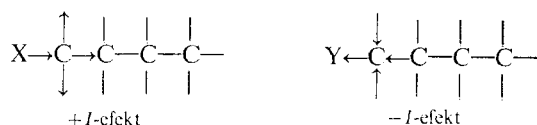
Posun valenčních elektronů u polárních vazeb má vliv i na vazby sousední. Tento vliv označujeme jako induktivní efekt. Uvedli jsme již, že kovalentní vazba mezi dvěma atomy o rozdílné elektronegativitě je polarizována. Míra polarizace je přímo úměrná rozdílu v elektronegativitě obou atomů. Elektronegativnější atom tím získá parciální záporný náboj, elektropozitivnější atom pak stejně velký parciální náboj kladný. Vlivem těchto nábojů dochází potom k indukované polarizaci sousedních vazeb stejným směrem jako v původní polární vazbě. Tato indukovaná polarizace je nejvýraznější v přímé blízkosti polární vazby, se vzdáleností od ní se rychle zmenšuje. Jejím důsledkem je snazší (obtížnější) heterolytické štěpení indukované polarizované vazby, a tím i vyšší (nižší) reaktivita dané sloučeniny k elektrofilním nebo nukleofilním činidlům. Nejčastěji posuzujeme induktivní efekt v tom místě sloučeniny, kde probíhá

Tabulka 16. Induktivní efekty

Odpuzování elektronů (+)	
$(-)$ $-\text{N}-\text{R} > -\text{O}^{(-)}$ $-\text{O}^{(-)} > -\text{S}^{(-)} > -\text{Se}^{(-)}$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_2)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$	
Přitahování elektronů (-)	
$(+)$ $-\text{OR}_2 > -\text{NR}_3$ $(-)$ $-\text{NR}_3 > -\text{PR}_3 > -\text{AsR}_3 > -\text{SbR}_3$ $(+)$ $-\text{OR}_2 > -\text{SR}_2 > -\text{SeR}_2 > -\text{TeR}_2$ $(-)$ $-\text{OR}_2 > -\text{OR}$ $(+)$ $=\text{NR}_2 > -\text{NR}_3 > -\text{NO}_2 > -\text{NR}_2$ $(+)$ $-\text{SO}_2\text{R} > -\text{SO}_3 > -\text{SOR} > -\text{SR}$ $(+)$ $-\text{SR}_2 > -\text{SOR}$	$(-)$ $-\text{F} > -\text{OR} > -\text{NR}_2 > (-\text{CR}_3)$ $(+)$ $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$ $(-)$ $-\text{OR} > -\text{Sr} > \text{SeR}$ $(-)$ $=\text{O} > =\text{NR} > (= \text{CR}_2)$ $(+)$ $=\text{O} > -\text{OR}$ $(-)$ $\equiv\text{N} > =\text{NR} > -\text{NR}_2$ $(+)$ $-\text{C}\equiv\text{CR} > -\text{CR}=\text{CR}_2 > -\text{CR}_2\text{CR}_3$

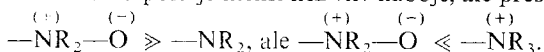
reakce. Atomy nebo funkční skupiny, které přitahují valenční elektrony silněji, než by je přitahoval vodík, kdyby byl na jejich místě, vykazují záporný induktivní efekt  $-I$ . Atomy nebo funkční skupiny, které přitahují valenční elektrony slaběji než vodík, vykazují naopak induktivní efekt kladný,  $+I$ .

Přehled substituentů s označením jejich induktivního efektu je uveden v tab. 16.

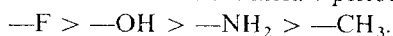


1. Nejsilněji přitahují elektrony kladně nabitě skupiny nebo skupiny s tzv. „formálním dipólem“, skupina  $\text{NO}_2$  apod.; naopak záporně nabitě skupiny jsou zpravidla elektropozitivní ( $-\overset{(+)}{\text{OR}}_2 \gg -\overset{(-)}{\text{OR}} > -\overset{(-)}{\text{O}}$ ).

2. Vliv dipólu je menší než vliv náboje, ale přesto může být značný:



3. Induktivní efekt klesá v periodické tabulce zprava doleva:



4. Vliv periody v periodické soustavě je méně zřetelný, např.



5. Vliv násobných vazeb se uplatňuje v pořadí  $\equiv\text{N} > =\text{NR} > -\text{NR}_2$ .

6. Komplikovanější je vliv alkylů. V jejich případě podobně, jako je reakční centrum pod vlivem substituentu, může tomu být i naopak. Poněvadž reakční centra jsou zpravidla elektrony přitahující skupiny, může polarizace předstírat substituční efekt, vyvolaný odpuzováním elektronů.

Klasickým příkladem uplatnění induktivního efektu je jeho vliv na kyselost karboxylových kyselin, která s rostoucí elektronegativitou substituentu stoupá a s jeho rostoucí vzdáleností od karboxylu klesá.

$\text{HCOOH}$ $K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$ $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ $K = 1,55 \cdot 10^{-3}$	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$ $K = 5,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{CCl}_3\text{COOH}$ $K = 1,3 \cdot 10^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$ $K = 1,39 \cdot 10^{-3}$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$ $K = 8,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $K = 3 \cdot 10^{-5}$			

Induktivní efekt usnadňuje nebo znesnadňuje u nasycených sloučenin štěpení některých vazeb. U nenasycených sloučenin ovlivňuje posun elektronů  $\pi$  jedním směrem a určuje tak průběh orientace adičních reakcí na násobné vazby:



Vazby C—H a C—C v nasycených uhlovodících nejsou téměř vůbec polarizovány. Nasycené uhlovodíky jsou tedy prototypem kovalentně nepolárních molekul. Charakteristická je pro ně nižší reaktivita. Pokud jde o šíření induktivního efektu, existují dvě koncepce. Jedna připouští přenos po vazbách, druhá předpokládá šíření efektu prostorem bez zřetele na tvar molekul a počet vazeb.

### 3.1.4.2 Konjugační efekt

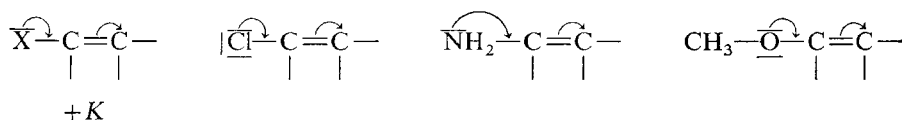
Atomy nebo skupiny atomů, popř. násobné vazby, jejichž elektronové páry jsou v konjugaci s násobnými vazbami, vyvolávají posun elektronů konjugačním (mezomerním) efektem. Konjugační efekt se projevuje výhradně u konjugovaných systémů; jsou-li násobné vazby nebo volné elektronové páry odděleny více než jednou jednoduchou vazbou, konjugační efekt se již nemůže projevit. Konjugační efekt je rovněž jev elektronový. Posunem elektronů v důsledku konjugace dojde ke zvýšení nebo snížení elektronové hustoty na reakčním centru, čímž se výrazně změní jeho reaktivita.

Tabulka 17. Konjugační efekty

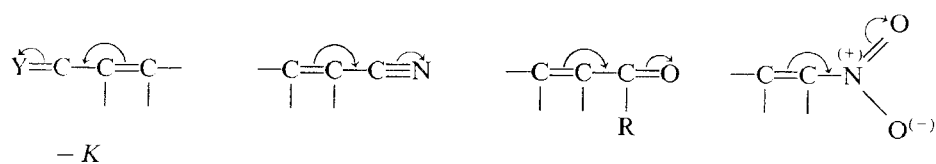
Odpuzování elektronů spojené se zvýšením vaznosti (+K)	Přitahování elektronů spojené s poklesem vaznosti (-K)
$-\text{O}^{(-)}$ > $-\text{OR}$ > $-\text{OR}_2^{(+)}$	$^{(+)}\text{=NR}_2$ > $=\text{NR}$
$-\text{S}^{(-)}$ > $-\text{SR}$ > $-\text{SR}_2^{(+)}$	$=\text{O}$ > $=\text{NR}$ > $=\text{CR}_2$
$-\text{NR}_2$ > $-\text{OR}$ > $-\text{F}$	$=\text{S}$ > $=\text{O}$
$-\text{OR}$ > $-\text{SR}$ > $-\text{SeR}$	$\equiv\text{N}$ > $\equiv\text{CR}$
$-\text{F}$ > $-\text{Cl}$ > $-\text{Br}$ > $-\text{I}$	

S konjugací spojený posun elektronů  $\pi$  násobné vazby znázorňujeme nejlépe obloukovitou šipkou nebo tak, že vazby mezi atomy spojenými konjugací ještě navíc vtečujeme. Tímto způsobem se snažíme vystihnout skutečnost, že dvojná vazba nabývá částečně povahy jednoduché vazby, a naopak vazba jednoduchá získává charakter vazby dvojně.

Kladný konjugační efekt +K mají atomy nebo skupiny atomů, které poskytují své elektrony do konjugace. Jsou to především halogeny, aminoskupina, hydroxyskupiny a merkaptoskupiny a jejich obdoby.



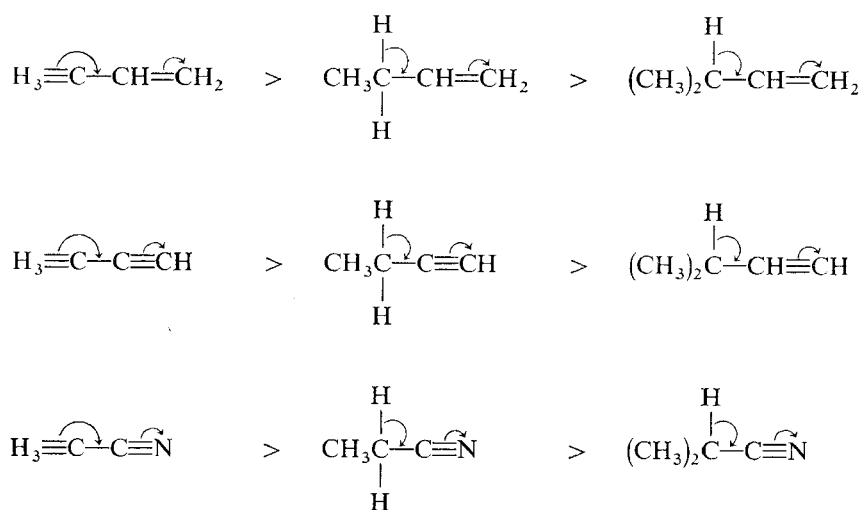
Záporný konjugační efekt – *K* vykazují ty skupiny atomů, které elektrony odčerpávají (skupina karbonylová, nitrilová, nitroskupina).



Atomy a skupiny atomů uplatňují při konjugaci zároveň svůj indukční efekt, takže smysl indukčního a konjugačního efektu může být v některých případech opačný, kdežto jinde se bude shodovat. Konjugační efekty ovlivňují především reakce v konjugovaných systémech.

### 3.1.4.3 Hyperkonjugace

Na základě chování sloučenin s alkyly vázanými k násobné vazbě byla vyslovena domněnka, že se alkylové skupiny mohou určitým způsobem zapojit do konjugace s násobnou vazbou. Nasvědčuje tomu i menší délka jednoduché vazby C—C v sousedství násobné vazby. Vysvětlení se hledalo ve zvláštní povaze vazeb C—H na uhlíku v sousedství násobné vazby a pro celý jev byl zaveden pojem hyperkonjugace. Při hyperkonjugaci předpokládáme zvláštní způsob konjugace elektronů  $\sigma$  vazby C—H s elektrony  $\pi$  násobné vazby. Tato konjugace je tím větší, čím větší je počet vodíků na uhlících  $\alpha$  vedle násobné vazby, a klesá proto v pořadí  $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ :





#### 3.1.4.4 Sterický efekt

Představy o sterických efektech vycházejí z klasického pojmu sterické zábrany, chápanému prostě jako neprostupnost atomů, která činidlu brání proniknout k reakčnímu centru. Sterický efekt se většinou uplatňuje v těsné blízkosti reakčního centra („primární sterický efekt“). Jeho vliv je ve srovnání s elektronovými efekty poměrně značný (elektronové efekty mohou změnit konstantu reakční rychlosti zpravidla o 1 až 2 řády, kdežto sterické efekty až o 6 nebo 7 řádů). Srovnání substituentů podle velikosti jejich sterického efektu není snadné. Nerozhoduje totiž pouze kovalentní rádius, nýbrž i deformabilita. U složitějších substituentů rozhoduje velikost prvního atomu a možnost rotace ostatních. Proto má terc.butylová skupina výrazný sterický efekt a skupina  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  malý.

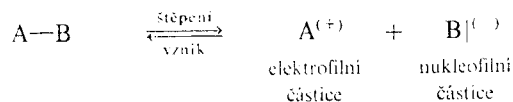
#### 3.1.4.5 Elektrofilní a nukleofilní činidla

Každou chemickou reakcí můžeme ideálně znázornit rovnicí, na jejíž levé straně zaznamenáváme všechny složky vstupující do reakce a na pravou stranu napíšeme všechny produkty reakce. Takto znázorněný průběh udává počáteční a konečný stav reakce a ukazuje, v jakém poměru se na ní podílejí jednotlivé molekuly. Neříká ovšem nic o tom, jak se to děje, tj. nevystihuje mechanismus reakce. Některé reakce probíhají jednoduše, jiné složitěji, přičemž způsob a rychlost studované reakce závisí na mnoha činitelích. Představu o nich získáme teprve studiem kinetiky reakce, když sledujeme, jak se mění reakční rychlost v závislosti na teplotě, na koncentraci činidel, na prostředí, použitém katalyzátoru apod. Z výsledků měření a z izolace meziproductů i konečných produktů, často izotopově značených, usuzujeme, jakým způsobem došlo k setkání reagujících molekul, jak vznikly nové a zanikly staré vazby a jak reakci ovlivňuje struktura reagujících látek.

Vycházíme-li ze základní představy, podle níž jsou chemické reakce v podstatě štěpením starých a vznikem nových vazeb mezi atomy, jeví se účelné třídit reakce organických látek podle reakčního mechanismu, tj. podle toho, jakým způsobem se mohou chemické vazby štěpit nebo vznikat.

Kovalentní vazba, charakteristická pro všechny organické sloučeniny, může při reakci vznikat nebo zanikat v podstatě dvojím způsobem. Podle toho rozeznáváme reakce homolytické a heterolytické. Samostatně postavení mají reakce probíhající cyklickým mechanismem.

Reakce heterolytické čili iontové lze schematicky znázornit takto:

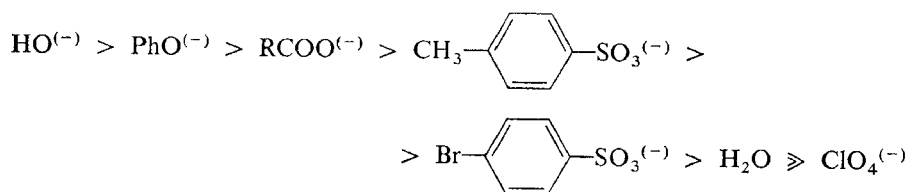


Reakce se vyznačuje tím, že při štěpení vazby si jedna částice ponechá oba vazebné elektrony, a naopak při vzniku kovalentní vazby dochází ke koordinaci, při níž poskytuje vazebné elektrony rovněž jen jedna z obou částic.

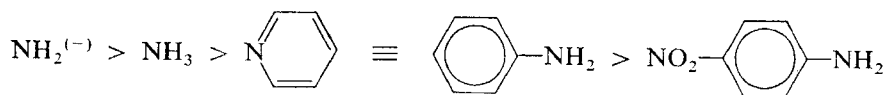
Při heterolytickém mechanismu, ať již jde o reakce substituční, adiční, nebo i eliminační, může být chemická přeměna vyvolána dvěma typy činidel. Než se budeme zabývat jednotlivými případy, musíme si pro pochopení reakčního mechanismu ujasnit, která z dvojice reagujících molekul je činidlem a která sloučeninou, s níž reakci provádíme (substrátem). Stalo se zvykem považovat za činidlo částici jednodušší, která dává podobné reakce s řadou organických sloučenin. Když je jasné, která z reagujících látek je činidlo a která substrátem, je vhodné třídit reakce do skupin, do nichž patří činidlo.

Činidla, která při reakci předávají své elektrony jádru cizího atomu, nazýváme činidla nukleofilní. Činidla, která při vzniku vazby získávají elektrony cizí molekuly, nazýváme činidly elektrofilními. Z toho plyne, že nukleofilní činidla musí mít k dispozici alespoň jeden volný elektronový pár, ať již ponesou záporný náboj, nebo budou elektricky neutrální. Elektrofilní činidla se vyznačují tím, že orbitály jejich valenční sféry nejsou plně obsazeny (obsahují elektronovou mezeru či sextet) a při reakci vyhledávají místa nejvyšší elektronové hustoty.

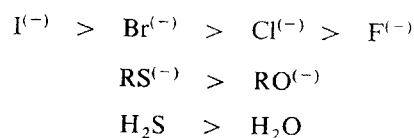
Rychlost reakcí ovlivňuje povaha nukleofilního či elektrofilního činidla. Je známo, že nukleofilita atomu je v těsném vztahu k bazicitě molekuly nebo iontu, jehož je součástí. Je však třeba si uvědomit, že bazicita je dána schopností částice koordinovat se s protonem (měříme veličiny v rovnovážném stavu) a nukleofilita je dána afinitou k uhlíku (měříme rychlost reakce). Pro nukleofilní činidla s atomem kyslíku jako vlastním atakujícím atomem platí tato řada s klesající nukleofilitou:



U sloučenin s atomem dusíku je to řada



Toto srovnání platí pouze pro činidla obsahující atomy z vodorovné řady periodické tabulky. Nukleofilita roste v určité grupě periodického systému s relativní atomovou hmotností atomu, který vytváří vazbu v nové sloučenině:



V tomto případě jsou slabší zásady, odvozené od těžších atomů, silnějšími nukleofilními činidly. Tuto zdánlivou nesrovnatelnost si vysvětlujeme tím, že těžší atomy jsou snáze polarizovatelné, neboť jejich atomové jádro je více vzdáleno od vnějších elektronů. Záporné ionty se silně polarizovatelným atomem síry jako atakujícím atomem (ionty  $\text{SCN}^{(-)}$ ,  $\text{RS}^{(-)}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ) jsou velmi účinnými nukleofilními činidly. Totéž platí pro azidový ion  $\text{N}_3^{(-)}$  a kyanidový ion  $\text{CN}^{(-)}$ . Malá nukleofilnost některých atomů nebo skupin (např.  $\text{RO}^{(-)}$  a  $\text{F}^{(-)}$ ) souvisí s jejich velkou snahou obklopovat se molekulami rozpouštědla při reakci přítomného, čili solvatovat se.

Příklady ostatních nukleofilních činidel:  $\text{Cl}^{(-)}$ ,  $\text{Br}^{(-)}$ ,  $\text{HO}^{(-)}$ ,  $\text{RO}^{(-)}$ ,  $\text{HS}^{(-)}$ ,  $\text{RS}^{(-)}$ ,  $\text{CN}^{(-)}$ ,  $\text{RCOO}^{(-)}$ ,  $\text{NH}_2^{(-)}$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{H}^{(-)}$

Elektrofilní činidla:  $\text{H}^{(+)}$ ,  $\text{Cl}^{(+)}$ ,  $\text{Br}^{(+)}$ ,  $\text{I}^{(+)}$ ,  $\text{NO}_2^{(+)}$ ,  $\text{R}^{(+)}$

Nezávisle na reakčním mechanismu při působení nukleofilní částice se vytvoří ve vznikající nové sloučenině vazba z elektronů, které patřily nukleofilnímu činidlu. Reakci bychom správně měli označovat jako reakci s nukleofilním činidlem, ale pro stručnost ji nazýváme nukleofilní reakce (v případě substituce). U adičních reakcí, které probíhají ve stupních, uvažujeme první stupeň. V druhém případě přinesla elektrony do nově vznikající sloučeniny molekula substrátu, na kterém jsme reakci provedli. Proto označujeme tuto reakci jako elektrofilní.

### 3.2 Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti alkenů (bod varu, rozpustnost) se jen málo liší od analogických vlastností alkanů. Jsou nerozpustné ve vodě, ale velmi dobře se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech (benzenu, diethyletheru, chloroformu). Bod varu stoupá s rostoucí relativní molekulovou hmotností, a to s výjimkou nejnižších homologů téměř

Tabulka 18. Body varu a body tání alkenů

Alken	Bod varu (°C)	Bod tání (°C)	Alken	Bod varu (°C)	Bod tání (°C)
Ethylen	-169	-102	1-Okten	-104	122,5
Propylen	-185	-48	1-Decen	-87	171
1-Buten		-6,5	<i>cis</i> -2-Buten	-139	4
1-Penten		30	<i>trans</i> -2-Buten	-106	1
1-Hexen	-138	63,5	Isobutylen	-141	-7

pravidelně o 20 až 30 °C proti dalšímu homologu. U rozvětvených alkenů je bod varu zpravidla nižší. *trans*-Izomery mají obvykle vyšší bod tání a menší rozpustnost než *cis*-izomery.

### 3.2.1 Ultrafialová a infračervená spektroskopie, dipólový moment

Nejdůležitější a snad nejrozšířenější fyzikálně chemické metody využívají optických vlastností molekul, které těsně souvisejí se strukturou organických sloučenin. Spektroskopické metody ve viditelné, ultrafialové a infračervené části spektra jsou založeny na absorpci světla různé vlnové délky různými částmi molekuly. Při průchodu elektromagnetického vlnění hmotným prostředím zeslabuje se intenzita záření jednak rozptylem, jednak absorpcí. Míra zeslabení závisí v obojím případě na povaze prostředí a na vlnové délce záření. V homogenním prostředí, kde je vliv rozptylu prakticky zanedbatelný, uplatňuje se pouze absorpce, jejíž závislost na vlnové délce záření je pro dané prostředí charakteristická. Tato závislost má značný význam pro studium struktury organických sloučenin. Umístíme-li organickou látku v pevném stavu nebo v roztoku do vhodné kyvety a necháme jí procházet elektromagnetické vlnění plynule se měnících vlnových délek, bude se absorpce měnit. Tuto změnu znázorňuje tzv. absorpční křivka sestavená tak, že na osu  $x$  se vynášejí číselné hodnoty vlnové délky dopadajícího záření a na osu  $y$  absorpce nebo transmise ( $\%$ ). Absorbované záření zvyšuje vnitřní energii molekul; křivka znázorňuje absorpci (transmisi) záření různými částmi molekuly, poloha a tvar absorpčních maxim závisí na druhu vazeb, jimiž jsou jednotlivé atomy zapojeny do molekuly. Použijeme-li energeticky bohatého krátkovlnného záření, je absorpce spojena s přechodem elektronů do vyšší energetické hladiny. Podobně je tomu i při absorpci viditelného záření, rozdíl je pouze v tom, že záření tohoto druhu, energeticky chudší, může převést na vyšší energetickou hladinu pouze pohyblivější elektrony, a to jsou elektrony  $\pi$  konjugovaných násobných vazeb. Viditelným výsledkem této absorpce je barevnost, pokud absorpce zasahuje do části viditelného spektra. Absorpce v infračervené oblasti odpovídá zejména vibracím a částečně i rotacím molekul.

Závislost absorpce světla na jeho vlnové délce měříme spektrometry. Zeslabení intenzity záření při jeho průchodu organickou látkou závisí na počtu absorbujících částic, s nimiž se procházející paprsek setká. V homogenním prostředí daného složení závisí zeslabení na tloušťce absorbující vrstvy a při dané tloušťce vrstvy na koncentraci absorbujících částic. Tyto závislosti vystihuje do určité míry Lambertův–Beerův zákon:

$$A = \varepsilon cl$$

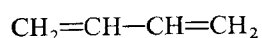
kde  $A$  je absorbance (v dřívější terminologii extinkce); tato veličina je definována jako dekadický logaritmus poměru intenzity záření na vzorek k intenzitě záření vzorkem propuštěného,  $\varepsilon$  – molární absorpční koeficient (dřívější název – molární extinkční koeficient; udává se v  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $c$  – molární koncentrace (v  $\text{mol l}^{-1}$ ) a  $l$  – délka kyvety (v cm).

Vlnová délka se u spekter udává v nanometrech (nm) (ve starší literatuře v angstromech (Å)).

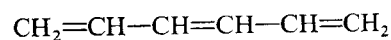
### 3.2.1.1 Ultrafialová spektra (200 až 400 nm)

Ultrafialová spektra odpovídají změnám elektronového stavu molekuly. Světelnou absorpci v ultrafialové oblasti způsobují u organických sloučenin seskupení, která obsahují násobné vazby. Čím volněji jsou elektrony v takových seskupeních vázány, tím snáze se převádějí dopadajícím zářením na vyšší energetickou hladinu a způsobují tak světelnou absorpci. Tuto vlastnost mají především elektrony  $\pi$  a v omezené míře volné elektronové páry na atomech přítomných v absorbující molekule. K vychýlení elektronů  $\sigma$  jednoduchých vazeb je zapotřebí příliš velké energie, takže u nich nemůže nastat absorpce v ultrafialové oblasti. Proto jsou nasycené sloučeniny v ultrafialové oblasti naprosto průhledné. Z ultrafialového absorpčního spektra sestrojíme tzv. absorpční křivku, která vyjadřuje závislost absorpce znázorněné molárním absorpčním koeficientem  $\epsilon^1$ ) nebo jeho dekadickým logaritmem ( $\log \epsilon$ ) na vlnové délce vyjádřené v nanometrech (nm). Atomová seskupení způsobující absorpci se nazývají chromofory. Molekuly, které mají stejné chromofory, mají i podobnou absorpční křivku. Přítomnost určitých skupin v blízkosti chromoforu, zvaných auxochromy (OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHR), může ovlivnit průběh křivky tak, že se absorpční maxima posunou k menší nebo větší vlnové délce, což je obvykle provázáno zvětšením nebo zmenšením intenzity světelné absorpce. Posun absorpčního pásu směrem k červené části spektra považujeme za efekt bathochromní, a naopak posun k fialové části spektra je efektem hypsochromním. Dnes dostupné přístroje jsou schopny měřit s dostatečnou přesností ultrafialová spektra o vlnové délce nad 200 nm, částečně i pod tuto hranici, a to od 180 do 190 nm. Jednoduché olefiny absorbují v oblasti kolem  $\lambda = 180$  nm, což odpovídá přechodům elektronů  $\pi$  do vyšších orbitalů (přechodu  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), např. CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> o vlnové délce 163 nm, a proto nelze jejich ultrafialová spektra běžnými přístroji měřit.

U konjugovaných dienů a polyenů se posunuje vlnová délka absorpce nad 200 nm, tj. do již běžné měřitelné oblasti



1,3-butadien  
 $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 21\,000$ )



1,3,5-hexatrien  
 $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 53\,000$ )

Každá dvojná vazba v konjugaci posunuje absorpci přibližně o 40 nm. Konjugace je spojena nejen s posunem absorpčního maxima k vyšší vlnové délce, ale též se zvýšením intenzity absorpce.

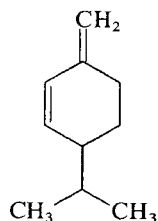
Absorpce dienů je zákonitě ovlivňována připojenými substituenty. Woodward odvodil dvě empirická pravidla, která v mnoha případech usnadnila určení struktury sloučenin, jež příslušná seskupení obsahují.

1. U acyklických a heteroanulárních dienů (dvojně vazby jsou v různých kruzích) posunuje každý alkyl nebo kruh vázaný na chromofor dienu vlnovou délku o 5 nm směrem k vyšším hodnotám.

<sup>1)</sup> V celém díle je molární absorpční koeficient vyjadřován v  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

2. Každá exocyklická dvojná vazba způsobuje další posun o 5 nm a tento efekt se zdvojnásobí na 10 nm, je-li dvojná vazba exocyklická vzhledem ke dvěma kruhům.

Například sloučenina 1-isopropyl-4-methylen-2-cyklohexen absorbuje při  $\lambda = 232$  nm. Přítomná exocyklická dvojná vazba a dva myšlené substituenty posunují absorpci o  $3 \times 5$  nm. Vypočtená hodnota  $\lambda = (217 \text{ nm} + 15 \text{ nm} =) 232$  nm zcela odpovídá hodnotě naměřené.



Nekonjugovaná karbonylová skupina  $\text{—C=O}$  vykazuje slabou absorpci při  $\lambda = 280$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 15$ ) a o něco intenzivnější pás při  $\lambda = 190$  nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 1000$ ). Obě maxima odpovídají excitaci jednoho z volných elektronových párů na kyslíku. U aromatických ketonů, např. benzofenonu, pozorujeme dvě absorpční maxima, intenzivní při  $\lambda = 254$  nm ( $\epsilon = 20\,000$ ) a málo výrazné při  $\lambda = 345$  nm ( $\epsilon = 180$ ). Absorpce při vyšší vlnové délce odpovídá excitaci  $\pi \rightarrow \pi^*$ , druhé maximum předpokládá excitaci nevazebného elektronového páru kyslíku do orbitalů konjugovaného systému ( $n \rightarrow \pi^*$ ) a vyžaduje planární uspořádání skupin, které se konjugace zúčastní.

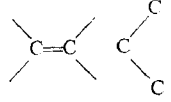
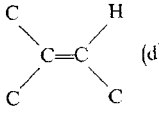
Zvláště charakteristická je absorpce  $\alpha, \beta$ -nenasycených ketonů a  $\alpha, \beta$ -nenasycených kyselin, u nichž lze vystihnout závislost struktury na absorpci pomocí dalšího Woodwardova pravidla.

Ultrafialová spektra se měří v křemenných kyvetách a jako rozpouštědlo se nejčastěji používá ethanol, dioxan nebo cyklohexan. Rozpouštědlo obecně tlumí absorpční schopnost chromoforu, a to tím více, čím polárnější charakter mají jeho molekuly. Polární rozpouštědlo (ethanol) uděluje často absorpčním pásům difúzní charakter, popřípadě způsobuje splývání blízkých pásů. Proto je výhodné měřit ultrafialové spektrum jak v polárním, tak i v nepolárním rozpouštědle.

Ve srovnání s infračervenými spektry jsou spektra ultrafialová mnohem jednodušší. Skládají se z jednoho nebo několika absorpčních pásů, daných přítomností určitých chromoforů ve zkoumané látce, a proto spektra sloučenin majících rozdílnou strukturu, ale obsahujících stejné chromofory, jsou si podobná.

Jsou-li v molekule přítomna seskupení s větším počtem násobných vazeb v konjugaci, rozšíří se v určitém případě absorpce z krátkovlnné oblasti i do oblasti viditelné ( $\lambda = 400$  až  $800$  nm). Nejprve se absorbuje fialová část spektra, látky mají navenek žlutý odstín. Odstín je obecně závislý na tom, které vlnové délky z bílého světla jsou absorbovány nejméně. Čím je konjugace dokonalejší, tím je odstín temnější. Viditelná spektra, jejichž podstata je shodná s podstatou ultrafialových spekter a liší se pouze vlnovou délkou, mají největší význam při studiu organických barviv.

Tabulka 19. Charakteristické vlnočty některých skupin ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

Deformační vibrace  valenční vibrace vazeb C—C, C—H, C—O Deformační vibrace vazeb CH, CH <sub>2</sub> a CH <sub>3</sub> v oblasti vlnočtu 1350 až 1500 $\text{cm}^{-1}$	Valenční vibrace vazeb C=C C=O C=N	Valenční vibrace vazeb C≡C C≡N	Valenční vibrace vazeb X—H C—H	Valenční vibrace vazeb OH, NH, SH, SiH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>																																			
650	1500	1850	2200	3000	5000																																		
790 až 840  (d)	885 až 895 CH <sub>2</sub> =C (d)	960 až 970 —CH=CH— <i>trans</i> (d)	650 až 750 —CH=CH— <i>cis</i> (d)	905 až 915 CH <sub>2</sub> =CH— (d)	985 až 995	990 až 1060 C—OH (v)	1175 formiáty	1240 acetáty	1010 až 1040 C—O—C vibrace esterů	1405 až 1465 CH <sub>2</sub> (d)	1355 až 1395 CH <sub>3</sub> (d)	1430 až 1470	1620 až 1680 C=C nekonjug. (v)	1585 až 1625 C=C konjug. (v)	1700 až 1900 C=O nekonjug. (v)	1590 až 1750 C=O konjug. (v)	1650 C=O amidy (v)	2100 až 2140 C≡C terminální (v)	2190 až 2260 C—C≡C—C (v)	2040 až 2200 C—C≡C—C≡CH (v)	2240 až 2260 C≡N nekonj. (v)	2215 až 2240 C≡N konj. (v)	2550 až 2600 SH (v)	2880 až 2900 CH (v)	2853	2926 CH <sub>2</sub> (v)	2780 až 2805 N—CH <sub>3</sub> alif. (v)	2810 až 2820 N—CH <sub>3</sub> arom. (v)	2815 až 2832 O—CH <sub>3</sub> (v)	2872 C—CH <sub>3</sub> (v)	2962	3000 až 3100 ≡C—H (v)	3280 až 3340 ≡C—H (v)	3300 až 3500 NH volný (v)	3070 až 3350 NH s vodíkovým můstkem (v)	2500 až 3200 OH cheláty (v), (sl)	3200 až 3550 OH intermolekulární H (v), (sl)	3450 až 3600 OH intramolekulární H (v), (sl)	3610 až 3645 OH volný (v), (s)

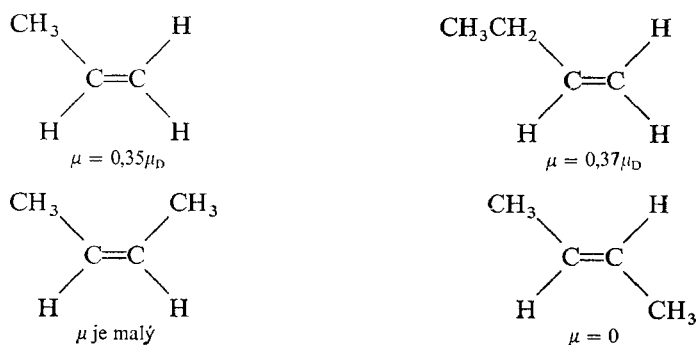
Vysvětlivky: d – deformační vibrace, v – valenční vibrace, s – silná absorpce, sl – slabá absorpce.

### 3.2.1.2 Infračervená spektra

Ultrafialová a viditelná spektra jsou spojena s přechodem elektronů na vyšší energetickou hladinu. Proto zde hovoříme o spektrech elektronových. Absorpce dlouhovlnného infračerveného světla vlnové délky  $12,5 \cdot 10^3$  až  $2,5 \cdot 10^3$  nm zkoumanou látkou je jiného původu. Absorbované záření odpovídá vibracím přítomných vazeb a částečně i rotačním stavům jednotlivých molekul. Proto jsou infračervená spektra charakteristická pro jednotlivé typy molekul. Místo vlnových délek se nejčastěji uvádějí jejich reciproké hodnoty, zvané vlnočty a udávané v  $\text{cm}^{-1}$ . V oblasti  $\tilde{\nu} \leq 1200 \text{ cm}^{-1}$  bývají výstižně přirovnávána k otisku prstů. Zachycují i nepatrné změny ve struktuře látky, a hodí se proto výhodně k identifikaci organických sloučenin. Paprsky dlouhovlnného záření procházejí kyvetou (nejčastěji z chloridu sodného), naplněnou roztokem zkoumané látky. Již sám materiál kyvety vylučuje, aby se jako rozpouštědla použilo vody. Vhodným rozpouštědlem je chlorid uhličitý, chloroform nebo sirouhlík. Pokud je látka nerozpustná, zkoumá se její suspenze v nujolu, což je druh parafinového oleje, nebo se zalisuje do transparentních destiček z bromidu draselného. Závislost absorpce na vlnočtu dopadajícího záření, vyjádřená v procentech, se automaticky registruje. Moderní dvoupaprskové přístroje pracují s dvěma paprsky a eliminují tak absorpci rozpouštědla. Spektrum každé organické sloučeniny se vyznačuje řadou absorpčních maxim, přičemž spektrum sloučeniny obsahující v molekule aromatická jádra je již na prvý pohled mnohem složitější. Běžně zkoumaná oblast při  $\tilde{\nu} = 800$  až  $4000 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá zejména vibracím vazeb mezi jednotlivými atomy, a to vibracím valenčním a vibracím deformačním. Valenční vibrace odpovídají protahování a zkracování vazeb a deformační vibrace naopak změnám valenčních uhlů. K tomu samozřejmě přistupují i rotační změny molekul, a proto je správné hovořit o spektrech rotačně-vibračních. V tab. 19 jsou uvedeny charakteristické vlnočty některých skupin.

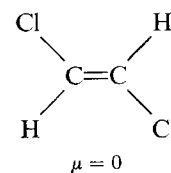
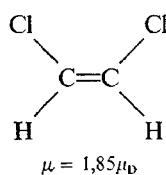
### 3.2.1.3 Dipólový moment

Vysvětlili jsme si již, že vazba mezi dvěma různými atomy má určitý dipólový moment. Alkany jsou zcela nepolární, alkeny naproti tomu jsou slabě polární, jak o tom svědčí jejich dipólové momenty.



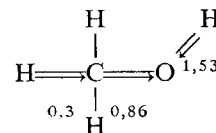
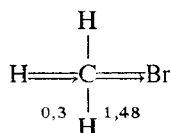


Větší rozdíly v polaritě a tedy i v bodech tání a bodech varu, spojené s vyšším dipólovým momentem, lze očekávat u sloučenin obsahujících v molekule elektronegativnější atomy:



Pomocí dipólových momentů lze rozlišit izomery *cis* od izomerů *trans*. *trans*-Izomer má obvykle menší dipólový moment a v případě, kdy je molekula symetrická, je dipólový moment nulový. Ve složitějších případech je výsledný moment molekuly dán vektorovým součtem momentů jednotlivých vazeb, a ty můžeme vypočítat, známe-li úhly vazeb v molekule. Použijeme-li tabelovaných dipólů vazeb (str. 139), snadno vypočítáme celkový dipólový moment jednoduché molekuly. Experimentálně zjistíme dipólový moment z relativní permittivity.

Například v molekule methanu, zobrazíme-li dipólové momenty všech čtyř vazeb vektory stejné délky, je vektorový součet kterýchkoliv tří vektorů číselně roven čtvrtému, ale má opačný směr. U monosubstituovaného derivátu methanu, např. methylbromidu, za předpokladu, že všechny valenční úhly zůstávají stejné, je vektorový součet dipólových momentů tří vazeb C—H ve směru vazby C—Br  $0,3\mu_D$  a dipólový moment vazby C—Br je  $1,48\mu_D$ . Poněvadž oba momenty mají stejný směr, rovná se výsledný dipólový moment jejich součtu, tj.  $1,78\mu_D$  (nalezená hodnota je  $1,80\mu_D$ ).



Z naměřeného dipólového momentu můžeme naopak vypočítat vazebný úhel. V molekule methanolu vychází úhel vazeb mezi atomy C—O—H  $107^\circ$ .

Nalezeno

$$\mu = 1,69\mu_D = \sqrt{[(0,3 + 0,86)^2 + 1,53^2 + (2,1 \cdot 16 \cdot 1,54 \cos \varphi)]}$$

$$\varphi_{\text{vypočtené}} = 107^\circ$$

$$\varphi_{\text{nalezené}} = 108^\circ$$

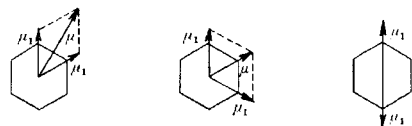
U derivátu benzenu lze odvodit z dipólového momentu monoderivátu vektorovým součtem výsledný moment všech tří biderivátů.

Pro *o*-derivát:  $\mu_o = \sqrt{(2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 60^\circ)} = \mu_1 \sqrt{3}$

Pro *m*-derivát:  $\mu_m = \sqrt{(2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 120^\circ)} = \mu_1$

Pro *p*-derivát:  $\mu_p = \mu_1 - \mu_1 = 0$

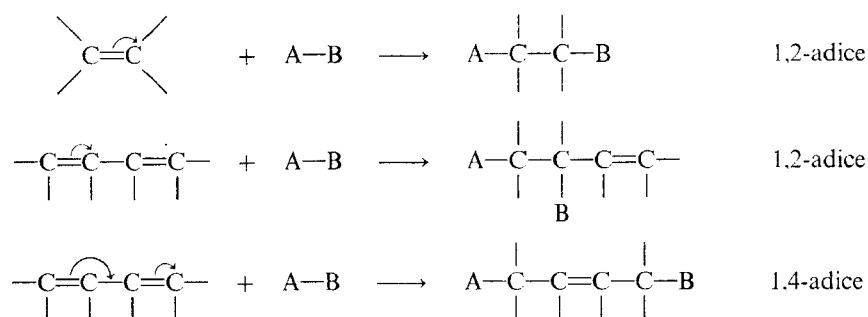
Dipólové momenty biderivátů benzenu, obsahujících stejnou polární skupinu s dipólovým momentem



Stanovení dipólového momentu potvrdilo v mnoha případech správnost závěrů konformační analýzy. Například u 1,2-dichlorethanu bylo dokázáno, že za teploty místnosti zaujímá molekula energeticky výhodnou konformaci s *anti*-periplanární polohou obou atomů chloru. Dipólový moment této sloučeniny roste s teplotou, což znamená, že tepelná energie překonává energii stabilizující energeticky výhodnější *anti*-periplanární konformaci.

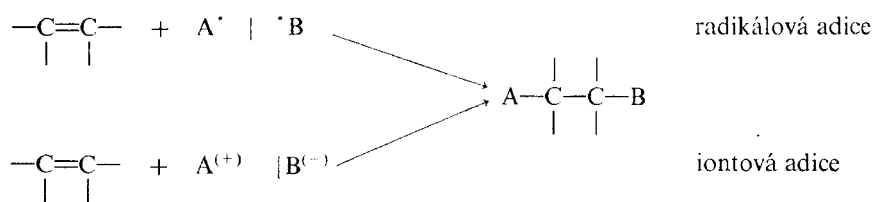
### 3.3 Reaktivita

Nejdůležitější vlastností sloučenin obsahujících jednu nebo více dvojných vazeb v molekule je jejich schopnost adovat různé látky. Zanikají přitom vazby  $\pi$  a vzniká nasycený nebo částečně nasycený systém:

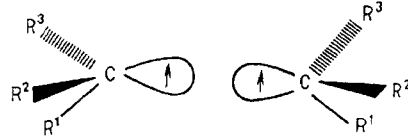


#### 3.3.1 Mechanismus adičních reakcí a jejich stereochemie

Z hlediska reakčního mechanismu mohou adiční reakce probíhat buď radikálovým, nebo iontovým mechanismem:

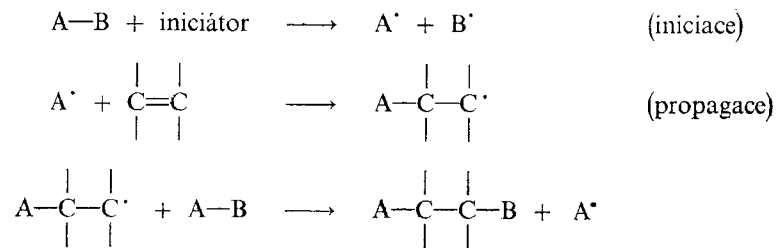


Při radikálovém mechanismu se na dvojnou vazbu adují volné radikály, které jsou představovány atomem nebo skupinou atomů s nepárováním elektronem. Podle této definice jsou atomy  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Br}^\cdot$  skupiny  $\text{NO}_2^\cdot$ ,  $\text{CH}_3^\cdot$  volnými radikály. Methylen  $:\text{CH}_2$  má dva volné elektrony, které mohou být buď spárovány, nebo nespárovány (viz karbeny, str.122). Konfiguračně jsou organické volné radikály představovány zploštělou pyramidou, v jejímž jednom vrcholu je orbital obsahující volný elektron. V důsledku pohyblivosti volného elektronu provází změnu konfigurace jen vznik nepatrné

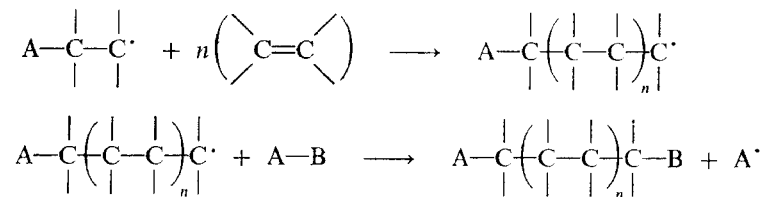


Obr. 44. Konfigurace radikálů

energetické bariéry, a proto se za laboratorních podmínek při adici uplatňují obě možné konfigurace volných radikálů. Nepárování elektronu dodává radikálům a volným atomům povahu elektrofilních činidel. Radikálové reakce jsou obvykle katalyzovány teplem, přítomností peroxidů, ultrafialovým zářením nebo dodáváním vhodných reaktivních radikálů a probíhají nejlépe na málo polárních nenasycených vazbách. Radikálové reakce mají řetězový charakter. Volný atom nebo radikál vzniklý homolytickým štěpením adující se molekulou reaguje s násobnou vazbou tak, že se vytvoří nový uhlíkatý radikál. Jeho reakcí s adovanou molekulou vznikne konečný produkt adice za současného uvolnění nového radikálu. Tento radikál zahajuje další adici:

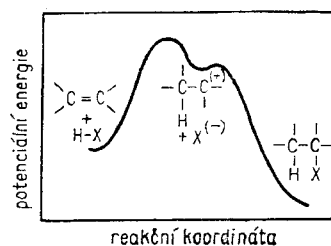


Řetězová reakce probíhá tak dlouho, dokud se radikály nezničí kombinací s dalším radikálem nebo disproportionací. V mnoha případech reaguje uhlíkatý radikál s další molekulou alkenů:



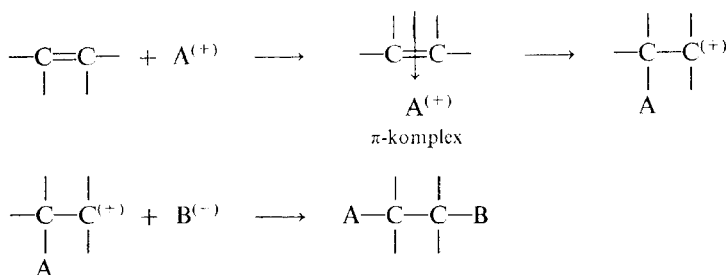
Je-li  $n$  dostatečně velké, nemají koncové skupiny podstatný vliv na chemický charakter sloučeniny. Vzniká polymer výchozí nenasycené sloučeniny. Když je  $n$  malé (max 10), hovoříme o telomeru výchozího olefinu.

O tom, zda dojde k pouhé adici molekuly AB na alken, nebo zda vznikne polymer či telomer, rozhoduje vedle chemického charakteru alkenů poměr reagujících komponent apod.

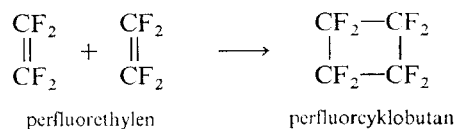


Obr. 45. Energetický diagram adiční reakce činidla AB na dvojnou vazbu

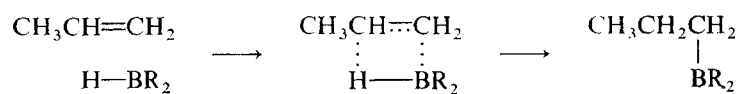
Heterolytické adiční reakce na izolované a ničím neaktivované násobné vazby probíhají ve dvou stupních. Nejprve se aduje elektrofilní částice, jejíž rychlost adice určuje rychlost celé reakce, v druhém stupni se aduje částice nukleofilní. Proto reakci označujeme jako elektrofilní adici.



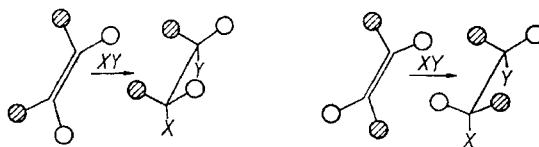
Pokud reakce proběhne v jednom stupni, hovoříme o cykloadici.



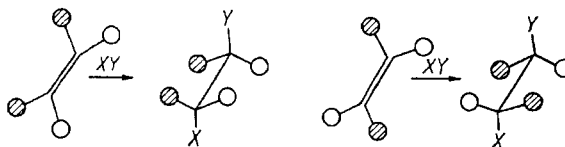
Do této kategorie řadíme často i reakce, při nichž sice nevzniká cyklický produkt, ale uplatňuje se cyklický tranzitní stav, zahrnující všechny komponenty reakce (str. 417):



Ze stereochemického hlediska mohou být adiční reakce buď *cis*-adicemi, kdy se adují obě částice z téže strany k původně přítomné dvojné vazbě, nebo *trans*-adicemi, kdy se adují z opačných stran. Jak reakce proběhne, to závisí na konfiguraci skupin připojených k dvojné vazbě. Prostorová stavba a mechanismus adice jsou příčinou



Obr. 46. *cis*-Adice

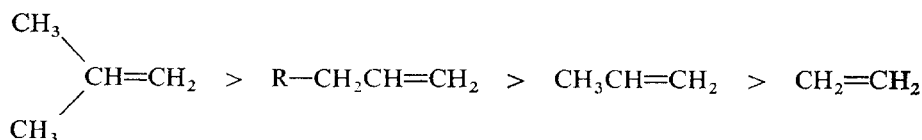


Obr. 47. *trans*-Adice

stereospecifického průběhu adice. Za stereospecifickou považujeme reakci, při níž přednostně vzniká jeden stereoisomer. Bylo by však nesprávně řadit do této skupiny pouze reakce vedoucí výlučně k jednomu izomeru. Takové reakce sice známe, ale je jich poměrně málo.

### 3.3.2 Iontové adice

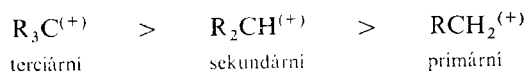
Alkeny ochotně adují halogenovodíky, halogeny, kyselinu sírovou, kyselinu chlornou, kyselinu bromnou apod. Adice je zahájena koordinací elektrofilní částice ( $H^{(+)}$ ,  $Cl^{(+)}$ ,  $Br^{(+)}$ ,  $I^{(+)}$ ) s elektrony  $\pi$  dvojné vazby za vzniku komplexu  $\pi$ , z něhož teprve vzniká kovalentní vazba. Reakce je dokončena reakcí karbokationtu s nukleofilní částicí. Lze předpokládat, že u homologů ethylenu se budou adovat elektrofilní částice na ten uhlík dvojné vazby, na kterém bude v důsledku polárních vlivů připojených skupin vyšší hustota elektronů. Reakce bude probíhat tím snadněji čím více bude ethylen substituován.



To znamená, že při adici nesymetrických molekul na alkeny s koncovou dvojnou vazbou bude vznikat převážně vždy jeden derivát. Tento výklad orientace adice polárními vlivy substituentů dává teoretický podklad empirickému pravidlu, které vy-

slovil roku 1870 ruský chemik V. V. Markovnikov (1838 až 1904): „*Při adici nesy-metrických molekul na olefiny se aduje těžší částice na uhlík s menším počtem vodíkových atomů, tj. tam, kde má více místa*“. Je-li ve výchozím alkenu dvojná vazba uprostřed řetězce, získáme směs obou možných izomerů, v níž jeden bude v preparativně nevý-razném přebytku.

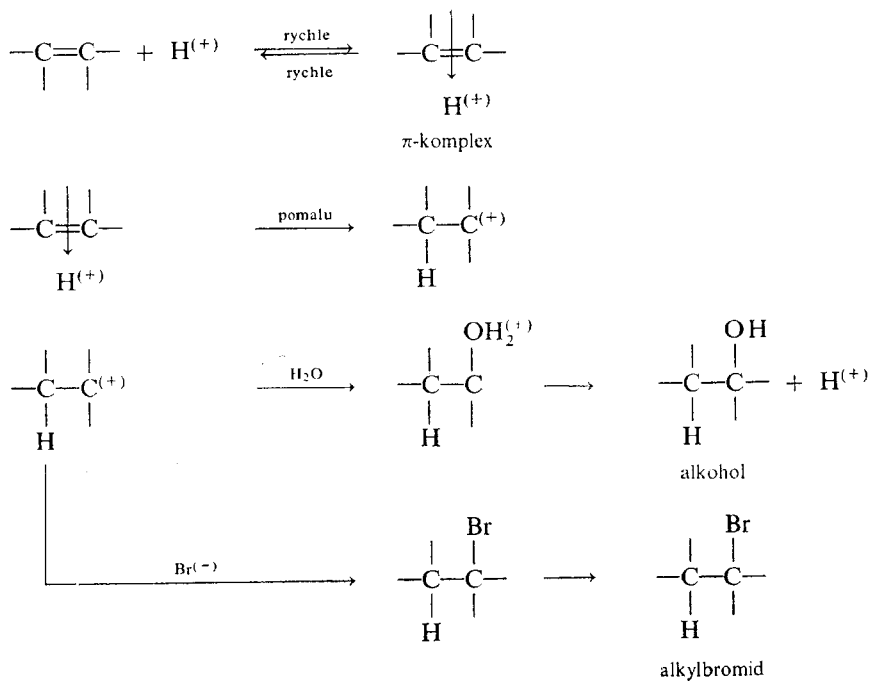
Markovnikovo pravidlo lze také vysvětlit sterickými vlivy, neboť snadnost přesunu elektrofilní částice na uhlík za vzniku karbokationtu souvisí s jeho stabilitou a ta klesá v této řadě:



Po stránce stereochemické jsou adice elektrofilních činidel na dvojnou vazbu pří-kladem *trans*-adice, kdy se adují elektrofilní a nukleofilní částice z opačných stran k dvojně vazbě.

### 3.3.2.1 Adice halogenovodíků a kyseliny sírové

Na jednoduché alkeny se adují halogenovodíky a nepřímo i voda pomocí kyseliny sírové (nověji katalyticky pomocí kyseliny fosforečné) podle Markovnikovova pra-vidla:





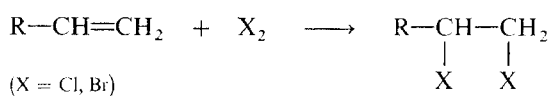
na 1,2-dimethylcyklohexen vzniká při 0 °C *trans*-adicí *trans*-1,2-dimethyl-1-bromcyklohexan. Se stoupající teplotou přibývá v reakční směsi *cis*-izomeru.



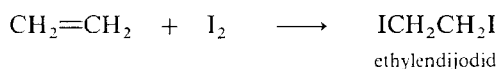
Reakce je zpočátku řízena kineticky, o konfiguraci izomeru rozhoduje rychlost adice elektrofilní částice. Po delší době a zejména za vyšší teploty se ustaví rovnováha, ve které se především uplatňuje termodynamicky stářejší *cis*-izomer.

### 3.3.2.2 Adice halogenů, kyseliny chlorné a kyseliny bromné

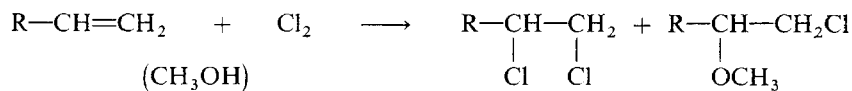
Chlor a brom se snadno adují na dvojnou vazbu alkenů za vzniku 1,2-dihalogenalkanů:



Adice jodu je vratnou reakcí. Za chladu vzniká halogenovaný uhlovodík a za tepla se z něho opět odštěpuje jod a regeneruje se alken.



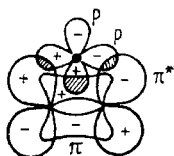
Důkazem dvojestupňového mechanismu je např. skutečnost, že při adici v polárním prostředí (alkoholy) vznikají „nesymetrické produkty“ obsahující v molekule částici, která odpovídá aniontu rozpouštědla:



Adice halogenů na nesymetricky substituovanou dvojnou vazbu je reakce stereospecifická. Stereospecifický průběh si vysvětlujeme tak, že jeden z volných elektronových párů halogenu se koordinuje do vznikající elektronové mezery za vzniku neklasického chloroniového, bromoniového či jodoniového kationtu s tříčlenným kruhem, čímž se zabrání rotaci kolem vazby C—C. Poněvadž možnost koordinace halogenů klesá v pořadí I > Br > Cl, bude také existence neklasického iontu v uvedeném pořadí méně pravděpodobná. Tyto neklasické halogeniové ionty jsou tak stabilní, že některé z nich se dokonce podařilo izolovat. Jejich struktura je dána interakcí neobsazeného orbitalu p bromu a π-molekulárního orbitalu alkenu a dále vazbou n → π\* v důsled-

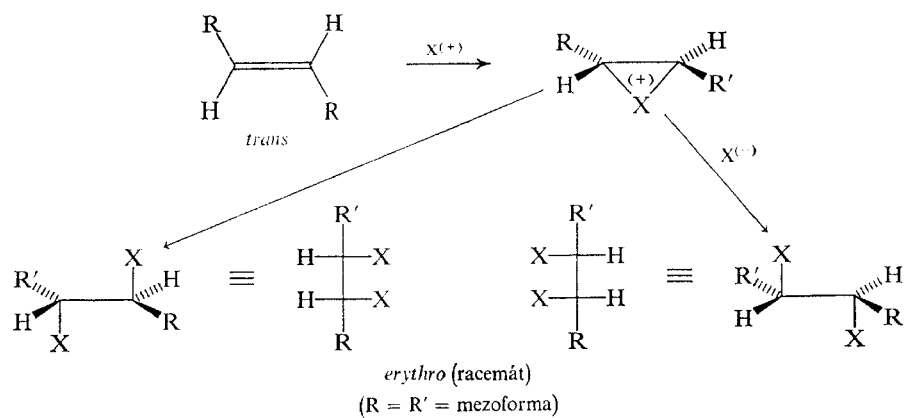
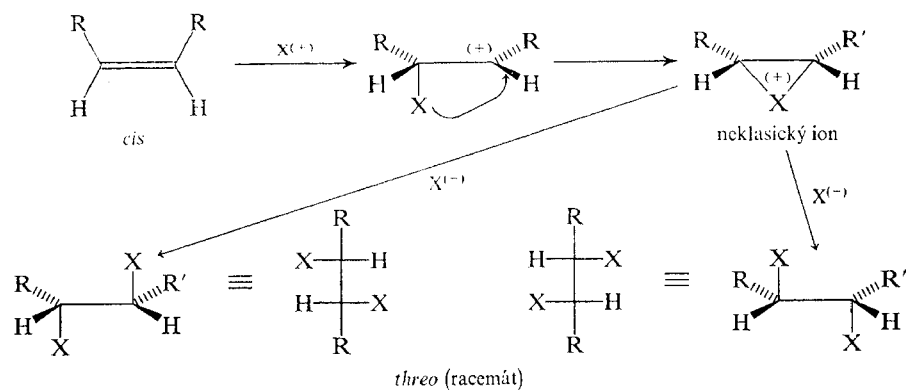


ku interakce obsazeného orbitalu p bromu a neobsazeného antivazebného  $\pi$ -molekulárního orbitalu alkenu.



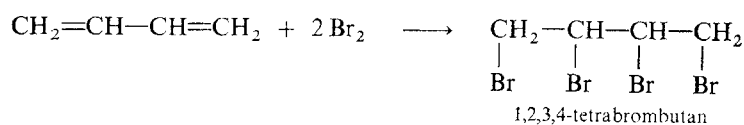
Obr. 48. Neklasický ion  
 $\pi$ -vazba jako důsledek interakce prázdného orbitalu p bromu a molekulového orbitalu alkenu,  $n \rightarrow \pi^*$  - vazba v důsledku interakce obsazeného orbitalu bromu a prázdného antivazebného molekulového orbitalu alkenu

V neklasickém iontu, představovaném tříčlenným kruhem, jsou zbylé čtyři vazby v rovině kolmé na rovinu kruhu. Tím je usnadněna reakce s aniontem halogenu, spojená s inverzí na atakovaném uhlíku. Z *trans*-alkenů vznikají proto 1,2-dihalogen-deriváty konfigurace *erythro* a z *cis*-alkenů vznikají sloučeniny konfigurace *threo*.

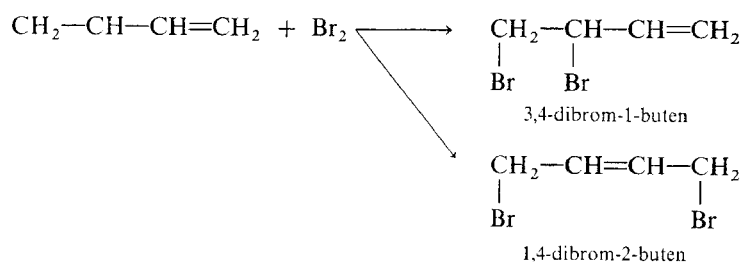


### 3.3.2.3 Sterický průběh adice halogenů na alkeny

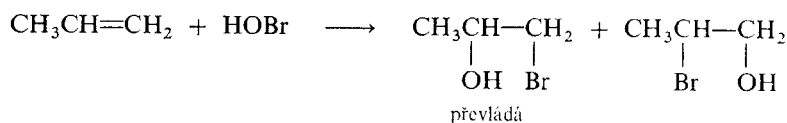
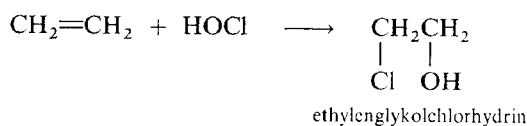
Adujeme-li halogeny na dieny s konjugovaným systémem dvojných vazeb, získáme produkty adice 1,2 nebo 1,4. Působením přebytku bromu na 1,3-butadien vzniká krystalický tetrabromid.



Pracujeme-li s nadbytkem butadienu, získáme dva izomerní dibromderiváty. Nepolární rozpouštědla a nízká teplota podporují 1,2-adici bromu, vyšší teplota a polární prostředí naopak 1,4-adici.



Adice kyseliny chlorné a kyseliny bromné vede k halogenhydrinům:

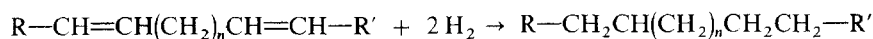
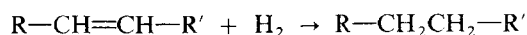


### 3.3.3 Radikálová adice

#### 3.3.3.1 Katalytická hydrogenace

Izolované a ničím neaktivované dvojně vazby můžeme zredukovat pouze katalytickou hydrogenací. Při hydrogenaci předpokládáme, že nejprve dochází k adsorpci nenasycené sloučeniny na povrchu katalyzátoru a pak následuje přenos rovněž adsorbovaného vodíku na redukovanou látku. V souladu s touto představou dochází při katalytické hydrogenaci k *cis*-adici vodíku. Snáze se hydrogenují stericky přístup-

nější koncové dvojně vazby než vazby posunutě dále od řetězce nebo násobné vazby v kruhu. S rostoucím počtem skupin vázaných na dvojnou vazbu klesá rychlost hydrogenace. Tetrasubstituované dvojně vazby se hydrogenují nejhůře nebo se nehydrogenují vůbec.

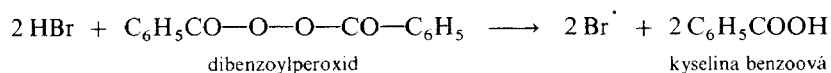


### 3.3.3.2 Radikálová adice bromovodíku a halogenů

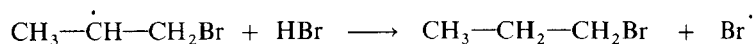
Roku 1933 zjistil americký chemik N. Kharasch, že v přítomnosti peroxidů se aduje bromovodík na olefiny proti Markovnikovovu pravidlu.

Organické peroxidy (dibenzoylperoxid nebo velmi účinný peroxid vznikající 1,4-adicí na  $\alpha$ -terpinen, zvaný askaridol, str. 183) jsou nejvýznamnějším činitelem ovlivňujícím adici bromovodíku na nenasycené sloučeniny.

Radikály vzniklé rozpadem peroxidů oxidují bromovodík na atomy bromu, které se adují na místo s největší hustotou elektronů, i když podstatnou úlohu přitom mají sterické podmínky, tj. přístupnost méně substituovaného uhlíku. Vznik atomárního bromu v přítomnosti reaktivních peroxidových radikálů představuje první stupeň, obvyklý při všech radikálových reakcích, tzv. iniciaci, tj. tvorbu potřebných reaktivních radikálů:



Vzniklý radikál reaguje s další molekulou bromovodíku, poskytne produkt adice a nový atom bromu (stadium propagace).

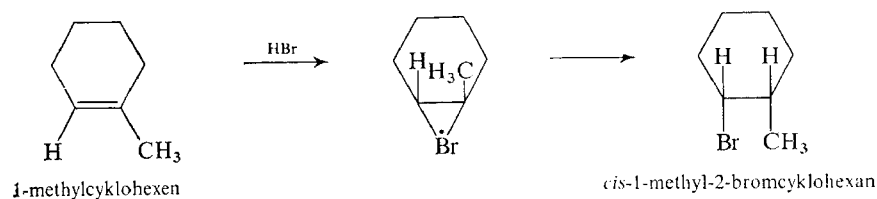


Reakce se opakuje tak dlouho, pokud nedojde k zakončení (terminaci), tj. dokud z reagujícího systému nevyjmí dimerací, nebo jiným pochodem reaktivní radikály.

Adice bromovodíku podle Kharasche je vhodným způsobem pro přípravy bromalkanů proti Markovnikovovu pravidlu nebo podle pravidla Kharaschova, jak někdy bývá v literatuře uváděna. U ostatních halogenovodíků nelze vyvolat přidávkem peroxidů homolytickou adici. Vznik atomárního fluoru a chloru z fluorovodíku resp. chlorovodíku vyžaduje velkou aktivační energii a u jodovodíku zabraňuje



bromu vznikne *cis*-izomer. Z 1-methylcyklohexenu vzniká tak *trans*-adice méně stálý *cis*-1-methyl-2-bromcyklohexan:

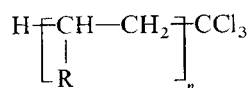


### 3.3.3 Adice polyhalogenalkanů na alkeny

Na olefiny lze adovat i radikály získané homolytickým štěpením chloroformu nebo bromoformu. Zajímavé je, že v prvním případě vzniká radikál  $\cdot\text{CCl}_3$  a ve druhém radikál  $\cdot\text{CHBr}_2$ .

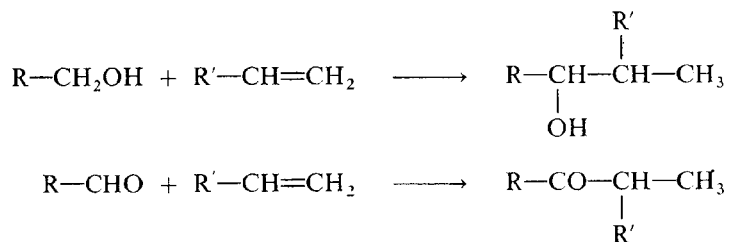


Vedle uvedeného produktu vzniká větší nebo menší množství nižších telomerů:



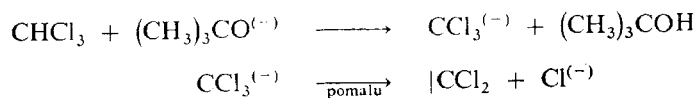
### 3.3.3.4 Radikálová adice alkoholů, aldehydů a karbenů na alkeny

Adicí primárních alkoholů vznikají sekundární alkoholy, adicí aldehydů ketony.

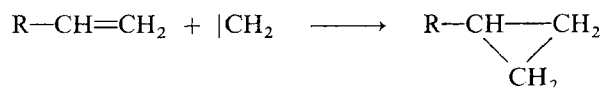


Dvojvazné uhlíkaté sloučeniny, které jsou meziprodukty četných adičních reakcí, nazýváme karbeny (viz str. 645).

Z chloroformu vzniká dichlorkarben působením silných zásad, např. terc.butyl-alkoholátu draselného:

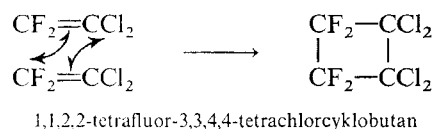


Adici karbenu na dvojnou vazbu vznikají deriváty cyklopropanu (str. 122):



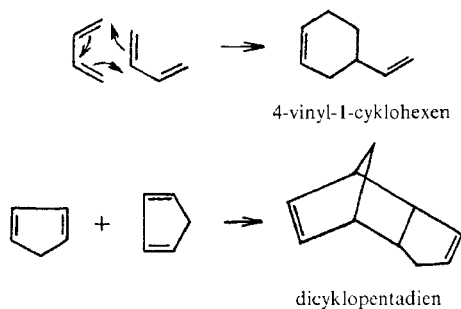
### 3.3.4 Cykloadice

Alkeny, zvláště substituované, podléhají četným cyklizačním reakcím. Fluorované alkeny snadno (již pouhým zahřátím) dimerují na deriváty cyklobutanu:

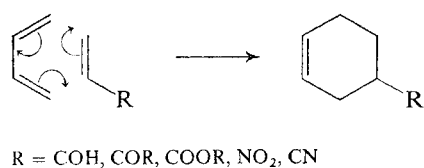


V poslední době byla uskutečněna fotodimerace mnoha nenasycených sloučenin.

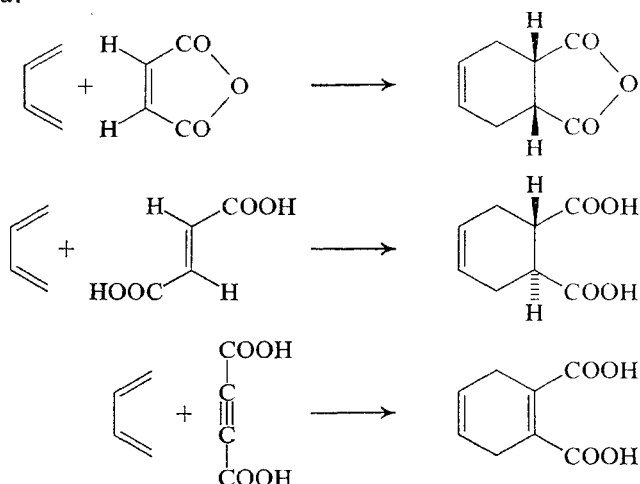
Z nepřehledného množství dosud známých reakcí tohoto druhu je nutno se zmínit o reakci, kterou objevili roku 1928 němečtí chemikové Otto Diels a Kurt Alder. Je to adice dienu s nenasycenou sloučeninou (Dielsova–Alderova reakce či dienová syntéza). Konjugované dieny se již snadno adují navzájem za vzniku cyklických uhlovodíků:



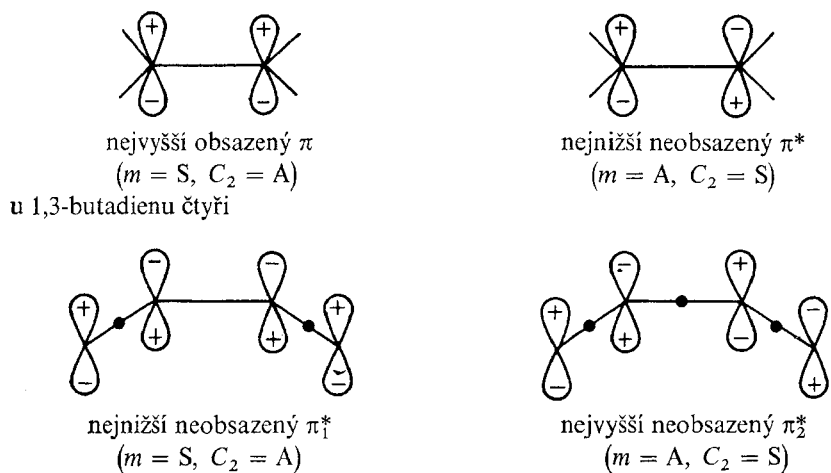
Preparativního významu však nabyla 1,4-adice dienu s nenasycenou sloučeninou obsahující dvojnou nebo trojnou vazbu, zpravidla aktivovanou připojenou skupinou přitahující elektrony. Tato komponenta se nazývá dienofilní. Produkt adice 1 : 1 obsahuje šestičlenný kruh:

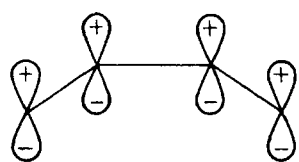


Dielsova–Alderova reakce je příkladem *cis*-adice, a to jak ve vztahu k dienofilu, tak k dienu. Z *cis*-sloučeniny vzniká opět *cis*-sloučenina a z *trans*-sloučeniny *trans*-sloučenina:

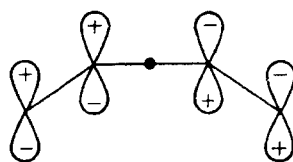


Při adiční reakci dochází k překryvu orbitalů dvojné vazby s orbitaly adujících se částic. Woodward a Hoffmann a Japonec Fukuii pomocí kvantově chemické teorie vysvětlili průběh součinně (synchronně) probíhajících reakcí principem zachování orbitalové symetrie. Symetrické vlastnosti orbitalů jsou dány znaménkem jejich vlnové funkce. Víme již, že k vytvoření chemické vazby je nutný překryv těch orbitalů, jejichž vlnová funkce má stejný smysl (str.132). Ukazuje se, že nejdůležitější úlohu při chemické reakci mají nejvyšší obsazené a nejnižší neobsazené molekulové orbitály, jejichž symetrie musí být při chemické reakci zachována, aby reakce vůbec probíhala. Například u ethylenu můžeme zkonstruovat dva molekulové orbitály:





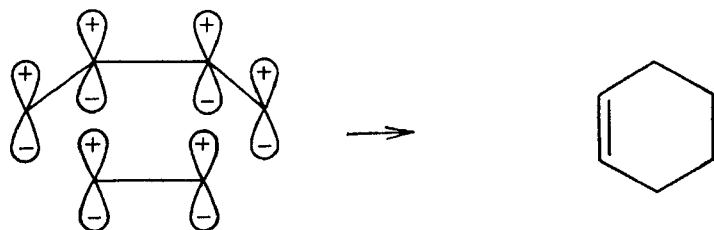
nejnižší obsazený  $\pi_1$   
( $m = S, C_2 = A$ )



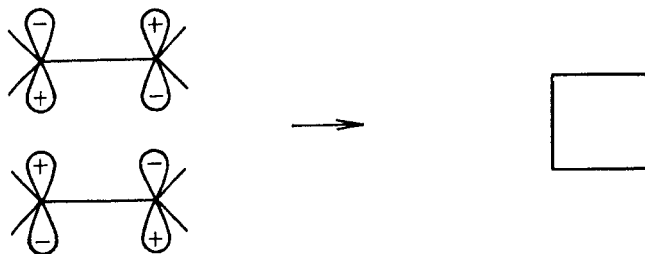
nejvyšší obsazený  $\pi_2$   
( $m = A, C_2 = S$ )

K charakterizaci těchto orbitalů mohou sloužit dvě nezávislé operace symetrie: a) rovina symetrie  $m$ , stojící kolmo na rovinu molekuly a půlící ji, b) dvojčetná rotační osa  $C_2$ , procházející středem molekuly. Molekulové orbitály  $\pi$  mají v důsledku uvedených operací symetrie vždy opačné vlastnosti, jsou buď symetrické (S), nebo antisymetrické (A). Vidíme, že každý následující, energeticky bohatší orbital má další uzlovou plochu. Z energetického hlediska je zřejmé, že molekulové orbitály  $\pi$  jsou energeticky chudší a budou se uplatňovat při reakcích vyvolaných termicky, což je případ většiny chemických reakcí. Naproti tomu energeticky bohatší molekulové orbitály  $\pi^*$  se uplatní při reakcích fotochemických.

Tímto způsobem lze snadno vysvětlit Dielsovu–Alderovu reakci probíhající za zvýšené teploty, mnohdy již za teploty místnosti:



Na druhé straně je možno očekávat, že dimerace olefinů bude probíhat za podmínek fotochemické adice.



Snadná dimerace fluorovaných olefinů se vysvětluje tím, že atomy fluoru stabilizují uspořádání molekulového orbitalu  $\pi$ , jak tomu je v excitovaném stavu molekuly ethylenu.



### 3.3.5 Izomerace, polymerace a telomerace

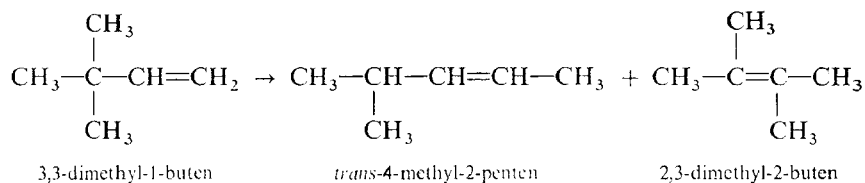
#### 3.3.5.1 Izomerace alkenů

Účinkem kyselých reagujících činidel alkeny snadno izomerují. Při tomto pochodu se buď posunuje dvojná vazba, nebo se mění i uhlíkatá kostra.

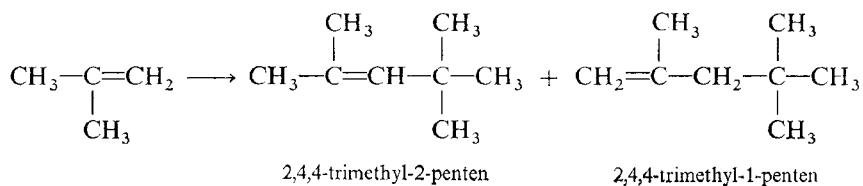
Působením fosforečnanu hlinitého nebo kyseliny fosforečné se izomeruje 1-buten na 2-buten:



3,3-Dimethyl-1-buten se izomeruje účinkem kyslíčnicku fosforečného při 300 °C na směs *trans*-4-methyl-2-pentenu a 2,3-dimethyl-2-butenu:



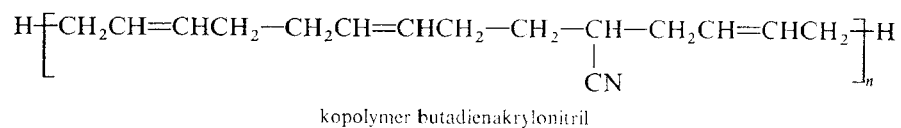
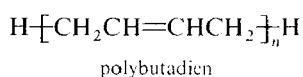
Nenasycené uhlovodíky mohou adovat některé uhlovodíky nasycené nebo mohou reagovat mezi sebou navzájem. Z isobutylenu vzniká účinkem kyseliny sírové nebo kyseliny fosforečné směs diisobutylenů, která se hydrogenuje na „isooktan“ (2,2,4-trimethylpentan), sloužící pro stanovení oktanového čísla.



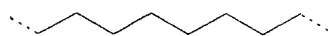
#### 3.3.5.2 Polymerace

Polymer je vysokomolekulární sloučenina, v jejíž molekule se mnohonásobně opakuje jedna nebo několik základních stavebních jednotek, které označujeme jako monomery. Monomery jsou nejčastěji sloučeniny s násobnými vazbami, v některých případech se dvěma funkcemi, aby bylo možno vytvořit makromolekulu spojením monomerů pomocí chemických vazeb. Počet monomerních jednotek zapojených do molekuly polymerů udává tzv. polymerační stupeň, úměrný relativní molekulové hmotnosti. Není to veličina konstantní, mění se podle podmínek vzniku makromolekul a ovlivňuje jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Pokud makromolekulu tvoří

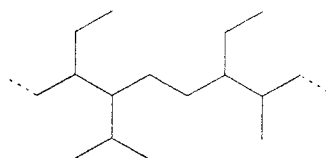
monomery stejné struktury, hovoříme o homopolymerech; je-li tvořena dvěma nebo více nestejnými monomery, mluvíme o kopolymerech:



Spojováním monomerů v jednom směru narůstá řetězec lineárního polymeru; spojováním monomerů v několika směrech vzniká polymer rozvětvený, popř. síťovaný. Jeho síť může být buď rovinná (planární), nebo třírozměrná (prostorová). Polyethylen (str. 175), polyvinylchlorid (str. 283) a polyethyltereftalát (str. 651) patří mezi polymery lineární, fenolformaldehydové pryskyřice (str. 651), močovinoformaldehydové pryskyřice (str. 640) a polyurethany (str. 652) jsou příklady třírozměrných polymerů.



řetězec lineárního polymeru přímého

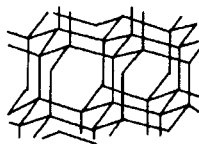


řetězec lineárního polymeru rozvětveného

Podle způsobu vzniku byly makromolekulární látky rozděleny na kondenzační polymery (polykondenzáty), vznikající mnohonásobně opakovanou kondenzací, a na adiční (vinylové) polymery, vznikající polymerací. Polykondenzát se liší svým složením od monomerů a při jeho tvorbě se eliminuje např. voda, amoniak, chlorovodík



Obr. 49. Ideální rovinná síť



Obr. 50. Síť trojrozměrného polymeru

apod. Příkladem polykondenzátů jsou fenolformaldehydové pryskyřice a polyethyltereftalát. Adiční (vinylový) polymer má složení odpovídající monomeru a vzniká řetězovou reakcí probíhající buď radikálovým, nebo iontovým mechanismem.

Příkladem polymerů tohoto typu může být polyvinylchlorid a polybutadien. Avšak mezi těmito dvěma skupinami leží skupina makromolekul, jejichž příkladem může být polykaprolaktam nebo polyurethan. Při jejich tvorbě se neuvolňuje žádná vedlejší reakční zplodina jako při kondenzaci a jde tedy stejně jako u polymerace o opakovanou adiční reakci (polyadici), při níž vzniká makromolekula stejného elementárního složení, jaké měl monomer. Avšak kinetický průběh této polymerace neodpovídá tvorbě adičních polymerů, nýbrž podobá se tvorbě polykondenzátů. Tato polymerace je označována jako polyadice či polykondenzace druhého typu a její zplodiny se nazývají polyadukty.

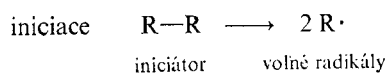
Polymeraci tohoto typu urychluje řada látek typu Lewisových kyselin a zásad, peroxysloučeniny a alifatické azosloučeniny. Tyto látky se označují jako iniciátory polymerace, poněvadž zahajují první stupeň řetězové reakce, tj. iniciují ji (str. 172). Podle toho, zda iniciátor zahájí polymeraci jako volný radikál, nebo jako ion, rozdělujeme polymerace vinylových monomerů na radikálové, kationtové a aniontové.

Podle technického provedení rozeznáváme a) polymeraci v roztoku (monomer se rozpustí v organickém rozpouštědle, přidá se iniciátor polymerace a výsledný polymer zůstane rozpuštěný v rozpouštědle; získá se pouze nízkomolekulární polymer s omezeným použitím – např. při výrobě nátěrových hmot), b) polymeraci emulzní (iniciátor polymerace se přidá k emulzi monomeru ve vodě), výsledný produkt je dispergován ve vodě a izoluje se vysrážením nebo odpařením, c) polymeraci suspenzní (polymerace založená na rozmíchání monomeru ve vodě v přítomnosti iniciátoru a ochranného koloidu) a konečně d) polymeraci blokovou, kdy polymerujeme monomer v substanci.

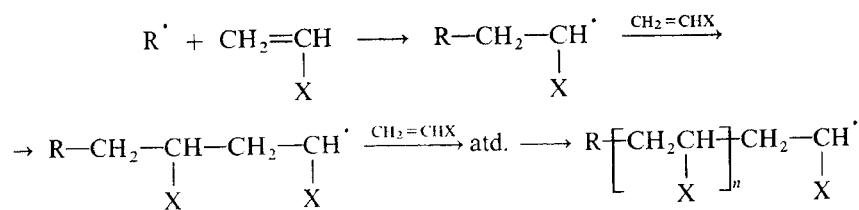
### 3.3.5.2.1 Radikálová polymerace

Pokud jde o tvorbu makromolekuly z monomeru vinylového typu, je možno vyznačit čtyři základní děje jejího vzniku: iniciaci, propagaci čili růst řetězce, transfer čili přenos řetězce a terminaci, tj. zakončení řetězce. Podobně jako u řetězových reakcí (str. 154) naznačíme jednotlivé děje schematicky:

Iniciátor se rozpadá na volné radikály, které atakují molekulu monomeru a zahajují propagaci řetězce:

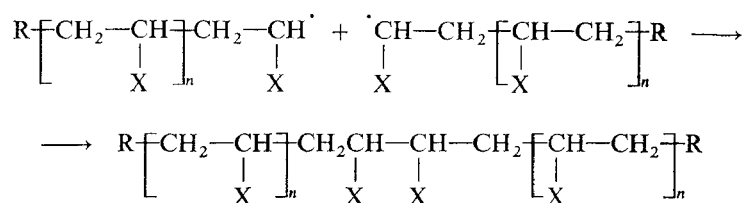


propagace (růst řetězce):

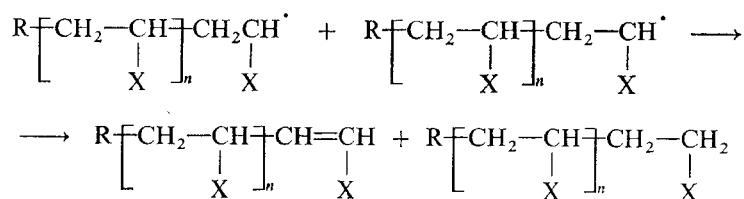


K zakončení růstu řetězce (terminaci) může dojít trojím způsobem:

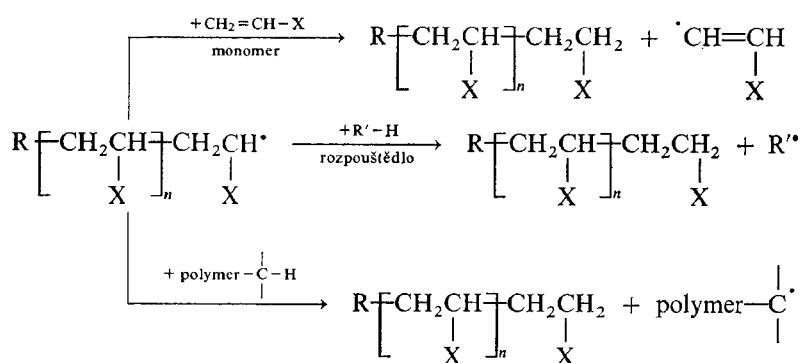
a) kombinací, tj. srážkou konců dvou narůstajících řetězců:



b) disproportionací dvou narůstajících řetězců přenosem vodíkového atomu z jednoho řetězce na druhý:



c) transferem čili přenosem řetězce, tj. převodem elektronů narůstajícího řetězce na jinou molekulu systému:



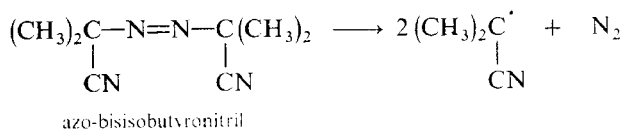
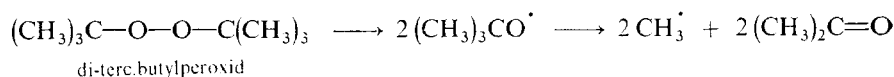
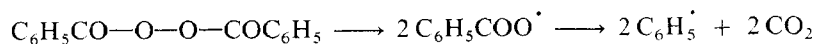
Transferem vzniklé radikály iniciují další polymerace a narůstání nových řetězců. Přenos řetězců je příčinou vzniku polymerů o menší relativní molekulové hmotnosti. Někdy se pro regulaci polymeračního stupně zavádí uměle přidavkem vhodných činidel (např. dodekathiolem nebo chloridu uhličitého při telomeraci).

Průběh radikálové polymerace mohou podstatně ovlivňovat také látky, které se označují jako inhibitory nebo retardéry podle toho, zda polymeraci zastavují, anebo

zpomalují. Inhibitor reaguje s volnými radikály, zastavuje tím růst řetězce a vytváří produkt, který obvykle již dále nereaguje.

Některé polymerace lze iniciovat teplem nebo ultrafialovým zářením. V takovém případě je zdrojem radikálů samotný monomer. Avšak jako iniciátorů polymerace se používá labilních sloučenin, které se na radikály rozpadají působením tepla nebo světla, popř. oxidačně-redukčním pochodem.

Do první skupiny iniciátorů patří zejména organické peroxysloučeniny a alifatické azosloučeniny, z nichž nejznámější je dibenzoylperoxid, di-terc.butylperoxid a azo-bisisobutyronitril.

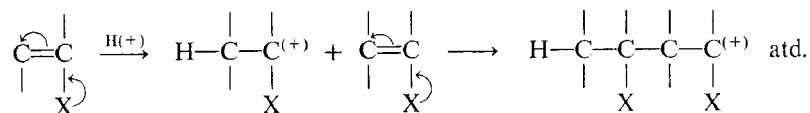


V druhé skupině jsou anorganické peroxosloučeniny (peroxodisulfáty, peroxid vodíku), jejichž rozpad na radikály urychlují oxidačně-redukční pochody:

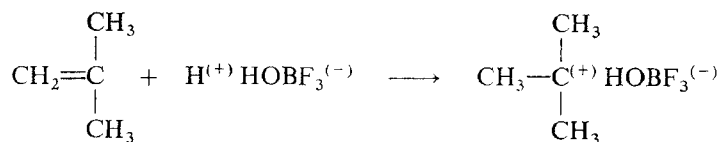
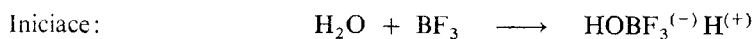


### 3.3.5.2 Kationtová polymerace

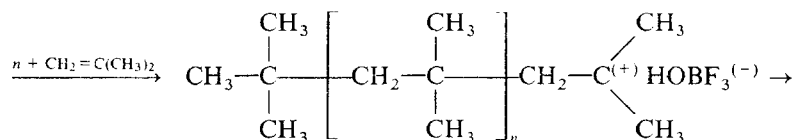
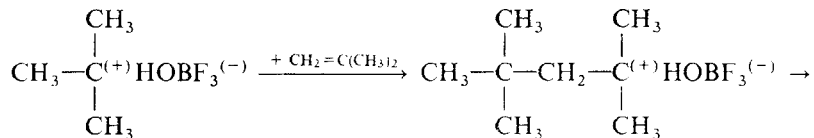
Vinylové monomery, které mají na uhlíku, z něhož vychází dvojná vazba, elektro-positivní (elektrony poskytující) skupiny, lze zpravidla polymerovat kationtovým mechanismem. Při tom roste makromolekula adicí na karbokation:



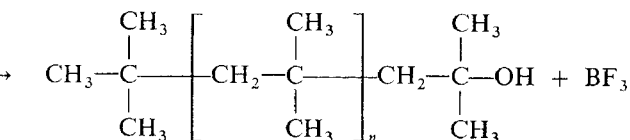
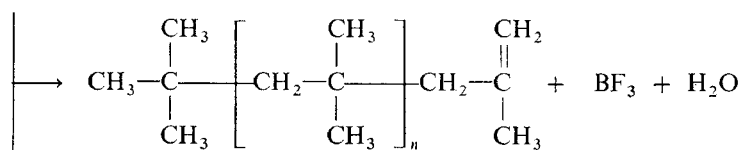
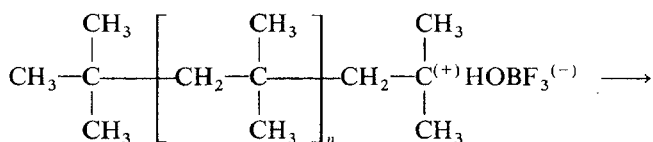
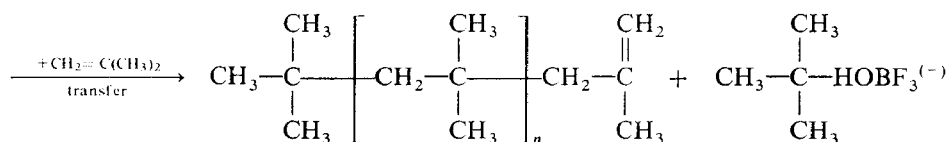
Katalyzátorem kationtových polymerací jsou Lewisovy kyseliny, např.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  nebo  $\text{TiCl}_4$ , spolu s malým množstvím tzv. kokatalyzátorů, což bývá malé množství vody, alkoholu nebo kyseliny. Kationtové polymerace probíhají při nízkých teplotách ( $-100$  až  $+20$  °C) neobyčejně velkou rychlostí. Vznikají při nich (zejména za nižších teplot) vysokomolekulární polymery. Z katalyzátoru a kokatalyzátoru se nejprve vytváří konjugovaná kyselina a ta potom monomer protonizuje:



propagace:



terminace:



Kationtově polymeruje např. isobutylen, styren,  $\alpha$ -methylstyren, butadien, alkylvinyletery a vinylidenethery. Kationtovou reakcí získaný kopolymer isobutylenu s isoprenem nebo butadienem je znám pod názvem butylkaučuk.



Jednotlivé struktury polymerů můžeme také schematizovat tak, že hlavní uhlíkatý řetězec makromolekuly promítneme do roviny. Potom má izotaktický polymer substituenty na jedné straně roviny, syndiotaktický střídavě nad rovinou a pod ní a u ataktického polymeru je střídání substituentů nepravidelné.

Nesmíme však zapomenout, že průmět řetězce makromolekuly do roviny nezobrazuje přesně skutečnou prostorovou strukturu polymeru. Ta je dána nejvýhodnější konformací, kterou pohyblivý řetězec makromolekuly s pravidelnou strukturou zaujme vlivem ne vazebných interakcí. Proto např. izotaktický polypropylen a po-

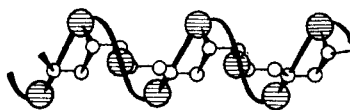
Tabulka 20. Příklady některých vinylových polymerů

Název a vzorec	Obchodní název	Nejběžnější způsob polymerace	Způsob použití
Polyethylen $\text{---} \left[ \text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n \text{---}$	Bralen Liten Polythene Marlex Hostalen	radikálový aniontový (komplex)	plastomer
Polypropylen izotaktický $\left[ \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\   \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Propathene Moplen Daplen	stereospecifický	plastomer vlákna
Polyisobutylem $\left[ \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Oppanol O Vistanex Polysar Butyl	kationtový	elastomer plastomer
Polystyren $\left[ \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Krasten Koplen Hostyren	radikálový (kationtový) aniontový stereospecifický	plastomer
Polybutadien $\text{---} \left[ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \right]_n \text{---}$	Buna CB Cariflex Intene Nipol Ameripol Solprene	radikálový (kationtový) aniontový stereospecifický	elastomer
Polyisopren $\left[ \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	přírodní kaučuk	radikálový (kationtový) aniontový stereospecifický	elastomer



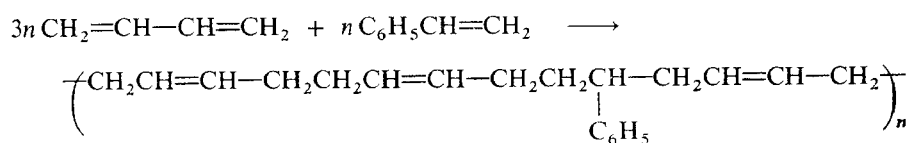
lystyren mají šroubovicové uspořádání řetězce, protože se v něm opakují vždy tři strukturální jednotky s konformací *anti*-periplanární, *anti*-klinální a *syn*-klinální (obr. 52).

Pravidelnost sterického uspořádání řetězců izotaktických a syndiotaktických polymerů je příčinou jejich sklonu ke krystalizaci. Naproti tomu ataktické polymery

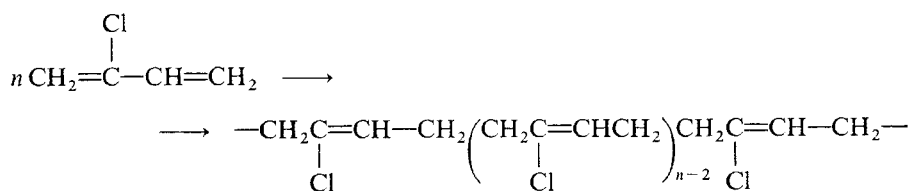


Obr. 52. Prostorová stavba izotaktického polypropyleny a polystyrenu

jsou amorfni. Sterické struktury polymerů odvodil a popsal G. Natta se spolupracovníky na základě výzkumu pomocí difrakce rentgenových paprsků. Polyetylen a polypropylen našly značné upotřebení jako plasty v celém národním hospodářství. Polymery isobutylenu mají podobné vlastnosti jako kaučuk (Oppanol). 1,3-Butadien je nejdůležitějším diolefinem pro výrobu syntetického kaučuku. V ČSSR se vyrábí kopolymer se styrenem v poměru 3 : 1 pod názvem Krallex.



Chloroprenový kaučuk je polymerem chloroprenu (2-chlor-1,3-butadienu):



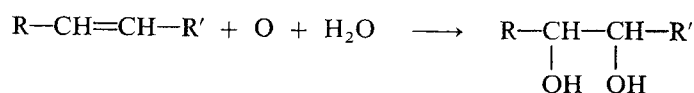
Přírodní kaučuk je polymerem isoprenu s uspořádáním *cis* na přítomných dvojných vazbách (str. 137).

### 3.3.6 Oxidace

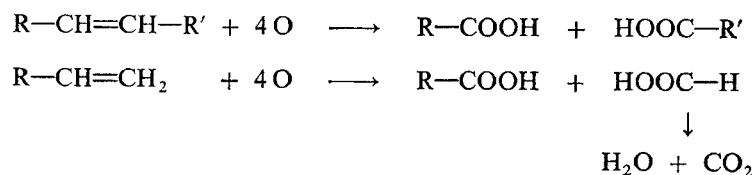
Olefiny a všeobecně sloučeniny obsahující jednu nebo více násobných vazeb jsou velmi citlivé k oxidaci, čímž se liší od sloučenin nasycených.

Za mírnějších podmínek oxidace působením alkalického roztoku manganistanu draselného při 0 °C dochází nejprve k adici dvou hydroxylových skupin na dvojnou

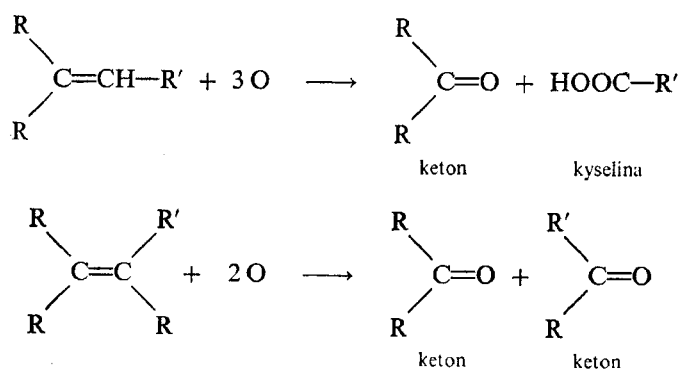
vazbu za vzniku dvojmocného alkoholu čili glykolu. Tuto reakci objevil ruský chemik E. E. Wagner (1849 až 1903). Používá se k přípravě vicinálních diolů:



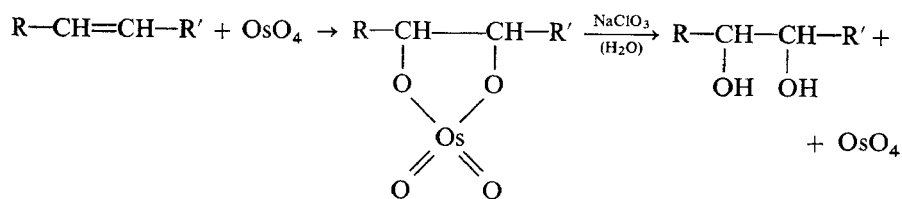
Pracujeme-li za vyšší teploty a použijeme kyselého roztoku manganistanu draselného nebo jiných oxidačních činidel (dichromanu draselného, kysličníku chromového), nezachytíme stádium diolu. Diol se totiž za těchto podmínek oxiduje dále za štěpení celé molekuly a struktura vznikajících produktů je určována polohou dvojně vazby ve výchozím olefinu:



(Primárně vznikající kyselina mravenčí se dále oxiduje až na kysličník uhličitý a vodu.)

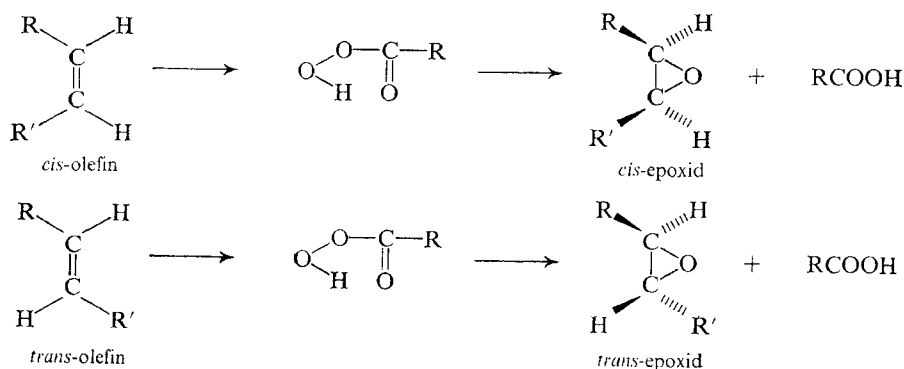


Adici hydroxylových skupin na dvojnou vazbu lze také uskutečnit pomocí kysličníku osmičelého v přítomnosti chlorečnanu sodného. V tomto případě vystačíme s katalytickým množstvím OsO<sub>4</sub>, neboť přidaný chlorečnan sodný oxiduje vznikající nižší oxidační stupeň osmia zpět na kysličník osmičelý:



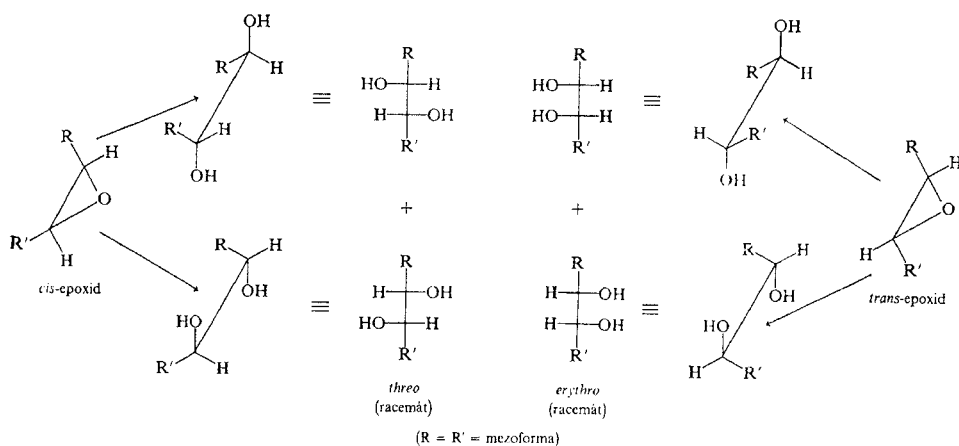


Tranzitní stav *cis*-adice peroxykyselin na dvojnou vazbu je obdobný struktuře komplexů  $\pi$



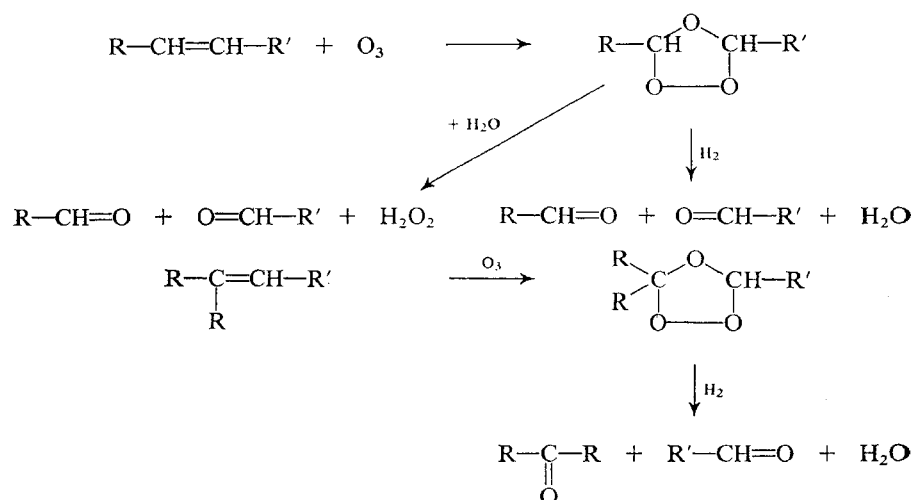
Při otvírání epoxidů se může uplatnit jak mechanismus  $S_N1$ , tak i mechanismus  $S_N2$ . Druhý je běžnější a setkáváme se s ním jak při kyselé, tak při alkalické hydrolyze epoxidů. Z *cis*-epoxidů vznikají sloučeniny s konfigurací *threo*, z *trans*-epoxidů látky konfigurace *erythro*-. Pro svůj stereospecifický průběh slouží tato reakce k přípravě  $\alpha$ -glykolů určité konfigurace.

Sterický průběh *trans*-hydroxylace dvojně vazby pomocí peroxykyselin



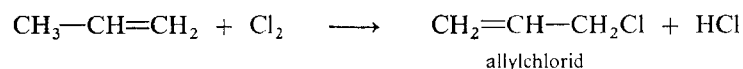
Význam při určování struktury organických látek má štěpení nenasycených sloučenin ozónem, neboť je spolehlivým prostředkem ke zjišťování přítomnosti a hlavně polohy dvojně vazby. Tuto tzv. ozonizaci provádíme tak, že roztokem nenasycené sloučeniny ve vhodném rozpouštědle necháme probublávat proud ozonizovaného kyslíku obsa-

hujícího 2 až 5 % ozonu. Jako rozpouštědlo používáme kyselinu octovou, chlorid uhličitý, petrolether apod. Vzniklý ozonid obvykle neizolujeme, protože je výbušný, ale štěpíme jej přímo hydrolyticky nebo katalytickou hydrogenací. Redukčnímu rozkladu dáváme přednost, neboť při něm nevzniká peroxid vodíku, který částečně oxiduje primárně vzniklé aldehydy až na kyseliny.



### 3.3.7 Substituční reakce

Působením halogenů na alkeny za vysokých teplot (500 až 600 °C) nenastává adice halogenů na dvojnou vazbu, nýbrž dochází k substituci na atomu uhlíku, který sousedí s dvojnou vazbou:



Tímto způsobem se vyrábí z propylenu allylchlorid. Chloraci ethylenu za vysokých teplot vzniká vinylchlorid (str. 279).

## 3.4 Izolace a syntézy

### 3.4.1 Získávání alkenů, cykloalkenů a polyenů

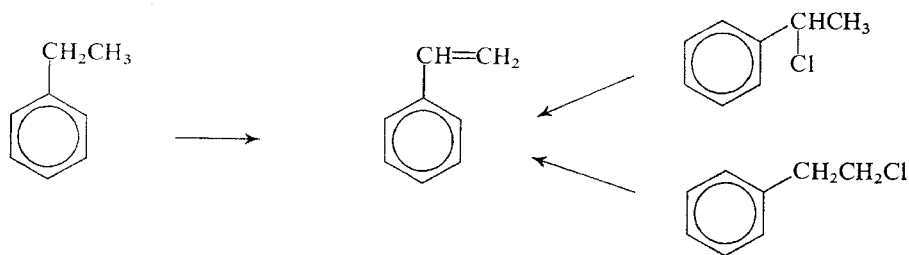
Alkeny se v ropě nevyskytují, získávají se průmyslově dehydrogenací nasycených uhlovodíků a krakováním uhlovodíkových frakcí.

Nejdůležitějším alkenem je ethylen. Stal se základem tzv. ethylenové chemie a slouží jako výchozí látka k přípravě velkého množství organických sloučenin. Získává se izolací z krakovacích plynů, dehydrogenací ethanu.

Propylen je nejpřístupnějším alkenem, neboť vzniká ve značném množství při každém krakování.

Buteny a vyšší alkeny se získávají krakováním petrolejové frakce (str. 97).

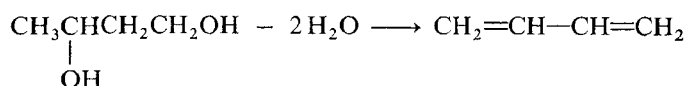
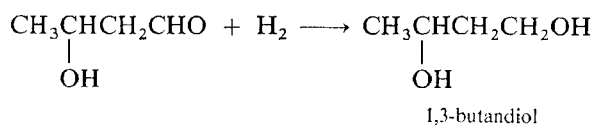
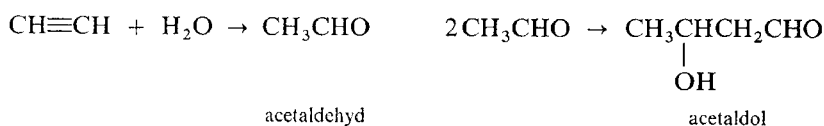
Styren, důležitý pro výrobu plastů a syntetických kaučuků, se vyrábí dehydrogenací ethylbenzenu nebo dehydrohalogenací chlorethylbenzenů:



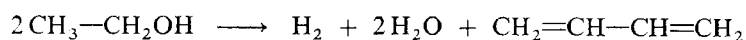
V poslední době se stává dostupným diem cyklopentadien, který je přítomen ve frakcích získaných destilací dehtu. Průmyslově nejdůležitějším diem je 1,3-butadien, neboť je základem výroby syntetického kaučuku.

Pro výrobu 1,3-butadienu byla vypracována řada metod, z nichž nejdůležitější jsou dnes tyto:

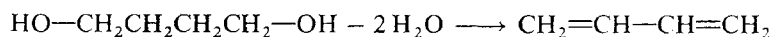
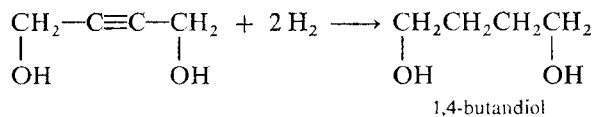
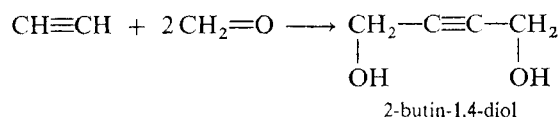
1. Adicí vody na acetylen se připraví acetaldehyd a v alkalickém prostředí se aldolizuje na acetaldol. Dvojsytný alkohol získaný katalytickou hydrogenací této sloučeniny se dehydratuje na butadien:



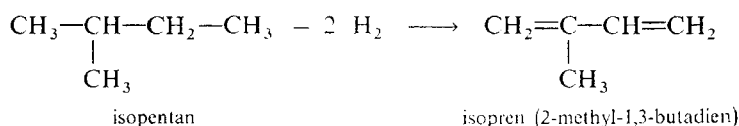
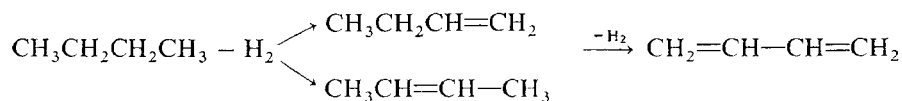
2. Pro naše poměry je nejdůležitější postup vypracovaný S. Lebeděvem. Výchozí látkou je ethanol (získaný hydratací ethylenu nebo kvašením), který se na katalyzátoru složeném z kysličníku zinečnatého a kysličníku hlinitého převede přímo v butadien:



3. W. Reppe vypracoval v letech 1937 až 1939 způsob spočívající v kondenzaci acetylenu s formaldehydem na nenasycený diol, který se nejprve hydrogenuje a vzniklý 1,4-butandiol se pak dehydratuje.



4. K uvedeným způsobům přípravy přistupuje dnes ještě dehydrogenace butanu, popř. butenu. Podobně se dehydrogenuje isopentan na isopren:

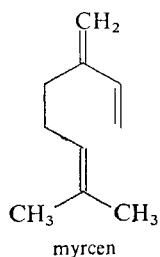


Zvláštní pozornost zasluhuje 2-methyl-1,3-butadien čili isopren. Přírodní kaučuk je polymerem isoprenu s uspořádáním *cis* na přítomných dvojných vazbách. S kaučukem je izomerní gutaperča s uspořádáním *trans* na dvojných vazbách (str. 137).

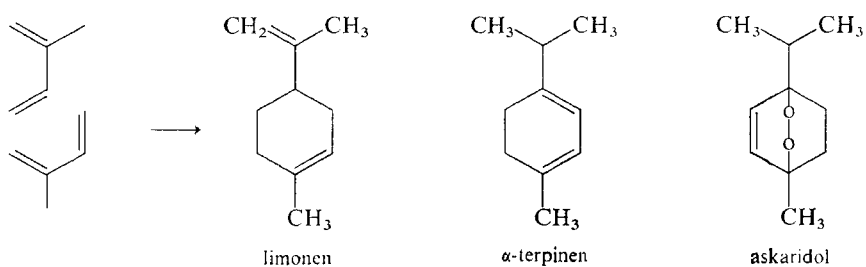
Vedle laboratorní přípravy isoprenu, založené na reakci acetylenu s acetonem (str. 202), lze k průmyslové přípravě isoprenu použít dehydrogenaci isopentanu.

V rostlinách je přítomno velké množství různě substituovaných nenasycených sloučenin, zvaných terpeny (str. 742), jejichž molekuly jsou vybudovány ze dvou nebo více molekul isoprenu.

Z acyklických terpenů je to např. uhlovodík myrcen, izolovaný ze silice západní indické *myrtacei*:



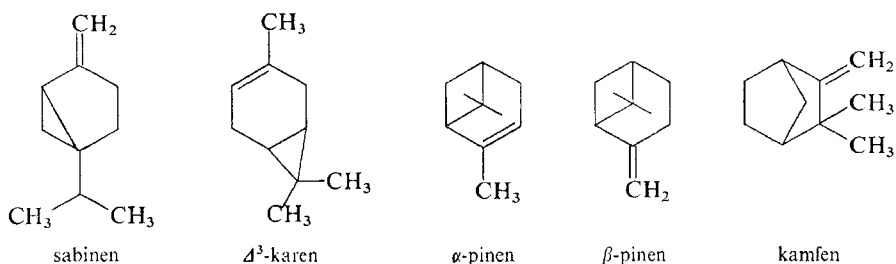
Z monocyklických terpenických nenasycených uhlovodíků jsou důležité menthadieny, lišící se polohou dvojných vazeb a poskytující dehydrogenací 1-methyl-4-isopropylbenzen, zvaný *p*-cymen. Největší význam má limonen, jehož opticky aktivní forma je součástí pomerančové a citrónové silice, racemát je obsažen v silici smrkové a vzniká synteticky dienuvou adicí ze dvou molekul isoprenu.



Od  $\alpha$ -terpinenu je odvozen peroxid zvaný askaridol, velmi účinná látka vyvolávající radikálovou adici na alkeny (str. 162).

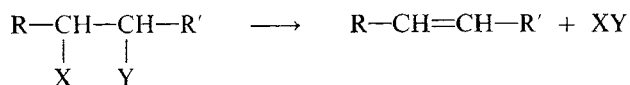
Bicyclický systém některých terpenů je tvořen kombinací pětičlenného a tříčlenného kruhu, šestičlenného a tříčlenného kruhu (kareny) a konečně kruhu šestičlenného a čtyřčlenného ( $\alpha$ -pineny a  $\beta$ -pineny). Poslední dva technicky důležité uhlovodíky jsou podstatnou složkou terpentýnové silice izolované z výronu poraněné kůry jehličnanů, nejčastěji borovic (str. 743).

Z  $\alpha$ -pinenu lze získat přesmykem kamfen, meziprodukt syntézy kafru (str. 743):



### 3.4.2 Syntézy

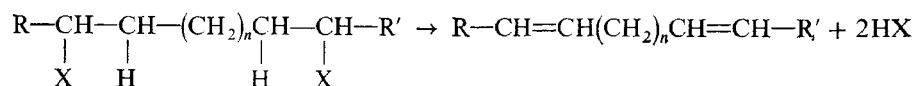
Nenasycené uhlovodíky se obecně připravují eliminačními metodami, při nichž se z organické molekuly odštěpuje atom nebo skupina atomů vázaná na jednom uhlíku s atomem (nejčastěji vodíkem) na sousedním uhlíku podle schématu





Při dehydrataci se odštěpuje voda z alkoholů ( $X = OH$ ,  $Y = H$ ), při dehydrohalogenaci molekula halogenovodíku z alkylhalogenidů  $X = Cl, Br, I$ ,  $Y = H$ , při dehalogenaci molekula halogenu ( $X = Y = Cl, Br, I$ ), a konečně při dehydrogenaci molekula vodíku ( $X = Y = H$ ).

Uvedená reaktivní seskupení mohou být součástí alifatického řetězce a pak získáme alkeny, nebo součástí kruhu, v kterémžto případě dospějeme k cykloalkenům. Eliminují-li se z organické molekuly dvě molekuly vody, halogenovodíku apod., získáme dieny.

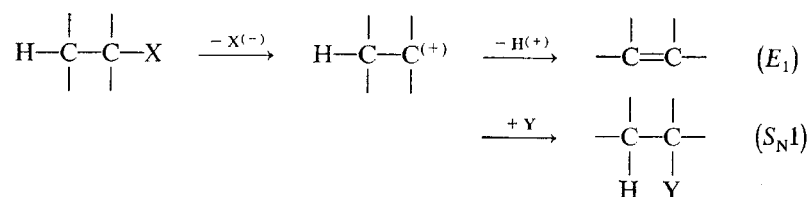


### 3.4.2.1 Mechanismus a stereochemie elimináčních reakcí

Eliminační reakce mohou probíhat jak iontovým, tak i radikálovým mechanismem. U dehydratace, dehydrohalogenace a dehalogenace se uplatňuje především iontový mechanismus. Radikálový mechanismus je typický hlavně pro reakce v plynné fázi a na nepolárních nebo jen málo polárních vazbách. Z probíraných reakcí je to především dehydrogenace.

#### Monomolekulární eliminační reakce $E_1$

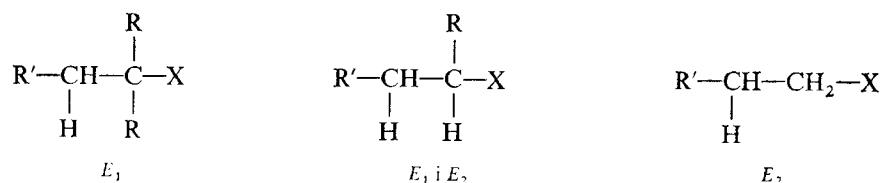
U monomolekulární eliminace  $E_1$  je podobně jako u monomolekulární substituce  $S_N1$  prvním stupněm reakce tvorba karbokationtu. Rychlost jeho vzniku určuje rychlost celé reakce. Následující odštěpení protonu (při dehydrataci a dehydrohalogenaci) nebo druhého atomu halogenu (při dehalogenaci) je zpravidla tak rychlé, že neovlivní celkový průběh reakce.



Poněvadž reakce  $E_1$  a  $S_N1$  mají společné stadium karbokationtu, je důležité znát nejdůležitější faktory, které ovlivňují tento reakční průběh:

1. Monomolekulární průběh jak reakce  $E_1$ , tak i reakce  $S_N1$  je ovlivněn především strukturou výchozí sloučeniny. Poněvadž reakce probíhá přes stadium karbokationtu, jehož stabilita klesá v řadě terciární > sekundární > primární, lze očekávat, že monomolekulárním mechanismem budou především reagovat sloučeniny, které

mají v prvním stupni eliminovaný atom nebo skupinu atomů na uhlíku terciárním. Sloučeniny, které mají eliminovanou skupinu na sekundárním uhlíku, mohou reagovat jak mechanismem monomolekulárním (především v polárním prostředí), tak bimolekulárním (v málo polárním prostředí), nebo se uplatňují oba mechanismy současně. U látek, kde je eliminovaná skupina na primárním uhlíku, uplatňuje se zpravidla pouze mechanismus bimolekulární.



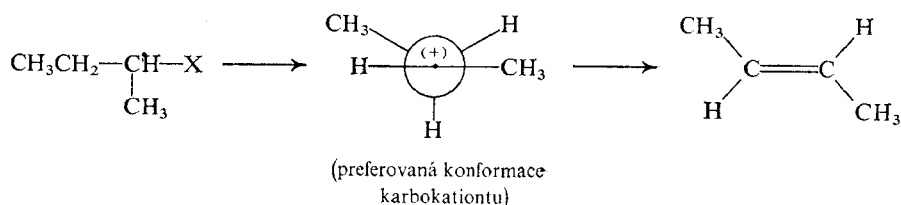
2. Slabé zásady usnadňují substituci, silné zásady, zvláště ve vyšší koncentraci, podporují eliminaci.

3. Čím vyšší je polarita rozpouštědla, tím snáze probíhají reakce  $E_1$  (popř.  $S_N1$ ). Malá polarita rozpouštědla naopak podporuje reakce  $E_2$  (resp.  $S_N2$ ).

Polarita rozpouštědla zhruba souvisí s jeho relativní permitivitou. Polárními rozpouštědly jsou voda, alkoholy a kyseliny; méně polární jsou ketony, ethery a chlorované uhlovodíky. Nepochární rozpouštědla jsou uhlovodíky, zvláště alifatické a alicyklické (pentan, cyklohexan).

4. Produktem eliminace je směs alkenů, v níž obvykle jeden výrazně převládá. Orientace se řídí empirickým pravidlem Zajcevovým (str. 187; A. H. Zajcev 1841 až 1910).

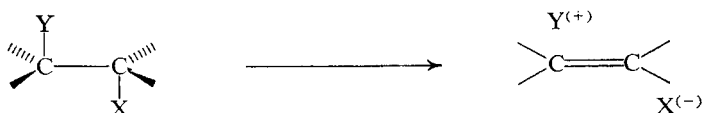
5. Ze stereochemického hlediska je důležité, že při monomolekulárním mechanismu se uplatňuje stadium karboionového iontu s  $sp^2$ -hybridizací a z ní plynoucího planárního uspořádání na reagujícím uhlíku. Přítomné substituenty na sousedním uhlíku zaujmou přitom takovou energeticky výhodnou konformaci, aby se ve vznikajícím olefinu nehromadily objemné substituenty na téže straně dvojné vazby.



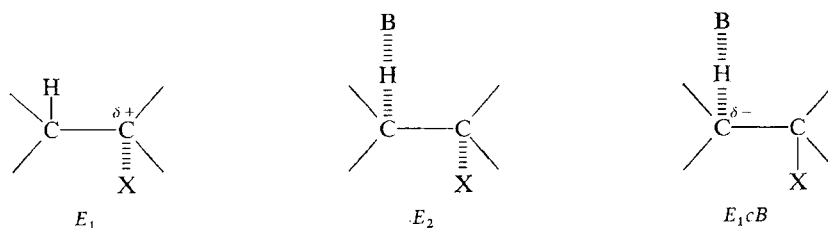
Ve zvláštních případech, když se eliminace dokončí dříve, než se eliminovaná částice dostatečně oddálí, takže nevznikne planární ion, uplatní se i při mechanismu  $E_1$  konformace s *anti*-periplanárním uspořádáním na reakci zúčastněných vazeb, podobně jako je tomu u mechanismu  $E_2$ .

## Bimolekulární eliminační reakce $E_2$

Bimolekulárním mechanismem  $E_2$  probíhá většina iontových eliminačních reakcí. Dehydratace alkoholů a dehydrohalogenace alkyhalogenidů probíhají velmi podobným mechanismem. Alkoholy se dehydratují kyselinami nebo jinými elektrofilními činidly. Naproti tomu alkyhalogenidy odštěpují halogenovodík účinkem silných zásad, přičemž jsou substituční reakce potlačeny na minimum. Eliminace halogenovodíků je ireverzibilní reakcí, neboť alkalické halogenidy se nemohou adovat na izolované dvojně vazby. Naproti tomu dehydratace je reakcí vratnou. Za nízké teploty je podporována adice a za vyšších teplot eliminace vody. Při eliminačních reakcích probíhajících bimolekulárním mechanismem je přerušování vazeb  $C_\alpha-X$  a  $C_\beta-Y$  ( $Y$  je nejčastěji proton) téměř současné, což je usnadněno tím, že molekula může zaujmout takovou konformaci, v níž jsou zúčastněné skupiny v *anti*-periplanární poloze.



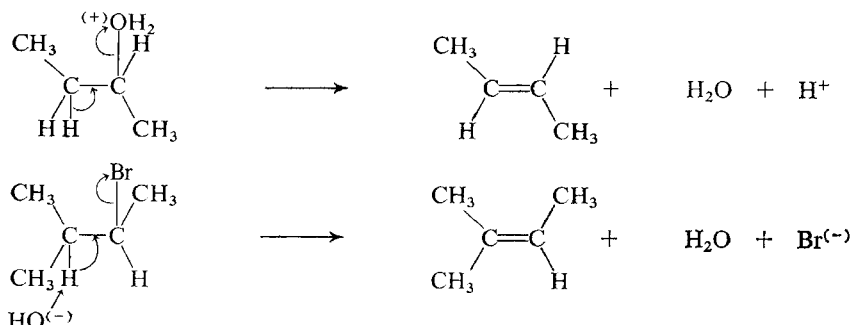
Štěpení vazeb  $C_\alpha-X$  a  $C_\beta-H$  nemusí probíhat zcela synchronně. V jednom extrémním případě je vazba  $C_\alpha-X$  již značně narušena, zatímco vazba  $C_\beta-H$  je narušena jen nepatrně. Tento tranzitní stav značně připomíná první stupeň monomolekulární eliminace  $E_1$ . Druhou možností je obrácený případ. Vazba  $C_\beta-H$  je mnohem více rozštěpena než vazba  $C_\alpha-X$ . Tento tranzitní stav je blízký reakci probíhající monomolekulárním mechanismem přes karbanion, označovaný  $E_1cB$ . Mezi oběma uvedenými případy leží neomezené množství dalších tranzitních stavů, uprostřed je pak ideální synchronně probíhající mechanismus  $E_2$  se stejným stupněm heterolýzy obou vazeb:



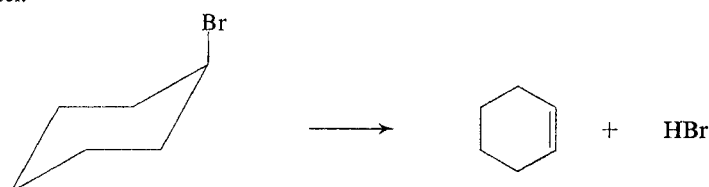
Poznali jsme, že substituce na  $C_\alpha$  vede v extrémním případě k mechanismu  $E_1$ ; na druhé straně však lze očekávat, že přítomnost arylu nebo jiných elektrony přitahujících skupin na  $C_\beta$  bude podporovat mechanismus  $E_1cB$ . Ostatní případy probíhající mezi těmito extrémními mechanismy se dosud zahrnují mezi reakce probíhající bimolekulárním mechanismem  $E_2$ . Ze studia izotopových jevů a z řady kinetických měření však vyplývá, že většina eliminačních bimolekulárních reakcí  $E_2$  neprobíhá zcela synchronně a jejich tranzitní stav je poněkud posunut směrem k extrémnímu

mechanismu reakcí probíhajících mechanismem  $E_1cB$ , čímž se též mění požadavky na sterické uspořádání tranzitního stavu. Dihedrál ní úhel, který je při *anti*-periplanárním uspořádání  $180^\circ$ , je ve skutečnosti nižší.

Podmínka *anti*-periplanárního uspořádání eliminovaných částic v jedné rovině, jak to vyžaduje synchronní mechanismus  $E_2$ , může být do jisté míry splněna u alifatických sloučenin se zřetelem k možné otáčivosti kolem vazby mezi uhlíky, na něž jsou eliminované částice připojeny.



Naproti tomu je u cyklických sloučenin pootočení, a tím dosažení koplanarity mnohdy znemožněno. U derivátů cyklohexanu jsou jak hydroxyskupina, tak i atom halogenu převážně v energeticky výhodnější ekvatoriální poloze. Obě tyto skupiny však mohou přejít do polohy axiální, v níž jsou splněny podmínky pro bimolekulární eliminaci.



### 3.4.2.2 Orientace při eliminačních reakcích

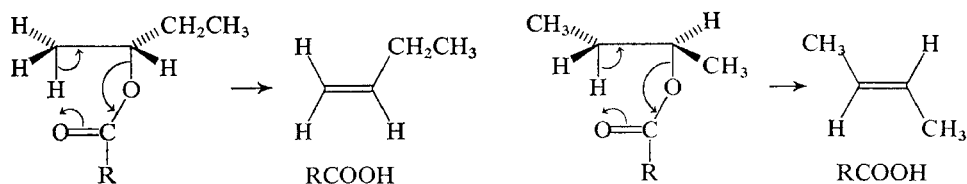
Pro pravděpodobné určení struktury převládajícího alkenu při reakcích  $E_2$  můžeme použít dvě empirická pravidla. Dehydratace a dehydrohalogenace se řídí pravidlem Zajcevovým, podle něhož vzniká při eliminaci nejvíce alkylovaný olefin. Ve skutečnosti bývá produktem eliminace buď pouze jeden z možných izomerů, nebo vzniká směs alkenů, v níž jeden izomer převládá. Zajcevovo pravidlo je důsledek uplatnění polárních vlivů a bývá vysvětlováno hyperkonjugací. Poněvadž elektrony vazeb C—H jsou slaběji vázány než elektrony vazeb C—C (str. 143), může se v některých případech uplatnit hyperkonjugace mezi elektrony vazeb C—H a elektrony  $\pi$  vznikající dvojné vazby. Tento efekt bude tím větší, čím více vazeb C—H bude do uvedeného pochodu zapojeno. Proto vzniká z 2-brombutanu 71 % 2-butenu. Vznikající



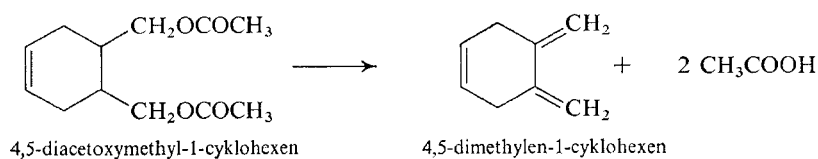
1-alkenu k 2-alkenu závisí též na povaze eliminované skupiny. Čím bude eliminovaná skupina větší ( $\text{Br} < \text{I} < \text{OSO}_2\text{R} < \text{SR}_2 < \text{NR}_3$ ), tím více bude preferována konformace 1, kde jsou sterické interakce mezi eliminovanou skupinou a alkyly řetězce nejmenší. V produktech tedy bude vzrůstat množství 1-alkenu. Poměr 1-olefinu k 2-olefinu závisí přirozeně na struktuře atakované molekuly a na objemnosti atakující zásady. Čím bude větší [např.  $(\text{CH}_3)_3\text{CONa} > \text{CH}_3\text{ONa}$ ], tím více 1-alkenu bude směs obsahovat. Při eliminačních reakcích probíhajících mechanismem  $E_1$  převládají v reakční směsi ve všech případech produkty podle pravidla Zajceva.

Všechny dosud uvedené reakce byly příkladem tzv. *trans*-eliminace, kdy eliminované skupiny byly v *anti*-periplanární poloze. Naproti tomu pyrolýza esterů alkoholů s kyselinami je příkladem eliminace *cis*. K pyrolýze bylo použito nejrůznějších esterů, nejdůležitější však zůstává tepelný rozklad „xanthogenátů“, známý pod jménem Čugajeva reakce, a rozklad octanů. Reakce je podmíněna zahřátím octanů na teplotu 300 až 500 °C, u „xanthogenátu“ asi na 200 °C, kdy se tyto sloučeniny štěpí na olefin. Pyrolýza esterů primárních alkoholů vede k jednotným produktům. Při rozkladu esterů sek.alkoholů vystupuje do popředí statistický faktor, tj. počet vodíků schopných *cis*-eliminace na jednotlivých uhlících  $\beta$ , a faktor sterický, daný nevázebnými interakcemi v cyklickém tranzitním stavu. Konečně musíme přihlížet i k termodynamické stabilitě vznikajících olefinů, neboť reakce probíhá za vysokých teplot.

Například při pyrolýze octanu 2-butanolu vzniká směs 57 % 1-butenu a 43 % 2-buteny. Konformačním rozбором zjistíme, že při eliminaci vodíku z methylové skupiny mohou všechny tři atomy vodíku zaujmout polohu, jakou vyžaduje cyklický tranzitní stav eliminace. Naopak při eliminaci vodíku ze skupiny methylenové přicházejí v úvahu pouze dva vodíkové atomy. Reakce čistě statisticky hodnocená povede ke směsi 1-butenu a 2-buteny v poměru 3 : 2, což je ve velmi dobré shodě s experimentem.



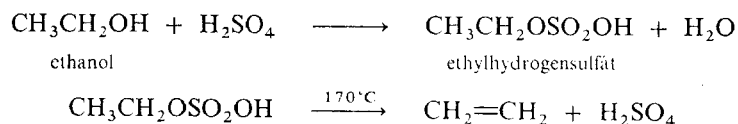
U alicyklických alkoholů převládají v reakční směsi olefiny s dvojnou vazbou exocyklickou. Uvedeným způsobem byly připraveny některé velmi reaktivní dieny, např. 4,5-dimethylencyklohexen, aniž došlo k jeho izomeraci na *o*-xylen.



Později poznáme (viz str. 457), že k olefinům vede *cis*-eliminací i pyrolyza aminoxidů.

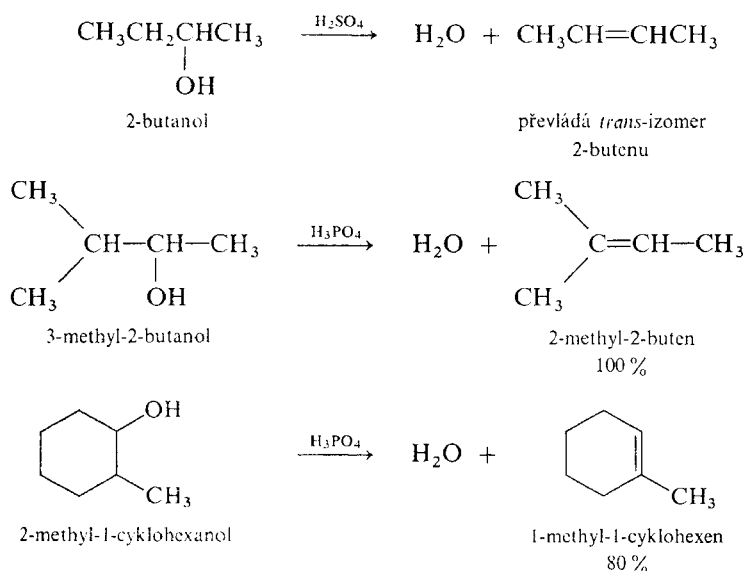
### 3.4.2.2.1 Dehydratace

Vodu lze odštěpit z alkoholů jejich zahříváním s koncentrovanou kyselinou sírovou nebo kyselinou fosforečnou, kyselinou benzensulfonovou apod. Při smíšení alkoholu s kyselinou sírovou vzniká nejprve alkyldihydrogensulfát a ta se pak při zahřívání nad 170 °C rozkládá na alken:



Kyselina sírová způsobuje částečné zuhelnění a působí i oxidačně, takže vznikající alken se musí propírat, aby se odstranil kyslíčnick sířičitý. U vyšších alkoholů se často přesmykuje dvojná vazba. Proto je výhodnější použít kyseliny fosforečné, čímž se vedlejší reakce omezí na minimum.

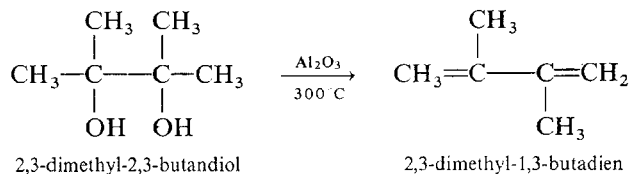
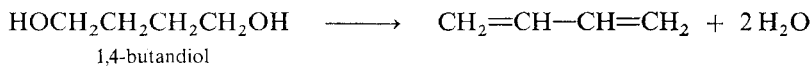
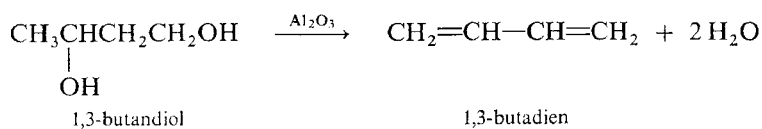
Nejsnáze probíhá dehydratace terciárních alkoholů, hůře alkoholů sekundárních a nejhůře se odštěpuje voda z primárních alkoholů.



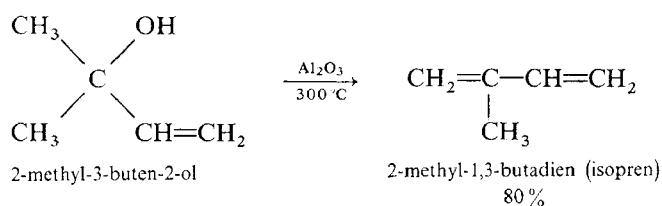
Vodu můžeme též odštěpit vedením par alkoholu při teplotě 350 až 500 °C přes kyselý reaguující katalyzátor (kysličník hlinitý, fosforečnan hlinitý, hydrogensíran draselný). Tohoto způsobu se používá zejména při průmyslové přípravě alkenů.

Dieny získáme dehydratací diolů. Nejdůležitější skupinu tvoří dieny s konjugo-

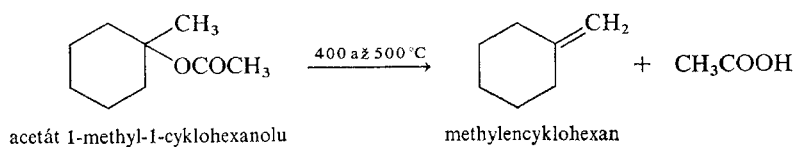
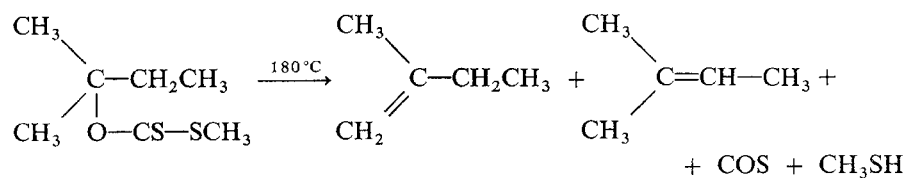
vanými dvojnými vazbami, které vznikají snadno i tam, kde by se mohla odštěpit voda dvojitým způsobem.



K dienům vede i dehydratace nenasycených alkoholů:

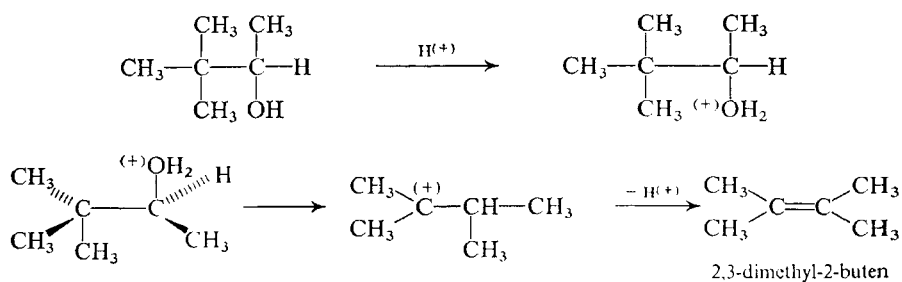


Zvláštním případem dehydratace je pyrolýza esterů alkoholů (s kyselinou octovou nebo kyselinou dithiokhličitou). Při vyšší teplotě se tyto estery štěpí na alken a kyselinu. Za daných podmínek vzniká olefin nejméně alkylovaný. Podmínky reakce – vysoká teplota – ukazují, že vznik dvojné vazby je určován především statistickým faktorem (v methylové skupině jsou k dispozici tři vodíky a ve skupině methylenové dva). V poměru 3 : 2 převládá alken s koncovou dvojnou vazbou:

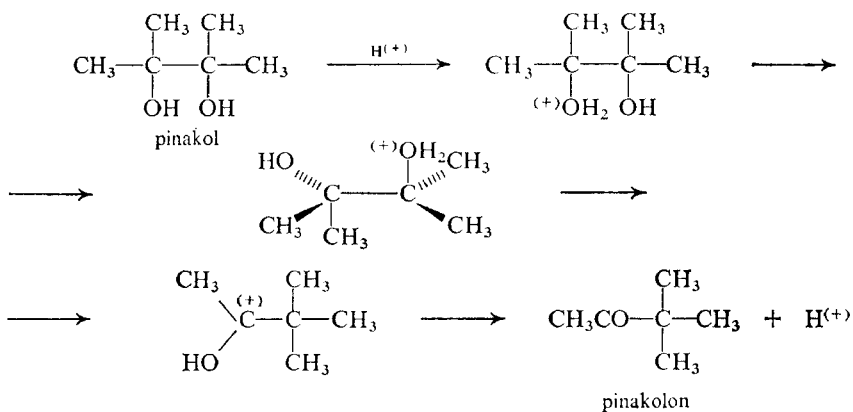




V některých případech, zvláště je-li na uhlíku sousedícím s uhlíkem, který nese hydroxyskupinu, terciární alkyl, odštěpí se hydroxyskupina i vodík z téhož atomu uhlíku a reakce je dokončena retropinakolinovým přesmykem, při němž migruje alkyl ze sousedního uhlíku spolu s elektronovým párem, na uhlík, kde došlo k eliminaci. Reakce je dokončena ztrátou protonu:

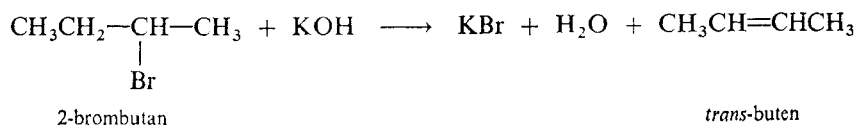


Diterciární vicinální dioly ( $\alpha$ -glykoly) podléhají při pokusu o dehydrataci tzv. pinakolinovému přesmyku. Například z pinakolu (2,3-dimethyl-2,3-butandiolu) vzniká účinkem kyselin methyl-terc.butylketon, tzv. pinakolon:

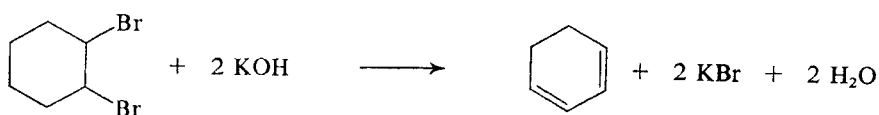


#### 3.4.2.2.2 Dehydrohalogenace

K alkenům lze též dospět odštěpením halogenovodíku z alkylhalogenidů působením alkoholického roztoku hydroxidu draselného. Terciární alkylhalogenidy reagují opět nejnáze. Jodovodík se odštěpuje snadněji než bromovodík a chlorovodík.

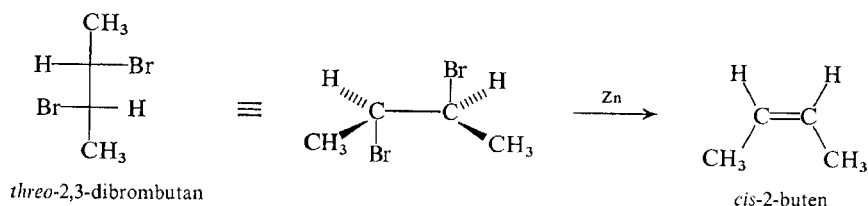
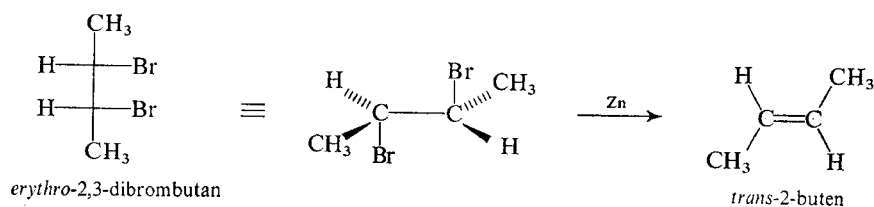


Diolefiny vznikají z ditopických dihalogenalkanů odnětím dvou molekul halogenovodíku:



### 3.4.2.2.3 Dehalogenace

Alkeny lze získat též dehalogenací vicinálních dihalogenderivátů. Reakce měla kdysi význam při oddělování alkenů od nasycených sloučenin, neboť dihalogenderiváty mají mnohem vyšší bod varu. Dehalogenace se provádí buď v heterogenním prostředí dvojmocnými kovy (hořčíkem v etheru nebo zinkem ve vodě), nebo v prostředí homogenním jodidovými ionty ve vodném roztoku acetonu. Molekuly alifatických dihalogenderivátů se přitom orientují tak, aby zaujaly konformaci, v níž jsou sterické interakce nejmenší. Proto reagují 1,2-dihalogenderiváty s konfigurací *erythro* mnohem rychleji než deriváty s konfigurací *threo*. V prvním případě se v tranzitním stavu neuplatňuje odpuzivost alkylů, jak tomu je u *threo*-derivátů, a proto k dosažení tranzitního stavu postačuje menší energie, což se navenek projeví tím, že reakce probíhá rychleji.

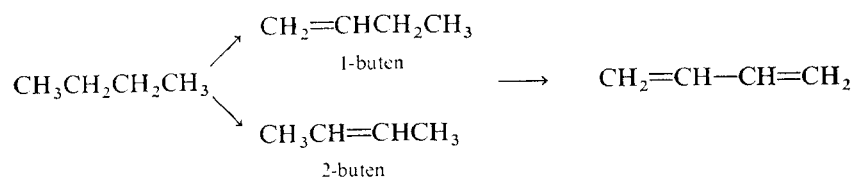


### 3.4.2.2.4 Dehydrogenace

Dehydrogenace je opak hydrogenace a znamená odštěpení vodíku z organické sloučeniny. Za vysoké teploty ztrácejí mnohé organické sloučeniny vodík působením tepla (pyrolytická dehydrogenace). Jiný druh dehydrogenace je vyvoláván účinkem různých katalyzátorů (katalytická dehydrogenace). Zejména v laboratorním měřítku se používá platiny, palladia, selenu apod.

Průmyslový význam má katalytická dehydrogenace alkanů, alkenů a aromatických uhlovodíků s nasycenými postranními řetězci. Reakce se zpravidla provádí v přítomnosti kysličníku hliníku, titanu a chromu při teplotách 500 až 1000 °C.

Například dehydrogenací butanu vzniká směs 1-butenu a 2-butenu, která přechází další dehydrogenací až na důležitý monomer 1,3-butadien:



Ethylbenzen se dehydrogenuje na kysličníku hlinítem a chromítem při 500 °C na styren (str. 243).

## SOUHRN

1. Dvojná vazba je na rozdíl od vazby jednoduché útvarově nedovolující volnou otáčivost, takže přítomné substituenty mohou zaujmout různou relativní polohu k myšlené referenční rovině dvojné vazby (geometrická *cis-trans*-izomerie). Dvojná vazba může být součástí kruhu. Počínaje osmičlenným kruhem je možné připojení kruhu k dvojné vazbě *cis* i *trans*. U bicyklických sloučenin, v nichž jsou více než dva atomy společné dvěma kruhům, nemůže z prostorových důvodů vycházet dvojná vazba z atomu, na kterém dochází k větvení (Bredtovo pravidlo). V řetězci mohou být dvě nebo více vazeb navzájem v poloze izolované, konjugované nebo kumulované.

2. Přítomnost elektronů  $\pi$  způsobuje, že dvojná vazba je velmi reaktivní, zejména při adičních reakcích. Reaktivita a orientace při adičních reakcích jsou řízeny indukčními, konjugačními a sterickými efekty. Adiční reakce na vazbě C=C mohou probíhat buď iontovým, nebo radikálovým mechanismem. Z hlediska stereochemického mohou být adicemi *cis* nebo *trans*.

### Iontová adice

Na dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku se adují halogeny, halogenovodíky a kyseliny sírová, chlorná a bromná. Ve všech případech jde o elektrofilní adiční reakce, probíhající většinou *trans*-mechanismem. Orientace adice je řízena polárními vlivy substituentů, což vystihuje Markovnikovovo empirické pravidlo.

### Radikálová adice

Izolované a ničím neaktivované dvojná vazby lze redukovat pouze katalytickou hydrogenací. Radikálově lze adovat na dvojnou vazbu též halogeny, bromovodík, polyhalogenalkany, alkoholy, aldehydy a karbony. Zvláštní postavení zaujímají cyklizační reakce. Fluorované alkeny poskytují snadno deriváty cyklobutanu. Zvlášť

důležitá je reakce 1,3-dienů s aktivovanou dvojnou vazbou, známá jako reakce Dielsova–Alderova či dienová syntéza.

Alkeny snadno izomerují, poskytují telomery (v nichž se výchozí monomer několikrát opakuje), polymery (základní stavební jednotka monomeru se mnohonásobně opakuje).

Z oxidačních reakcí slouží ozonizace k důkazu polohy dvojně vazby. Jednoduché uhlovodíky obsahující jednu nebo více dvojných vazeb se vyskytují ojediněle (např. v terpenech).

Alkeny se průmyslově získávají dehydrogenací nasycených uhlovodíků a krakováním uhlovodíkových frakcí. Synteticky jsou přístupné eliminačními metodami, z nichž preparativně jsou nejdůležitější dehydratace a dehydrohalogenace. Obě reakce mohou probíhat buď monomolekulárním, tak bimolekulárním mechanismem. Orientace při eliminačních reakcích se řídí pravidlem Zajcevovým nebo Hofmannovým. Ze sterického hlediska jde nejčastěji o *trans*-eliminace; *cis*-eliminací je např. pyrolýza esterů.

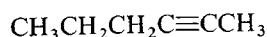
3. Přítomnost a polohu dvojně vazby v organických sloučeninách lze dokázat řadou fyzikálně chemických metod. Nejdůležitější jsou infračervená spektroskopie, nukleární magnetická rezonance a u sloučenin obsahujících více dvojných vazeb v konjugaci též ultrafialová spektroskopie.

## 4. ALKINY

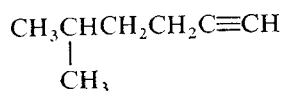
### 4.1 Názvosloví a struktura

#### 4.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

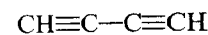
Základním uhlovodíkem s trojnou vazbou je acetylen  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ . Acetylen poprvé připravil M. Berthelot přímým sloučením uhlíku s vodíkem v elektrickém oblouku. Uhlovodíky mající trojnou vazbu v molekule nazýváme alkiny (triviálně acetyleny) a jejich název tvoříme tak, že ke kmenu, který podobně jako u nasycených uhlovodíků charakterizuje uhlíkový řetězec, přidáme zakončení -in. Polohu trojné vazby vyjádříme číslem, přičemž zachováváme též pravidla jako u vazby dvojně (viz str. 129). Přítomnost dvou, tří atd. trojných vazeb vyznačují koncovky -adiin, -atriin atd. U složitěji větvených uhlovodíků neurčuje hlavní řetězec nejdelší sled uhlíkových atomů, nýbrž největší počet násobných vazeb.



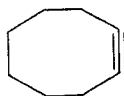
2-hexin



5-methyl-1-hexin



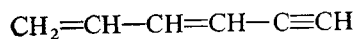
butadiin



cyklooktin



3-penten-1-in  
(nikoliv 2-penten-4-in)

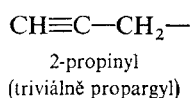


1,3-hexadien-5-in  
(nikoliv 3,5-hexadien-1-in)

Poloha dvojných a trojných vazeb se vyjadřuje co možno nejmenšími lokanty, i když je v některých případech poloha trojné vazby vyjádřena menším lokantem než poloha vazby dvojně. Máme-li možnost výběru, označíme ovšem polohu dvojně vazby menším lokantem.

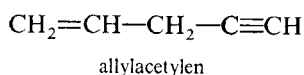
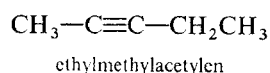
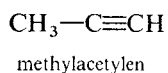
Myšleným odtržením vodíku z uhlovodíku s trojnou vazbou získáme nenasycený uhlovodíkový zbytek, tzv. alkynyl. Uhlík s volnou vazbou dostává číslo 1 a k názvu

nenасыčeného uhlovodíku, od něhož byl uhlovodíkový zbytek odvozen, se připojuje zakončení -yl. Některé alkyiny mají běžné triviální názvy.

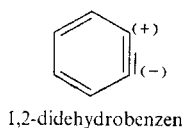


Trojvazné uhlovodíkové zbytky jsou alkylidiny (vytvoří se z názvu jednovazného radikálu přidáním zakončení -idin).

Ve starší literatuře i v běžné praxi se vedle oficiální nomenklatury a triviálních názvů používá názvosloví, které odvozuje jednodušší alkyiny substitučním principem od acetylenu. Například



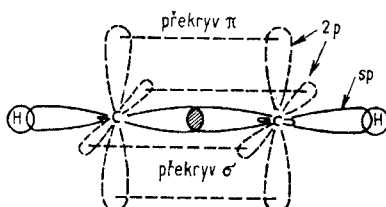
V poslední době se v literatuře setkáváme se sloučeninou nazývanou „benzyn“. Toto označení je nesprávné a je třeba nahradit je správným, které zní 1,2-didehydrobenzen.



#### 4.1.2 Elektronová struktura a kvantová chemie trojné vazby

Trojně vázaný uhlík je zapojen do molekuly dvěma lineárně (diagonálně) hybridizovanými orbitaly  $sp$ . Kromě toho zbývá každému z trojně vázaných uhlíkových atomů ještě po dvou nehybridizovaných orbitalech  $p_y$ ,  $p_z$ .

Obr. 53. Trojná vazba. Dva hybridizované orbitály  $sp$  (ve vodorovné rovině), kolmo k nim jsou uloženy dva nehybridizované orbitály  $p_y$  a  $p_z$ .



V molekule acetylenu jsou hybridizovanými orbitaly  $sp$  vázány oba atomy uhlíku a k nim připojené atomy vodíku. Všechny čtyři atomy proto musí ležet v přímce. Zbývající dva orbitály  $p_y$  a  $p_z$  na každém uhlíku vytvoří dva orbitály  $\pi$ , ležící ve dvou

na sebe kolmých vzájemně se překrývajících rovinách, takže vytvářejí oblak válcovitě soustředěný kolem spojnice obou uhlíků.

Velikost energie vazby mezi dvěma atomy závisí především na charakteru vazby (čím více vazebných elektronů do ní přispívá, tím je vazba pevnější) a dále na tom, z jakých orbitalů vznikla. Nejslabší vazba vzniká interakcí orbitalu s s jedním orbitalem p, a proto může vodík vázaný na uhlíku nesoucím trojnou vazbu oddisociovat jako proton. Proto acetylen a monosubstituované acetyleny tvoří soli zvané acetylidy. Kyselost vodíku je ovšem tak malá, že k tvorbě solí dochází až účinkem silných zásad, jako je kovový sodík, natriumamid nebo Grignardova činidla.

### 4.1.3 Stereochemie alkinů

Přítomnost trojné vazby v řetězci se projevuje tím, že sousední atomy leží v jedné přímce s trojně vázanými atomy. Tato představa vylučuje možnost existence cykloalkinů s kruhem menším než osmičlenným. Vzdálenost mezi atomy uhlíku, spojenými trojnou vazbou, je pouze 0,12 nm, (délka vazby C=C je 0,138 nm a C—C 0,154 nm).

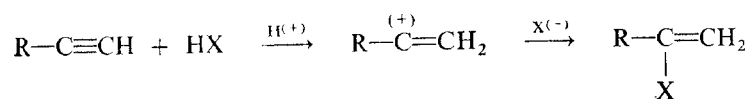
## 4.2 Reaktivita

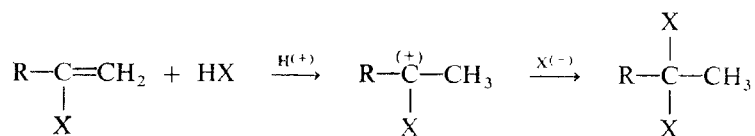
### 4.2.1 Mechanismus adičních reakcí na trojnou vazbu

Přítomnost druhé vazby  $\pi$  v molekule acetyleny způsobuje, že obě jádra jsou k sobě ještě více přitahována a elektrony  $\pi$  jsou silněji poutány k jádru. Proto probíhají adiční reakce na trojně vazbě s elektrofilními činidly nesnadněji než analogické reakce na vazbě dvojně. Zároveň je však reaktivita k nukleofilním činidlům vyšší, protože zkoncentrováním šesti elektronů do oblasti převážně mezi oběma uhlíkovými atomy se do jisté míry obnažila jádra na opačných stranách, kde je z valenčních elektronů stíní před působením vnějších činidel pouze elektronový pár vazby C—H.

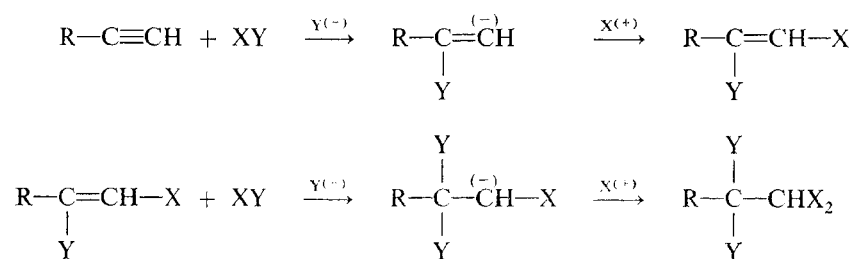
Pokud jde o reakční mechanismus, probíhají iontové adiční reakce na trojně vazbě obvykle ve dvou stupních. Charakter částice adující se v prvním stupni slouží k zařazení adiční reakce do určité kategorie (mezi adice elektrofilní nebo nukleofilní). V případě trojné vazby je experimentálně prokázáno, že elektrofilním mechanismem se adují jedině molekuly schopné odstěpovat proton. U řady adičních reakcí, kde se adují objemnější atomy, např. halogenové, není dosud zcela jasno, zda nejprve nastává adice elektrofilní částice. Přesto řadíme tyto adice, v analogii s adičními reakcemi na dvojně vazbě, do téže kategorie.

Mechanismus elektrofilní adice na trojnou vazbu  $C\equiv C$ :



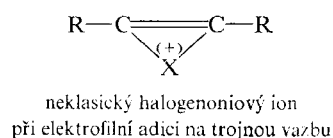


Mechanismus nukleofilní adice na trojnou vazbu  $\text{C}\equiv\text{C}$



Adiční reakce se řídí Markovnikovovým pravidlem. Ze sterického hlediska převládají *trans*-adice. Adice, při nichž se uplatňuje nukleofilní mechanismus, probíhají zřejmě přes konfiguračně stálé karbanionty.

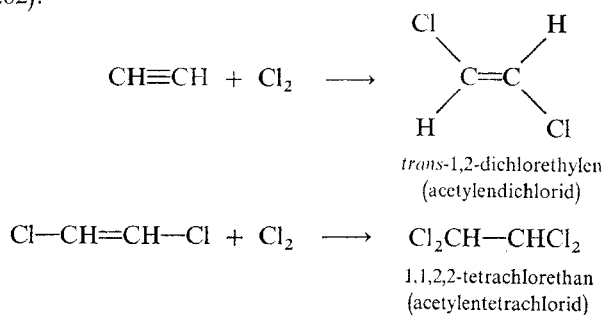
U elektrofilních adicí musíme předpokládat existenci neklasického iontu:



#### 4.2.2 Elektrofilní adice

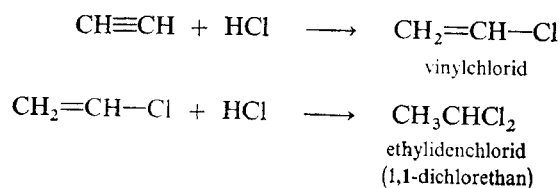
Alkiny podobně jako alkeny reagují s halogeny a halogenovodíky. Důležité je, že reakce probíhá po stupních, takže lze většinou izolovat produkty adice i jedné molekuly halogenu nebo halogenovodíku.

Adice chloru na acetylen je základem výroby některých chlorovaných rozpouštědel (viz str. 282):





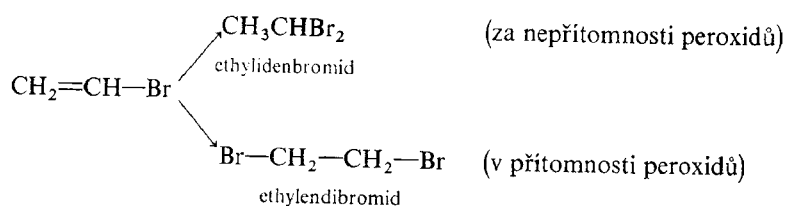
Rovněž dvoustupňově se adují halogenovodíky, ve druhém stupni podle pravidla Markovnikovova. Adice chlorovodíku na acetylen v přítomnosti chloridu rtuťnatého jako katalyzátoru se stala základem výroby důležitého monomeru vinylchloridu:



Podobně probíhá i adice bromovodíku:

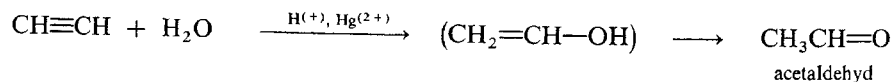


Na získaný vinylbromid můžeme adovat další molekulu bromovodíku buď iontovým mechanismem na ethylenbromid, nebo v přítomnosti peroxidů radikálovým mechanismem na ethylen dibromid:

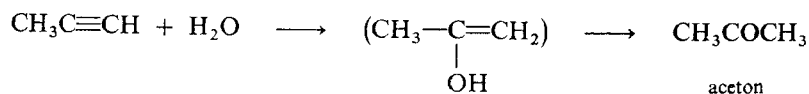


### 4.2.3 Nukleofilní adice

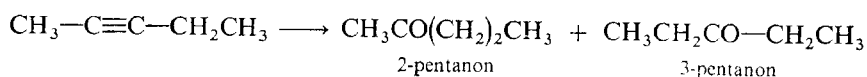
Acetylen a jeho homology reagují na rozdíl od sloučenin s dvojnou vazbou velmi snadno s nukleofilními činidly. Acetylen aduje molekulu vody v prostředí zředěné kyseliny sírové v přítomnosti síranu rtuťnatého jako katalyzátoru (Kučerova reakce):



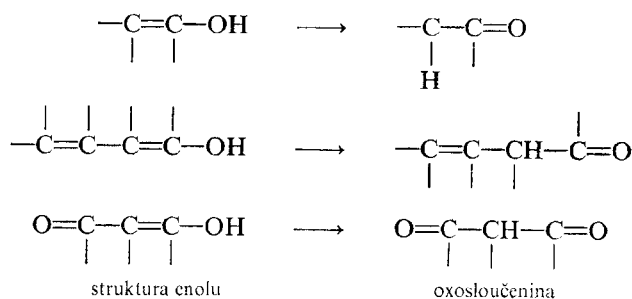
Z methylacetylenu nebo jiných monosubstituovaných acetylenů vzniká za stejných podmínek aceton (keton) podle Markovnikovova pravidla:



U dialkylacetylenů je specifčnost hydratace poměrně malá. Například adicí vody na methylethylacetylen získáme 42 % 2-pentanonu a 58 % 3-pentanonu:



Z uvedených příkladů vidíme, že hydratace probíhá přes stadium sloučeniny, která má hydroxyskupinu vázanou na uhlíku nesoucím dvojnou vazbu a kterou nazýváme enol. Například při hydrataci acetylenu vzniká nejprve vinylalkohol, který však není schopný existence a izomeruje se na acetaldehyd. Tato izomerace je usnadněna značnou polaritou vazby O—H v enolu. Vodík může snadno oddisociovat jako proton, dvojná vazba se posune mezi uhlík a kyslík a vodík se nakonec váže na sousední atom uhlíku. Vzniklá sloučenina obsahuje v molekule karbonylovou skupinu. Celý pochod se nazývá oxo-enol-tautomerie. Nutno zdůraznit, že jde o strukturní změnu a jak enol, tak i oxo-struktura jsou dvě chemická individua. U jednoduchých sloučenin je rovnováha silně posunuta na stranu oxosloučeniny. V případě, že bude enol-forma stabilizována např. násobnou vazbou C=C, C=O, která bude s dvojnou vazbou enolu v konjugaci, uplatní se v rovnovážné směsi mnohem více sloučenina se strukturou enolu. Za určitých podmínek je pak možno obě formy izolovat – enol i oxosloučeninu.



Skutečnost, že se nedaří izolovat enol u jednoduchých sloučenin, protože reakční rovnováha je téměř zcela posunuta na stranu ketosloučeniny, byla ve starší literatuře spojována s Erlenmeyerovým pravidlem.

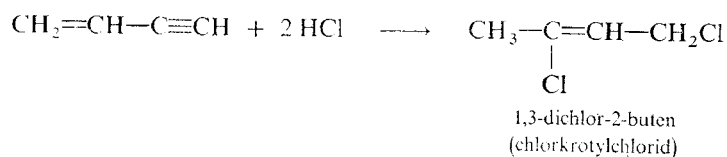
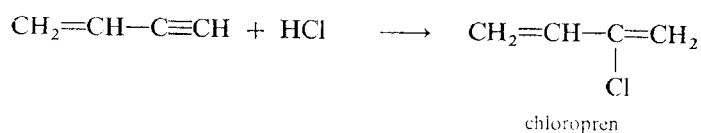
Acetylen aduje za katalýzy kyselinami i zásadami snadno alkoholy. Získané alkylvinylethery jsou důležitými monomery pro výrobu syntetické usně.



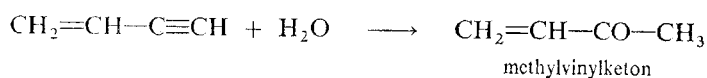
Adicí organických kyselin na acetylen vznikají estery vinylalkoholu:







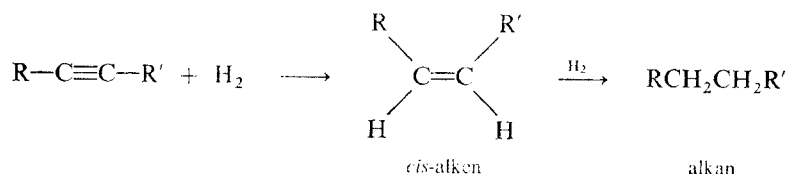
Adicí vody na vinylacetylen v přítomnosti solí  $\text{Hg}^{(2+)}$  se získává methylvinylketon:



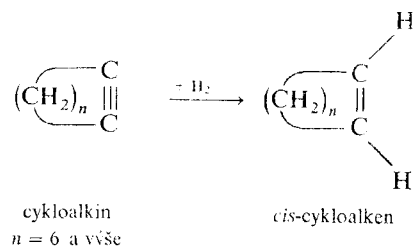
#### 4.2.4 Radikálové adice

Z radikálových reakcí na trojně vazbě je nejdůležitější katalytická hydrogenace alkinů, při níž vznikají až nasycené uhlovodíky. Použijeme-li Lindlarova katalyzátoru, což je katalyzátor připravený částečnou dezaktivací palladia solemi těžkých kovů a chinolinem, můžeme hydrogenaci zastavit ve stadiu alkenů. Průmyslově se při redukci na dvojnou vazbu používá palladia a kontroluje se spotřeba vodíku.

Jak již víme, dochází při katalytické hydrogenaci k *cis*-adici vodíku. Částečná hydrogenace trojně vazby umožňuje tak přípravu sloučenin s uspořádáním *cis* na dvojně vazbě:

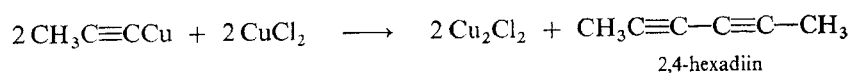


Tímto způsobem jsou snadno dostupné *cis*-cykloalkeny:

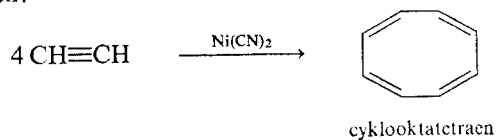


Na trojnou vazbu lze adovat radikálovým mechanismem bromovodík (str. 200).

Mezi radikálové adice „formálně“ řadíme i oxidaci acetylidů mědných chloridem měďnatým, při níž vznikají diacetyleny s dvěma trojnými vazbami v konjugaci:

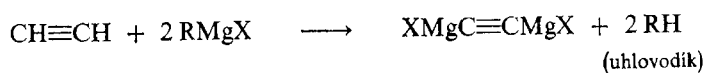
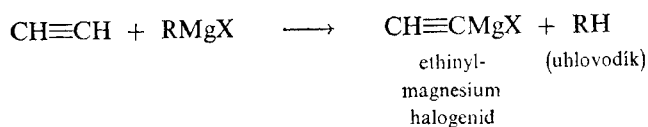
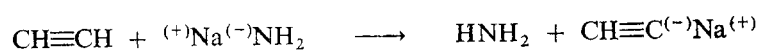


Zajímavá je kondenzace čtyř molekul acetylenu v přítomnosti kyanidu nikelnatého na cyklooktatetraen:

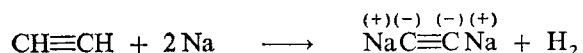


### 4.3 Fyzikální vlastnosti, spektroskopické vlastnosti

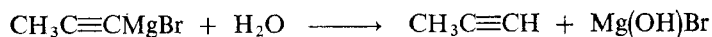
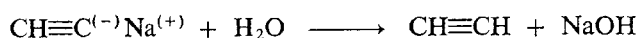
Fyzikálními vlastnostmi (bodem varu, rozpustnosti) se alkyiny jen velmi málo liší od alkenů a alkanů. Bod varu stoupá s rostoucí relativní molekulovou hmotností, u izomerních alkinů je u rozvětvených alkinů bod varu zpravidla nižší. V infračerveném spektru acetylenů je zvlášť charakteristická asymetrická valenční vibrace  $\equiv\text{CH}$  při  $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$ , která je u monosubstituovaných acetylenů o něco výše – při  $\tilde{\nu} = 3390$  až  $3290 \text{ cm}^{-1}$ . Na druhé straně přináší trojná vazba do molekuly některé nové vlastnosti. Jelikož elektrony  $\pi$  acetylenů jsou silněji poutány k jádru, absorbují alkyiny světlo o kratší vlnové délce a mají vyšší ionizační potenciál. Acetylen a monoalkylacetyleny se chovají jako slabé kyseliny. Kyselý charakter vodíků je způsoben hybridizací  $sp$  na uhlících nesoucích trojnou vazbu. Větším uplatněním orbitalu  $s$ , který je blízko jádra, je zeslabena vazba  $\text{C}-\text{H}$ . Kyselost acetyleny je však tak malá, že soli acetyleny, tzv. acetylidy, vznikají teprve účinkem alkalických kovů (nejčastěji v prostředí kapalného amoniaku) nebo působením Grignardových činidel:



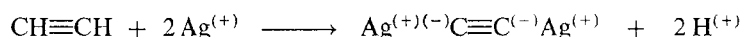
Vedením acetyleny přes roztavený sodík můžeme nahradit i oba vodíky kovem:



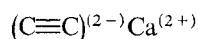
Acetylidy se rozkládají vodou, poněvadž je silnější kyselinou než acetylen, na výchozí acetylen



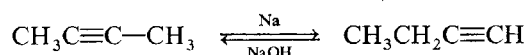
Výjimkou jsou acetylidy měďný a stříbrný, které vznikají uváděním acetyleny do vodně amoniakálního roztoku soli příslušného kovu:



Tyto acetylidy slouží jednak k důkazu acetyleny a monoalkylacetylenů či arylacetylenů, jednak k jejich izolaci od ostatních uhlovodíků. Používá se zejména Ilosvayova činidla, což je hydroxylaminový roztok chloridu měďného. Acetylid měďný i acetylid stříbrný jsou v suchém stavu výbušné. Silnými minerálními kyselinami z nich lze opět uvolnit acetylen. K acetylidům nutno řadit i karbid vápníku:

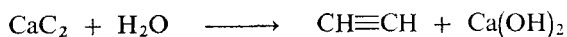


Dialkylacetyleny se sodíkem normálně nereagují, při delším zahřívání se sodíkem se zpravidla stěhuje trojná vazba na konec řetězce. Monoalkylacetyleny můžeme naopak izomerovat v dialkylacetyleny zahříváním roztokem alkalického hydroxidu:

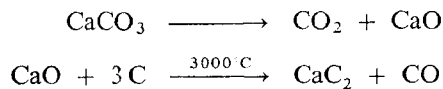


#### 4.4 Syntézy alkinů

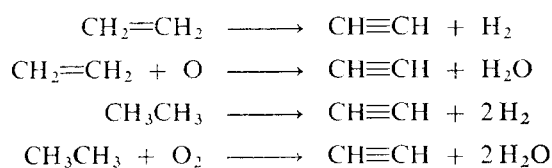
Průmyslově nejdůležitější alkin acetylen se dosud připravuje hlavně rozkladem karbidu vápníku vodou:



Protože acetylen má v průmyslu mnohostranné použití, stal se karbid vápníku důležitým technickým produktem. Vyrábí se v elektrické peci z vápna a koksu:



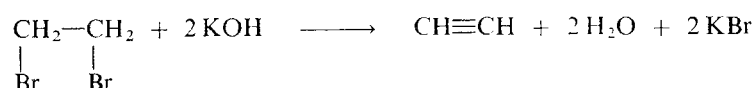
Acetylen vzniká též pyrolytickou dehydrogenací ethanu a ethylenu a lze jej též získat neúplným spalováním:



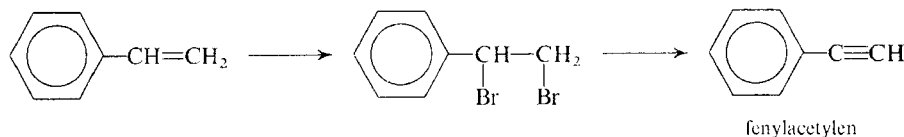
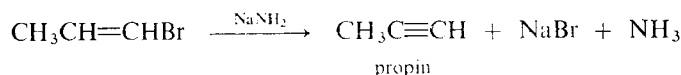
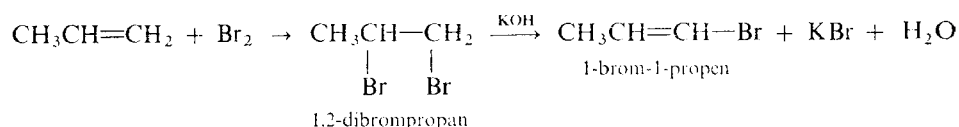
Do obchodu přichází acetylen v ocelových lahvách, rozpuštěný v acetonu nasáklém ve vhodném pórovitém materiálu, neboť při stlačení se explozivně rozkládá.

Nejdůležitějšími metodami přípravy uhlovodíků s trojnou vazbou jsou jednak různé eliminační reakce, jednak alkylace acetylidů.

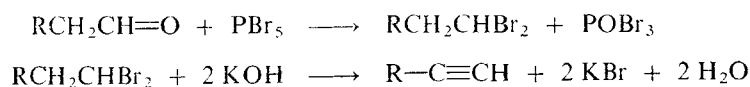
#### 4.4.1 Dehydrohalogenace dihalogenderivátů



Tímto způsobem lze připravit v laboratoři naprosto čistý acetylen, neboť acetylen získaný rozkladem karbidu vápníku obsahuje vždy některé nečistoty, např. fosfiny nebo arsiny. Tato metoda je vhodná např. k přípravě alkinů z olefinů majících koncovou dvojnou vazbu.



Poněvadž eliminace probíhá přes halogenderivát, který má halogen na uhlíku nesoucím dvojnou vazbu, odštěpuje se druhý halogenovodík obtížně, nejúčinněji pomocí natriumamidu. Jednotný produkt poskytuje též dehydrohalogenace monotopických dihalogenderivátů, které lze snadno získat z aldehydů účinkem halogenidů fosforu:







## SOUHRN

1. Trojná vazba v řetězci se projevuje tím, že sousední atomy leží s trojně vázanými atomy v jedné přímce.

2. Přítomnost druhé vazby  $\pi$  v molekule alkinů způsobuje, že elektrofilní reakce na trojně vazbě probíhají hůře než analogické reakce na vazbě dvojně. Na druhé straně reagují alkiny též s nukleofilními činidly.

### Elektrofilní adice

Mezi elektrofilní adiční reakce patří adice halogenovodíků a adice halogenů.

### Nukleofilní adice

Alkiny adují velmi snadno vodu za vzniku karbonylových sloučenin (acetylen poskytuje acetaldehyd, homology acetyleny pouze ketony). Na trojnou vazbu se adují též alkoholy, organické kyseliny a kyanovodík. Acetylen a monosubstituované acetyleny reagují s aldehydy a ketony.

### Radikálová adice

Mezi adiční reakce na trojnou vazbu, probíhající radikálovým mechanismem, patří především katalytická hydrogenace. Na trojnou vazbu lze adovat radikálovým mechanismem i bromovodík.

Acetylen se snadno aduje na nenasycené sloučeniny. Adice dvou molekul acetyleny vede k vinylacetyleny, ze čtyř molekul acetyleny vzniká cyklooktatraen.

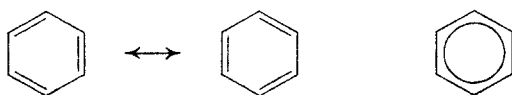
3. Fyzikální vlastnosti alkinů (bod varu, rozpustnost) se jen málo liší od vlastností alkenů. Vodík na uhlíku nesoucím trojnou vazbu má kyselé vlastnosti a lze jej nahradit kovem za vzniku acetylidů (nejčastěji účinkem alkalických kovů v kapalném amoniaku nebo Grignardovými činidly). Acetylen se průmyslově připravuje rozkladem karbidu vápníku vodou. Deriváty acetyleny lze získat dehydrohalogenací alkyl-dihalogenderivátů nebo alkylací acetylidů (platí pouze pro alkylhalogenidy, nikoliv pro arylhalogenidy).

## 5. ARENY

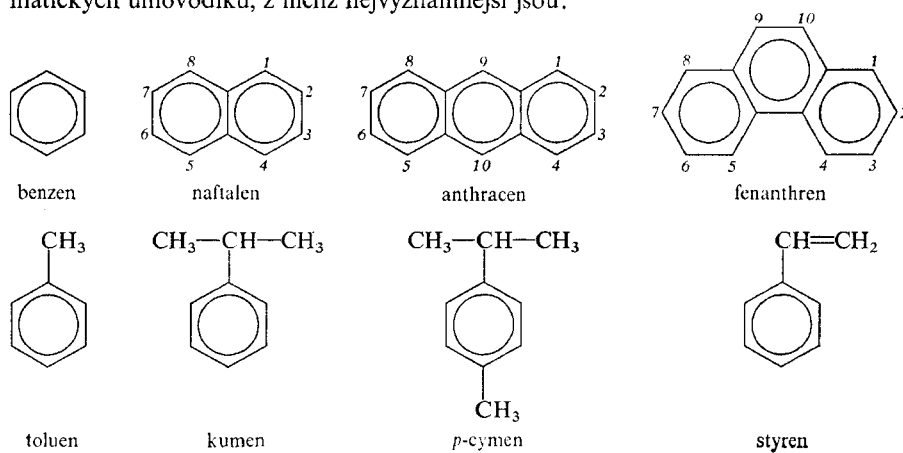
### 5.1 Názvosloví a struktura

#### 5.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

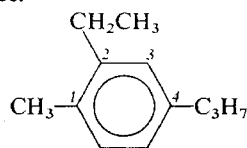
Základním aromatickým uhlovodíkem je benzen. Izoloval jej poprvé v roce 1825 M. Faraday, strukturu navrhl čistě intuitivně až v roce 1865 F. A. Kekulé. Prohlásil molekulu benzenu za kruhovou, při čemž se v šestičlenném kruhu střídají jednoduché vazby s dvojnými. Tímto způsobem se mu podařilo vysvětlit řadu vlastností benzenu, zejména jeho značnou stabilitu, přístupnost pro substituční reakce a neochotu k reakcím adičním. Nemohl však zdůvodnit, proč existují pouze tři disubstituované deriváty. Dnes víme, že v důsledku dokonalé konjugace zaniká v molekule benzenu charakter jednoduchých a dvojných vazeb, všechny jsou rovnocenné, psaní vzorců s fixovanými jednoduchými a dvojnými vazbami se stává formální a nahrazujeme je proto pravidelnými šestiúhelníky s kroužkem uprostřed, což graficky nejlépe vystihuje dokonalou konjugaci.



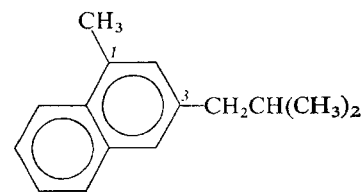
Obecný název aromatických monocyklických i polycyklických uhlovodíků je aren. Nomenklatura aromatických uhlovodíků se opírá o triviální názvy základních aromatických uhlovodíků, z nichž nejvýznamnější jsou:



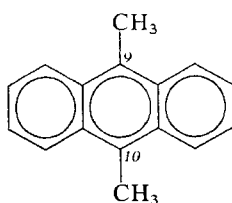
Po očíslování uhlíkových atomů jednotlivých jader můžeme vytvářet jednoznačné názvy pro jakýkoliv derivát aromatického uhlovodíku. U benzenu je označení prvního uhlíku libovolné a řídí se substituenty. Ostatní areny čísujeme podle dohodnuté konvence.



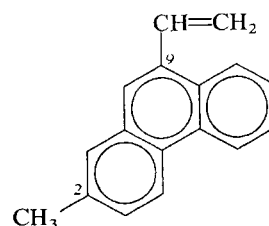
2-ethyl-1-methyl-4-propylbenzen



3-isobutyl-1-methylnaftalen

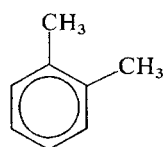


9,10-dimethylanthracen

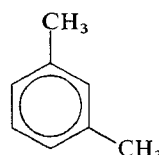


2-methyl-9-vinylfenanthren

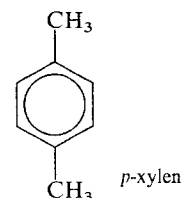
U disubstituovaných benzenů, které mohou být tři, označujeme polohu substituentů buď čísly, nebo pomocí předpon *ortho*-, *meta*- a *para*-. Před název sloučeniny předřazujeme písmena *o*-, *m*-, *p*-.



*o*-xylen

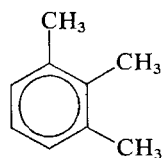


*m*-xylen

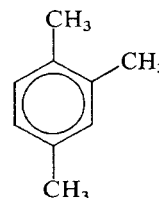


*p*-xylen

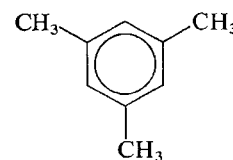
Při třech stejných substituentech rozeznáváme také tři trisubstituované benzeny. Starší nomenklatura je odlišovala předponami *vic*- (vicinální), *asym*- (asymetrický) a *sym*- (symetrický). Dnes dáváme přednost číslování.



1,2,3-trimethylbenzen  
*vic*-trimethylbenzen  
(triviálně hemellithen)

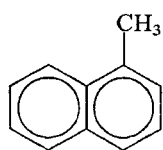


1,2,4-trimethylbenzen  
*asym*-trimethylbenzen  
(triviálně pseudokumen)

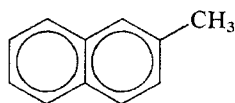


1,3,5-trimethylbenzen  
*sym*-trimethylbenzen  
(triviálně mesitylen)

U derivátů naftalenu je běžné označovat polohy 1,4,5,8 také písmenem  $\alpha$  a polohy 2,3,6,7 písmenem  $\beta$ :

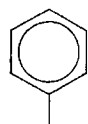


$\alpha$ -methylnaftalen

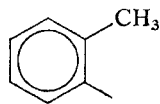


$\beta$ -methylnaftalen

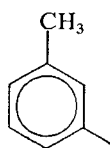
Uhlovodíkový zbytek vzniklý myšleným odtržením atomu vodíku z molekuly aromatického uhlovodíku nazýváme aryl-. Ve vzorcích se značí symbolem Ar-. U nekondenzovaných aromatických uhlovodíků označíme číslem 1 uhlík, na kterém jsme provedli myšlené odtržení atomu vodíku, nebo použijeme, kde je to vhodné, označení *o*-, *m*-, *p*-. U kondenzovaných aromatických uhlovodíků zachováme konvenci v číslování uhlíků i u arylů. To znamená, že uhlík, na němž je substituent nebo uhlovodíkový zbytek, nemusí dostat číslo 1. Lze použít i řeckých písmen.



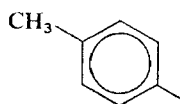
fenyl



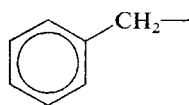
*o*-tolyl



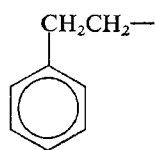
*m*-tolyl



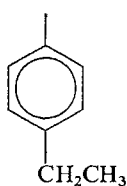
*p*-tolyl



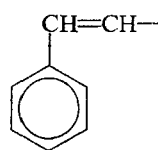
benzyl



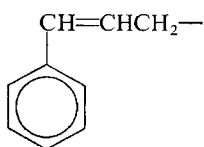
fenethyl



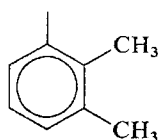
*p*-ethylfenyl



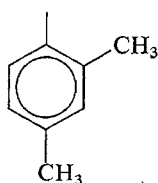
styryl



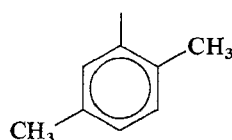
cinnamyl



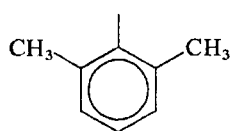
2,3-xylil



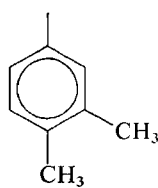
2,4-xylil



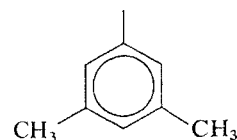
2,5-xylil



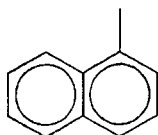
2,6-xylol



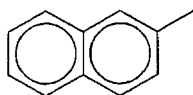
3,4-xylol



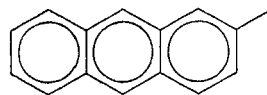
3,5-xylol



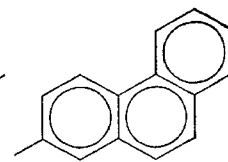
1-naftyl  
 $\alpha$ -naftyl



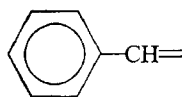
2-naftyl  
 $\beta$ -naftyl



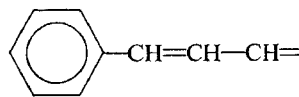
2-anthryl  
 $\beta$ -anthryl



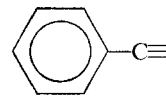
2-fenanthryl



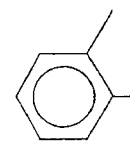
benzyliden  
(triviálně benzal)



cinnamyliden

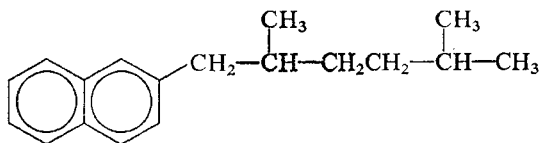


benzylidin  
(triviálně benzo)

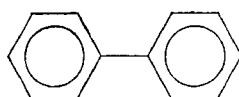


*o*-fenylen  
(podobně *m*-, *p*-)

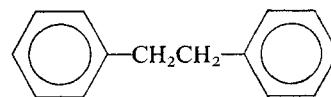
Názvy arylů a arylenů se uplatňují u aromatických uhlovodíků se složitějším postranním řetězcem i u svazků aromatických uhlovodíků.



2,5-dimethyl-1-(2-naftyl)hexan



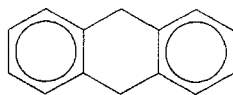
biphenyl



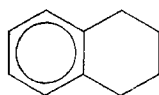
bibenzyl  
(1,2-difenyylethan)

Z názvosloví aromatických uhlovodíků vycházejí jména cyklických sloučenin, které se podobají svým uhlíkatým skeletem molekulám aromatických uhlovodíků, ale liší se od nich menším počtem dvojných vazeb. Zahrnujeme je pod název hydroaromatické uhlovodíky a zachováváme u nich číslování matečných aromatických uhlo-

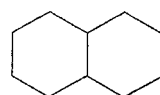
vodíků. Předponami dihydro-, tetrahydro-, perhydro- naznačujeme, že přistoupením dvou, čtyř nebo maximálně možného počtu vodíků k uhlíkům, vyznačeným před názvem čísly, vymizela jedna, dvě nebo všechny dvojné vazby matečného aromatického uhlovodíku.



9,10-dihydroanthran



1,2,3,4-tetrahydro-  
naftalen či tetralin



perhydronaftalen  
dekahydronaftalen  
(dekalin)

### 5.1.2 Elektronová struktura a kvantová chemie aromatických vazeb

Systém střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb je konjugován pouze tehdy, když jeho geometrické uspořádání je takové, že elektrony  $\pi$  jsou v dokonalé interakci. Tato podmínka je splněna v případě, jsou-li atomové orbitály  $p_z$  orientovány rovnoběžně, takže vazby  $\sigma$  leží v jedné rovině a systém je planární. Je-li tato interakce znemožněna (např. tím, že sousední vazby nejsou koplanární), nejde o konjugovaný systém, nýbrž pouze o systém alternujících jednoduchých a dvojných vazeb. Teoreticky si lze představit přechod od systému zcela konjugovaného až po systém střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb. Hlavní rozdíl mezi konjugovanými a obdobnými sloučeninami nekonjugovanými je v energetické stabilizaci základního stavu. Zvláště významná je tato stabilizace u cyklických konjugovaných sloučenin, srovnáme-li je se sloučeninami necyklickými, majícími stejný počet elektronů  $\pi$  (např. benzen s necyklickým 1,3,5-hexatrienem). Je-li cyklický útvar u takového a podobných dvojic energeticky výhodnější, říkáme, že jde o aromatický systém, vyznačující se relativně vysokou hodnotou delokalizační energie. Její číselnou hodnotu vypočítáme jako rozdíl energie delokalizovaného systému a systému s fixními dvojnými vazbami, který odpovídá energeticky nejvýhodnější „kekuléovské“ struktuře.

Obr. 54. Rozložení orbitalů v molekule benzenu



V našem případě jde o rozdíl mezi strukturou benzenu s dokonalou konjugací a molekulou „1,3,5-cyklohexatrienu“.

Původně byly jako aromatické sloučeniny označovány pouze deriváty benzenu. Dnes se tak označují cyklické konjugované uhlovodíky a jejich deriváty, vyznačující se velkou delokalizační energií, tendencí podléhat spíše substitučním než adičním

reakcím, kyselostí hydroxyderivátů, inertností halogenderivátů, tvorbou diazoniových solí z aminoderivátů a dalšími rysy.

V molekule benzenu leží všechny atomy uhlíku v jedné rovině a vytvářejí pravidelný šestiúhelník. Šest uhlíkových a šest vodíkových atomů je spolu spojeno dvanácti vazbami  $\sigma$ . Zbývá ještě šest elektronů v orbitalech  $p_z$ , jejichž vzájemnou interakcí vzniknou delokalizované molekulové orbitály, rozprostírající se nad a pod rovinou kruhu.

Měření pomocí rentgenových paprsků ukázala, že v benzenu jsou všechny vazby stejně dlouhé (0, 139 nm), což zhruba odpovídá průměru mezi délkou jednoduché a dvojně vazby.

Delokalizační energie benzenu je  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$ . K této hodnotě se dospělo ze spalných nebo hydrogenačních tepel. Obvykle se při hydrogenaci dvojně vazby uvolní asi  $125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Tak např. hydrogenační teplo cyklohexenu je  $119,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 1,3-cyklohexadienu  $231,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Naměřené hydrogenační teplo benzenu je mnohem nižší ( $208,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , než by odpovídalo odhadu na základě přítomnosti tří dvojných vazeb ( $3 \cdot 119,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Rozdíl mezi vypočteným hydrogenačním teplem ( $359,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a naměřeným hydrogenačním teplem benzenu je hledaná delokalizační energie. Delokalizační energie některých aromatických sloučenin jsou uvedeny v tab. 21.

Tabulka 21. Delokalizační energie  $E_D$  některých aromatických sloučenin (v  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

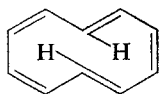
Sloučenina	$E_D$ nalezená hodnota	$E_D$ vypočtená hodnota	Sloučenina	$E_D$ nalezená hodnota	$E_D$ vypočtená hodnota
Benzen	151	151	Styren	155	172
Naftalen	264	264	Bifenyl	297	318
Anthracen	352	368	Stilben	322	343
Fenanthren	381	385	Azulen	134	226

### 5.1.3 Nebenzoidní aromatické sloučeniny

Podle Hückelova pravidla (zvaného též pravidlo  $4n + 2$ ) mohou být aromatické jen takové monocyklické konjugované systémy, které mají  $4n + 2$  elektronů  $\pi$ , kde  $n$  je rovno nule nebo celým kladným číslem. Jde tedy o 2, 6, 10, 14, 18, ... elektronů  $\pi$ . Další podmínkou, vyplývající z dokonalé konjugace, je planarita systému. V této souvislosti je třeba zdůraznit, že Hückelovo pravidlo bylo odvozeno pro sloučeniny monocyklické; u polycyklických uhlovodíků může vést v některých případech k chybným závěrům.

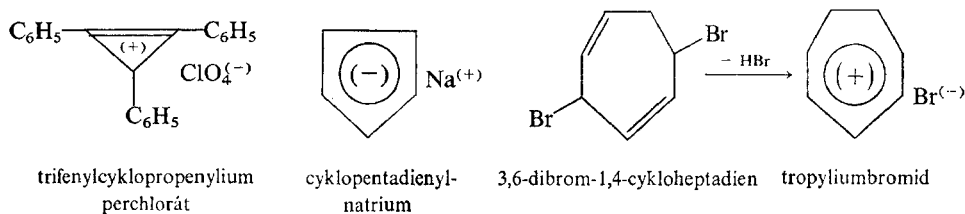
Z neutrálních uhlovodíků monocyklických splňuje Hückelovo kritérium aromatickosti pouze benzen. Další aromatickou sloučeninou by měl být 1,3,5,7,9-cyklodeka-

pentaen. Analýza modelu však ukazuje, že sterické interakce mezi „vnitřními“ atomy vodíku jsou značné a musí vést k deformaci planarity molekuly. K. Mislow předpokláděl aromatický charakter až pro molekulu cyklotriakontapentadekanu  $C_{30}H_{30}$ , pro kterou vypočítal delokalizační energii  $586 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

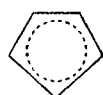


1,3,5,7,9-cyklodekapentaen

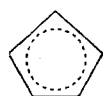
Kvantově chemické výpočty stability iontů u tříčlenného a pětičlenného a sedmičlenného kruhu ukazují, že nejstabilnější budou kationty u kruhu tříčlenného a sedmičlenného a anion u kruhu pětičlenného. Uvedené ionty vyhovují Hückelovu pravidlu a chovají se jako aromatické sloučeniny.



Zvláštní kapitolu tvoří komplexní sloučeniny cyklopentadienu s kovy. Nejznámější jsou deriváty dicyklopentadienylželeza, zvané ferroceny.

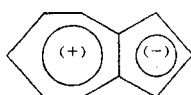


Fe



ferrocen

Izomerní s naftalenem je modře zbarvený azulen, ve kterém je kondenzován sedmičlenný kruh s pětičlenným; jeho delokalizační energie je však nižší než u naftalenu. Proto při zahřátí na  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  izomeruje azulen v naftalen.



azulen

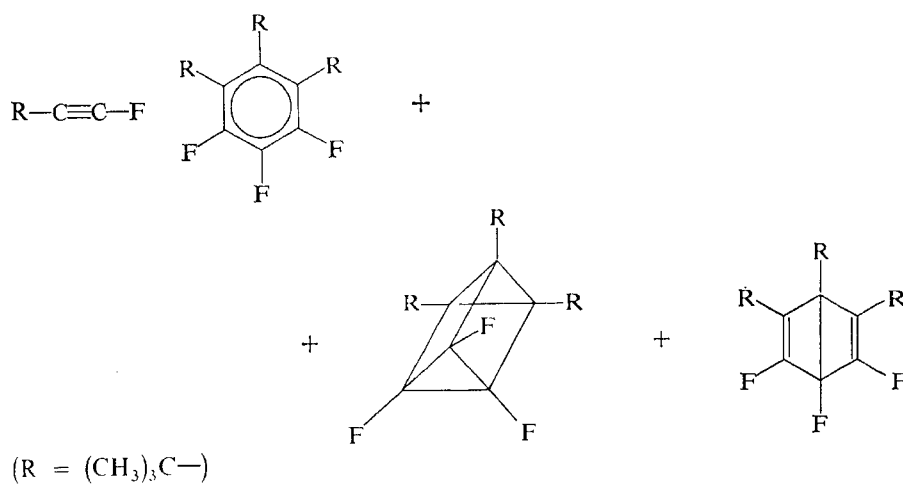
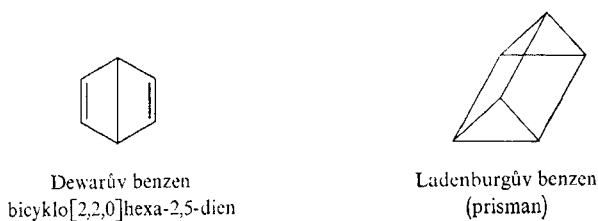


Sloučeniny, které nespĺňují podmínku Hückelova pravidla, nejeví skutečně aromatické vlastnosti. Patří k nim nestálý cyklobutadien a zejména cyklooktatetraen, jehož molekula není ze sterických důvodů planární, zaujímá konformaci podobnou vaničce, a proto nejsou orbitály  $p_z$  elektronů  $\pi$  rovnoběžné, takže nemůže dojít k delokalizaci těchto elektronů.



Nakonec je třeba zmínit se ještě o jedné skutečnosti, která byla prokázána teprve nedávno. Nejednoznačnost Kekuléovy formulace aromatického kruhu se snažil odstranit Ladenburg (1869) prizmatickou formulí benzenu. Dewar (1867) nahradil trojčlenné kruhy této formule dvěma dvojnými vazbami. Dnes víme, že uvedené sloučeniny jsou jako chemická individua schopné existence, ale jsou energeticky tak bohaté, že snadno, mnohdy explozivně, přecházejí v deriváty benzenu.

Dewarův benzen vzniká ozařováním benzenu ultrafialovým zářením o vlnové délce 160 až 210 nm. Ladenburgův benzen, triviálně nazvaný prizman, se tvoří ve formě derivátů fotoizomerací terc.butylfluoracetyleny.



Podobná směs izomerů vzniká fotoizomerací tri-terc.butylbenzenu nebo hexakis-(trifluormethyl)benzenu.

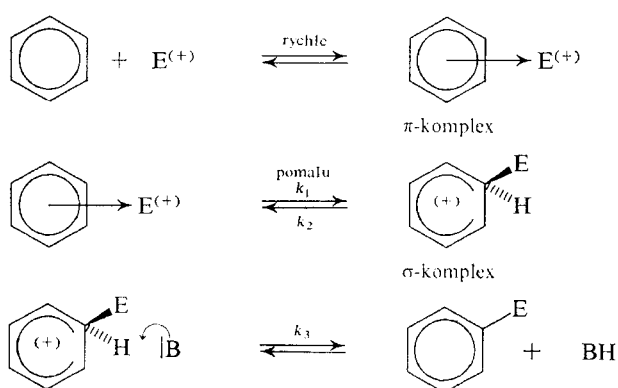
## 5.2 Reaktivita

### 5.2.1 Mechanismus a typy elektrofilních substitucí

Pro aromatické uhlovodíky jsou typické elektrofilní substituční reakce. Jde přitom o reakci elektrofilního činidla, které má většinou povahu kationtu, s aromatickým uhlovodíkem.

Kinetické studie ukazují, že rychlost aromatické elektrofilní substituce ovlivňují dvě částice, a proto považujeme tuto reakci za bimolekulární ( $S_E2$ ). Předpokládá se, že elektrofilní částice  $E^{(+)}$  reaguje nejprve v rychlé rovnovážné reakci s aromatickou sloučeninou za tvorby  $\pi$ -komplexu a ten potom přechází v pomalém stupni na  $\sigma$ -komplex, v němž je již vytvořena kovalentní vazba s aromatickým systémem. Na tuto reakci navazuje rychlé odštěpování protonu báží (rozpouštědlem nebo aniontem kyseliny).

Otázka existence  $\pi$ -komplexu na reakční koordinátě při elektrofilní aromatické substituci není dosud vyřešena. Experimentální důkaz jeho existence podán nebyl.



$\sigma$ -Komplex při tom nepředstavuje tranzitní stav, nýbrž meziprodukt reakce. Je prokazatelný spektroskopicky a v některých případech byl dokonce izolován.

Vznik  $\sigma$ -komplexu je stupněm určujícím rychlost celého procesu. Poněvadž se při tom eliminuje vodík nezávisle na stupni určujícím rychlost celé reakce, musí sloučeniny, v nichž je vodík nahrazen deuteriem a tritiem, reagovat stejnou rychlostí. Vazby k izotopu téhož prvku se totiž štěpí pomaleji, což ovlivní celkovou reakční rychlost, pokud se uplatňuje štěpení v stupni určujícím rychlost reakce. Poměr rychlosti reakce izotopem neznačené sloučeniny k rychlosti reakce sloučeniny izotopem značené vystihuje tzv. kinetický izotopový efekt. Nitrace a bromace jednoduchých aromatic-

Při sulfonaci mnohých aromatických sloučenin můžeme pozorovat kinetický izotopový efekt: deuterované či tritiované sloučeniny reagují pomaleji, neboť deprotonace je reakcí pomalou a ovlivňuje stupeň určující rychlost reakce.

Jak již bylo uvedeno, je sulfonace reakcí vratnou. Účinkem zředěné kyseliny sírové můžeme „odhydrolyzovat“ sulfo skupinu, tj. nahradit ji vodíkem (str. 402).

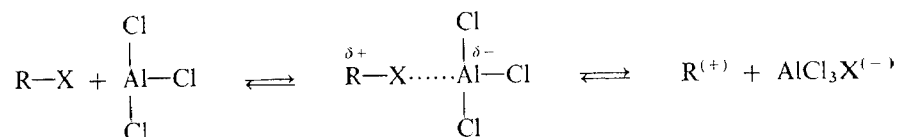
Zvláštním případem sulfonačních reakcí je sulfonace naftalenu, která probíhá při nižší teplotě do polohy  $\alpha$  a při teplotě vyšší do polohy  $\beta$  (str. 229).

### Friedelova–Craftsova alkylace a acylace

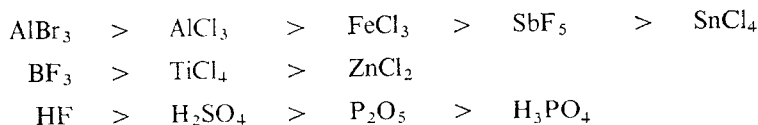
Friedelova–Craftsova alkylace (pomocí alkylhalogenidů, alkoholů či olefinů) a acylace (účinkem halogenidů a anhydridů kyselin, méně často kyselinami) jsou velmi důležitou preparativní reakcí. Produkty reakce jsou v prvním případě alkylované a ve druhém acylované aromatické sloučeniny.

#### Friedelova–Craftsova alkylace

Reakce alkylhalogenidů s aromatickými sloučeninami je obvykle katalyzována chloridem hlinitým. Využívá se toho, že volné elektronové páry atomu halogenu v alkylhalogenidech snadno vytvářejí komplexy s Lewisovými kyselinami, čímž je usnadněna disociace vazby C–Hal, poskytující k reakci potřebný karboniový ion.

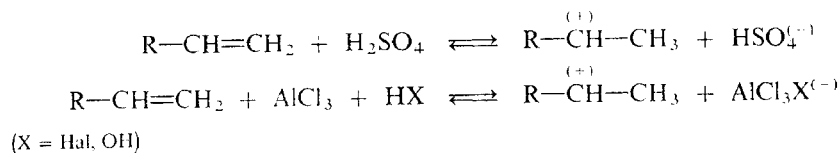


Katalytická schopnost Lewisových kyselin klesá v řadě



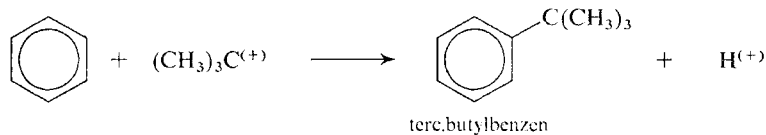
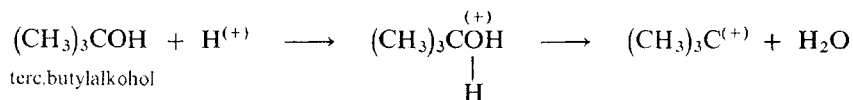
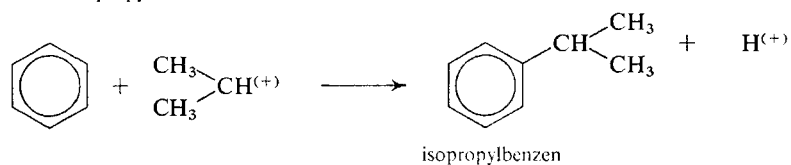
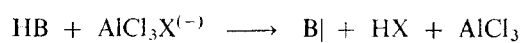
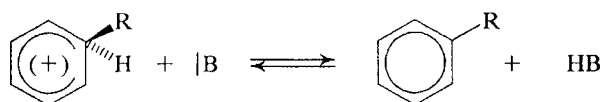
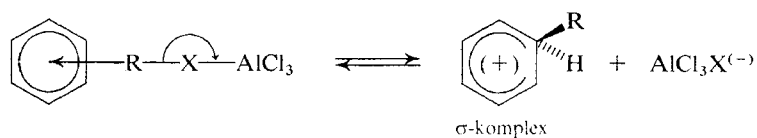
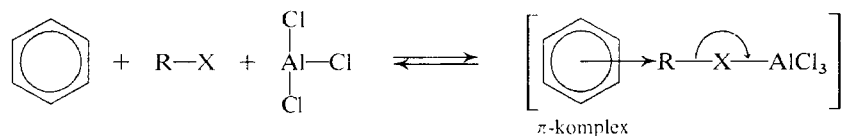
Schopnost snadno vytvářet komplexy stoupá od alkyljodidů k alkylfluoridům, v souhlasu se snadností polarizace vazby C–Hal. Alkyljodidy jsou proto méně vhodná alkylační činidla za podmínek Friedelovy–Craftsovy reakce.

Alkylace olefiny se provádí buď v přítomnosti silných kyselin, nebo v přítomnosti Lewisových kyselin s trochou vody nebo halogenvodíku.

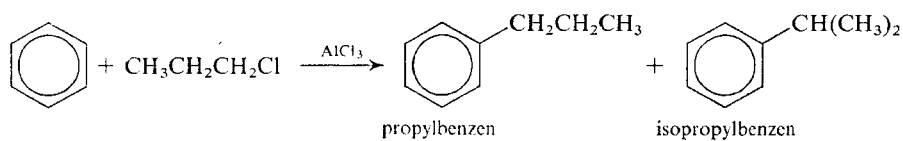


Alkylace neprobíhá se všemi alkylhalogenidy stejně snadno.

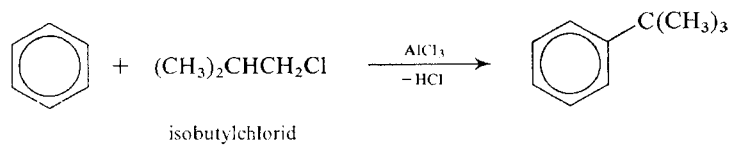
Primární alkylhalogenidy poskytují karbokationy obtížněji než alkylhalogenidy se sekundárním nebo terciárním uhlovodíkovým zbytkem. Za podmínek reakce může dojít k izomeraci karbokationtů, neboť jejich stabilita klesá v řadě terciární > sekundární > primární (str. 266).



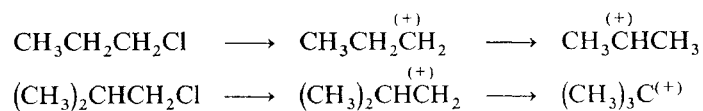
Působíme-li na benzen propylchloridem v přítomnosti chloridu hlinitého, vzniká vedle propylbenzenu více isopropylbenzenu:



Podobně z benzenu a isobutylchloridu vzniká hlavně terc.butylbenzen:



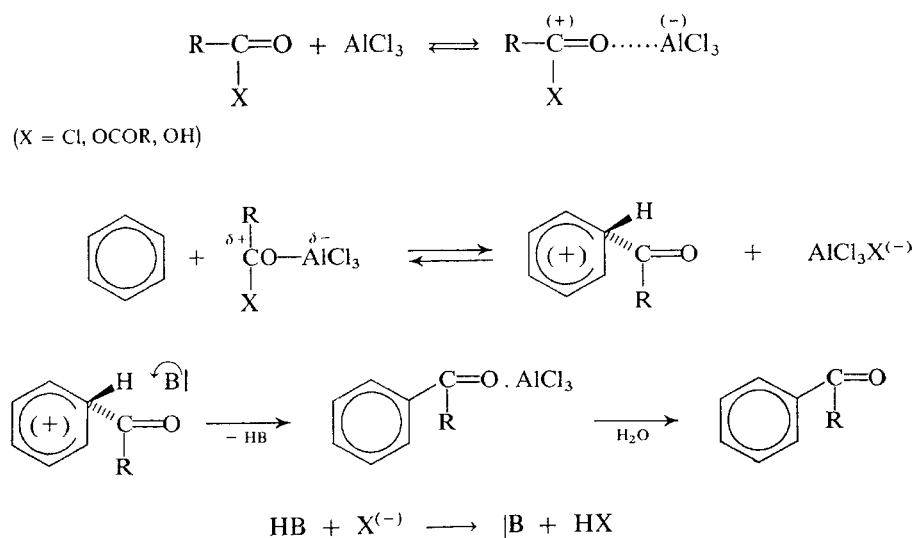
V obou případech vznikne nejprve příslušný kation, který se izomeruje na termodynamicky stářejší sekundární a v druhém případě terciární karbokation:



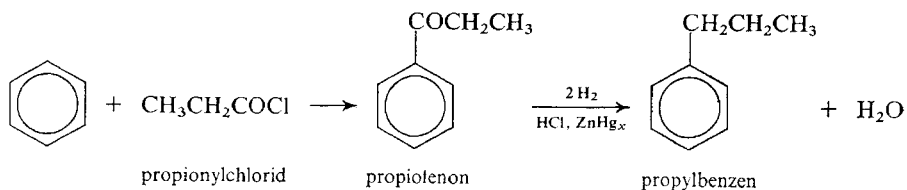
Friedelova–Craftsova reakce je reakcí vratnou. Rychlost odštěpování alkylu z aromatického jádra souvisí se stabilitou karbokationtu eliminovaného alkylu. Proto se terc.butylbenzen štěpí snadněji než isopropylbenzen. Alkylová skupina může reagovat ihned na jiném místě molekuly. Při této izomeraci vzniká *meta*-disubstituovaný produkt. Například z ethylbenzenu účinkem  $\text{BF}_3$  a fluorovodíku vzniká směs ethylbenzenu, benzenu a *m*-diethylbenzenu.

#### Friedelova–Craftsova acylace

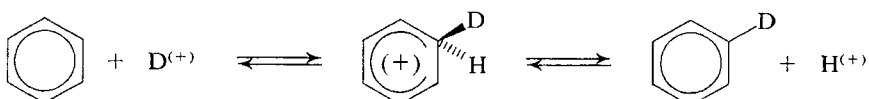
Mechanismus Friedelovy–Craftsovy acylace je podobný mechanismu alkylace:



Při Friedelově–Craftsově acylaci nenastává komplikace s přesmykem. Proto se tato reakce ve spojení s následující redukcí (podle Clemmensena nebo Kižněra–Wolffa) často používá k přípravě alkylderivátů aromatických uhlovodíků.



Méně obvyklým typem aromatické elektrofilní substituce je výměna vodíků za deuterium nebo trícium, proveditelná deuterovanými či triciovanými minerálními kyselinami.



Výměna vodíku se řídí obvyklými pravidly aromatické substituce. Dalším velmi důležitým typem elektrofilní reakce je kopulace (str. 480).

## 5.2.2 Direktivní efekty při elektrofilních substitucích

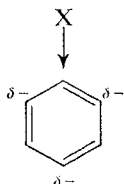
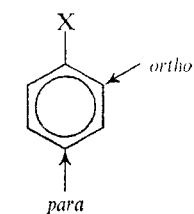
### Substituční reakce u monosubstituovaných derivátů benzenu

Prozatím jsme probrali základní elektrofilní substituční reakce na nejjednodušším případě – benzenu. Poněvadž atakující činidlo má deficit elektronů, můžeme očekávat, že bude vyhledávat místa s jejich největší hustotou. Skutečně také atomy nebo skupiny atomů odpuzující elektrony vázané přímo na aromatické jádro usnadňují elektrofilní substituční reakce a naopak substituenty, které elektrony přitahují, je zpomalují. Jelikož substituenty jsou vázány na konjugovaný systém elektronů  $\pi$ , musíme předpokládat, že se u připojených skupin uplatňuje nejen indukční efekt, ale i efekty konjugační. Na základě bohatého experimentálního materiálu byla již v minulém století zcela empiricky odvozena substituční pravidla. Podle nich některé substituenty (sbustituenty I. třídy) orientují další substituci již jednou substituovaného aromatického jádra do polohy *ortho* a *para*. Na druhé straně substituenty II. třídy dirigují další substituent do polohy *meta*. Nutno zdůraznit, že i u substituentů I. třídy vzniká určité množství *meta*-izomeru, a naopak u substituentů II. třídy pozorujeme vznik izomerů, v nichž došlo k substituci v poloze *ortho* a *para*.

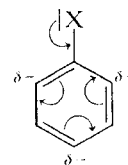
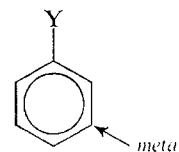
Substituenty I. třídy (X) lze podle klesajícího dirigujícího účinku seřadit takto:  $\text{NR}_2 > \text{NHR} > \text{NH}_2 > \text{NHCOR} > \text{OH} > \text{OR} > \text{HS} > \text{RS} > \text{alkyl} > \text{halo-}$

gen > NO a substituenty II. třídy (Y)  $R_3N^{(+)} > R_2S^{(+)} > NO_2 > CN, > CH=O >$   
 $> C=O > SO_2R > SO_3^{(-)} > COOR > CONH_2$

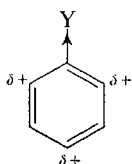
Y



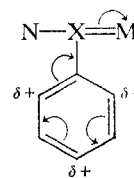
Kladný indukční efekt (+I).  
 Substituent diriguje do polohy *ortho* a *para*  
 s aktivací, neboť v těchto polohách je  
 hustota elektronů největší



Kladný konjugační efekt (+K).  
 Substituent diriguje do polohy *ortho* a *para*  
 s aktivací



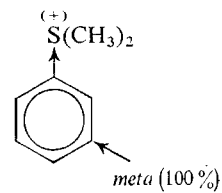
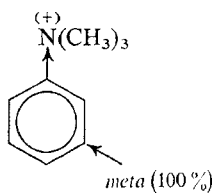
Záporný indukční efekt (-I).  
 Substituent diriguje do polohy *meta*  
 s deaktivací



Záporný konjugační efekt (-K).  
 Substituent diriguje do polohy *meta*  
 s deaktivací

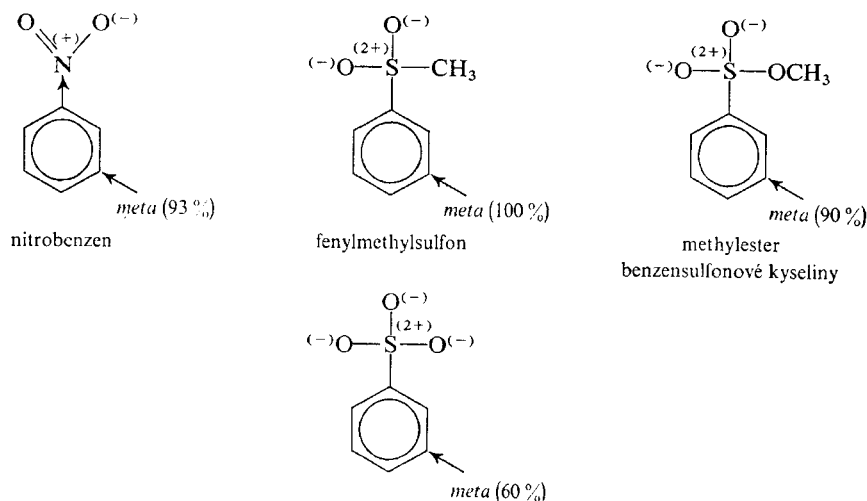
Velmi vyhraněná bývá orientace vyvolaná skupinami, jejichž atom vázaný přímo na aromatické jádro nese kladný nebo záporný náboj.

Příkladem může být dusík v kvartérních amoniových solích nebo síra v analogických solích sulfoniových. Substituenty tohoto druhu patří mezi nejsilnější známé *meta*-orientující skupiny.



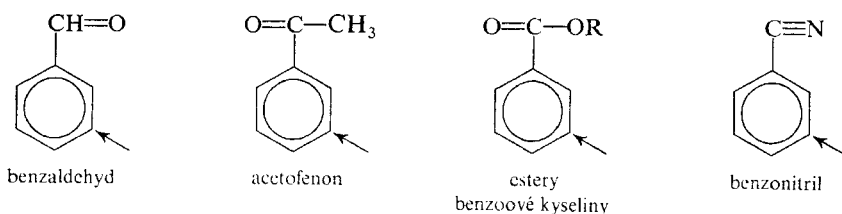
Podobně můžeme očekávat silný *ortho-para*-dirigující účinek skupiny, která bude mít záporný náboj. Například substituce fenolů v alkalickém prostředí, kde se uplatňuje fenolátový ion, probíhá výlučně do polohy *ortho-para*.

Mezi substituenty II. třídy patří většinou skupiny obsahující dipolární nebo dvojnou vazbu. V prvním případě je vždy jeden atom vázán kladným koncem dipolární vazby na aromatické jádro. Proto jsou nitroskupina a seskupení obsahující skupinu sulfonylovou (sulfoxidy, sulfony, deriváty sulfokyselin a sulfokyseliny) silnými *meta*-dirigujícími skupinami (v závorce uvedená procenta se týkají nitrace):



Sulfony a estery sulfonových kyselin poskytují více izomeru *meta* než sulfokyseliny, které se substituují ve formě aniontu snižujícího účinek kladně nabitého atomu síry.

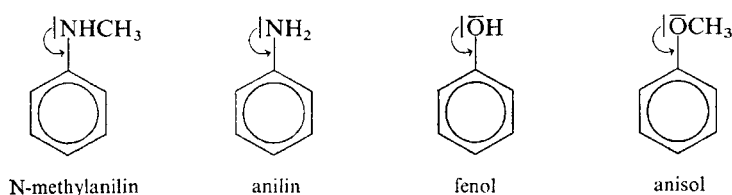
Podobně nahrazení vodíku na aromatickém jádru karbonylovou skupinou aldehydů, ketonů a kyselin i jejich derivátů skupinou nitrilovou vyvolává posun elektronů z jádra k substituentu. Vedle záporného indukčního efektu se zde uplatňuje i silný záporný efekt konjugace a substituce jde převážně do polohy *meta*:



U skupin, které mají volné elektronové páry schopné konjugace s aromatickým jádrem, se setkáváme s výraznou orientací do polohy *ortho-para* bez zřetele na směr indukčního efektu. Alkylaminoskupina a aminoskupina patří mezi elektricky neu-



trálními substituenty k nejsilněji aktivujícím skupinám, obě dirigují vstup dalšího substituentu do polohy *ortho-para*. Totéž platí pro hydroxyskupinu a alkoxykupinu:



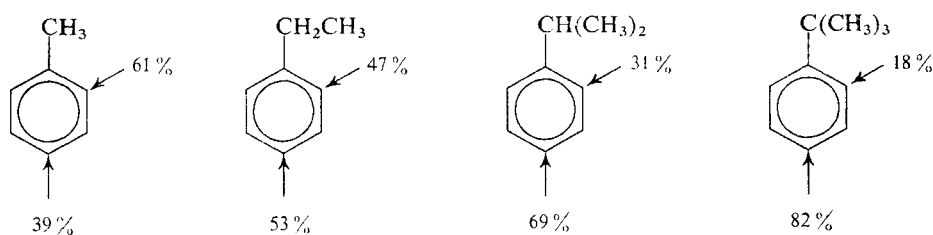
Účelem acylace dusíku je především zabránit tvorbě solí s atakujícím činidlem, což by mohlo ovlivnit další orientaci substituce (viz str. 460).

Halogeny vykazují silný indukční efekt  $-I$ , který by měl znesnadňovat substituci v řadě  $F > Cl > Br > I$ . Již jsme však zdůraznili, že orientace do polohy *ortho-para* je i v tomto případě závislá na konjugacním efektu volných elektronových párů, který převládá, takže halogeny substituci ve stejném pořadí usnadňují:



Alkylskupiny, které odpuzují elektrony, dirigují vstup dalšího substituentu do polohy *ortho-para*. Zvláštní postavení zaujímá nitrososkupina. Obsahuje v molekule jak násobnou vazbu, tak i volný elektronový pár dusíku. Vliv volného elektronového páru převládne a nitroskupina patří k sice slabým, nicméně však *ortho-para*-orientujícím skupinám.

Poměr *ortho*-izomerů k *para*-izomerům při aromatické elektrofilní substituci ovlivňují především sterické faktory. Množství *ortho*-izomeru pravidelně klesá se vzrůstající sterickou objemností substituentu na jádru a částečně i s rostoucí velikostí molekuly substitučního činidla. Například v řadě alkylbenzenů s rozvětvojením se alkylem klesá poměr *ortho/para*-derivátu při nitraci takto:



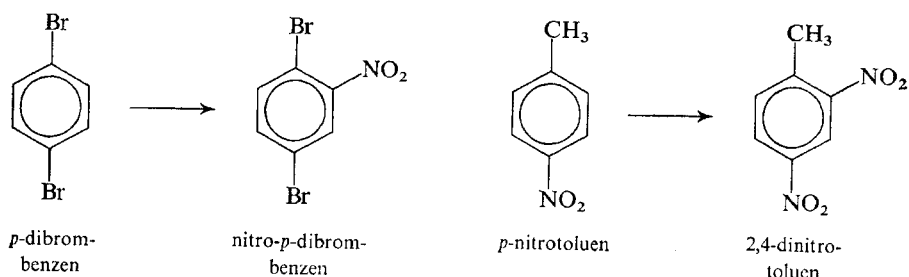
Vliv velikosti substitučního činidla nejlépe vystihuje poměr *ortho*-izomeru k *para*-izomeru při chloraci, nitraci, bromaci a sulfonaci fenolu:

izomer	chlorace	nitrace	bromace	sulfonace
<i>ortho</i>	39 %	30 %	11 %	0 %
<i>para</i>	55 %	70 %	87 %	100 %

### Substituční reakce u biderivátů benzenu

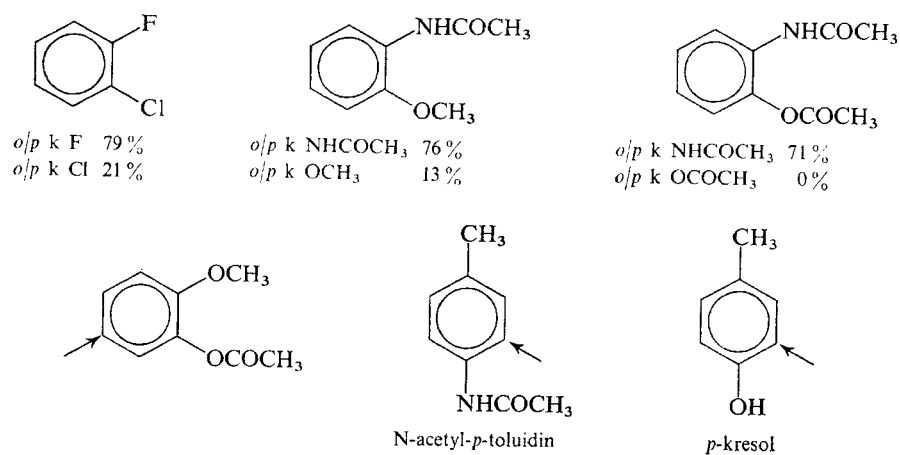
Dva substituenty na benzenovém jádru mohou být buď kvalitativně stejné, nebo nestejné a mohou mít i různou vzájemnou polohu.

Nejjednodušší situace je tehdy, když dva substituenty jsou v poloze *para*. Při stejných substituentech jsou zbývající polohy rovnocenné. Jsou-li v polohách *para* dva různé substituenty, je situace jednoznačná, pokud jeden z nich diriguje do polohy *ortho* a *para* a druhý do polohy *meta*.

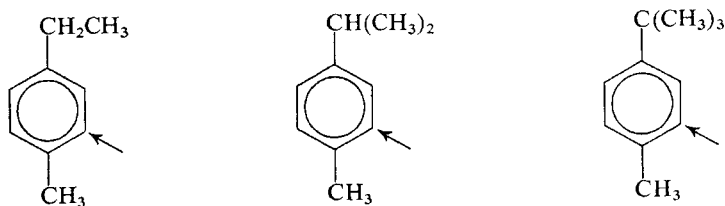


Při dvou rozdílných substituentech má rozhodující vliv ten z nich, jehož orientující účinek je silnější.

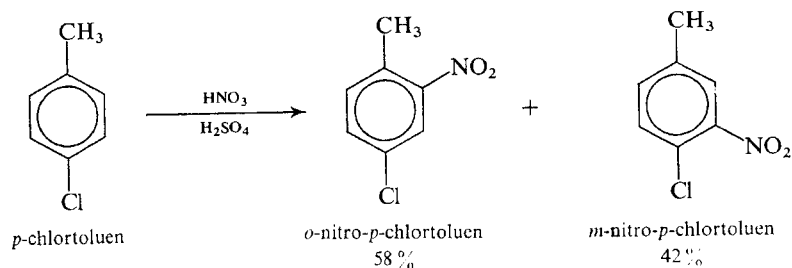
Poměr izomerů při nitraci vystihuje tento přehled:



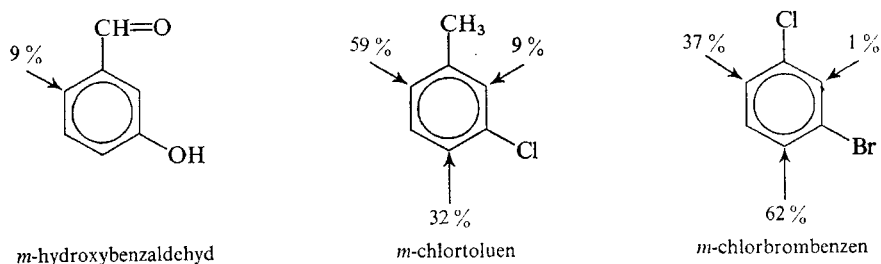
Pokud jsou přítomny dva alkyly, rozhoduje především jejich sterická objemnost.



Jsou-li oba substituenty přibližně stejně silné, pak vzniká směs



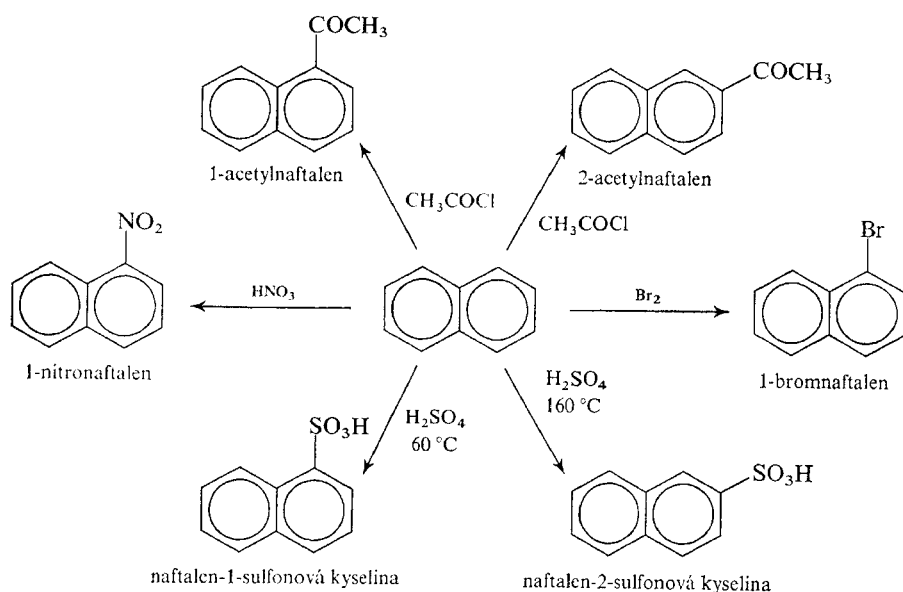
Máme-li *meta*-biderivát se substituenty různých tříd, bude převažující derivát další substituce orientován substituentem první třídy. U *meta*-biderivátů se substituenty stejné třídy platí, že nový substituent vstupuje jen velmi málo do polohy mezi původní substituenty. Příkladem je nitrace *m*-chlortoluenů a *m*-chlorbrombenzenů.



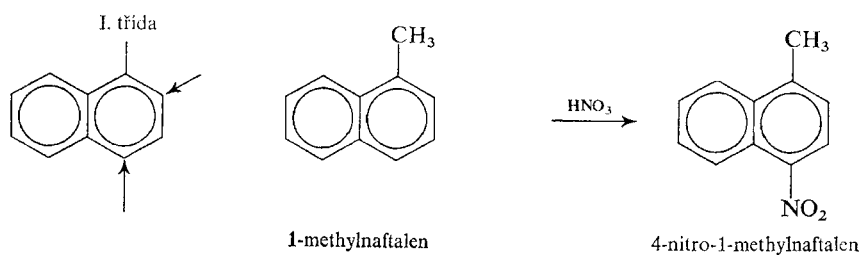
### Elektrofilní substituce v naftalenové řadě

Ve srovnání s benzenem je naftalen při elektrofilních substitučních reakcích reaktivnější. Například bromace naftalenu probíhá na rozdíl od bromace benzenu již samotným bromem bez přítomnosti Lewisovy kyseliny. Naftalen se nitruje již zředěnou kyselinou dusičnou. Při substituci naftalenu do prvního stupně přicházejí v úvahu dvě polohy: 1 čili  $\alpha$  a 2 čili  $\beta$ . Nitrace a halogenace probíhají výlučně do polohy 1,

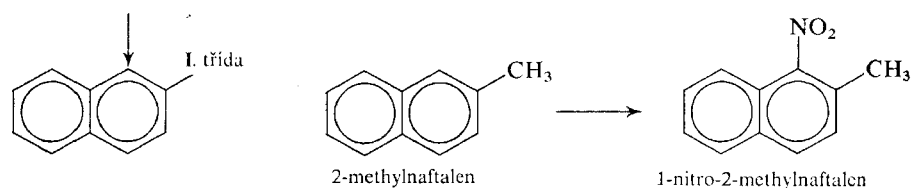
u sulfonace a Friedelovy–Craftsovy acylace můžeme podle reakčních podmínek získat buď  $\alpha$ -derivát, nebo  $\beta$ -derivát.



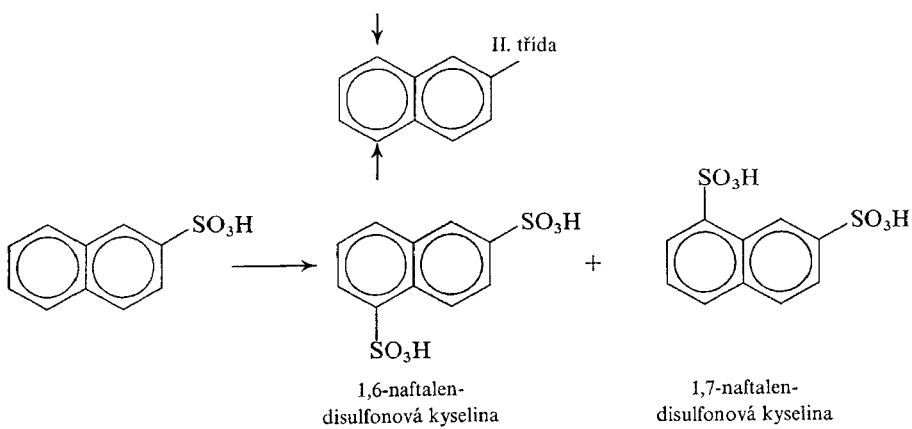
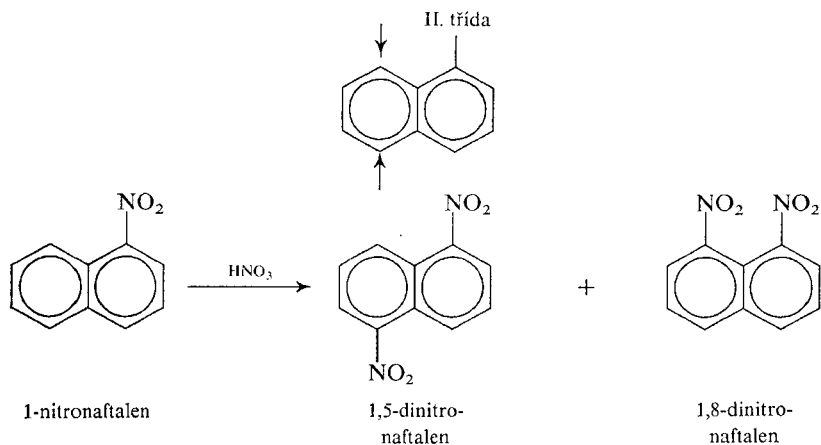
Uvedli jsme si již, že sulfonace a Friedelova–Crafstova reakce jsou na rozdíl od ostatních elektrofilních substitucí reakce vratné. Produkty substituce v poloze 1 vznikají rychle a vratně, naproti tomu produkty substituce v poloze 2 se tvoří pomalu a prakticky nevratně. Lze tedy připravit produkt substituce v poloze 1 nebo 2 pouhou změnou trvání nebo teploty reakce. Při nižší teplotě nebo při kratší reakční době, kdy se ještě nemůže ustavit pomalá rovnováha, izolujeme prakticky pouze 1-substituovaný produkt, neboť vzniká rychleji (kinetické řízení reakce); při vyšší teplotě nebo po dostatečně dlouhé reakční době je produktem termodynamicky stabilnější 2-substituovaný produkt (termodynamické řízení reakce). Pokud jde o další substituci derivátů naftalenové řady, je situace do jisté míry podobná poměrům v řadě benzenové. Substituent I. třídy v poloze 1 diriguje vstup dalšího substituentu do polohy 4 (odpovídající poloze *para*), popř. i do polohy 2 (odpovídající poloze *ortho*).



Substituent I. třídy v poloze 2 usměrňuje vstup dalšího substituentu do polohy 1 (odpovídající poloze *ortho*; poloha *para* by byla poloha 10, ta však není volná).



Substituenty II. třídy – jak víme – deaktivují benzenové jádro a znesnadňují v naftalenové řadě substituci do jádra, které nese tento deaktivující substituent. Přesto substituce probíhá, avšak do druhého benzenového jádra, které dosud substituováno nebylo.



### 5.2.3 Kvantitativní hodnocení substitučních efektů

Teorie substitučních efektů se rozšířila hlavně zásluhou anglické Ingoldovy školy a stala se základem všech novodobých diskusí o reaktivitě aromatických a obecně organických sloučenin vůbec. Nedostatkem je ovšem její výhradně kvalitativní charakter. Přejít ke kvantitativním nebo alespoň semikvantitativním vztahům je možný buď poloempirickými metodami kvantové chemie, nebo empirickým přístupem pomocí korelačních rovnic.

Empirické korelační rovnice představují speciální a poměrně nový úsek fyzikální organické chemie. V anglosaské literatuře se obvykle mluví o „lineárních vztazích pro volnou energii“ (zkratka LFER), protože většina rovnic je platná pro logaritmy rychlostních nebo rovnovážných konstant, tedy veličiny úměrné volné energii. V sovětské literatuře je obvyklý výraz „korelační rovnice“.

Ve třicátých letech bylo pozorováno u derivátů benzenu, že jejich reaktivita při různých reakcích se řídí podobnými zákonitostmi. Ze studia vlivu substituce v polohách *meta* a *para* benzenového jádra na reakční rychlost nebo rovnováhu odvodil L. P. Hammett rovnici

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

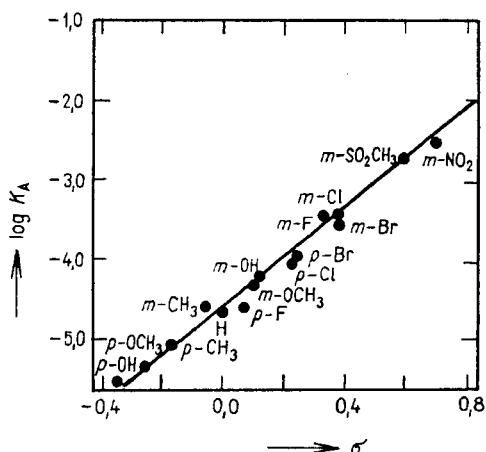
V uvedené rovnici značí  $k$  kinetickou (popř.  $K$  rovnovážnou) konstantu substituované látky a  $k_0$  obdobnou veličinu látky nesubstituované;  $\sigma$  a  $\rho$  jsou empirické parametry. Konstanta  $\sigma$  závisí na substituentu a poloze (*meta* nebo *para*) a je nezávislá na druhu a podmínkách reakce (činitlo, rozpouštědlo, teplota). Konstanta  $\rho$  vystihuje naopak druh a podmínky reakce a nezávisí na substituentu. Aby bylo možno stanovit hodnoty  $\sigma$  a  $\rho$ , bylo nutno konvenčně zvolit, že při  $k_0$  bude mít definující substituent  $\sigma = 0$ . Tímto substituentem je vodík. Hammettova rovnice v této formě není použitelná pro *ortho*-substituované deriváty, neboť při jejich reakcích se vedle indukčního a konjugačního efektu uplatňují i vlivy sterické.

Konstanta  $\sigma$  jako číselná veličina charakterizující určitý substituent má značný význam, neboť umožňuje kvantitativně vyjádřit vlastnosti atomů a funkčních skupin, které byly dosud popisovány pouze kvalitativně. Musíme si však především uvědomit, že vyjadřuje indukční i konjugační vliv určitého substituentu na benzenové jádro, na něž je vázán, a nikoliv vnitřní strukturu substituentu samého a vlastnosti s ní související.

Konstanty  $\sigma$  poskytly kvantitativní stupnici pro substituční efekty, které byly dříve srovnány pouze kvalitativně seřazením určitých skupin podle klesajících nebo stoupajících hodnot efektu. Zavedení takové stupnice znamená významný pokrok, i když nalezené číselné hodnoty jsou nepřesné.

Hodnota  $\rho$  je měřítkem citlivosti reakce k polárním vlivům a závisí na reakčním centru, na mechanismu reakce, na atakujícím činitle, na rozpouštědle a na teplotě. Nejvýznamnější je její interpretace pro mechanismus reakce. Kladné znaménko  $\rho$  značí, že tranzitní stav je stabilizován odtažením elektronů z reakčního centra a naopak.

Dosud známé hodnoty  $\sigma$  umožňují předvídat velké množství rovnovážných nebo kinetických konstant. Experimentálně se určuje obvykle hodnota  $\rho$ , což je úkol méně náročný. U studované reakce stačí stanovit kinetickou konstantu série sloučenin



Obr. 55. Závislost logaritmu disociační konstanty substituovaných aniliniových iontů na konstantách  $\sigma$

s neproměnnou funkční skupinou (např. aromatické kyseliny se substituenty  $p\text{-CH}_3\text{O-H}$ ,  $m\text{-Cl}$ ,  $m\text{-NO}_2$ ,  $p\text{-NO}_2$ ). Experimentálně nalezené hodnoty  $\log k$  vyneseme proti hodnotám  $\sigma$  a zakreslenými body proložíme přímkou, jejíž směrnice pak udává hodnotu  $\rho$ .

Tabulka 23. Některé hodnoty empirických konstant

Substituent	$\sigma_m$	$\sigma_p$	Substituent	$\sigma_m$	$\sigma_p$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,21	-0,83	$\text{C}_6\text{H}_5$	+0,06	-0,01
$\text{NH}_2$	-0,16	-0,66	H	0,0	0,0
OH	0,08	-0,37	$\text{CF}_3$	0,43	0,50
$\text{OCH}_3$	0,08	-0,27	CN	0,60	0,66
F	0,34	0,06	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,37	0,45
Cl	0,37	0,23	$\text{COOCH}_3$	0,35	0,43
Br	0,39	0,23	$\text{NO}_2$	0,71	0,78
I	0,35	0,28	$\text{SOCH}_3$	0,53	0,56
$\text{CH}_3$	-0,07	-0,17	$\text{SO}_2\text{CH}_3$	0,60	0,71

U elektrofilní substituce na jádru je pochopitelně nutné korelovat parciální reakční rychlosti pro substituci do jednotlivých poloh. Obvykle se kinetickým měřením zjistí celková reakční rychlost a analýzou produktů se určí poměr rychlostí do jednotlivých poloh. Přitom je třeba respektovat, že polohy *ortho* a *meta* jsou po dvou.

Platí tedy:

$$k = 2k_o + 2k_m + k_p$$

$$2k_o : 2k_m : k_p = p_o : p_m : p_p$$

kde  $p$  je procentový obsah.

Známe-li hodnotu  $q$ , můžeme z hodnot  $\sigma$  předpovědět poměrný procentový obsah izomerů *meta* a *para*.

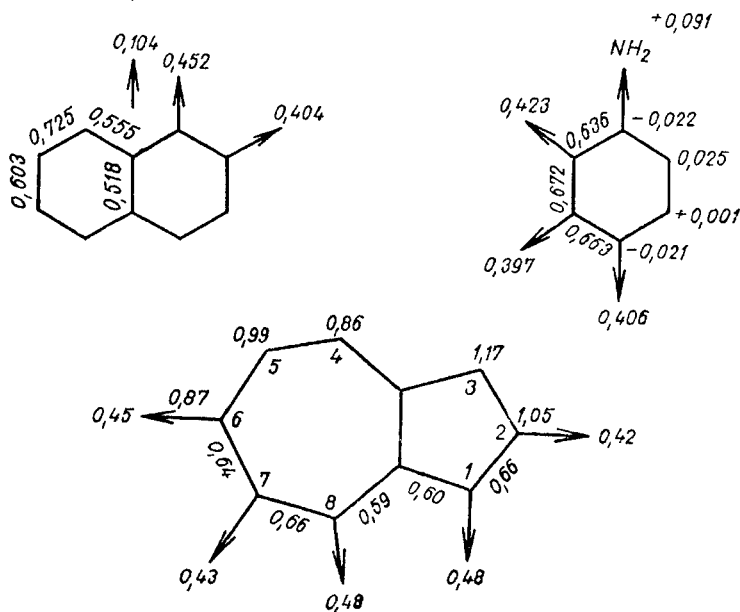
Kvantově chemická teorie reaktivity s použitím Hückelovy metody molekulových orbitalů (HMO) umožňuje vypočítat z rozvojových koeficientů dvě užitečné veličiny – elektronovou hustotu a řád vazby. Elektronové hustoty ( $q$ ) a řady vazeb ( $P$ ) se připisují k jednotlivým atomům a vazbám ve schematickém vzorci sloučeniny. Obrázek, který tak vznikne, se nazývá molekulový diagram. Kompletní molekulový diagram obsahuje ještě údaje o volných valencích ( $F$ ).

$$F = 1,732 - x$$

kde  $x$  je součet řádů vazeb vycházejících z určitého atomu; konstanta 1,732 platí pouze pro sekundární uhlíkové atomy.

Uvedené tři veličiny ( $q$ ,  $P$ ,  $F$ ) slouží k interpretaci průběhu substitučních a adičních reakcí, jakož i k předpovědím. Společně se nazývají statické indexy chemické reaktivity. Poloha mající nejvyšší (nejnižší) elektronovou hustotu  $q$  se pokládá za teoretické centrum elektrofilní (nukleofilní) substituce, poloha s nejvyšší hodnotou volné valence se pokládá za centrum radikálových substitucí a vazba vyznačující se maximálním řádem vazby se považuje za centrum adičních reakcí.

Jako příklad Hückelovy metody molekulových orbitalů uvádíme molekulový diagram naftalenu, anilinu a azulenu.





Chybějící údaje vyplývají ze symetrie molekuly. Z diagramu je zřejmé, že u naftalenu je uhlík 1 centrem elektrofilní reaktivity. Totéž lze říci o atomech 2 a 4 molekuly anilinu. V molekule azulenu jsou atomy 1 a 3 centry elektrofilní reaktivity a atomy 4 a 8 jsou centra nukleofilní reaktivity. Volné valence zde ukazují, že radikálové reakce budou nejnáze probíhat na atomech 1 (3) a 4 (8). Konečně z řádů vazeb lze usuzovat na maximální reaktivitu vazeb 1—2 (2—3) a 4—8 (7—8).

### 5.2.4 Radikálová reakce u aromatických sloučenin

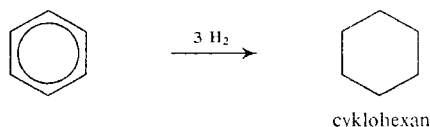
Ačkoliv jsou pro aromatické sloučeniny typické elektrofilní substituční reakce, známe i zde reakce, při nichž se uplatňuje radikálový mechanismus. Především to jsou reakce aromatických radikálů vznikajících rozkladem nestálých aromatických sloučenin nebo reakcí reaktivních radikálů jiného typu s aromatickými sloučeninami. V tomto případě je pozoruhodné, že reakce radikálů s aromatickými sloučeninami vede přednostně k substituci:



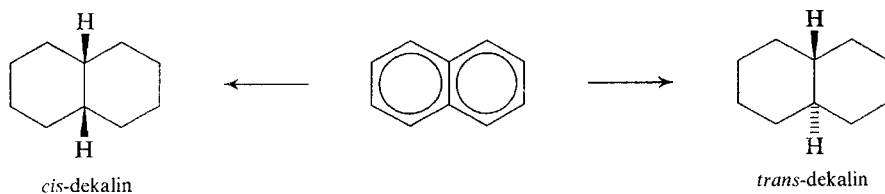
Homologický rozklad diazoniových solí bývá přisuzován Sandmayerově a Gattermannově reakci (str. 474).

Mnohem důležitější je katalytická hydrogenace aromatických uhlovodíků, vedoucí k cykloalkanům, a obecně katalytická hydrogenace aromatických sloučenin, vedoucí k sloučeninám částečně nebo zcela nasyceným (str. 118).

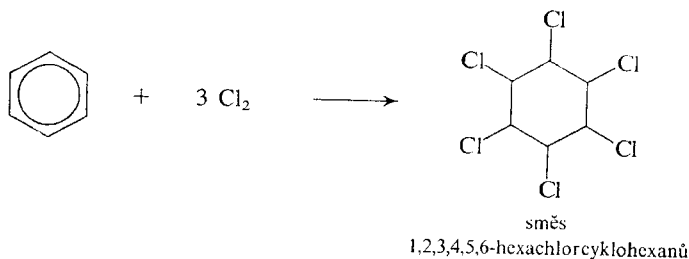
V technické praxi se hydrogenuje benzen na cyklohexan při teplotě 200 °C a tlaku 1 MPa na katalyzátoru, který tvoří nikl na křemelině.



Podobným způsobem vzniká z toluenu methylcyklohexan a z naftalenu podle podmínek hydrogenace *cis*-dekalin nebo *trans*-dekalin



Radikálovou reakcí je fotochemická adice chloru na benzen, při níž vzniká směs konfiguračně izomerních 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanů (str. 284):

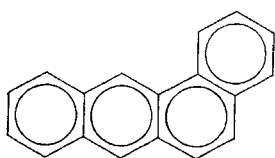


### 5.3 Fyzikální vlastnosti a biologické účinky

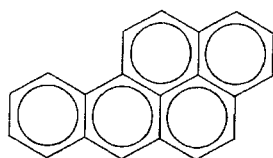
Benzen a některé jeho homology jsou kapaliny charakteristického zápachu. Právě pro tento zápach byly nazvány uhlovodíky aromatickými. Jsou nepatrně rozpustné ve vodě a nižší aromatické uhlovodíky jsou výbornými rozpouštědly; používá se jich např. k rozpouštění barev. Všechny aromatické uhlovodíky jsou hořlavé (hořlaviny I. třídy) a mají velké spalné teplo.

Také oktanové číslo aromatických uhlovodíků je velké (benzen má oktanové číslo 108, toluen 104), a proto se přidávají do motorových paliv. Body varu aromatických uhlovodíků plynule stoupají s relativní molekulovou hmotností. Přírůstek o methylenovou skupinu zvyšuje bod varu asi o 30 °C. Složitější situace nastává, když jde o body tání arenů, neboť bod tání nezávisí pouze na relativní molekulové hmotnosti, ale i na tvaru molekuly. Obecně platí, že čím je molekula souměrnější, tím vyšší má bod tání. Například benzen má mnohem vyšší bod tání (5,5 °C) než toluen (-95 °C). U disubstituovaných derivátů benzenů má obvykle izomer *para* vyšší bod tání než izomer *ortho* a *meta* a je z nich v daném rozpouštědle nejméně rozpustný. Vyšší alkylbenzeny, polyalkylbenzeny i kondenzované aromatické uhlovodíky jsou pevné.

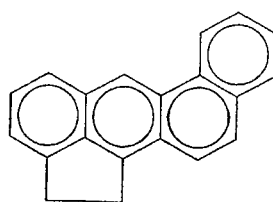
Aromatické uhlovodíky jsou jedovaté. Zvláště škodlivý je benzen, který působí zhoubně na krvevorné orgány. Proto se s ním musí opatrně zacházet. Pracovníci, kteří přicházejí do styku s aromatickými uhlovodíky, jsou pod stálou lékařskou kontrolou. Méně jedovatý je toluen, poněvadž se v lidském organismu snadno odbourává na benzoovou kyselinu. Proto se dnes benzen, pokud je to možné, nahrazuje toluenem. Zvláštní pozornost je třeba věnovat kondenzovaným uhlovodíkům. U některých z nich (1,2-benzanthracenu, 1,2-benzpyrenu, cholanthrenu) bylo zjištěno, že mohou vyvolat onemocnění podobná rakovině. Těmto látkám říkáme karcinogeny. Některé karcinogenní látky byly nalezeny v dehtu. S tím souvisí i známá skutečnost, že u osob pracujících s dehtem se často vyskytuje rakovina. 1,2-Benzpyren byl zjištěn také v cigaretovém kouři.



1,2-benzanthracen



1,2-benzpyren



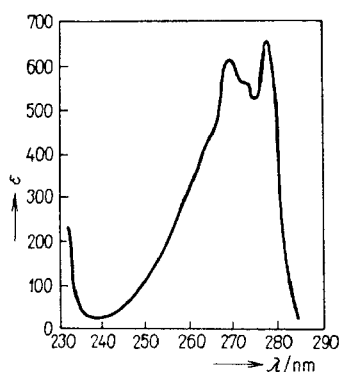
cholanthren

### 5.3.1 Ultrafialová a infračervená spektroskopie

Při určování struktury aromatických sloučenin se uplatňují téměř všechny moderní metody fyzikálně organické chemie. Především aromatické sloučeniny jako systémy s dokonalou konjugací absorbují světlo v ultrafialové oblasti. V ultrafialových absorpčních spektrech většiny aromatických sloučenin pozorujeme tři absorpční pásy, způsobené vesměs přechody  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Například ve spektru benzenu pozorujeme dva intenzivní absorpční pásy při  $\lambda = 184$  nm ( $\log \epsilon = 4,70$ ) a  $\lambda = 204$  nm ( $\log \epsilon = 4,87$ ) a konečně pás s jemnou strukturou v oblasti  $\lambda = 230$  až 270 nm. U substituovaných derivátů benzenu a u kondenzovaných aromatických sloučenin jsou tyto pásy posunuty směrem k větším vlnovým délkám.

Není bez zajímavosti, že se stejnými pásy se setkáváme i u nebenzoidních aromatických sloučenin.

U kondenzovaných aromatických uhlovodíků, zvláště substituovaných, v nichž je větší počet dvojných vazeb v konjugaci, se absorpce světelného záření rozšíří z krátkovlnné ultrafialové oblasti i do oblasti viditelné. Látky se nám jeví jako barevné.



Obr. 56. Ultrafialové spektrum  
1,2,4,5-trimethylbenzenu  
(v cyklohexanu)

Nejprve se absorbuje fialová část spektra, látky mají žlutý odstín. Obecně je odstín závislý na tom, které vlnové délky z bílého světla jsou absorbovány nejméně. Téměř všechna organická barviva jsou odvozena od aromatických sloučenin. Čím je konjugace dokonalejší, tím je odstín tmněší. Extrémním případem je tuha, jejíž molekuly jsou tvořeny samými všestranně kondenzovanými aromatickými jádry. Proto absorbuje všechny druhy světla, je černá. Viditelná spektra, která mají stejnou podstatu jako spektra ultrafialová a liší se od nich pouze vlnovou délkou, mají největší význam při studiu organických barviv.

Infračervená spektroskopie se též dobře uplatňuje v aromatické řadě. Aromatické jádro se v infračerveném spektru projevuje výraznými absorpčními pásy, které mohou sloužit k průkazu aromatické sloučeniny. Infračervená spektra aromatických sloučenin jsou proti spektrům sloučenin alifatických či alicyklických mnohem členitější. Pomocí infračervené spektroskopie můžeme jednoduše zjistit, o jaký substituční derivát jde a jak jsou substituenty k aromatickému jádru připojeny.

### 5.3.2 Ramanova spektroskopie

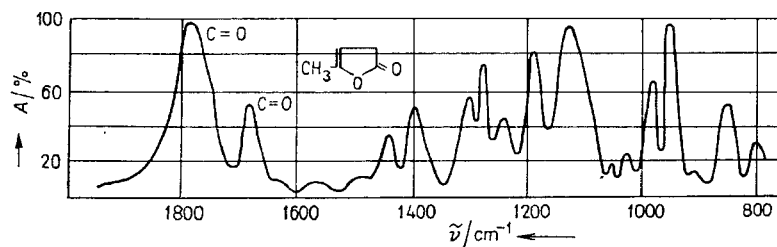
Ramanova spektroskopie poskytuje podobně jako spektroskopie infračervená velmi cenné informace o struktuře organických, zejména aromatických sloučenin. Principem Ramanovy spektroskopie je, že monochromatické světlo se při průchodu pro-

Tabulka 24. Závislost vlnočtů Ramanova spektra na substituci na benzenovém jádru ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

Benzen	Monosubstituované deriváty benzenu	<i>Ortho</i> -disubstituované deriváty benzenu	<i>Meta</i> -disubstituované deriváty benzenu	<i>Para</i> -disubstituované deriváty benzenu	Polysubstituované deriváty benzenu
				460	
606	618	580	535		510
				644	550
			690		700
		700	715		
	740	740			740
	780			802	
850				825	
992					
	1001	1035	1010		
	1027	1063			
			1098		
1173	1156				
	1178	1155	1172	1198	
					1254
	1202	1216	1205		1292
		1385	1381	1377	1378
1584	1585	1582	1593	1578	1570
1605	1604	1605	1610	1619	1614
2949	3075	3075	3075	3075	3075
3047					
3062					
3186					

Tabulka 25. Vlnočet Ramanova spektra různě substituovaných olefinů ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

		210			
	297		261	251	
	413		394	301	319
435		488	434	385	503
	581			470	547
631	640			526	
	702	742	703	745	
		809	804		821
	892	892	888		
911				958	
922	970	1023	1002	1003	1023
				1112	
		1163			
1298		1303		1304	
	1376	1376	1383	1350	
1415			1414	1382	
1642	1652	1671	1653	1673	1672
2998	3013	3001	2987	3023	
3079			3078		



Obr. 57. Infračervené spektrum  $\alpha$ -angelikalaktonu

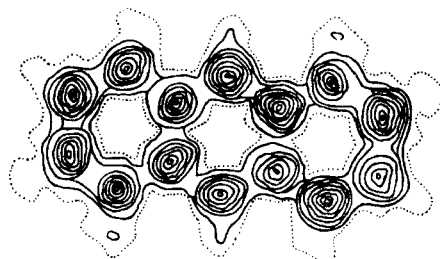
puštěným materiálem částečně pohltí a částečně rozptýlí. Spektrálnímu rozboru se podrobí nikoliv prošlé světlo jako při infračervené spektroskopii, nýbrž světlo rozptýlené pod úhlem  $90^\circ$  k ose dopadu. Převážná část rozptýleného záření má stejnou vlnovou délku jako světlo zdroje, ale menší část má vlnovou délku jinou. Významné pro využití tohoto jevu při studiu struktur organických látek je, že rozdíl mezi vlnočtem těchto linií a vlnočtem původního záření, označovaný jako Ramanův posun, nezávisí na podmínkách měření a rovná se vlnočtům některých pásů zkoumané sloučeniny v infračerveném absorpčním spektru. Přestože vlnočty Ramanových posunů odpovídají vlnočtům v infračervených spektrech, nemohou se navzájem nahradit, neboť některé vlnočty chybějí v prvých a jiné zase v druhých spektrech. Proto se infračervená a Ramanova spektra vzájemně doplňují. Z Ramanových spekter se velmi často dovídáme o velmi jemných strukturních odstínech. Jsou zvláště vhodná k rozlišování struktury olefinů a různě substituovaných derivátů benzenu.

### 5.3.3 Difrakce paprsků X, elektronů a neutronů

Působíme-li na organickou sloučeninu paprsky, jejichž vlnová délka se řádově rovná délce molekul, tj. rentgenovými paprsky nebo svazkem elektronů nebo neutronů, chovajícím se podobně jako vlnové záření, dochází na jednotlivých místech molekuly k ohybu čili difrakci paprsků.

Při difrakci rentgenových paprsků používáme jako zdroje paprsky o vlnové délce  $\lambda = 0,15$  nm, což je přibližná délka jednoduchých vazeb C—C v organických látkách. Jde v podstatě o aplikaci metod krystalografie na studium pevné fáze organických sloučenin. Ke studiu se musí použít pravidelně vyvinutých krystalů, pro jejichž vnitřní strukturu je charakteristické mnohonásobné opakování určitých strukturních elementů v trojrozměrném prostoru. Je však třeba si uvědomit, že většina organických látek tvoří tzv. molekulární krystaly, jejichž stavebními jednotkami jsou molekuly, a nikoliv ionty, jak tomu je u anorganických solí. Úhel ohybu paprsků závisí na vlnové délce dopadajícího záření a na prostorovém uložení jednotlivých atomů; umožňuje proto měřit vzdálenosti a úhly mezi atomy a získat tak představu o prostorové stavbě molekul. Rentgenové paprsky dovolují za příznivých podmínek přesnou lokalizaci jednotlivých atomů v molekule krystalické látky. U krystalických organických látek lze tedy tímto způsobem určovat nejen konstituci, ale i relativní uspořádání substituentů na jednotlivých atomech, popř. podrobnosti konformačního uspořádání. Při částečné strukturní analýze získáme údaje o velikosti elementární buňky krystalu dané organické sloučeniny i o prvcích symetrie, podle níž jsou molekuly v této buňce umístěny. V některých případech postačí tyto informace k potvrzení navržené struktury nebo rozhodnutí mezi několika alternativami. Při úplné strukturní analýze je nutno vyhodnotit geometrii difrakčního obrazce a intenzitu všech získaných reflexů. Při této příležitosti je třeba zdůraznit, že ohyb rentgenových paprsků nastává o gradienty elektronové hustoty kolem atomů, nikoliv tedy o samotné atomy. Polohu atomů můžeme specifikovat jako místa největší hustoty elektronů. Těžší atomy,

v jejichž elektronovém obalu je více elektronů, se po této stránce projevují výrazněji než atomy lehčí. Proto nelze pomocí rentgenové difrakce zjišťovat např. polohu vodíkových atomů. Na jejich umístění v elementární buňce můžeme jen přibližně usuzovat z polohy těžších atomů, na něž jsou atomy vodíku vázány.



Obr. 58. Diagram elektronových hustot v molekule anthracenu

Data se zpracovávají pomocí samočinných počítačů. Tato technika umožnila vyřešit na základě rentgenové difrakce i strukturu velmi složitých molekul, jako je molekula vitamínu B<sub>12</sub> nebo některých bílkovin.

Významné poznatky byly získány i o geometrii některých aromatických sloučenin. Tak se např. zjistilo, že molekuly bifenyly jsou v krystalové mřížce planární.

Použijeme-li elektronové difrakce, má svazek elektronů menší pronikavost než rentgenové paprsky, a hodí se proto pro studium plynů a par. Poněvadž zde dochází k ohybu svazků elektronů na gradientu elektrostatického potenciálu v molekule, lze touto metodou v podstatě zachytit i polohu atomů vodíku v molekule.

Při difrakci neutronů používáme svazek neutronů. Neutrony nemají elektrický náboj, takže snadno pronikají elektronovými obaly sloučenin a k jejich odrazu dochází až od atomových jader. To umožňuje využití této metody k nejpřesnějšímu určení meziatomových vzdáleností a valenčních úhlů.

## 5.4 Izolace a syntéza aromatických uhlovodíků

### Izolace aromatických uhlovodíků

Základním zdrojem aromatických uhlovodíků je uhlí a ropa. Uhlí se podrobuje vysokotepelné karbonizaci za nepřístupu vzduchu (koksování). Plynné zplodiny obsahují vedle methanu (kolem 30 %) a vodíku (kolem 50 %) menší množství uhlovodíků, zvláště benzenu a toluenu, které se získávají vypíráním. Pevným produktem je koks. Pro chemický průmysl je nejdůležitější kapalný produkt — dehet, který se frakčně destiluje — jednotlivé frakce se chemicky dělí, aby se oddělily neutrální uhlovodíky od látek kyselých a zásaditých povahy.

Nejnižší vroucí frakce obsahuje benzen, toluen, všechny tři izomerní xyleny, ethylbenzen a některé další homology benzenu. Mimoto je v ní obsažen cyklopentadien.

Z dusíkatých látek obsahuje tato frakce hlavně anilin, pyridinové zásady a pyrrol. Výše vroucí frakce obsahuje hlavně naftalen, oba methylnaftaleny a inden. Z kyselých látek fenoly a všechny tři izomery kresolu a xylenu. Z dusíkatých látek jsou to hlavně toluidiny, chinolin a isochinolin.

Frakce vroucí za ještě vyšší teploty se skládá zejména z různých homologů naftalenu, acenaftenu, bifenyly a různých methylchinolinů.

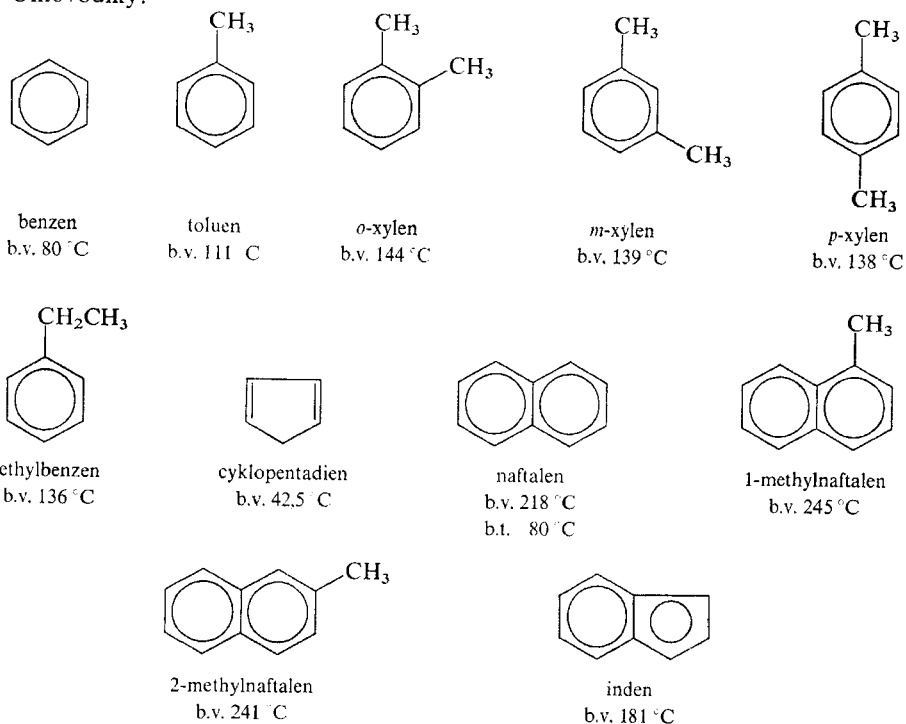
Nejvýše vroucí izolovaná frakce, tzv. anthracenový olej, obsahuje jako nejcennější složku anthracen, dále fenanthren a fluoren, z dusíkatých látek karbazol, indol a akridin. V destilačním zbytku jsou obsaženy různé kondenzované aromatické uhlovodíky (např. chrysen a pyren) a volný uhlík. Ze sirných sloučenin obsažených v dehtu uvedme alespoň thiofen, který provází benzen.

Získané jednotlivé frakce se zbavují kyselých podílů pomocí louhu, načemž se odstraňují zásadité podíly působením kyseliny sírové. Takto ochuzené frakce se zpracovávají na uhlovodíky.

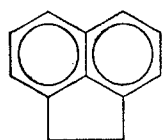
Z nejnižší vroucí frakce se získává benzen (o bodu varu 80 °C), toluen (o bodu varu 111 °C) a směs xylenů (o bodu varu kolem 140 °C). Vyšší frakce se zpracovávají vymražením na naftalen a anthracen.

Xylenová frakce, z níž je nejžádanější *p*-xylen, se rozdestilovává v koloně, při čemž se vydestiluje těkavější směs *m*-xylynu a *p*-xylynu, která se dělí chemickou cestou.

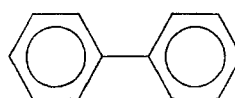
Uhlovodíky:



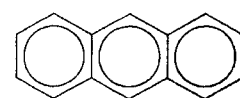




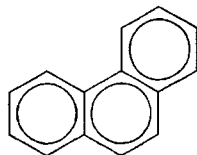
acenaftén  
b.v. 278 °C



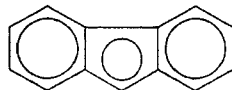
bifényl  
b.v. 254 °C  
b.t. 69 °C



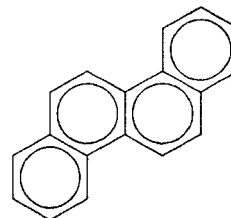
anthracén  
b.v. 354 °C  
b.t. 216 °C



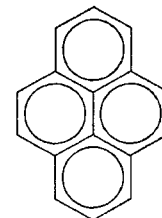
fenanthren  
b.v. 340 °C  
b.t. 101 °C



fluoren  
b.v. 295 °C  
b.t. 114 °C

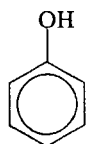


chrysen  
b. t. 253 °C

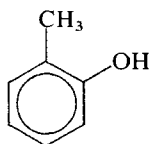


pyren  
b.t. 151 °C

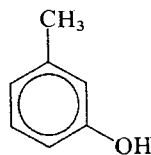
#### Kyselé složky dehtu:



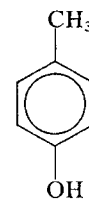
fenol  
b.t. 42,5 °C



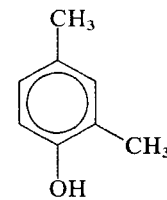
*o*-kresol  
b.t. 30 °C



*m*-kresol  
b.v. 201 °C

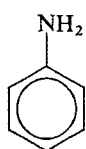


*p*-kresol  
b.t. 35,5 °C

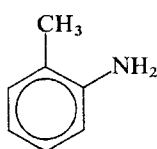


2,4-xylenol  
b.t. 26 °C

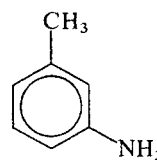
#### Zásadité složky dehtu:



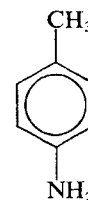
anilin  
b.v. 185 °C



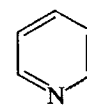
*o*-toluidin  
b.v. 200 °C



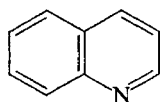
*m*-toluidin  
b.v. 203 °C



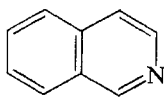
*p*-toluidin  
b.v. 200 °C



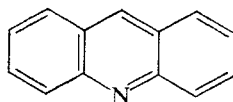
pyridin  
b.v. 115 °C



chinolin  
b.v. 238 °C

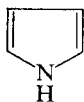


isochinolin  
b.v. 242 °C

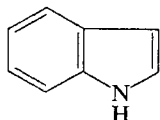


akridin  
b.t. 111 °C

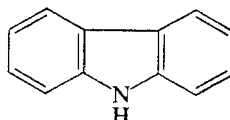
Dusíkaté sloučeniny, nemající zásaditý charakter:



pyrrol  
b.v. 131 °C

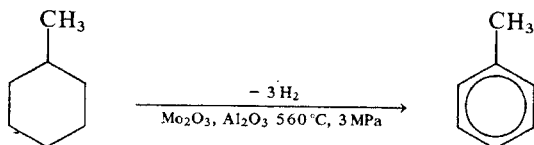


indol  
b.t. 52 °C



karbazol  
b.t. 238 °C

Druhým nejdůležitějším zdrojem pro získávání aromatických uhlovodíků je reformování benzínů, jímž se získávají benzíny s vyšším oktanovým číslem. Reformování lze upravit tak, že při něm vznikne tolik aromatických uhlovodíků, že je můžeme oddělit extrakční destilací. Tento způsob získávání aromatických uhlovodíků nabývá stále většího významu.



Některé druhy ropy sice obsahují určité množství aromatických uhlovodíků, avšak přímé izolace se používá jen málo.

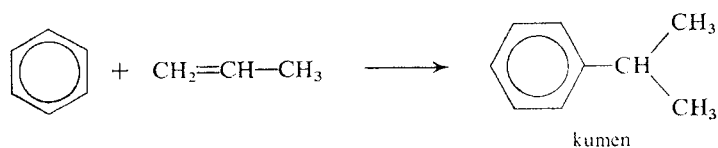
Aromatické uhlovodíky jsou základní surovinou četných odvětví chemického průmyslu, např. při výrobě barviv, výbušnin, plastů, léčiv atd.

### Syntéza aromatických uhlovodíků

Průmyslově se provádí alkylace benzenu ethylenem a je základem výroby jednoho z nejdůležitějších monomerů – styrenu.



Obdobná alkylace benzenu propylenem vede ke kumenu, který je základní surovinou pro výrobu fenolu (str. 338).

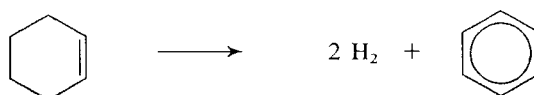


Alkyací benzenu vyššími olefiny nebo alkylhalogenidy ( $\text{C}_9$  až  $\text{C}_{12}$ ) se získávají alkylaromatické uhlovodíky důležité pro výrobu alkylensulfonátů – dnes velmi rozšířených pracích prostředků (str. 397).

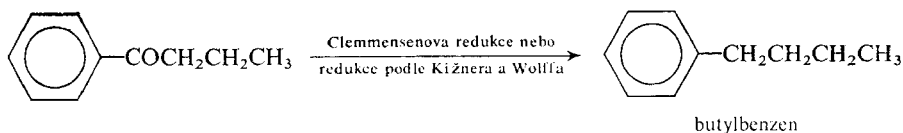
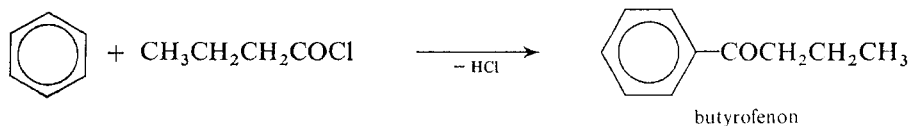


Průmyslově se ze směsi xylenu vymraňuje *p*-xylen. Matečné louhy se katalyticky izomerují za použití katalyzátorů Friedelovy–Craftsovy reakce. Ustává se termodynamická stabilní rovnováha obsahující asi 20% *p*-xylen; z ní se zhruba dvě třetiny opět vymrazí a izomerace se opakuje. Ostatní laboratorní syntézy aromatických uhlovodíků vycházejí téměř vždy z jednoduchých sloučenin obsahujících již aromatické jádro. Jsou to tyto typy syntéz:

1. Dehydrogenace zcela nebo částečně nenasycených uhlovodíků:

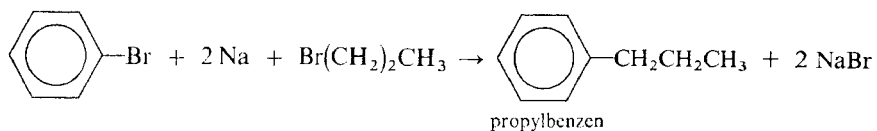


2. Friedelova–Craftsova alkylace nebo acylace spojená s redukcí karbonylové skupiny na skupinu methylenovou. Tato reakce není spojena s izomerací.

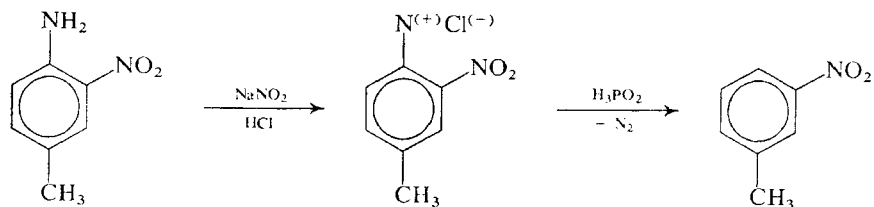


3. Metoda Wurtzova–Fittigova, při níž se působí na halogenderivát aromatického uhlovodíku (nejlépe bromidu) alkylhalogenidem v přítomnosti sodíku. Reakci provázejí vždy obě zbývající možné reakce. Reakce mezi dvěma molekulami arylhalo-

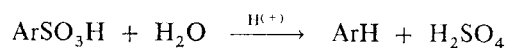
genidu však probíhá velmi pomalu a produkt reakce mezi dvěma molekulami alkylhalogenidu – alkan – je obvykle mnohem těkavější a lze jej snadno oddělit.



4. Reduktivní eliminace dusíku z aromatických aminů přes diazoniové soli, např.



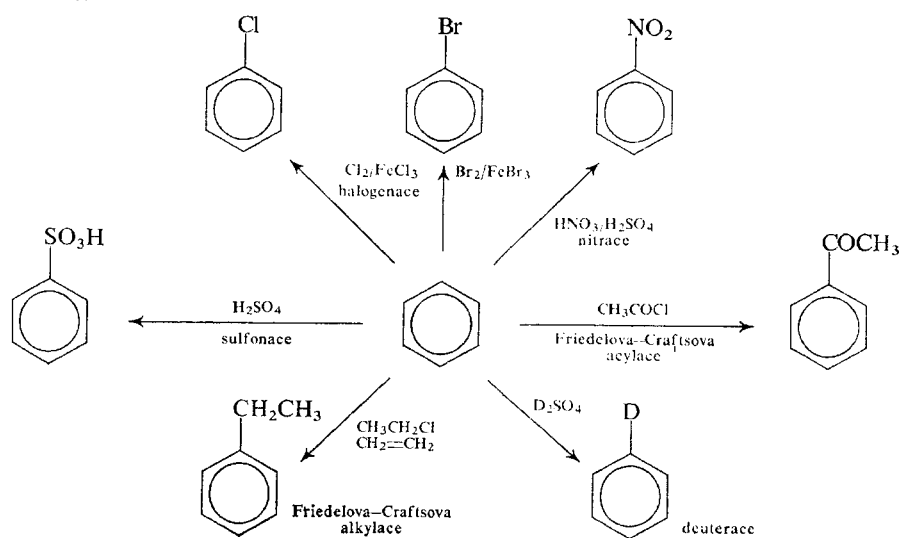
5. Hydrolyzá sulfonových kyselin:



## SOUHRN

Aromatické sloučeniny jsou cyklické planární konjugované uhlovodíky a jejich deriváty.

I. Pro aromatické uhlovodíky a jejich deriváty jsou typické elektrofilní substituční reakce.

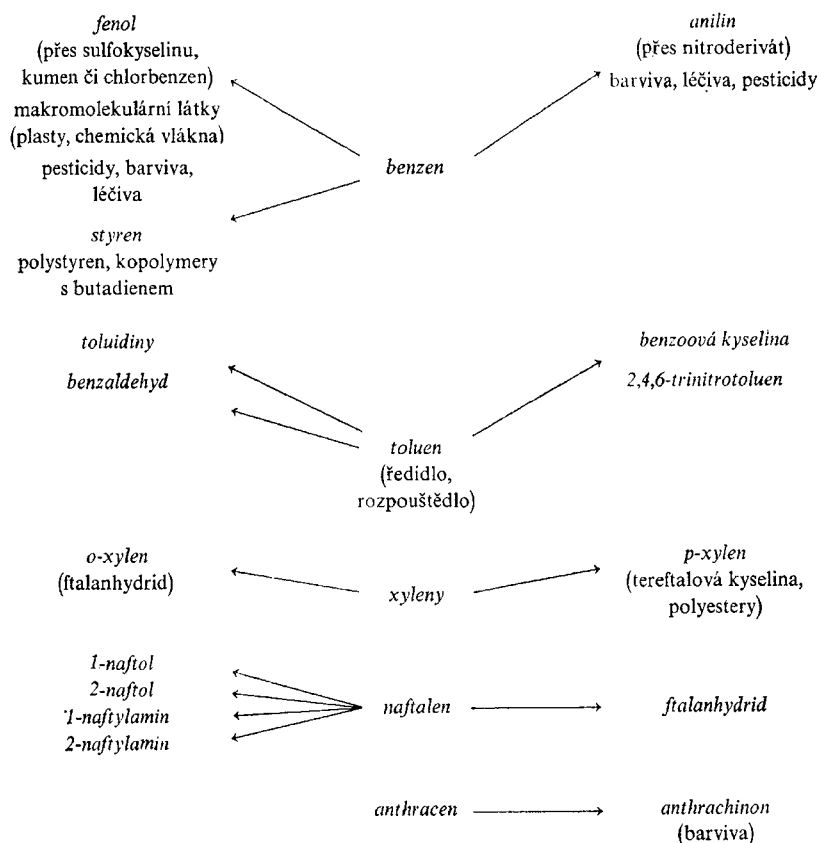


Při tvorbě biderivátů dirigují substituenty I. třídy vstup dalšího substituentu do polohy *ortho* a *para* s aktivací. Naproti tomu substituenty II. třídy orientují vstup dalšího substituentu do polohy *meta* s deaktivací. U naftalenu probíhá halogenace a nitrace do polohy 1, sulfonace a Friedelovy–Craftsovy acylace, které jsou reakcemi vratnými, substituent vstupuje do polohy 1 nebo 2.

II. Adiční reakce u aromatických uhlovodíků jsou méně běžné a probíhají ne-  
snadněji než v alifatické řadě. Nejvýznamnější z nich je katalytická hydrogenace,  
vedoucí k cykloalkanům, a fotochemicky prováděná adice chloru na benzen.

III. Hlavním zdrojem aromatických uhlovodíků je kapalný produkt destilace  
uhlí za nepřístupu vzduchu – dehet a v poslední době ropa.

IV. Hlavní obory použití aromatických uhlovodíků ukazuje tento přehled:



## 6. HALOGENERIVÁTY

### 6.1 Názvosloví a struktura halogenderivátů

#### 6.1.1 Deriváty uhlovodíků, substituenty, charakteristické skupiny, topicita

Nahradíme-li vodíkové atomy na uhlících uhlovodíků jinými atomy nebo skupinami atomů, než jsou uhlovodíkové zbytky jako alkyly, arylly apod., dospějeme ke všem ostatním sloučeninám zařazovaným do organické chemie, které jsou z tohoto hlediska deriváty uhlovodíků. Podle substitučního nomenklaturního principu, jehož základem je u každé organické sloučeniny hlavní, tj. nejdelší uhlíkový řetězec alkanu, se atomy nebo atomové skupiny, jež některý vodík v alkanu nahradily, nazývají substituenty. Mezi substituenty tedy počítáme jak uhlovodíkové zbytky, tak heteroatomy a skupiny, které je obsahují. Přítomnost substituentu můžeme v názvu vyjádřit buď předponou jako v nomenklatuře uhlovodíků, anebo zakončením, jak to ukazuje tab. 26.

Mezi substituenty mají výjimečné postavení tzv. charakteristické skupiny. Nazývají se tak proto, že molekule derivátu udělují typické vlastnosti, odlišující je od matečného uhlovodíku. Mezi charakteristické skupiny patří všechny jednovalné atomy mimo vodík a všechny skupiny atomů mimo uhlovodíkové a heterocyklické zbytky vázané k hlavnímu řetězci přímou vazbou mezi dvěma uhlíky. Charakteristické skupiny rozhodují o výběru hlavního řetězce a o jeho číslování. U každého derivátu se hlavním řetězcem vždy stává ten, který nese nejvíce charakteristických skupin, a číslování se zpravidla volí tak, aby uhlíky nesoucí charakteristické skupiny měly čísla co nejnižší. Charakteristická skupina, kterou lze vyjadřovat zakončením, se při tvorbě názvu stává skupinou hlavní a rozhoduje o číslování řetězce, protože musí mít co nejmenší číslo. Zakončením však může být vyjádřena pouze přítomnost jediné z charakteristických skupin, všechny ostatní musí být uvedeny jako prefixy. O tom, kterou z několika charakteristických skupin zvolíme za hlavní a vyjádříme ji zakončením názvu, rozhodují pravidla o prioritě. V tab. 26 jsou charakteristické skupiny seřazeny podle klesající priority. U charakteristických skupin a ostatních substituentů, které lze vyjadřovat pouze předponami, je prioritou pro číslování uhlíků řetězce dána pořadí, které má první písmeno této předpony v mezinárodní abecedě.

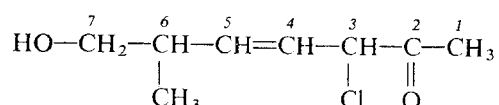
Tabulka 26. Označení charakteristických skupin

Charakteristická skupina	Předpona	Zakončení	Druh derivátu	Obecný název nasyceného derivátu
$\overset{(+)}{=}N=$ , $\overset{(-)}{=}O-$ , $\overset{(+)}{=}S-$	-onio-, -onia-	-onium	„oniové“ kationty	tetraalkyl- amonium, trialkyloxonium, trialkylsulfonium
—COOH	karboxy-	-ová kyselina, -karboxylová kyselina	karboxylové kyseliny	alkanová kyselina cykloalkan- karboxylová kyselina
—SO <sub>3</sub> H	sulfo-	-sulfonová kyselina	sulfonové kyseliny	alkansulfonová kyselina
—COOR	alkoxy- karbonyl-	-át nebo -oát -karboxylát	estery	alkylalkanoát alkyl-cykloalkyl- karboxylát
—COCl	chlorkarbonyl- chlorformyl-	-yl nebo -oyl chlorid -karbonyl chlorid	acylchloridy	alkanoylchlorid
—CONH <sub>2</sub>	aminokarbonyl- karbamoyl-	-amid -karboxamid	acylamidy	cykloalkan- karbonylchlorid alkanamid cykloalkan- karboxamid
—C≡N	kyan-	-nitril -karbonitril	nitrily kyselin	alkannitril cykloalkan karbonitril
—CH=O	oxo- formyl-	-al -karbaldehyd	aldehydy	alkanal cykloalkan- karbaldehyd
$\begin{array}{c} O \\    \\ -C- \\   \\ -OH \end{array}$	oxo- hydroxy-	-on -ol	keton hydroxy deriváty	alkanon alkanol
—SH	merkpto-	-thiol	thioalkoholy	alkanthiol
—O—OH	hydroperoxy-	-hydroperoxid	hydroperoxydy	alkylhydro- peroxid
—NH <sub>2</sub>	amino-	-amin	aminy	alkanamin
—OR	alkoxy-	—	ethery	alkoxyalkan
—SR	alkylthio-	—	thioethery	alkylthioalkan
—Br	brom-	—	bromderiváty	bromalkan
—Cl	chlor-	—	chlorderiváty	chloralkan
—F	fluor-	—	fluorderiváty	fluoralkan
—J	jod-	—	jodderiváty	jodalkan
—NO <sub>2</sub>	nitro-	—	nitroderiváty	nitroalkan

Správný název organické sloučeniny se tedy v podstatě tvoří takto:

1. stanoví se hlavní charakteristické skupiny, tj. určí se zakončení názvu,
2. stanoví se hlavní řetězec, který musí obsahovat
  - a) maximální počet charakteristických skupin,
  - b) maximální počet násobných vazeb, jež se zahrnují do zakončení, při čemž nesmí být porušena podmínka sub a),
  - c) maximální počet uhlíkových atomů za zachování podmínek sub a) i b),
3. očísloví se uhlíky hlavního řetězce tak, že hlavní charakteristická skupina nese co nejnižší číselný lokant,
4. sestaví se úplný název z předpon označených číselnými lokanty a seřazených podle mezinárodní abecedy, dále z kmene názvu odpovídajícího alkanu hlavního řetězce a konečně ze zakončení, které se může skládat pouze ze dvou, číselnými lokanty rovněž označených přípon, z nichž prvá označuje nenasycenost řetězce a druhá hlavní charakteristickou skupinu.

Podle toho má sloučenina o struktuře

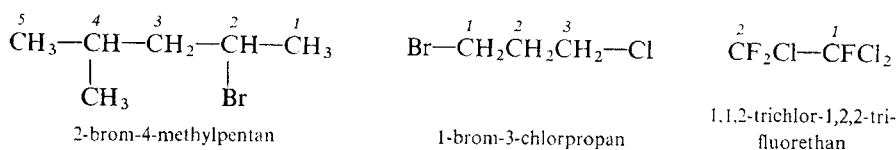


správný název 3-chlor-7-hydroxy-6-methyl-4-hepten-2-on, a nikoliv např. 2-methyl-5-chlor-6-oxo-3-hepten-7-ol.

Deriváty uhlovodíků lze třídít i podle topicity (řec. topos = místo). Je-li substituce provedena pouze na jednom uhlíku, mluvíme o monotopických derivátech, je-li provedena na dvou, jde o deriváty ditopické. Substitucí na více uhlících vznikají polytopické deriváty. Nahradiíme-li na jednom uhlíku jeden, dva, tři nebo čtyři vodíky, získáme monotopické monosubstituované, disubstituované, trisubstituované nebo tetrasubstituované deriváty. Pojem topicity zavedl Emil Votoček (1872 až 1950), profesor VŠCHT v Praze, který se proslavil svými pracemi v oboru cukrů, zejména methylpentos, a svými, na tehdejší dobu vynikajícími klasickými učebnicemi anorganické a organické chemie ovlivnil vysokoškolskou výuku u nás.

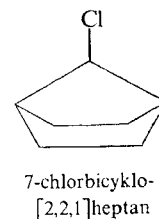
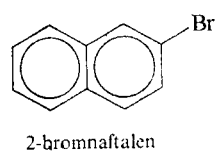
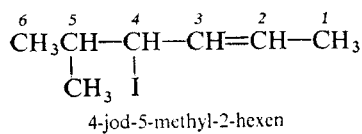
### 6.1.2 Základní typy halogenderivátů a jejich názvosloví

Univerzálním způsobem vytváření názvů halogenderivátů na substitučním principu je způsob, při němž se předpona, vyjadřující druh halogenu, zařazuje s číselným lokantem při zachování abecedního pořádku, kterým se řídí i číslování, před název uhlovodíkového základu:

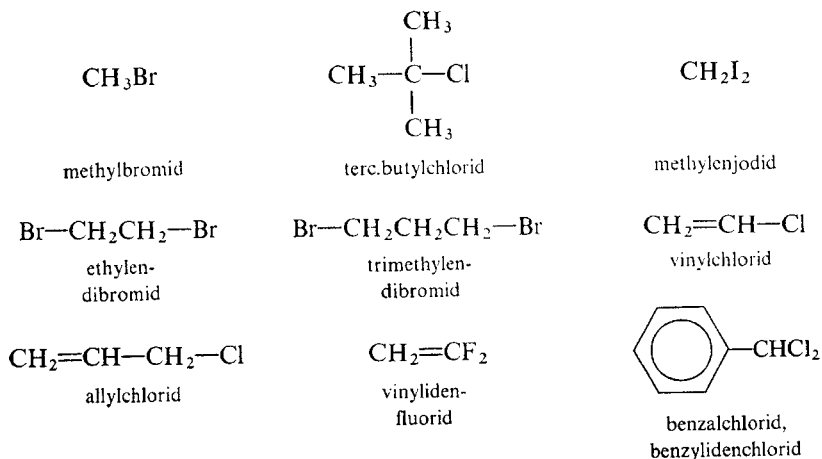




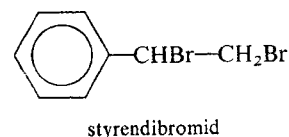
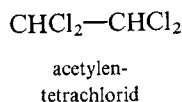
Výjimkou jsou sloučeniny, kde způsob číslování předpisuje násobná vazba nebo cyklický resp. polycyklický systém:



Pro jednoduché halogenderiváty jsou ovšem v praxi dosud nejběžnější názvy na radikálovém nomenklaturním principu, i když se doporučuje je potlačovat. Tvoří se připojením zakončení -fluorid, -chlorid, -bromid nebo -jodid k názvu radikálu, kterým se v tomto případě rozumí uhlovodíkový zbytek:



Někdy se používají i názvy tvořené podle adičního nomenklaturního principu, kdy se ke jménu nenasycené sloučeniny přidává koncovka udávající počet a druh halových atomů, které k ní byly adovány:

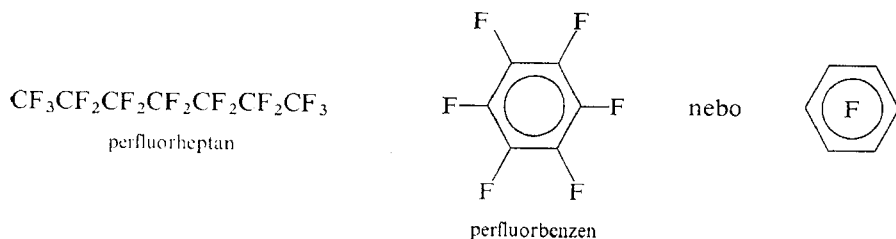


Konečně ani triviální názvy zatím nevytizely a běžně se s nimi setkáváme zejména u trihalogenderivátů methanu:



Jak již bylo uvedeno, jsou názvy tvořené na radikálovém, adičním principu i triviální názvy reliktem předstrukturálních teorií; ve starší literatuře se s nimi často setkáme, ale je rozumné je omezovat.






U halogenderivátů, které mají všechny vodíkové atomy nahrazeny stejným halogenem, lze tvořit názvy i připojováním předpony perfluor-, perchlor-, perbrom- a period- k názvu uhlovodíku. Toto názvosloví je běžné zejména u perfluorsloučenin:



### 6.1.3 Vlastnosti vazby uhlík—halogen

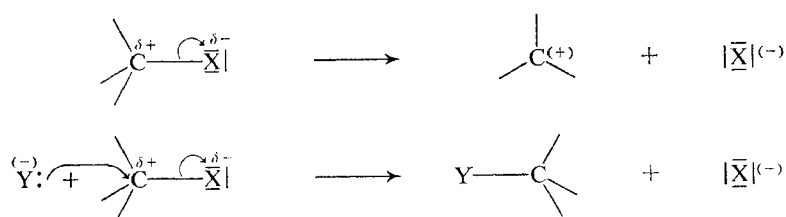
Hodnoty uvedené v tab. 27 ukazují, že se průměrná délka vazeb uhlíku s halogenem zvětšuje v pořadí  $\text{C—F} < \text{C—Cl} < \text{C—Br} < \text{C—I}$ . Ve stejném pořadí se zvětšují

Tabulka 27. Vlastnosti vazby uhlík—halogen

Vazba	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Polarizace (%) 	~40	~10	~2	0
Délka vazby (nm)  =C—X  ≡C—X C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —X	0,137 0,133 0,127 0,1328	0,177 0,172 0,1635 0,170	0,194 0,189 0,179 0,185	0,214 0,209 0,199 0,205
Energie vazby (kJ mol <sup>-1</sup> )  =C—X 	460 486	339 352	285 301	239 272

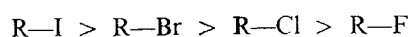
i valenční úhly X—C—X v rozmezí od 108° do 112°. Průměrná energie vazeb, která je na délce vazeb nepřímo závislá, se v uvedeném pořadí zmenšuje.

Charakteristikou vazby C—X (X = halogen) je dipólový moment C $\leftrightarrow$ X (kap. 3.2.1.3) a jeho výrazem je polarita, daná rozdílem elektronegativit spojených atomů (tab. 3 na str. 52 a 5 na str. 53). Důsledkem polarizace vazby C—X je přesun záporného náboje  $\delta^-$  do blízkosti halogenu. Tento posun elektronů vazby je spojen se zřetěďováním elektronové hustoty na uhlíku, což vyvolává převahu parciálního kladného náboje jádra  $\delta^+$ . Tuto polarizaci lze vyjádřit v procentech iontového náboje na spojených atomech (viz tab. 27). Nejpolarizovanější jsou vazby C—F, kdežto polarita vazeb C—I je malá a přibližně se rovná polaritě vazeb C—H. Nerovnoměrné rozložení elektronové hustoty mezi spojenými atomy má na vazby, vycházející z uhlíku, negativní indukční efekt  $-I_s$  (kap. 3.1.4.1). Polarita vazby umožňuje za podmínek iontových reakcí její rozštěpení na kation a anion, resp. substituci halogenu aniontem nebo nukleofilním činidlem:



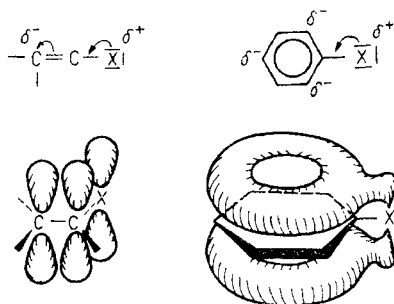
Štěpení vazby C—X je ovšem závislé hlavně na tom, jak snadno lze porušit rovnovážnou distribuci elektronů na vazbě a dosahovat dodatečného posunu vazebních elektronů směrem k elektronegativnějšímu atomu až do takové mezní hodnoty, kdy dojde k odštěpení aniontu (tzv. polarizovatelnost vazby). Je zřejmé, že dodatečný posun elektronů  $\sigma$  na polární vazbě, vyvolaný rozpouštědlem nebo částicemi činidla, bude snadnější v případech, kdy je k atomu s parciálním kladným nábojem vázán atom s malou afinitou k vazebním elektronům a s větším atomovým poloměrem. To vysvětluje, proč reaktivita halogenderivátů, tj. snadnost heterolytického štěpení vazby C—X, stoupá od vazby C—F směrem k vazbě C—I.

Reaktivita halogenderivátů:



Jestliže však je halogen vázán na uhlík, z něhož vychází systém vazeb  $\pi$ , ovlivní vlastnosti vazby C—X konjugační nebo mezomerní efekt  $+K$  (kap. 3.1.4.2), spočívající v interakci volných elektronových párů (elektronů  $n$ ) halogenu s elektrony  $\pi$  systému násobných vazeb. Jak je uvedeno v tab. 27, projeví se tato skutečnost fyzikálně ve zkrácení vazby C—X a ve zvýšení její průměrné energie. Chemickým projevem uvedeného fenoménu je znesnadnění iontového štěpení této vazby nukleofilními činidly,

protože konjugací dochází ke zvýšení elektronové hustoty v orbitalech elektronů  $\pi$  a reaktivním centrem se stává jiné místo v molekule, jak to představují např. elektrofilní substituce aromatických derivátů (kap. 5.2.2).



Obr. 59. Konjugace elektronů n halogenu s elektrony  $\pi$

K podstatnému zkracování vazeb a ke zvyšování jejich disociační energie dochází také u alifatických a alicyklických polyfluorderivátů, přestože konjugace  $n-\pi$  zde není možná. Například u fluorderivátů methanu nalézáme tyto hodnoty v tab. 28.

Tabulka 28. Některé fyzikální vlastnosti fluorderivátů methanu

Fluorderiváty	Délka vazby C—F (nm)	Valeční úhel F—C—F (stupeň)	Disociační energie vazby C—F ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{F}$ methylfluorid	0,1385	—	447,99
$\text{CH}_2\text{F}_2$ difluormethan	0,1358	108,3	458,87
$\text{CHF}_3$ trifluormethan	0,1332	108,8	479,81
$\text{CF}_4$ tetrafluormethan	0,1317	109,5	485,67

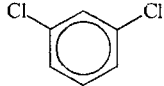
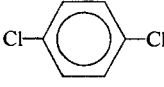
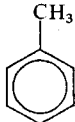
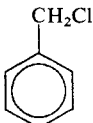
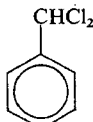
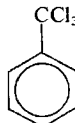

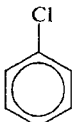
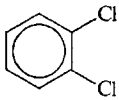
Jedno vysvětlení vychází z toho, že s rostoucím počtem elektronegativních atomů fluoru na uhlíku a s postupným odčerpáváním elektronů se podílí stále větší měrou orbital s uhlíku na vazbě a vazba se silně polarizuje a zkracuje vlivem elektrostatické přitažlivosti obou jejích pólů. Se zřetelem ke krátkosti vazeb C—F lze vycházet i z představy interakce elektronů n fluoru s vazbou  $\sigma$  mezi uhlíkem a fluorem i z interakce elektronů n sousedících atomů fluoru. Praktickým důsledkem těchto jevů je neobyčejná stálost nasycených perfluorsloučenin k teplu, světlu i chemickým činidlům.

## 6.2 Fyzikální vlastnosti a biologické účinky halogenderivátů

### 6.2.1 Fyzikální konstanty a spektrometrie halogenderivátů

Základní fyzikální konstanty halogenderivátů, jako je bod varu, bod tání nebo relativní hustota, jsou ovlivněny nejen van der Waalsovými silami závislými na relativní molekulové hmotnosti, ale též interakcí dipólů na vazbách uhlík—halogen, s jejichž úlohou v mezimolekulových přitažlivých silách se rovněž musí počítat. Srovnáme-li halogenderiváty s matečnými uhlovodíky, můžeme konstatovat, že přibýváním halogenu v molekule stoupá bod varu a relativní hustota  $d$ , klesá těkavost i hořlavost

Tabulka 29. Body varu a relativní hustota některých halogenderivátů

	Bod varu (°C)	$d_4^{20}$		Bod varu (°C)	$d_4^{20}$
CH <sub>4</sub>	-161,6	0,424		172	1,238
CH <sub>3</sub> Cl	- 24	0,920		bod tání 53	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41	1,336		110	0,866
CHCl <sub>3</sub>	61	1,48		179	1,100
CCl <sub>4</sub>	77	1,575		206	1,295
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	- 89	0,561		214	1,380
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	84	1,256			
CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	146	1,600			
CHCl <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	162	1,671			
CCl <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	bod tání 178	-			
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-102				
CH <sub>2</sub> =CHCl	- 14				
CHCl=CCl <sub>2</sub>	87	1,466			
CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	118	1,624			
	80	0,879			
	132	1,107			
	179	1,305			

látky, a proto se některé z polyhalogenderivátů používají jako náplň do kapalinových hasicích přístrojů. Je to např. tetrachlormethan, bromtrifluormethan nebo 1,2-dibromtetrafluorethan. Příklady jsou uvedeny v tab. 29.

Posuzujeme-li vliv kvality halogenu, vidíme, že s rostoucí atomovou relativní molekulovou hmotností stoupá bod varu a relativní hustota (tab. 30).

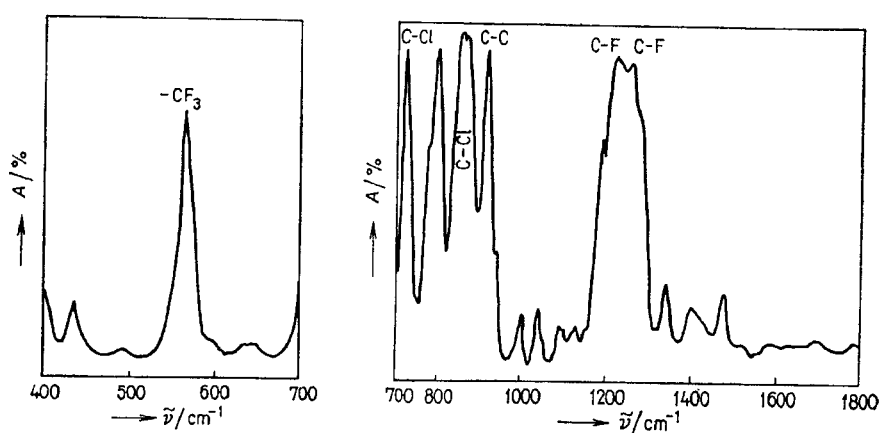
Tabulka 30. Body varu a relativní hustota halogenderivátů

	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
Bod varu (°C)	-78	-24	5	42
$d_4^{20}$	0,882	0,920	1,732	2,279

Methylenjodid o relativní hustotě 3,34 a bromoform o relativní hustotě 2,89 patří ke kapalinám s největší relativní hustotou, čehož se využívá v mineralogii (methylenjodid slouží ke stanovení relativní hustoty minerálů).

Rozpustnost halogenderivátů ve vodě je nepatrná. Samy však, pokud jsou kapalné, jsou velmi dobrými rozpouštědly a extrakčními činidly, protože se v nich rozpouští mnoho druhů organických sloučenin. Rozpouštěcí mohutnosti halogenderivátů se v praxi využívá také např. k chemickému čištění tkanin (trichlorethylen, tetrachlorethylen, 1,1,2-trichlortrifluorethan), k čištění strojirenských výrobků (trichlorethylen), elektrotechnických přípravků, součástí spojovací a výpočtové techniky atd. (1,1,2-trichlortrifluorethan).

K analýzám struktur halogenderivátů slouží ze spektrometrických metod nejvíce hmotnostní a infračervená spektrometrie a u fluorderivátů nukleární magnetická rezonance <sup>19</sup>F-NMR. V hmotnostní spektrometrii chloridů, bromidů a jodidů je v otázkách strukturních analýz velice užitečné studium izotopických satelitních linií



Obr. 60. Infračervené spektrum 1,1,1-trichlortrifluorethanu

molekulových iontů i jednotlivých fragmentů, jak o tom již byla zmínka v kap. 2.2.3. Fluor izotopy nemá, HS spektra polyfluorderivátů mají zpravidla nejintenzivnější linii při 69 ( $\text{CF}_3^{(+)}$ ) a velkou četnost vykazují dále fragmenty  $\text{C}_3\text{F}_5^{(+)}$  a  $\text{C}_4\text{F}_7^{(+)}$ . Molekulový ion nebývá většinou zaznamenán a u nízkomolekulárních perfluoruhlovdiků se často vyskytuje linie při  $\text{M}^{(+)}\text{—F}$ . V infračervených spektrech (kap. 3.2.1.2) se vazby halogenů na uhlík projevují charakteristickými silnými absorpčními pásy, které přísluší valenčním vibracím vazby. Vazby C—F mají maxima v oblasti  $\tilde{\nu} = 1000$  až  $1400 \text{ cm}^{-1}$  a čím více fluorových atomů je připojeno na uhlík, tím více se poloha maxim posunuje k vyšším hodnotám vlnočtu: C—F  $\tilde{\nu} = 1000$  až  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .  $\text{CF}_3$   $\tilde{\nu} = 1150$  až  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Absorbce vazeb C—Cl se projevuje v oblasti vlnočtu mezi  $650$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$ , C—Br mezi  $550$  až  $650 \text{ cm}^{-1}$  a C—I kolem  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Rezonanční signály fluoru při spektroskopii  $^{19}\text{F}$ -NMR ve vnějším magnetickém poli o indukci 2,34 T se pohybují zhruba v okolí 3000 Hz, přičemž k rezonanci dochází při frekvenci kolem 94 MHz (kap. 2.2.4). Rozsah výskytu signálů je tedy zhruba dvakrát větší než u protonů. Pro určení chemického posunu se jako standard volí kyselina trifluorocetová nebo fluoruhlovdiky jako tetrafluormethan, trichlorfluormethan apod. Příklady chemických posunů a integračních konstant jsou uvedeny v tab. 31.

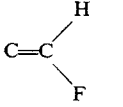
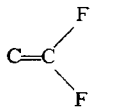
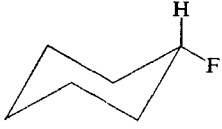
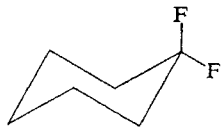
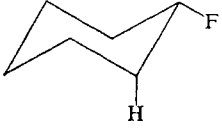
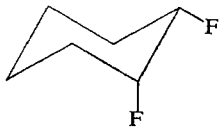
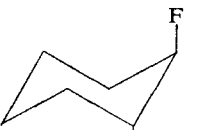
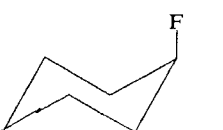
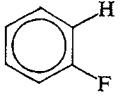
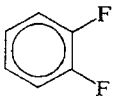
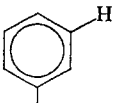
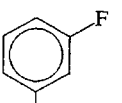
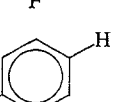
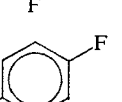
## 6.2.2 Biologické účinky halogenderivátů

Halogenderiváty uhlovdiků jsou produkty syntetické, žádnými přírodními pochody se netvoří, a pokud se vyskytují v živých organismech nebo v ovzduší, dostaly se tam lidskou činností. Většina halogenderivátů plyných i kapalných má narkotické účinky; při opakované expozici nebo chronických otravách mohou poškozovat nervový systém a vnitřní orgány i dráždivě působit na sliznice a kůži. Tetrachlormethan také poškozuje játra podobně jako chloroform, který byl dříve používán k narkozám při

Tabulka 31. Chemické posuny  $^{19}\text{F}$  a interakční konstanty u fluorderivátů  
( $\text{CCl}_3\text{F} = \text{standard}$ )

Chemické posuny $^{19}\text{F}$			
Fluorderivát	$\delta$ (ppm)	Fluorderivát	$\delta$ (ppm)
$\text{CCl}_3\text{—F}$	0,0	$\text{CF}_3\text{COOH}$	76,5
$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{—F}$	63,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CF}_3$	63,7
$\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{—F}$	67,8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—F}$	113,1
$\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{—F}$	72,0	$\text{C}_6\text{F}_5\text{—F}$	162,9
$\text{CCl}_3\text{CClF}_2$	65,1	$\text{CF}_3\text{—O—CF}_3$	58,3
$\text{CCl}_2\text{CClF}_2$	68,0	$\text{CH}_3\text{O—CF}_2\text{CHCl}_2$	86,8
$\text{CCl}_3\text{CF}_3$	82,6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N—CF}_2\text{CHClF}$	86,8
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	132,8		a 90,1
$\text{CH}_3\text{—F}$	271,9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N—CF}_2\text{CHClF}$	150,0

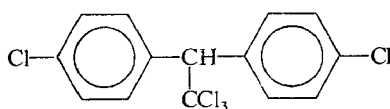
Tabulka 31. – pokračování

Spin-spinové interakční konstanty $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ a $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$			
Strukturní typ	$J_{\text{HF}}$ (Hz)	Strukturní typ	$J_{\text{FF}}$ (Hz)
$\text{H}-\text{C}-\text{F}$	46 až 57	$\text{F}-\text{C}-\text{F}$	142 až 313
$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{F}$	3 až 26	$\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{F}$	0 až 19
$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{F}$	0 až 6	$\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{F}$	7 až 10
	72 až 90		5 až 90
$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$ (cis)	1 až 20	$\text{F}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$ (cis)	15 až 35
(trans)	10 až 50	(trans)	115 až 125
$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$ (cis)	2,6	$\text{F}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$ (cis)	20 až 31
(trans)	3,3	(trans)	5 až 13
	~45		305 až 327
	~6		~14
	~17		0 až 3
	6,2 až 10,1		20,2 až 20,8
	6,2 až 8,3		0 až 7
	2,1 až 2,3		0 až 15

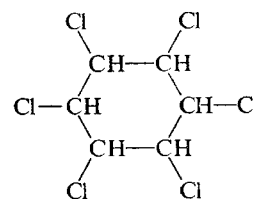


chirurgických zákrocích. Podobně, i když v menší míře, to platí také o ostatních chlorovaných rozpouštědlech. Nejméně toxický z nich je 1,2-dichlorethan. Zajímavá situace je u fluorderivátů. Perfluorderiváty nasycených systémů, popř. jejich chlorfluoranaloga nebo bromfluoranaloga jsou téměř netoxické. Tak např. kolem 75 % dnešní světové spotřeby inhalačních anestetik tvoří netoxický 1-brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethan, který se dodává pod obchodním názvem Halothan (ICI, Velká Británie) nebo Narcotan (Spofa, n. p., ČSSR). Naproti tomu nenasyčené perfluoruhlovodíky jako např. perfluorisobutylen jsou silně jedovaté, jedovatější než fosgen. Malá toxicita nasycených perfluoruhlovodíků je také předurčila jako propelenty v aerosolových baleních potravinářských výrobků (oktafluorcyklobutan) a kosmetických výrobků (dichlorfluormethan, chlortrifluormethan a pod.).

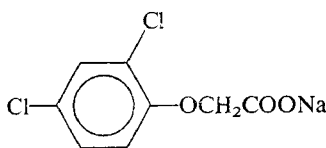
Pro své biologické účinky slouží některé z polychlorderivátů jako pesticidy (lat. pestis = zhouba, caedo = zabíjím). Velice známými insekticidy, tj. prostředky pro hubení hmyzu, jsou 1,1,1-trichlor-2,2-bis(*p*-chlorfenyl)ethan označovaný zkratkou DDT a 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan, známý jako HCH nebo lindan. Mezi herbicidy, tj. prostředky proti rostlinným plevelům, a defolianty (zbavující listů) patří sodná sůl kyseliny 2,4-dichlorfenoxyoctové a 2,4,5-trichlorfenoxyoctové; fungicidy (prostředky proti houbám a plísním) představuje hexachlorbenzen a pentachlorfenol (PCP).



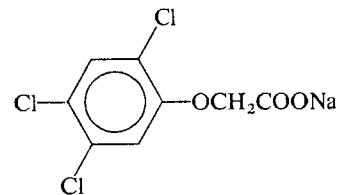
1,1,1-trichlor-2,2-bis-  
(*p*-chlorfenyl)ethan, DDT



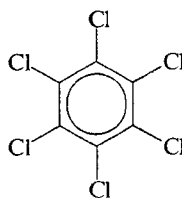
1,2,3,4,5,6-hexachlor-  
cyklohexan, HCH



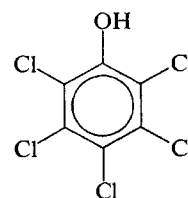
natrium-2,4-dichlor-  
fenoxyacetát



natrium-2,4,5-trichlor-  
fenoxyacetát



hexachlorbenzen



pentachlorfenol, PCP

S rozšiřujícím se používáním halogenderivátů v praxi vzniká řada ekologických problémů. Halogenderiváty se vzhledem ke své nerozpustnosti ve vodě a pomalému odbourávání hromadí v tukových tkáních živočichů. V horních vrstvách atmosféry byla zjištěna přítomnost fluoruhlovodíků a fluorchloruhlovodíků, které se používají jako vyháněcí směsi (propelenty) aerosolových výrobků a které se neodbourávají oxidací, protože jsou neobyčejně stálé.

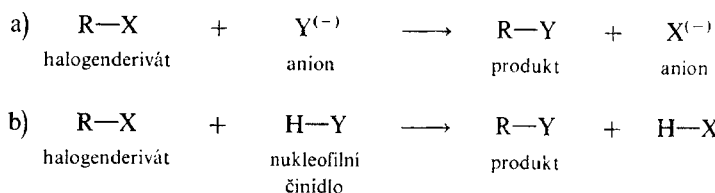
DDT uvedla na trh švýcarská firma J. R. Geigy v roce 1942 a objevitel jeho insekticidních vlastností, P. Müller, byl v roce 1948 vyznamenán Nobelovou cenou. Mělo významnou úlohu při potírání nemocí přenášených hmyzem (malárie, tyfus apod.) a usnadnilo také boj spojeneckých armád v džunglích za druhé světové války. V ČSSR je používání přípravků DDT k ochraně rostlin od roku 1974 zakázáno

HCH vyvinula anglická firma ICI (Imperial Chemical Industries) v roce 1945 pro téměř stejné použití jako DDT. Od té doby se aplikace chlorovaných insekticid nemírně rozšířila i do zemědělství a potravinářství a odhaduje se, že je dnes na zeměkouli roztroušeno kolem pěti set miliónů tun chlorovaných pesticid resp. produktů jejich částečného odbourání. Byly zjištěny v těle všech živočichů a organismů počínajíc planktonem a končíc člověkem, po celé zeměkouli včetně Arktidy a Antarktidy. Při tom jejich vliv na zdraví lidí a živočichů není dosud ve všech souvislostech probádán. Ví se, že pokles populace dravých ptáků je ovlivněn chlorovanými insekticidy, protože 1,1-dichlor-2,2-bis(*p*-chlorfenyl)ethylen, který je produktem dehydrochlorace DDT, blokuje enzym regulující metabolismus vápníku potřebného k vytváření vaječných skořápek. Výsledky pokusů na myších budí podezření, že chlorderiváty fenoxycetových kyselin jsou teratogenní, tj. působí poškození a deformaci plodu.

### 6.3 Reaktivita halogenderivátů

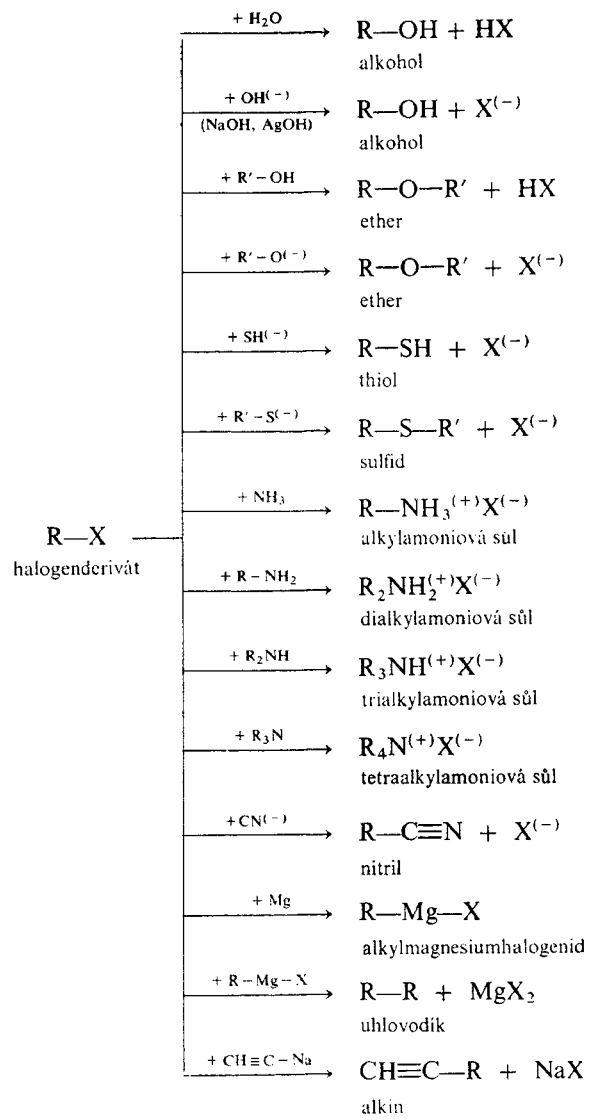
#### 6.3.1 Alkylace — nukleofilní substituce

Halogenderiváty bývají výchozím materiálem pro přípravu mnoha typů organických sloučenin, protože zpravidla dobře reagují při substitučních reakcích, které můžeme obecně vyjádřit takto:



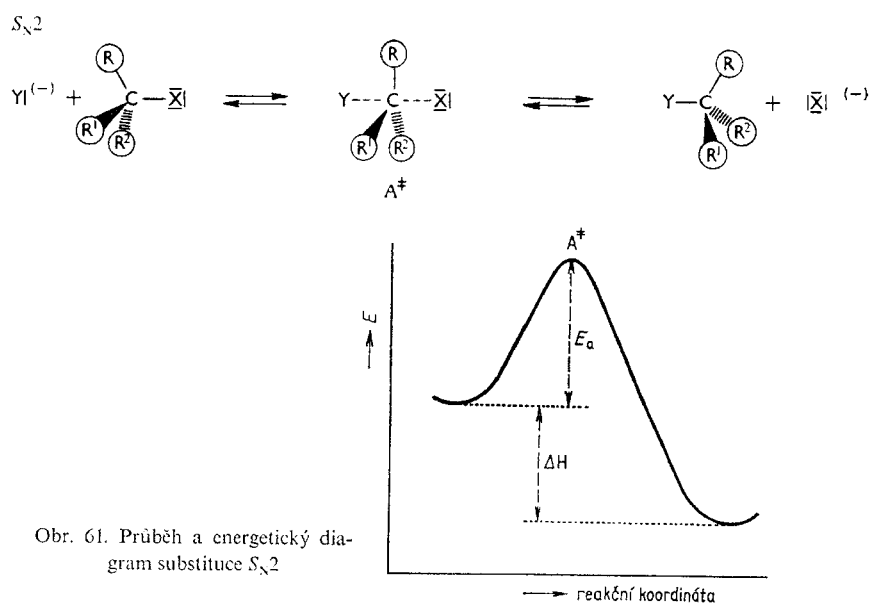
Rovnice představují alkylaci, tj. pochod, při němž je do molekuly nebo částice činidla zaváděn uhlovodíkový zbytek — alkyl. Z tohoto hlediska jsou tedy halogen-

## Alkylace halogenderiváty



deriváty alkylačními činidly a snadnost, s jakou alkylace pomocí nich probíhají, je dána řadou  $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$ , pokud se ptáme, jak druh halogenu alkylaci ovlivňuje (kap. 6.1.3). Některé z četných alkylačních reakcí jsou shrnuty ve schématu na str. 260. Částice, které při alkylaci s halogenderiváty reagují, jsou nukleofilními činidly a mohou to být anionty ( $Y^{(-)} = I^{(-)}, Br^{(-)}, Cl^{(-)}, OH^{(-)}, SH^{(-)}, RO^{(-)}, RS^{(-)}, CN^{(-)}, NO_2^{(-)}, RCO_2^{(-)}, R^{(-)}$  apod.) nebo elektricky neutrální molekuly ( $H-Y = H_2O, ROH, NH_3, R_2NH, R_3N, RCO_2H$  apod.), které mají na heteroatomech volné elektronové páry.

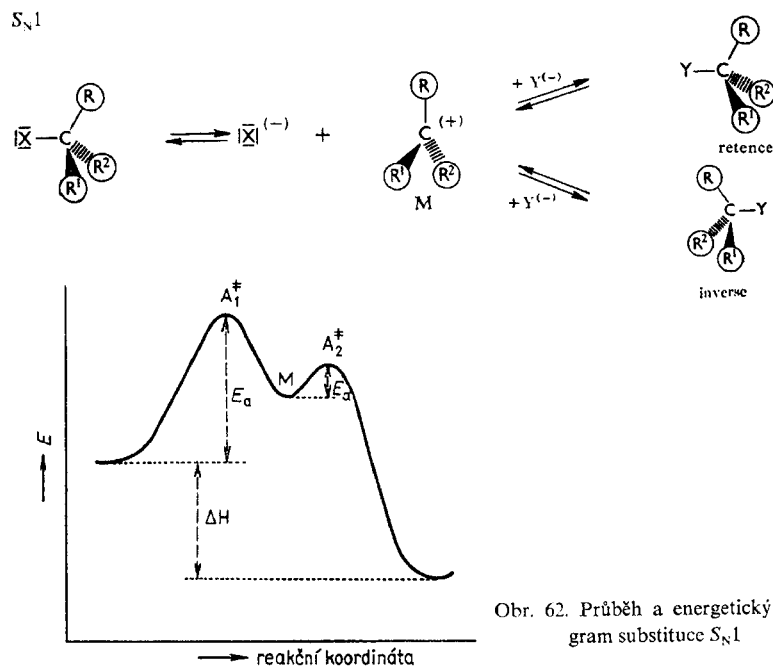
Při alkylaci zasahuje nukleofilní činidlo svými volnými elektronovými páry místo minimální elektronové hustoty, tj. uhlík nesoucí halogen. K substituci může dojít v podstatě dvojím mechanismem: buď monomolekulárním  $S_N1$ , kdy zánik staré a vznik nové vazby jsou dva časově oddělené pochody (asynchronní mechanismus) a rychlost reakce závisí pouze na disociaci vazby  $C-X$ , anebo mechanismem bimolekulárním  $S_N2$ , jestliže zánik staré a vznik nové vazby probíhá prakticky současně



(synchronní mechanismus). Rychlost reakce přitom závisí na počtu účinných kolíží molekul halogenderivátu (substrátu) a nukleofilními částicemi (činidlem), tedy na jejich koncentraci v reakční směsi. Mechanismus řídí kinetiku, energetiku i stereochemii nukleofilní substituce. Vycházíme-li z opticky aktivního substrátu, u něhož je halogen vázán na asymetrický uhlík ( $R^1 \neq R^2 \neq R^3$ ), můžeme ze změn optické aktivity produktů odvozovat změny konfigurace při reakci.

Při substituci  $S_N2$  se vlivem odpudivých sil mezi částicemi, na nichž je převaha souhlasných nábojů, přibližuje nukleofilní činidlo k uhlíku vazby  $C-X$  z protilehlé

strany, jak ukazuje obr. 61. Kontakt nukleofilní částice s reakčním centrem při vzdálenosti blízké délce vazby vede ke zvětšování valenčních úhlů tak, aby mezi substituenty byly co nejmenší nevazebné interakce. Optimálních hodnot je dosaženo v tranzitním stavu, kdy vazby vycházející z reakčního centra směřují jakoby do vrcholů trojboké bipyramidy, podobně jako při hybridizaci  $sp^3d$ . Se vznikem produktu s návratem do  $sp^3$ -hybridizace vazeb je spojeno jakési překlopení vazeb substituentů



vázaných na chirální uhlík. To ovšem jednoznačně znamená změnu čili inverzi konfigurace, která se zpravidla projeví i změnou optické otáčivosti. Tuto inverzi konfigurace objevil P. Walden (1863 až 1957) a E. Fischer ji po něm nazval Waldenův zvrát. Diagram změn potenciální energie v závislosti na reakční koordinátě (obr. 61) ukazuje, že pro reakci je rozhodující aktivační energie  $E_a$ , potřebná ke vzniku tranzitního stavu, a rychlost, jakou se vytváří.

Rychlost, jakou se tranzitní stav při reakci  $S_N2$  vytváří, je závislá na molární koncentraci substrátu a na molární koncentraci nukleofilního činidla:

$$S_N2: \\ v = k[R^1R^2R^3C-X][Y^-]$$

Závisí tedy na koncentraci dvou částic, a proto se nazývá bimolekulární. Z kinetických měření ještě vyplynul pojem řádu reakce. Řádem reakce se rozumí součet exponentů

molárních koncentrací reagujících složek. V našem případě se řád kryje s molekuláritou reakce, protože součet exponentů molárních koncentrací je 2, a reakce  $S_N2$ , pokud jsou jednoduché, zpravidla mají kinetiku druhého řádu. Avšak u složitějších přeměn, které se skládají z několika dílčích dějů, tomu tak být nemusí, protože řád reakce je kinetická a experimentálně změřená veličina a molekulárta reakce je teoretický pojem, udávající počet částic, které se zúčastnily srážkových dějů. V každém případě se však ze zjištěné reakční rychlosti a zjištěného reakčního řádu usuzuje na nejpomalejší stupeň určující rychlost celé reakce, jak o tom již byla zmínka v kap. 2.3.4.2.

Při substituci  $S_N1$  není sterický průběh tak jednoznačný. Určujícím stupněm je vznik karbokationtu jako meziprojektu nebo intermediátu s planárním uspořádáním vazeb na uhlíku; v takto vzniklém rovinném uspořádání jsou nejlépe orientovány elektronové efekty a minimalizovány efekty sterické. Ve skutečnosti ovšem vystupuje karbokation málokdy volný, většinou je buď solvatován molekulami rozpouštědla, nebo blokován nukleofilními částicemi činidla v reakční směsi, jak uvidíme dále. V ideálním případě, když je karbokation dostatečně stálý, má nukleofilní částice po dobu jeho životnosti stejnou pravděpodobnost přístupu z obou stran roviny, v níž leží vazby vycházející z kladně nabitého uhlíku. Pokud byla výchozí sloučenina opticky aktivní, dochází při substituci  $S_N1$  jak ke změně čili inverzi konfigurace, tak k jejímu zachování čili retenci, a v tomto ideálním případě ve stejné míře, takže produkt je ekvimolekulární směsí obou antipodů čili je to racemát, v němž se optická otáčivost jeho složek navzájem ruší (obr. 62).

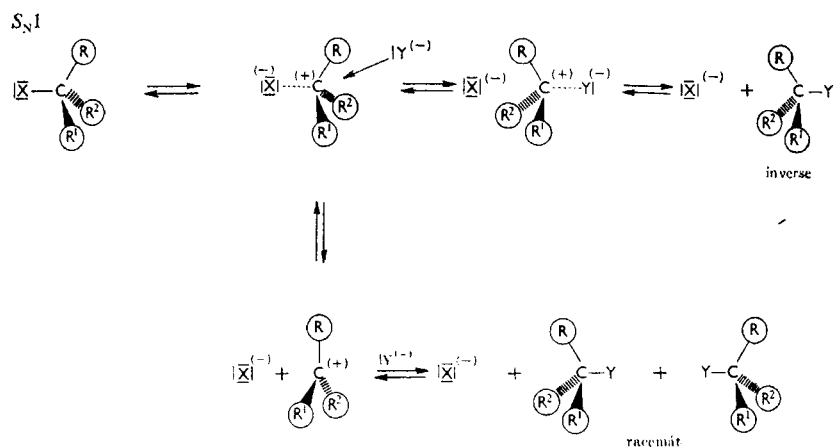
Z diagramu průběhu změn potenciální energie během substituce  $S_N1$  (obr. 62) je zřetelný asynchronní průběh celé přeměny i fakt, že krokem, který o reakci rozhoduje, je disociace vazby C—X, která se uskutečňuje po absorpci aktivační energie přechodem přes tranzitní stav, představující vazbu „napnutou“ až k mezi, za níž už dochází k jejímu „praskání“ za vzniku meziprojektu — karbokationtu. Karbokation je částice o krátké životnosti a rychlá rekombinace s nukleofilním činidlem prostřednictvím druhého tranzitního stavu na produkt již nemá na rychlost reakce podstatný vliv. Průběh reakce zřejmě závisí jen na disociaci jednoho druhu molekul, a proto je mechanismus monomolekulární a jeho kinetika obvykle bývá prvního řádu, neboť rychlost reakce závisí pouze na koncentraci substrátu a se změnami koncentrace činidla se nemění:



Ale většinou dochází při mechanismu  $S_N1$  k reakci substrátu s nukleofilním činidlem ještě dříve, než nastane úplná disociace na kation a než dojde k izolaci obou druhů iontů solvataci. V takových případech pak atakuje nukleofilní činidlo molekulu ve stavu tzv. těsného iontového páru, kde ionty vzniklé disociací vazby C—X jsou dosud v těsné blízkosti vlivem elektrostatických přitažlivých sil a původní konfigurace na uhlíku je z větší části zachovávána. Pak se ovšem nukleofilní činidlo přibližuje (stejně jako při substituci  $S_N2$ ) z opačné strany, než kde ležela původní vazba

C – X. Výsledkem je inverze konfigurace a pouze částečná racemizace, takže i u substitucí  $S_N1$  může vznikat opticky aktivní produkt (obr. 63).

Takovýto výsledek je pro většinu alkylací  $S_N1$  typický a běžný. Tak např. při hydrolýze 2-bromoktanu vzniká jen 60 % racemického produktu a 40 % je produktu opticky aktivního a při hydrolýze 3-chlor-3,7-dimethyloktanu je racemátu 70 %. Ideálním případem totální racemizace je např. 1-chlor-1-fenylethan při hydrolýze ve vodném acetonu, zřejmě proto, že karbokation vznikající jako meziproduct je stabilizován konjugací kladně nabitého uhlíku s aromatickým jádrem.

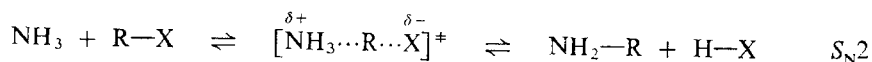
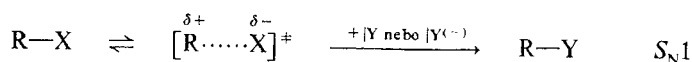


Obr. 63. Inverze konfigurace při substituci  $S_N1$

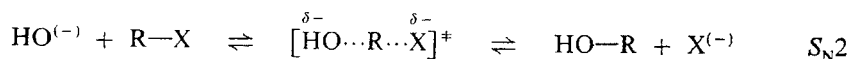
Je logické a prokázané, že  $S_N1$  a  $S_N2$  jsou jen dvě krajní meze, mezi nimiž mohou nukleofilní substituce probíhat. Na to, jakým mechanismem může nebo bude reakce probíhat, má vliv řada faktorů. Je také pravděpodobné, že táž sloučenina může za různých podmínek reagovat různým mechanismem.

Z toho, co již bylo uvedeno, lze usuzovat, že velká koncentrace nukleofilního činidla povede k preferenci mechanismu  $S_N2$  a malá k preferenci mechanismu  $S_N1$ . Nukleofilita činidla ovlivní průběh tak, že při silných nukleofilních činidlech bude podporován mechanismus  $S_N2$ , a při slabších mechanismus  $S_N1$ . Ani prostředí, ve kterém reakce probíhá, není bez vlivu, protože polarita rozpouštědla může podporovat štěpení vazeb, usnadňovat solvataci výchozích i vznikajících částic a zvyšovat nebo snižovat aktivační energii potřebnou k vytvoření tranzitního stavu. Polární rozpouštědla (voda, nízkomolekulární alkoholy, organické kyseliny, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, sulfolan) budou podporovat a urychlovat substituce  $S_N1$  a ty ze substitucí  $S_N2$ , u nichž je aktivovaný komplex polárnější než výchozí sloučeniny. Zároveň však bude zvýšená polarita rozpouštědla znesnadňovat a zpomalovat substituce  $S_N2$ , u nichž je tranzitní stav méně polární než výchozí sloučeniny, jak ukazují následující příklady.

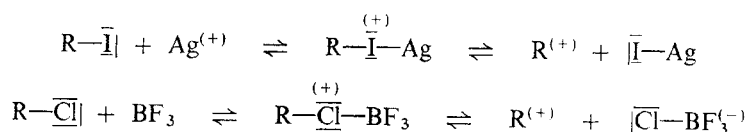
Polarita rozpouštědla urychluje:



Polarita rozpouštědla zpomaluje:



Substituční reakce halogenderivátů lze urychlit a usnadnit i katalytickým působením stříbrných nebo rtuťnatých solí popř. přidávkem Lewisových kyselin, protože dochází k jejich koordinaci na atom halogenu a ke zvýšení polarizace vazby C—X:

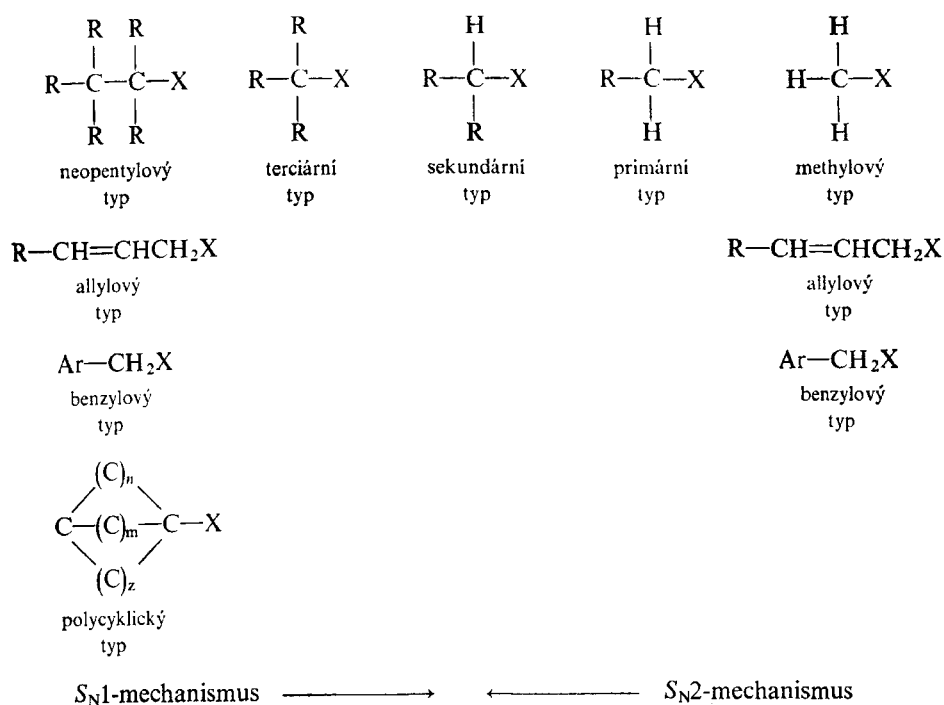


Na mechanismus substituce má pochopitelně vliv i struktura halogenderivátu. Jelikož při substituci  $\text{S}_{\text{N}}1$  je rozhodující heterolýza vazby C—X na karbokation a anion, budou uvedený mechanismus podporovat indukční i konjugační elektronové efekty, stabilizující karbokation, a sterické efekty, které směřují k uvolnění napětí způsobovaného ne vazebnými interakcemi mezi objemnými substituenty na reakčním centru. Z těchto hledisek budou tedy pro substituci  $\text{S}_{\text{N}}1$  předurčeny terciární halogenderiváty  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}-\text{X}$ , halogenderiváty allylového typu  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$  a halogenderiváty benzylového typu  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{X}$ . Ale budou sem patřit také halogenderiváty, u nichž vytvoření tranzitního stavu bimolekulárním mechanismem brání sterické důvody (buď objemné substituenty v sousedství reakčního centra, jak tomu je např. u neopentylového typu  $\text{R}_3\text{C}-\text{C}(\text{R}_2)-\text{X}$ , anebo rigidní polycyklický systém, jak to představuje 1-adamantylhalogenid nebo 1-halogenbicyklo[2,2,2]oktan).

Pro mechanismus  $\text{S}_{\text{N}}2$  je klíčovou fází bimolekulární vznik aktivovaného komplexu. Podporou však nebude silný induktivní efekt alkylových skupin, protože ten vlastně znesnadňuje připojení nukleofilní částice tím, že zvyšuje elektronovou hustotu na reaktivním centru. Také sterický efekt objemných skupin bude mít záporný vliv, protože znesnadňuje přístup nukleofilní částice k uhlíku, který nese halogen. Nejpriznivěji se tedy může mechanismus  $\text{S}_{\text{N}}2$  uplatnit u primárních halogenderivátů a u methylhalogenidů. Avšak halogenderiváty allylového i benzylového typu reagují dobře i mechanismem  $\text{S}_{\text{N}}2$ , protože tranzitní stav vznikající bimolekulární reakcí je stabilizován konjugačními efekty. Na základě těchto úvah i na základě experimentál-

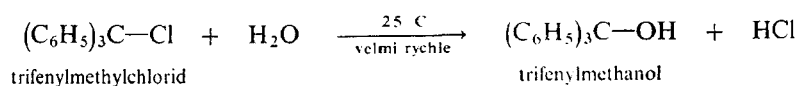


ních nálezů lze sestavit toto pořadí reaktivity podle struktur uhlovodíkových zbytků v halogenderivátech:



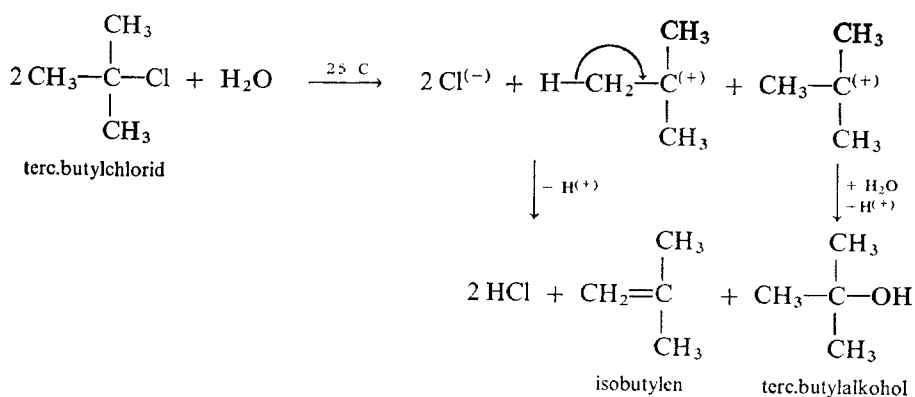
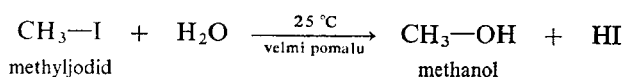
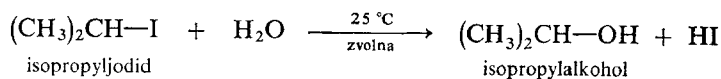
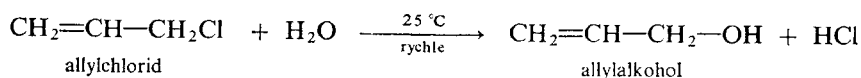
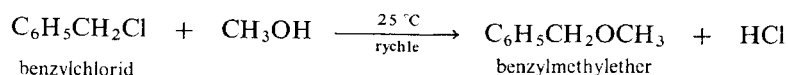
Uvedené pořadí je ovšem třeba pojímat dialekticky, v tom smyslu, že pro sloučeniny na levé straně je obvyklý monomolekulární mechanismus substituce  $S_N1$ . Pro sloučeniny na pravé straně pořadí je pak typický bimolekulární mechanismus  $S_N2$  a monomolekulární mechanismus je výjimkou. U sloučenin uprostřed řady, u sekundárních halogenderivátů, jsou oba mechanismy stejně pravděpodobné, mohou probíhat současně a záleží jen na podmínkách reakce, který z nich převládne.

V neutrálním nebo slabě kyselém prostředí probíhá účinkem slabých nukleofilních činidel mechanismem  $S_N1$  tzv. solvolýza. Jsou to monomolekulární reakce substrátu s rozpouštědlem v přebytku, a patří k nim hydrolyza, alkoholýza, acetoýza atd. Příklady ukazují, jak struktura uhlovodíkového zbytku ovlivňuje rychlost reakce:

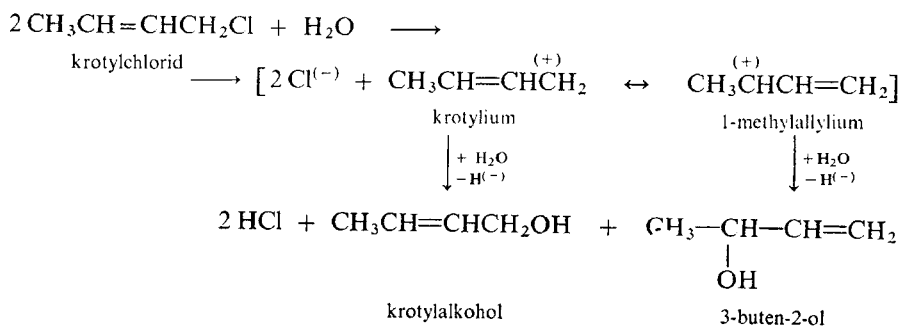


Protože při mechanismu  $S_N1$  a solvolytických reakcích jsou meziproduktem karbokationty, které se mohou stabilizovat přesmyky nebo eliminací protonu, jsou sou-

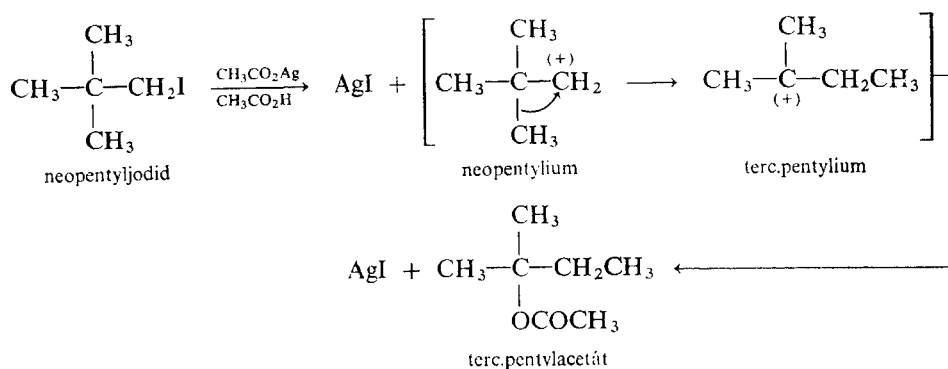
těživými reakcemi substituce  $S_N1$  eliminační reakce a molekulární přesmyky. Tak např. při snadno a rychle probíhající hydrolyze terc.butylchloridu vzniká směs složená z 80 % substitučního produktu a 20 % eliminačního produktu:



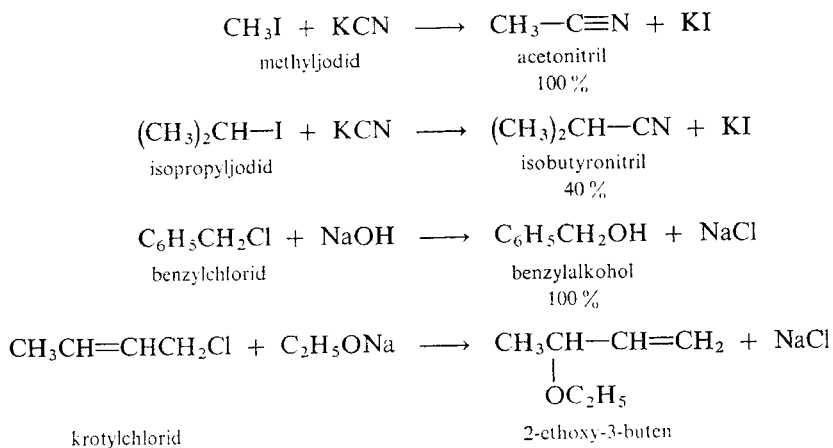
U sloučenin allylového typu je běžný tzv. allylový přesmyk, protože u intermediárního karbokationtu je prázdný orbital kladně nabitého uhlíku konjugován s orbitaly elektronů  $\pi$ , takže nukleofilní činidlo se může adovat na oba konce tohoto allylového seskupení. U samotného allylhalogenidu má ovšem i přesmyknutý produkt stejnou strukturu:



K molekulárnímu přesmyku dochází také tehdy, když se může meziproduct přesmykem alkylu nebo arylu stabilizovat na energeticky preferovaný kation, jak to představuje např. přesmyk při solvolýzách neopentylových struktur:

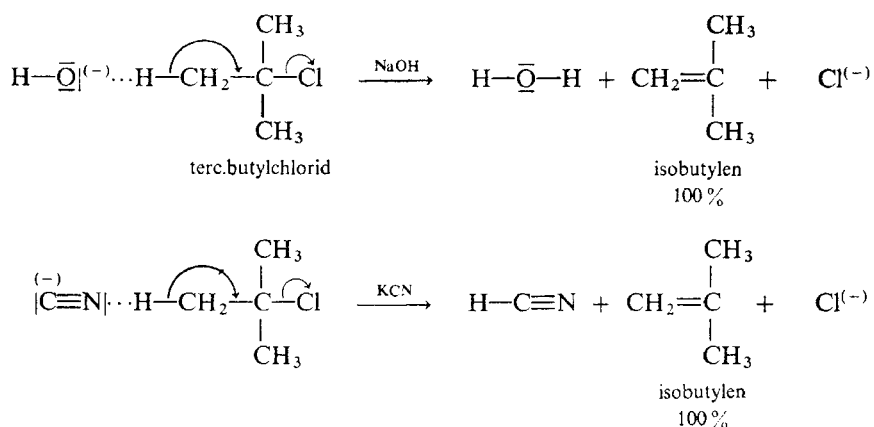


V zásaditém prostředí probíhá účinkem silných nukleofilních činidel ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{ArO}^-$ ,  $\text{CN}^-$  atp.) substituce na primárních i sekundárních halogenderivátech, na derivátech benzylového typu, i za allylového přesmyku na derivátech allylového typu mechanismem  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

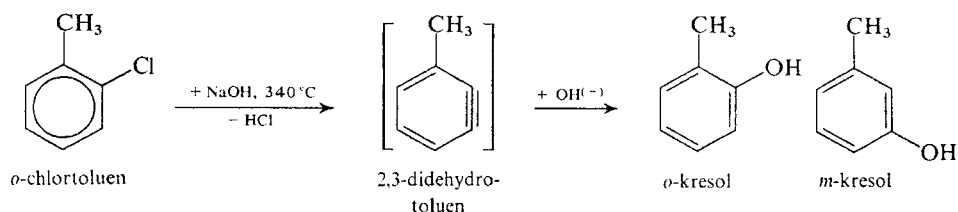


Terciární halogenderiváty a halogenderiváty neopentylového typu reakci  $\text{S}_{\text{N}}2$  nepodléhají. U terciárních halogenderivátů převládne při působení silných zásad eliminační soutěživá reakce, tj. dehydrohalogenace.

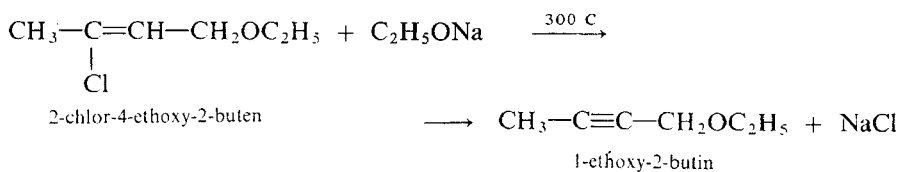
Uvedený poměrně malý výtěžek reakce isopropyljodidu s kyanidem ukazuje, že eliminace je konkurenční reakcí i v tomto případě.



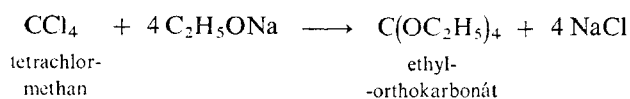
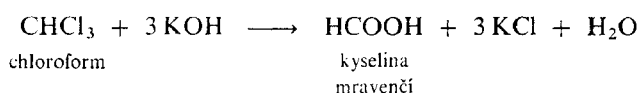
Halogenderiváty vinylového typu a aromatické halogenderiváty, pokud nemají v polohách *ortho* a *para* elektronegativní substituenty, podléhají substitučním reakcím velmi nesnadno. Jak jsme se o tom již zmínili v kap. 6.1.3, je příčinou toho konjugace elektronů s halogenem s elektrony  $\pi$  systému násobných vazeb. Tak např. přeměna chlorbenzenu na fenol vyžaduje drastické podmínky delšího zahřívání s koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného při 300 °C. Při dalším výzkumu této násilné nukleofilní substituce se ukázalo, že její mechanismus je eliminačně-adiční. Nejdříve dochází k eliminaci halogenovodíku a aromatický halogenderivát poskytne reaktivní intermediát s kvazitrojnou vazbou, který patří do řady tzv. arynů (viz též kap. 6.3.2) a je reaktivní částicí krátké životnosti, takže hned po svém vzniku aduje nukleofilní činidlo. Teprve tvorba arynu tedy umožnila pochopit, proč při reakci *o*-chlorotoluenu s hydroxidem sodným při 340 °C vzniká ve stejné míře *o*-kresol a *m*-kresol, nikoliv však *p*-kresol:



Podobně vinylhalogenidy podlehnou snadněji eliminaci než substituci:

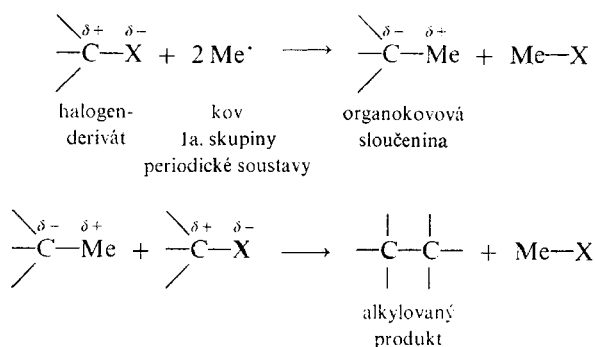




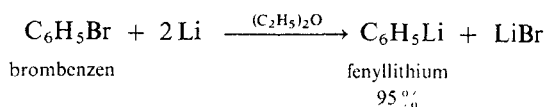
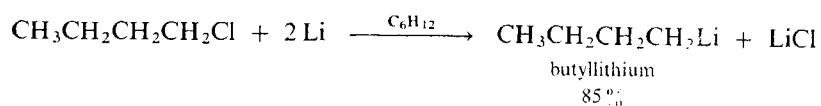


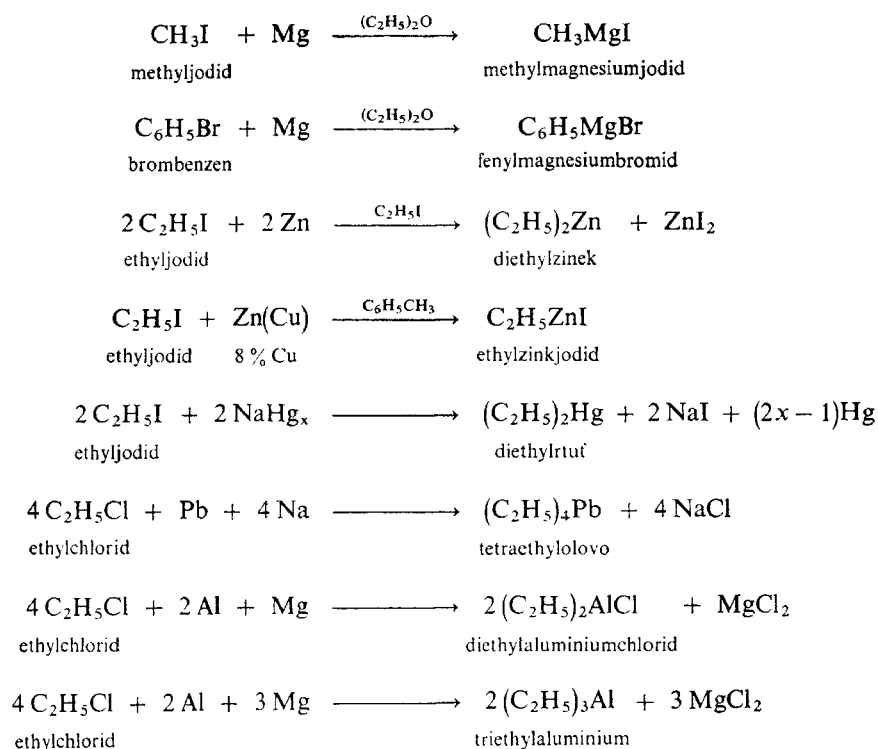
### 6.3.2 Reakce halogenderivátů s kovy — organokovové sloučeniny

Halogenderiváty reagují s kovy nebo se slitinami kovů v inertních rozpouštědlech za tvorby organokovových sloučenin, tj. látek, v nichž je kov spojen polární vazbou s uhlíkem organického zbytku. Jednoznačná a charakteristická polarizace této vazby způsobuje, že organokovové sloučeniny jsou zdrojem karbaniontů, jež jsou nukleofilními činidly. Jako takové mohou alkylovat organické sloučeniny v místech minimální elektronové hustoty, tedy na místech, kde je parciální kladný náboj  $\delta^+$ :

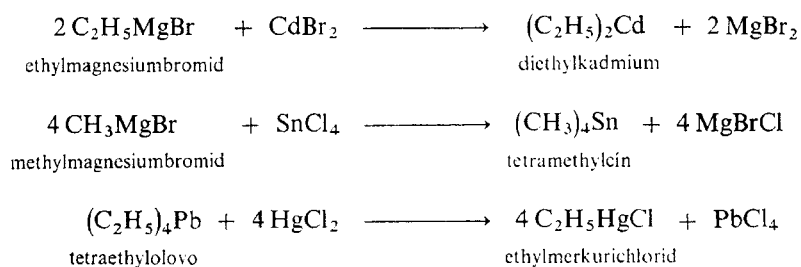


Halogenderiváty ve známém pořadí  $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$  takto reagují s řadou kovů a reakce bývá označována jako přímá syntéza organokovových sloučenin:





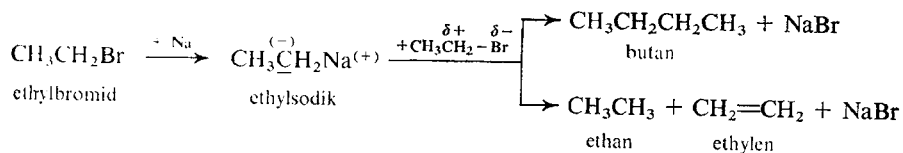
Druhým přístupem k syntéze organokovových sloučenin je konverze snadno dostupného organokovového činidla s halogenidy kovů:



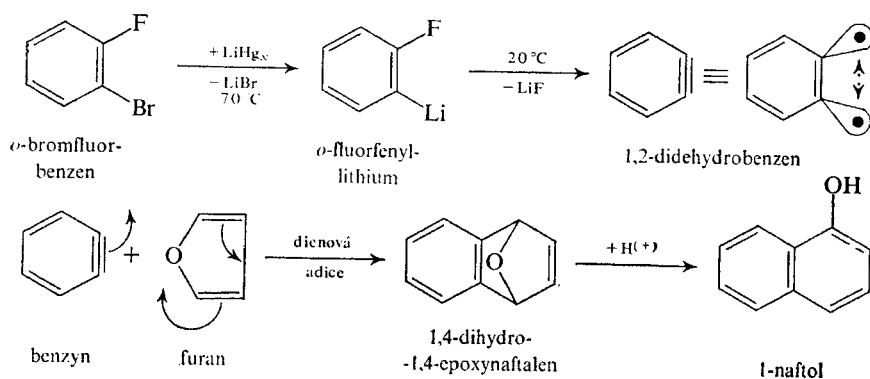
Pro tyto konverze jsou zvláště výhodné organochořecnaté sloučeniny, a to nejen proto, že je lze poměrně snadno připravit v laboratorních podmínkách, ale také proto, že úspěšně reagují s halogenidy všech kovů, které v řadě normálních elektrolytických potenciálů leží pod hořčíkem (Al, Mn, Zn, Cd, In, Te, Co, Ni, Sn, Pb). Pomocí nich lze také připravovat sloučeniny metaloidních prvků ze třetí až šesté skupiny periodického systému (B, Si, Ge, Se, As, P, Sb, Bi).

Reaktivita organokovových sloučenin je funkcí polarizace vazby C—kov. Podle druhu kovu a velikosti jeho elektroafinitivity může mít tato vazba silně iontový charakter, jako je tomu např. u organosodných nebo organodraselných sloučenin, které patří k nejméně reaktivním, anebo charakter kovalentní, který jim dává určitou chemickou stabilitu, těkavost i rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech (viz zejména dialkylderiváty rtuťi nebo zinku nebo tetraalkylolova, které pro svou těkavost patří mezi nejnebezpečnější jedy).

Velká reaktivita organosodných sloučenin je příčinou omezeného rozsahu Wurtzovy reakce (kap. 2.4.3), protože ihned po svém vzniku reagují s přebytkem alkylhalogenidem substituční nebo eliminační reakcí:

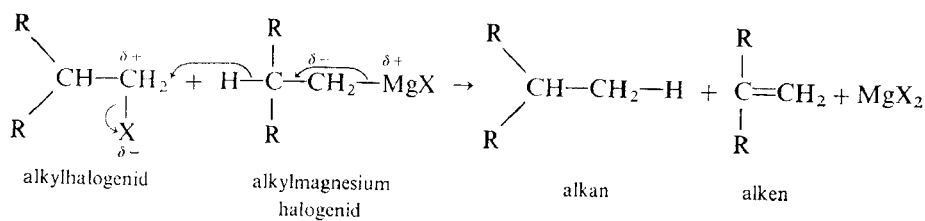


Naproti tomu sloučeniny organolithné, které jsou dnes i komerčně dostupné, mají v důsledku menší elektroafinitivity lithia proti sodíku kovalentní charakter vazby C—Li, dobře se rozpouštějí v uhlovodících a jejich reaktivita je moderována tak, že co do četnosti používání soutěží dnes úspěšně s organohořčnatými sloučeninami či Grignardovými činidly, která měla a mají při syntézách tak významnou úlohu. Organolithné sloučeniny jsou reaktivnější a mají menší prostorové nároky při zásahu na substrát, takže s nimi lze uskutečnit i reakce, jež s poměrně objemným a solvatovaným Grignardovým činidlem neprobíhají. Při studiu organolithných sloučenin dokázal G. Wittig existenci 1,2-didehydrobenzenu jako reprezentanta řady arynů (kap. 6.3.1), tj. aromatických derivátů, v nichž jsou vazby na sousedících uhlících v hybridizaci sp a mají kvazitrojnou vazbu („kvazi“ proto, že J. D. Roberts výpočtem dokázal, že kruhové napětí příliš nevrůstá a že 1,2-didehydrobenzen má napětí přibližně stejné jako cyklopenten). Důkazem existence arynů jsou reakce organolithných sloučenin v prostředí, kde molekuly rozpouštědla „vychytávají“ vznikající aryn dienovou adicí:





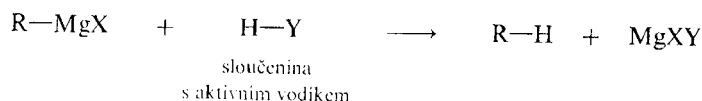
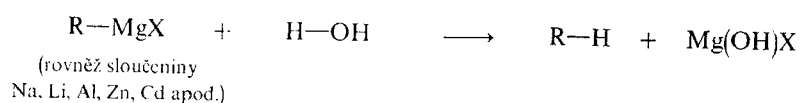




Tato podobnost s organosodnými sloučeninami také ukazuje, proč ani hořčík podstatně nezlepší možnosti syntetického využití Wurtzovy reakce (kap. 2.4.3).

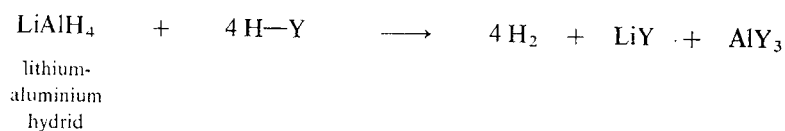
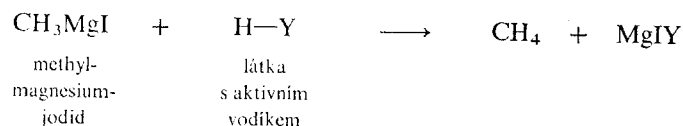
Na Grignardových činidlech jako nejznámějších představitelích organokovových sloučenin můžeme ukázat základní reakce, které všechna dostatečně reaktivní činidla dávají:

1. Jsou citlivá k vlhkosti, protože se vodou a všemi sloučeninami, které obsahují tzv. aktivní vodík (tj. které vyvíjejí vodík při reakci s alkalickým kovem), rozkládají na uhlovodík:

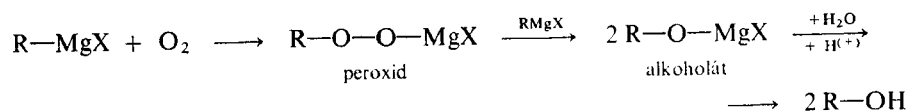


Y = RO, ArO, RS, RCOO, NH<sub>2</sub>, RNH, R<sub>2</sub>N, RCONH, R—C≡C, halogen, HSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> apod.

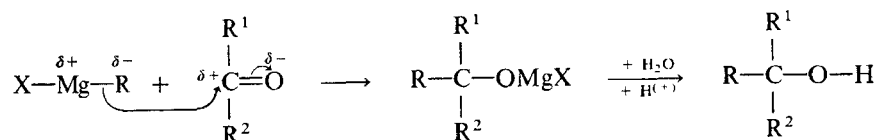
Na reakci s aktivním vodíkem je založeno dříve užívané Cerevitinovo-Čugajevovo stanovení tohoto vodíku. Stanovuje se ve výševroucím etheru reakcí methylmagnesiumjodidu nebo nověji lithiualuminiumhydridu a uvolněný methan nebo vodík se stanoví volumetricky, takže je možné z navážky vypočítat obsah aktivního vodíku v molekule.



2. Reaktivní organokovová činidla jsou také citlivá k vzdušnému kyslíku a v suchém stavu jsou většinou samozápalná. Do prodeje přicházejí pouze v roztocích vhodných inertních rozpouštědel (uhlovodících a minerálních olejích, etherech), a pokud se připravují v laboratoři nebo v provozu, musí se jejich roztok ihned zpracovat další reakcí, a to za velmi přísného zachování pravidel bezpečnosti při práci (jde o samozápalná, těkavá, hořlavá a toxická rozpouštědla). Reakce se má provádět nejlépe pod ochrannou atmosférou inertního plynu (dusíku, helia, argonu).



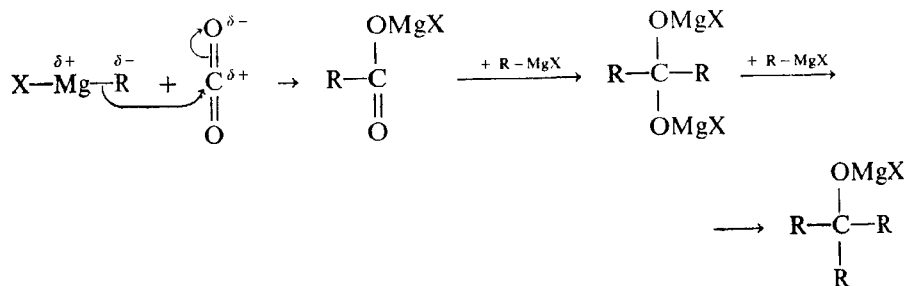
3. Hlavní význam organokovových činidel pro syntézu spočívá v jejich adici ke karbonylové skupině  $\text{C}=\text{O}$ , kterou obsahují aldehydy, ketony a deriváty karboxylových kyselin. Anion z Grignardova činidla anebo z jiného dostatečně reaktivního organokovového činidla při tom vstupuje na uhlík karbonylové skupiny, kde je minimální elektronová hustota, dvojná vazba přechází na jednoduchou a vznikají alkoholáty, které hydrolyzou v kyselém prostředí poskytují matečný hydroxyderivát. Podobně může Grignardovo činidlo reagovat i s jinými násobnými vazbami mezi uhlíkem a heteroatomem, např.  $\text{C}\equiv\text{N}$ , a poskytovat další druhy sloučenin:



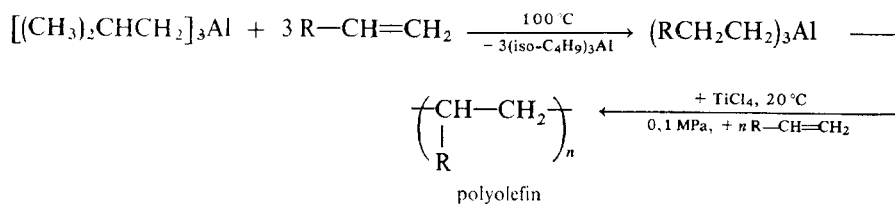
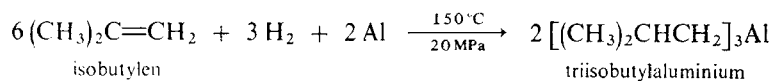
$\text{R}^1 = \text{H}$ , alkyl, aryl

$\text{R}^2 = \text{H}$ , alkyl, aryl, OR, halogen,  $\text{NR}_2$  atd.

Proto je také třeba vyvarovat se při práci s organokovovými činidly jejich delšího styku s atmosférou obsahující kysličník uhličitý, neboť reagují i s ním.

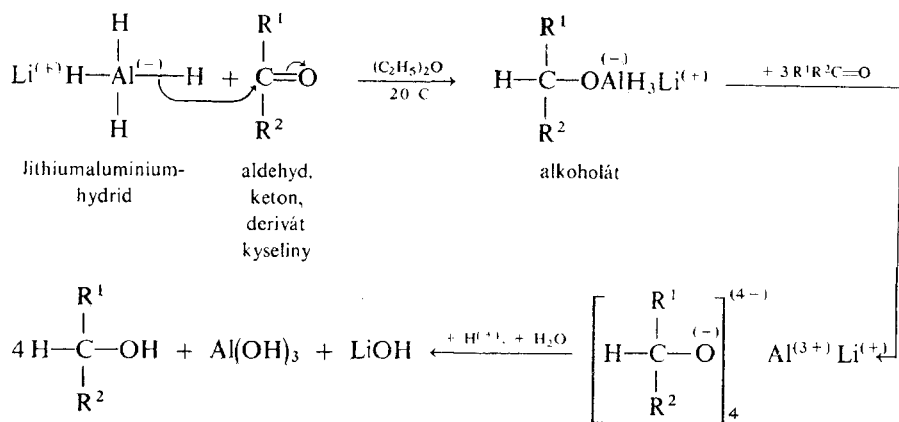


V posledních letech velmi vzrostl také význam organohlinitých sloučenin na základě objevných prací K. Zieglera a jeho spolupracovníků z roku 1952. Vypracovali novou, technologicky dobře schůdnou cestu přípravy trialkylaluminia, které je v přítomnosti halogenidů tranzitních kovů IV. až VI. skupiny periodického systému (např. Ti, V) schopno beztlakově polymerovat ethylen na polyethylen, propen na polypropylen atd. Hydrogenací isobutylenu v přítomnosti hliníku vzniká triisobutylaluminium, u něhož reakcí s olefiny s terminální dvojnou vazbou dochází k výměně alkylů a za přítomnosti chloridů titanu pak k polymeraci olefinu:

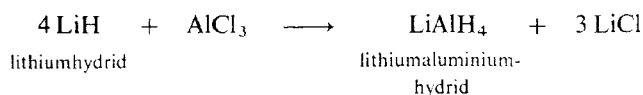


K. Ziegler byl za tyto objevy spolu s G. Nattou, který prostudoval a popsal stereochemii těchto polymerací, v roce 1963 odměněn Nobelovou cenou.

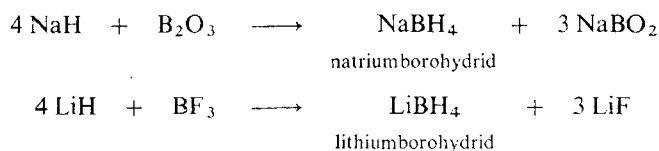
Mezi komplexní organohlinité sloučeniny můžeme počítat i hydrid lithnohlinité  $\text{LiAlH}_4$ , který se od svého objevu v roce 1947 v organické syntéze skvěle uplatnil jako redukční činidlo pro sloučeniny obsahující karbonylové skupiny a násobné vazby uhlíku s jinými heteroatomy. K takovému zařazení nás opravňuje mechanismus, kterým redukce probíhají, a skutečnost, že komplexní hydridy jsou donory hydridových aniontů.



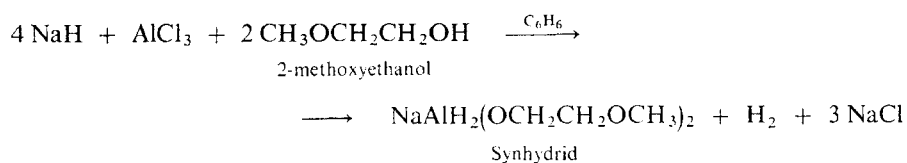
Lithiumaluminiumhydrid se připravuje konverzí lithiuhydridu s chloridem hliníťm:



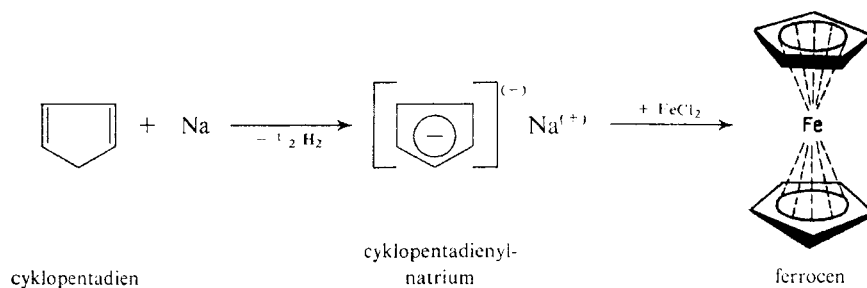
Podobně se připravují i jiné komplexní hydridy, jejichž objevy a aplikace hydrid lithnohliníť vyvolal.



Československý obchodně dostupný výrobek z oboru komplexních hydridů nese název Synhydrid a může se u něho použít širší škála rozpouštědel:



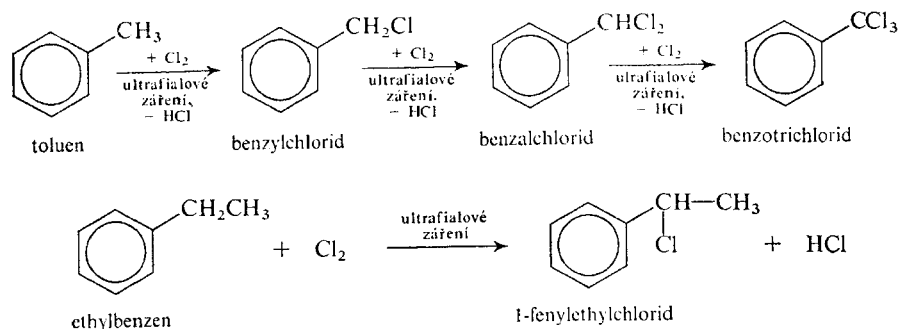
Výjimečně stabilní organokovové sloučeniny představují tzv. sendvičové struktury, vznikající reakcí cyklopentadienylnatria se solemi kovů. Jejich zástupce, ferrocen, byl objeven roku 1952. Je to oranžově zbarvená pevná látka (o bodu tání 174 °C), která nemá typické vlastnosti organokovových sloučenin a podléhá naopak elektrofilním substitucím aromatické řady. V sendvičových strukturách metalocenů dochází ke vzniku pevných komplexních vazeb mezi kovem a π-elektronovým systémem. Ferrocen se dobře osvědčuje jako antidetonační přísada do benzínu.



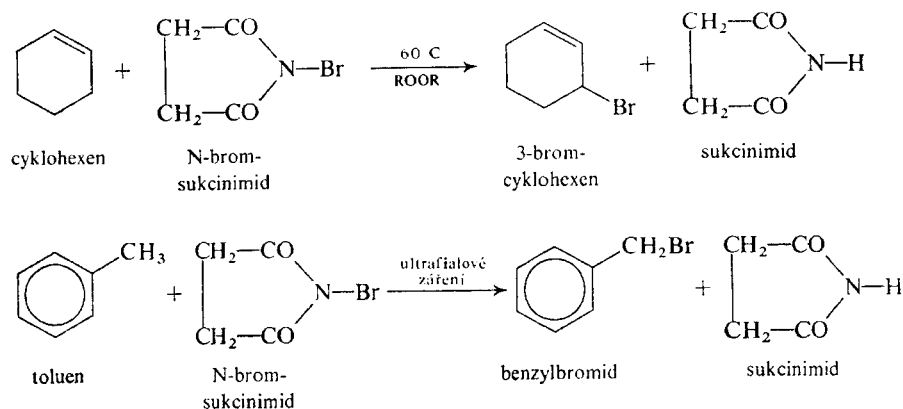
Pokud jde o praktický význam některých jiných organokovových sloučenin, lze ještě uvést použití organortuťnatých sloučenin v lékařství (antiseptika a diuretika)



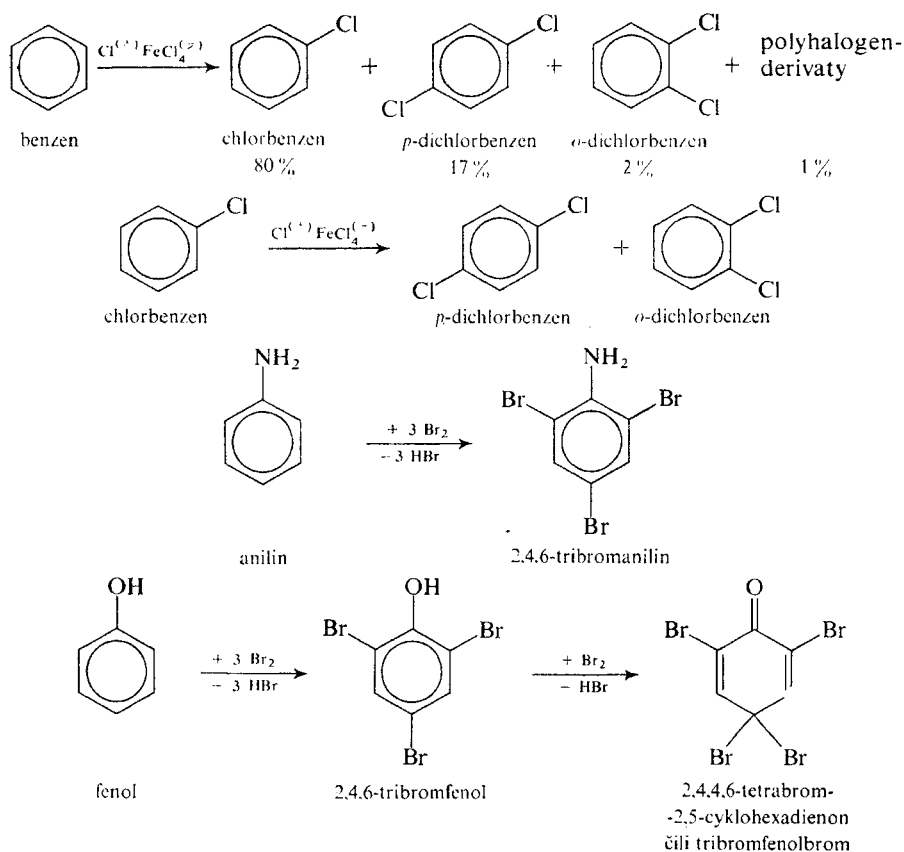
Radikálové halogenace v postranním alifatickém řetězci u aromatických derivátů se dosáhne snadněji a za mírnějších podmínek – buď ultrafialovým ozařováním, nebo při teplotách kolem bodu varu aromatického derivátu. Dávkováním lze ovlivňovat počet halogenů, které do molekuly vstupují.



Bromaci do polohy  $\alpha$  postranního nasyceného řetězce v alkenech a arenech je výhodné provádět pomocí N-bromsukcinimidu, který se působením ultrafialového záření nebo organických iniciátorů a zvýšené teploty homolyticky štěpí na vazbě N—Br a vzniklý bromový atom je pak vlastním halogenačním činidlem.

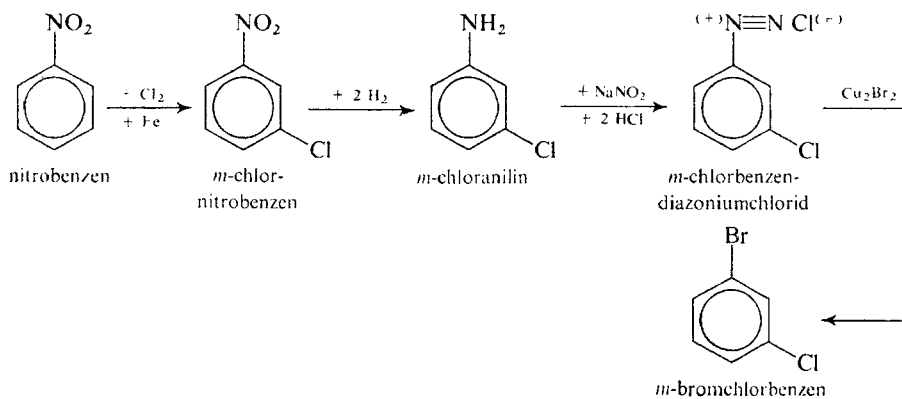


Jak jsme již poznali v kap. 5.2, probíhá substituce vodíkových atomů vázaných přímo k aromatickému jádru za jiných podmínek a má elektrofilní mechanismus. Katalyzují ji Lewisovy kyseliny, řídí se direktivními efekty elektrofilní aromatické substituce a je usnadňována elektropozitivními skupinami první třídy. Reakce fenolu s bromem ve vodném prostředí je dokonce tak nekonfliktní, že i v malých koncentracích probíhá kvantitativně. Vzniká při ní až tzv. tribromfenolbrom, pevná sloučenina nažloutlé barvy, vhodná k analytickému stanovení fenolu.



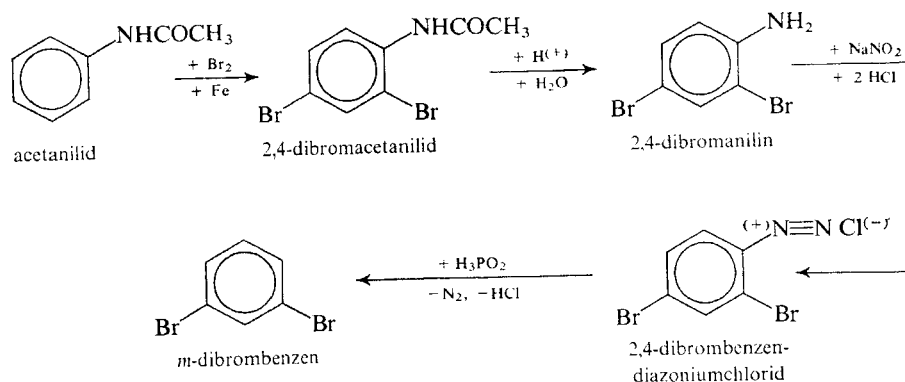
Je-li třeba připravit aromatický halogenderivát s halogeny ve vzájemné poloze *meta*, postupuje se v podstatě oklikou:

1. Halogenuje se derivát, který nese skupinu orientující do polohy *meta*, kterou lze dalšími operacemi za halogen zaměnit:

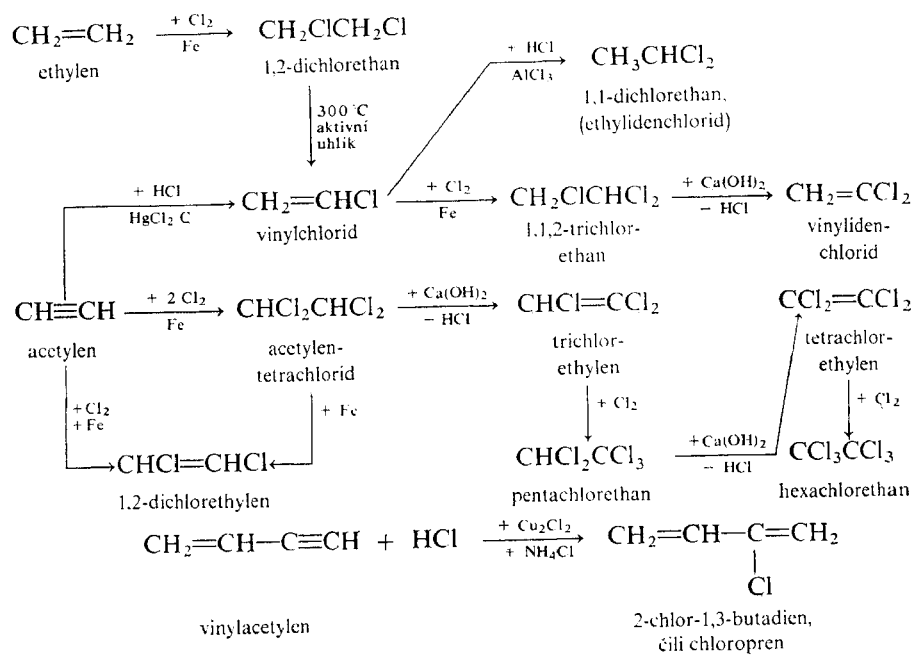




2. Halogenuje se derivát nesoucí elektropozitivní skupinu orientující do polohy *ortho* a *para* a mající silnější direktivní efekt než halogen, která se pak dalšími operacemi z molekuly odstraní.

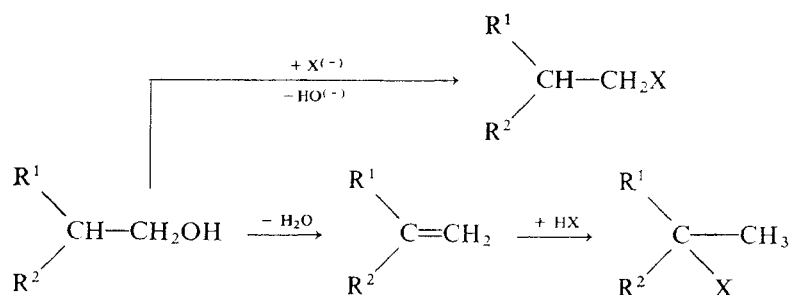


Z nenasycených uhlovodíků se halogenderiváty také mohou vyrábět a připravovat adicí halogenu nebo halogenvodíku na násobné vazby. Jak už bylo vyloženo v kap. 3.3.1, mohou tyto adice probíhat za podmínek iontových i radikálových reakcí. Většina chlorderivátů získávaných kombinací adičních a eliminačních reakcí na ethylen a acetylen má technický význam:



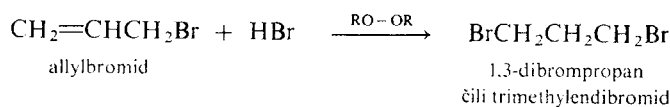
Vinylchlorid, vinylidenchlorid a chloropren jsou základními surovinami pro polymery typu PVC. Saranu a chloroprenového kaučuku (Bayprenu a Neoprenu). Hexachlorethan je pevná látka a vychází se z něho při výrobě chlorfluorethanů. Ve směsi se zinkovým prachem a dřevěnými pilinami (tzv. Bergerově směsi) je obsahem dýmovnic užívaných k signálním účelům a k ochraně porostů před mrazy. Při zapálení této směsi reaguje zinkový prach s hexachlorethanem a vznikající chlorid zinečnatý vytváří ve styku se vzdušnou vlhkostí hustý dým. Ostatní chlorethany jsou kapalné, a pokud se nezpracovávají na další produkty, slouží jako technická rozpouštědla a mycí a čisticí prostředky pro strojní součásti, tkaniny apod. (1,2-dichlorethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen).

V laboratorních podmínkách se využívá adice halogenvodíků na olefiny jen zřídka k přípravě halogenderivátů, protože většinou postačí dostupnější hydroxyderivát, jak uvidíme dále. K adici halogenvodíků na olefiny se uchylujeme při syntézách zpravidla jen tehdy, když potřebujeme připravit halogenderivát s jinou polohou halogenu na řetězci, než byla poloha hydroxyskupiny:



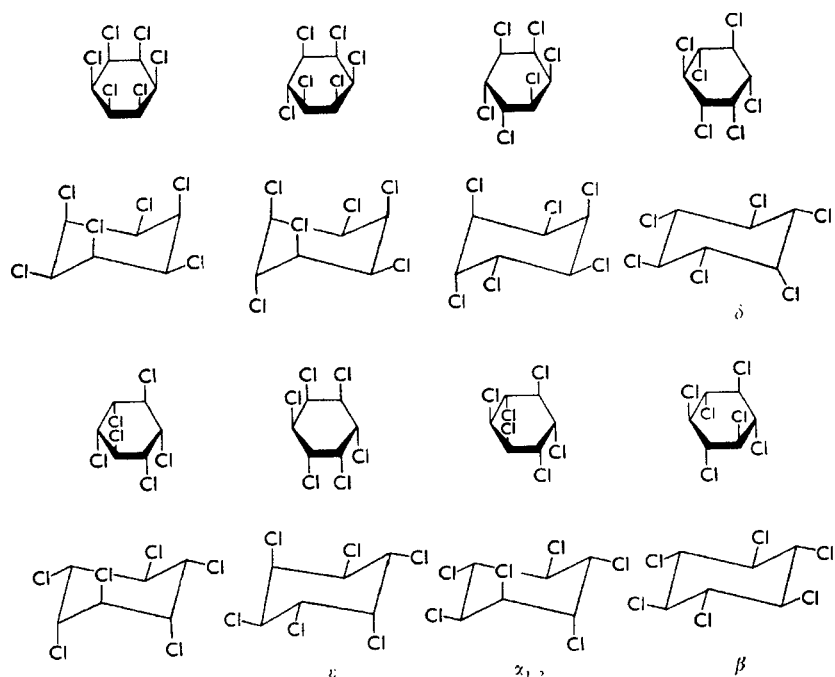
$R^1, R^2 = H, \text{ alkyl, aryl}$

Příkladem adice halogenvodíku nebo halogenu na nenasycené systémy za podmínek radikálové reakce může být příprava trimethylendibromidu Kharaschovou metodou adice bromovodíku na allylbromid a výroba 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu fotochemickou adicí chloru na benzen:



Počtem možných konfigurací chlorových substituentů na cyklohexanovém kruhu je dáno, že 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan má osm geometrických izomerů. Sedm z nich má některý z prvků symetrie (střed, rovinu), takže představují opticky inaktivní,

neštěpitelnou formu. Jeden z izomerů, tzv. izomer  $\alpha$ , má chirální molekulu a vyskytuje se tedy ve dvou antipodech. Celkem existuje devět stereoizomerů 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu. Jejich vzorce uvádíme na obr. 64. Šest jich bylo izolováno z reakční směsi po fotochemické adici chloru na benzen a jejich konfigurace byla stanovená



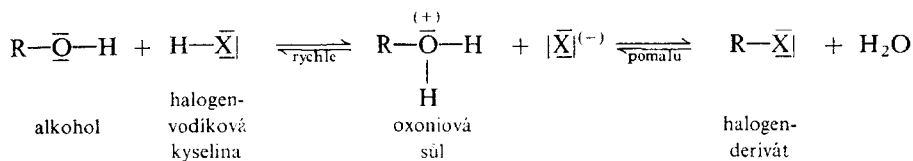
Obr. 64. Stereoizomery 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu

metodou elektronové difrakce. Označují se řeckými písmeny  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ .  $\gamma$ -Izomer má insekticidní vlastnosti, ve směsi ho bývá až 18 % a rozpouštěním v methanolu jej lze izolovat. Produkt adice se tak  $\gamma$ -izomerem HCH obohacuje a uvádí se na trh pod názvy lindan, Aerosol HCH, Cyklo, Gamacid, Lindenal, Hexanal 90 apod. jako insekticidní prostředky.

#### 6.4.2 Syntézy halogenderivátů z hydroxyderivátů

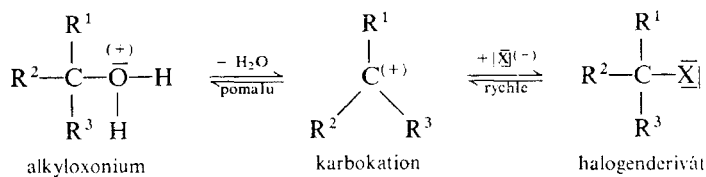
Záměna hydroxylové skupiny v alkoholech halogenem je dalším příkladem nukleofilní substituce a je velice běžnou a typickou metodou přípravy halogenuhlovdiků v laboratorním i průmyslovém měřítku. Provádí se zpravidla v kyselém prostředí buď za použití halogenvodíkových kyselin, anebo lépe a univerzálněji za použití halogenidů minerálních kyselin, jako je např. chlorid fosforitý, chlorid fosforečný,

thionylchlorid, fosgen, bromid fosforitý a jodid fosforitý, které mohou poskytovat k reakci potřebný anion halogenu. V kyselém prostředí nastává v první fázi reakce nejdříve okamžitá protonizace hydroxylové skupiny za vzniku oxoniové soli, která účinkem halogenového aniontu přechází za odštěpení vody na halogenderivát:

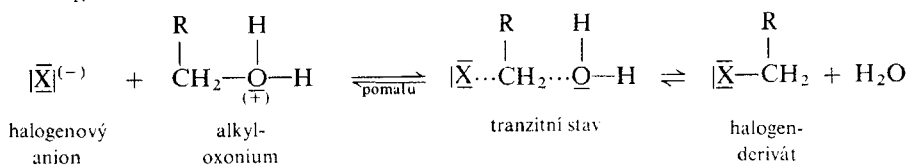


Krok určující reakci, tj. substituce oxoniového iontu, může probíhat buď monomolekulárně mechanismem  $S_N1$ , nebo bimolekulárně mechanismem  $S_N2$  (viz kap. 6.3.1):

$S_N1$ :

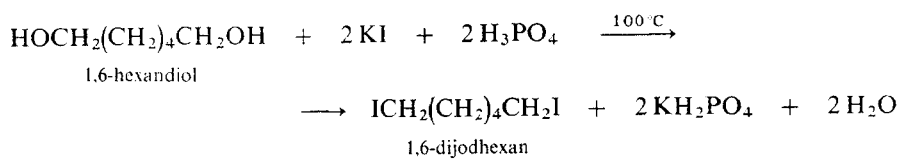


$S_N2$ :



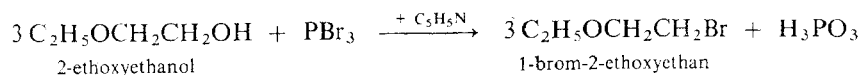
Zákonitosti platné pro nukleofilní alifatickou substituci (viz kap. 6.3.1) platí samozřejmě i v těchto případech. Pokud jde o vliv uhlíkového zbytku na průběh substituce, budou mechanismem  $S_N1$  snadno reagovat hydroxyderiváty allylového a benzylového typu a hydroxyderiváty terciární, kdežto primární hydroxyderiváty budou dávat přednost průběhu  $S_N2$  a u sekundárních hydroxyderivátů záleží na podmínkách reakce, který mechanismus se uplatní. Pro reaktivitu halogenového aniontu platí i zde pořadí podle nukleofility, tj.  $\text{I}^{(-)} > \text{Br}^{(-)} > \text{Cl}^{(-)} > \text{F}^{(-)}$ .

Při přípravě jodderivátů se obvykle uchylujeme k postupu, při kterém se jodovodík vyvíjí přímo v reakční směsi z jodidu a anorganické kyseliny:

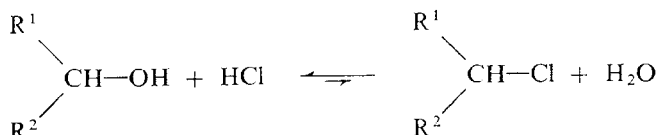




xyly pomocí bromidu forforitého v přítomnosti vhodné zásady, např. pyridinu  $C_5H_5N$ , jejímž úkolem je utopovat vznikající kyselinu:

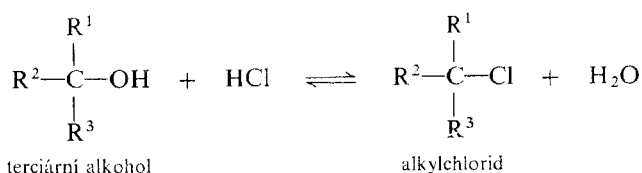


Ve srovnání s bromovodíkem a jodovodíkem je rovnovážný stav reakce chlorovodíku s hydroxyderiváty mnohem závislejší na struktuře alkoholu a na teplotě. Primární a sekundární hydroxyderiváty reagují pomalu, rovnováha reakce je posunuta v neprospěch produktů, a pokud chceme výsledek reakce zlepšit, musíme ji katalyzovat a reakční vodu vázat pomocí chloridu zinečnatého, vápenatého apod.

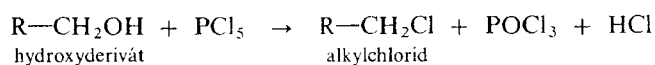
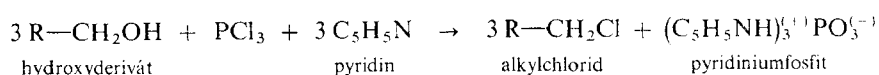


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{alkyl}$

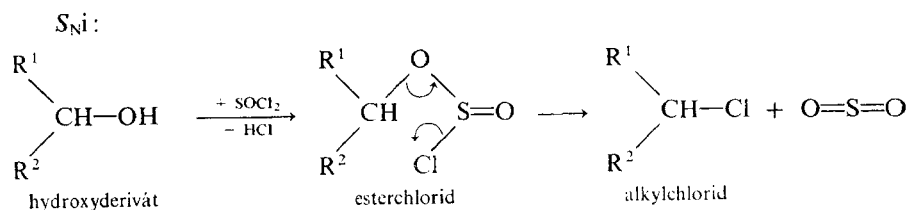
Toto chování primárních a sekundárních alkoholů k chlorovodíku je na jedné straně projevem jejich neochoty k substituci mechanismem  $S_N1$  a na straně druhé důsledkem menší nukleofility chloridového aniontu. Naproti tomu terciární alkoholy a alkoholy allylového a benzylového typu, u nichž je strukturou uhlovodíkového zbytku preferován mechanismus substituce  $S_N1$ , reagují velice rychle a snadno i s vodným roztokem chlorovodíku, jak jej představuje koncentrovaná kyselina chlorovodíková.



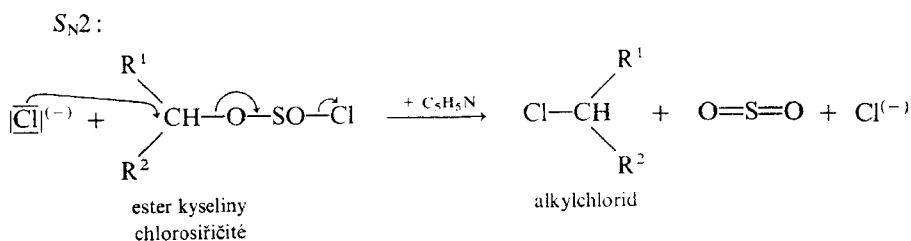
Tohoto rozdílu se využívá při tzv. Lukasově testu, pomocí něhož lze rozlišit primární, sekundární a terciární alkohol. Činidlem je roztok chloridu zinečnatého v kyselině chlorovodíkové. Protřepáním činidla s terc. alkoholem nebo alkoholem allylového a benzylového typu dochází při normální teplotě k okamžité reakci, která se projevuje oddělováním vrstvy alkylchloridu. U sek. alkoholu se roztok pomalu zakaluje a k oddělení vodné a alkylchloridové vrstvy dochází po 5 až 15 minutách. U primárního alkoholu se buď reakce zakalením vzorku neprojevuje vůbec, nebo až po několika hodinách.



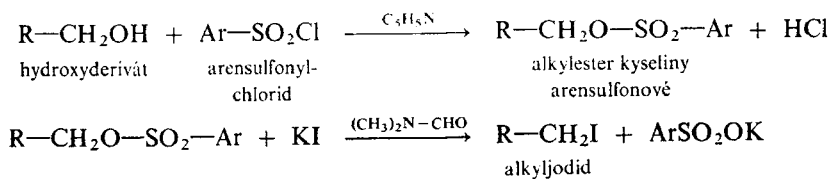
Z těchto důvodů není také pro přípravu alkylchloridů reakce mezi hydroxyderivátem a chlorovodíkem většinou vhodná a volí se činidla na bázi chloridů minerálních kyselin, nejčastěji chloridy fosforitý a fosforečný, thionylchlorid a fosgen. Substituce hydroxylové skupiny pomocí thionylchloridu nebo fosgenu vede nejprve ke vzniku esterchloridu kyseliny siřičité nebo kyseliny uhličitě, který se pak intramolekulárně, cyklickým mechanismem  $S_Ni$  (i – internal, vnitřní), štěpí na alkylchlorid za zachování konfigurace:

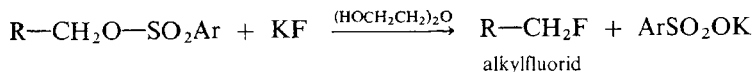
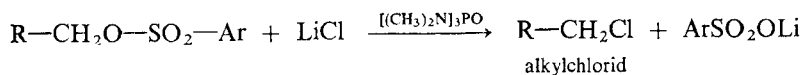
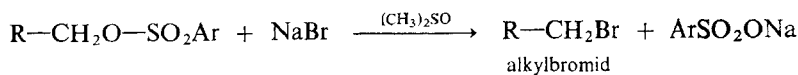


Jestliže se však reakce uskutečňuje v přítomnosti terciárních aminů (např. pyridinu), dochází k inverzi konfigurace. Reakce totiž probíhá mechanismem  $S_N2$ , protože terciární amin svou zásaditostí neutralizuje chlorovodík a substituuje chlor v esterchloridu za uvolnění nukleofilního chloridového aniontu:

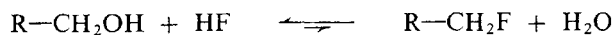


Alkyljodidy, alkylbromidy, alkylchloridy i alkylfluoridy lze získávat nepřímou substitucí hydroxylové skupiny halogenem ve dvoustupňové syntéze. V prvním stupni se reakcí hydroxyderivátu s arensulfonylchloridem připraví alkylester kyseliny arensulfonové, který jako alkylační činidlo je schopen reagovat s jodidy, bromidy, chloridy i fluoridy alkalických kovů za vzniku příslušného halogenderivátu. Metoda se hodí pro syntézu primárních a sekundárních halogenderivátů. Nejčastěji užívanými anorganickými halogenidy při ní bývají jodid draselný, bromid sodný, chlorid lithný a fluorid draselný. Z arensulfonylchloridů se většinou používá *p*-toluensulfonylchlorid.

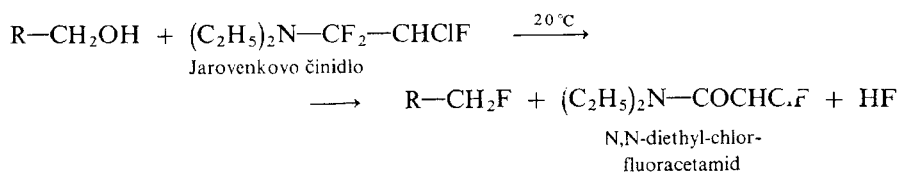
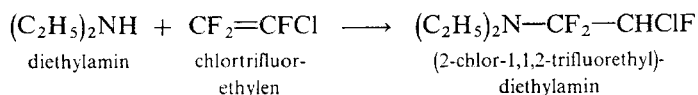




Alkylfluoridy nelze s úspěchem připravovat reakcí fluorovodíku s hydroxyderiváty, protože i v tomto případě je rovnováha posunuta v neprospěch produktů:



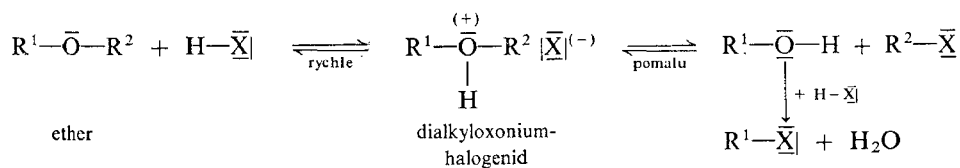
Činidlo, které umožňuje substituci hydroxyskupiny za fluor, se nazývá Jarovenkovo činidlo a připravuje se adicí diethylaminu na chlortrifluorethylen:



Jiným činidlem schopným substituovat hydroxyskupinu v alkoholech je např. tetrafluorid síry  $\text{SF}_4$ , difluortrifenyfosforan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$ , trifluordifenyfosforan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$  a tetrafluorfenylfosforan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ . Podobně byly k syntézám halogenderivátů využity i některé jiné halogenfosforany, např. dibromtrifenyfosforan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ .

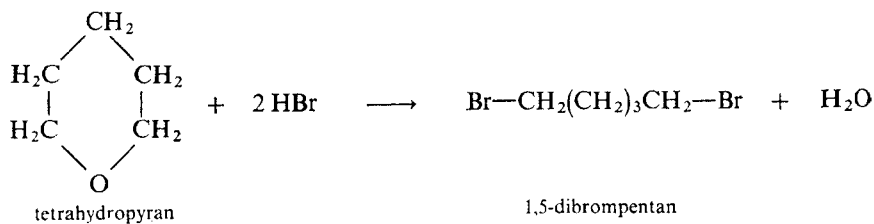
### 6.4.3 Ostatní syntézy halogenderivátů

Halogenderiváty lze získávat i štěpením etherů pomocí halogenovodíkových kyselin. Podobně jako u hydroxyderivátů je první fází reakce rychlá protonizace etherového kyslíku za vzniku dialkyloxoniové soli, která se pak účinkem halogenidového aniontu za vyšší teploty (100 až 150 °C) štěpí:

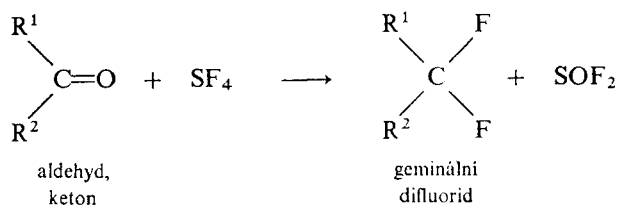
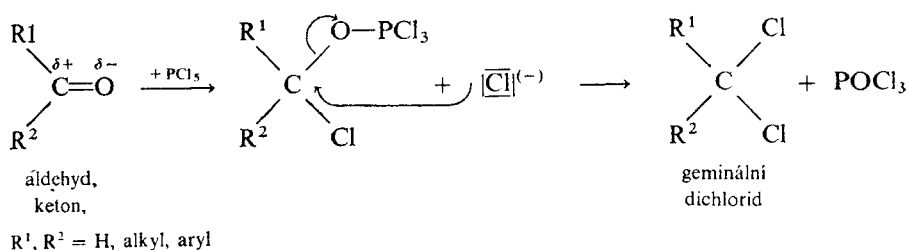




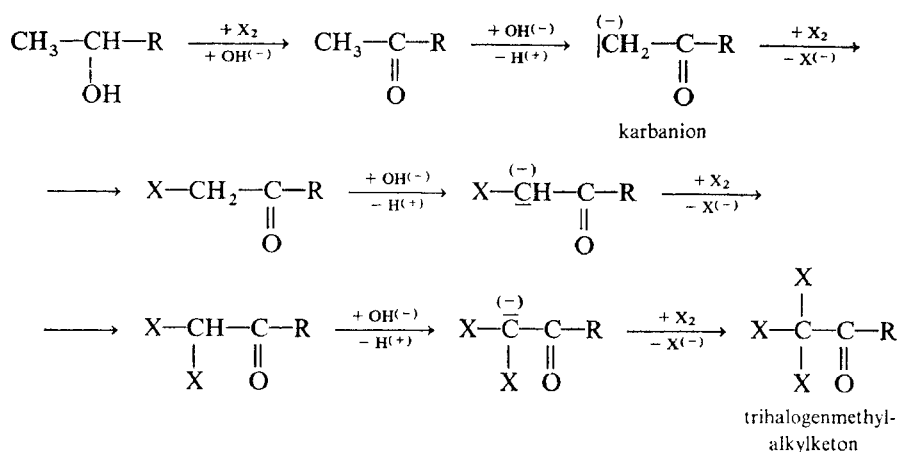
Jde opět o nukleofilní substituci oxoniového kationtu, jež může podle struktury uhlovodíkových zbytků a podmínek reakce probíhat buď mechanismem  $S_N1$ , nebo mechanismem  $S_N2$ . Reakce se využívá ke stanovení alkoxylových skupin (kap. 8.3.1) a preparativní význam má zejména pro přípravu ditopických halogenderivátů z cyklických etherů, např.



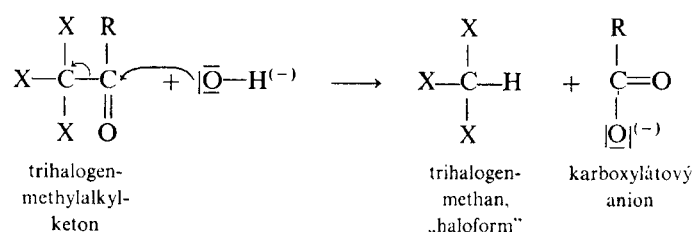
Aldehydy a ketony mohou sloužit jako výchozí látky pro syntézy halogenderivátů dvojím způsobem. Jednak se z nich mohou připravovat geminální monotopické dihalogenderiváty substitucí karbonylového kyslíku halogenem pomocí halogenidů minerálních kyselin, jednak slouží jako suroviny pro průmyslově významnou syntézu trihalogenmethanů. Příprava geminálních dihalogenderivátů probíhá např. takto:



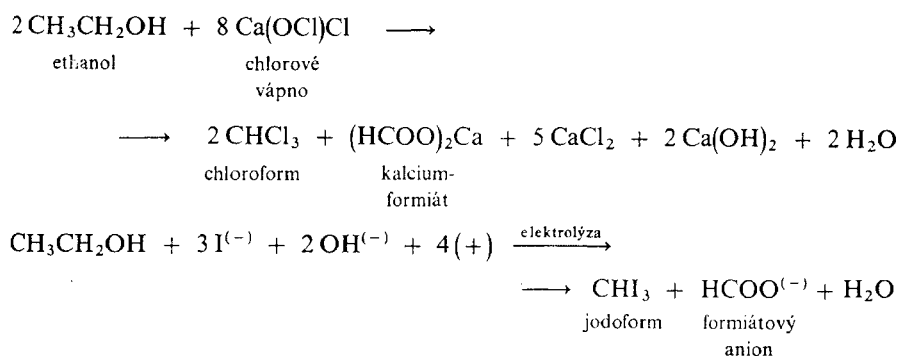
Trihalogenmethany vznikají při reakci halogenu v alkalickém prostředí se sloučeninami, které mají v molekule seskupení  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$  nebo seskupení  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH}$ , které se působením halogenanu při reakci oxiduje na  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ . Protože vznikají tzv. haloformy, reakce se nazývá reakce haloformová; podle autora se také označuje jako Liebenova. Účinkem zásady dochází k odštěpování protonů z uhlíku  $\alpha$  vedle karbonylové skupiny a k reakci takto vzniklého karbaniontu s halogenem na trihalogenmethylalkylketon:



V konečném stadiu reakce se trihalogenmethylalkylketon štěpí účinkem zásady na trihalogenmethan a sůl karboxylové kyseliny:

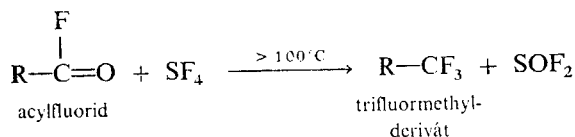
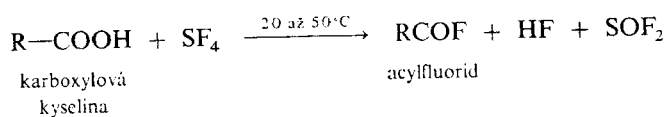


Uvedená reakce slouží k technické výrobě chloroformu, bromoformu a jodoformu z ethylalkoholu nebo acetonu. Aplikuje se obvykle chlorové vápno, alkalické bromnany nebo jodnany a je možné provádět reakci i za podmínek elektrolýzy:

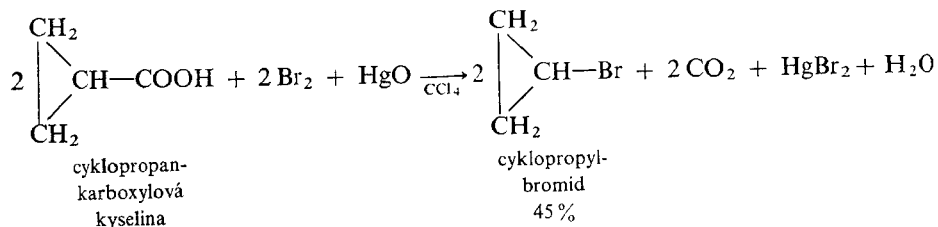
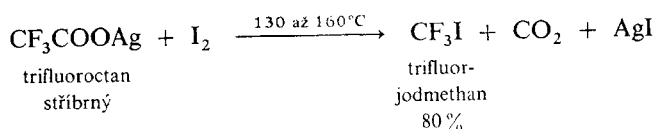


Karboxylové kyseliny mohou být přeměněny na halogenderiváty buď za zachování celého uhlíkového řetězce, nebo za odbourání karboxylu. Prvý postup má význam

v chemii fluorderivátů, protože působením fluoridu siřičitého se karboxyl mění na trifluormethylovou skupinu ve dvou krocích:

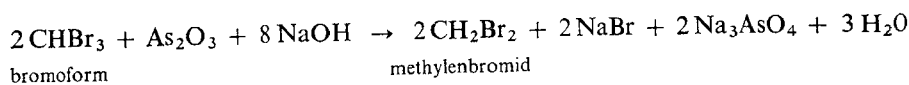
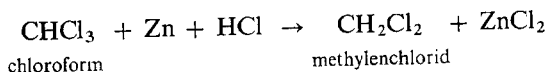


Druhý postup slouží k přípravě jinak těžko dostupných jodidů, bromidů i chloridů. Bezvodé stříbrné, rtuťnaté a draselné soli karboxylových kyselin reagují při zahřívání v inertních rozpouštědlech s jodem, bromem a chlorem za eliminace kyslíčnicku uhlíčí-tého a za vzniku halogenderivátů s počtem uhlíků o tolik menším, kolik karboxylů měla výchozí kyselina. Reakce je v literatuře označována jako reakce Hunsdieckerova.

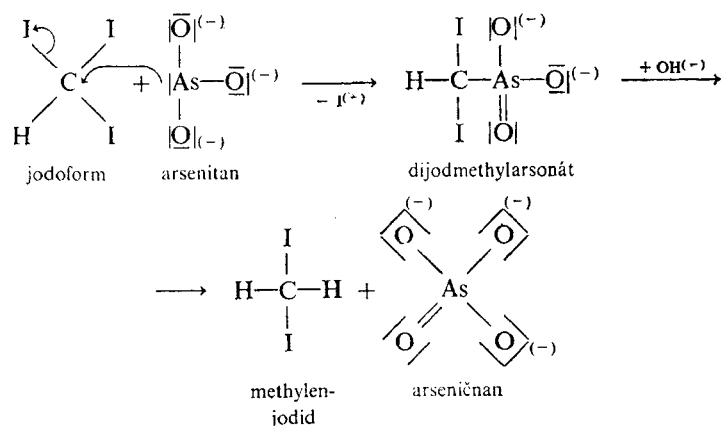


Druhá reakce s kyslíčnickem rtuťnatým je modifikací Hunsdieckerovy reakce a nevyžaduje na rozdíl od první reakce bezvodou sůl.

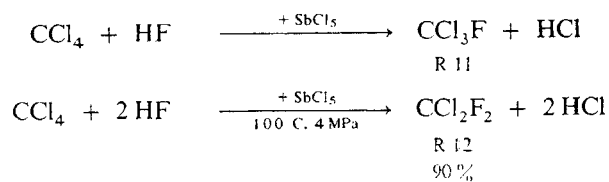
Výchozími látkami pro syntézy halogenderivátů jsou v některých případech také polyhalogenderiváty. Je tomu tak např. při syntézách dihalogenmethanů, které se mohou získávat redukcí eliminací halogenu ze snadno dostupných haloformů. Redukci lze provést zinkem v kyselém prostředí a v případě bromoformu a jodoformu i roztokem kyslíčnicku arsenitého v roztoku alkalického hydroxidu.

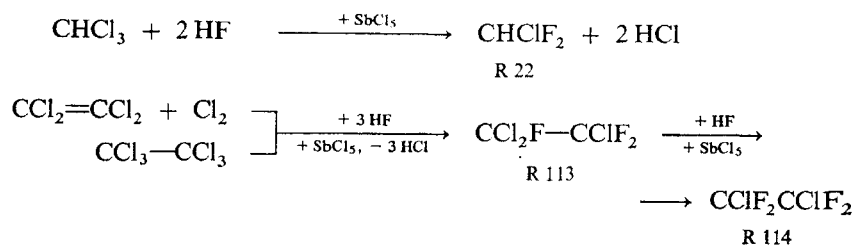


Redukce pomocí kyslíčnicku arsenitého má tento průběh:

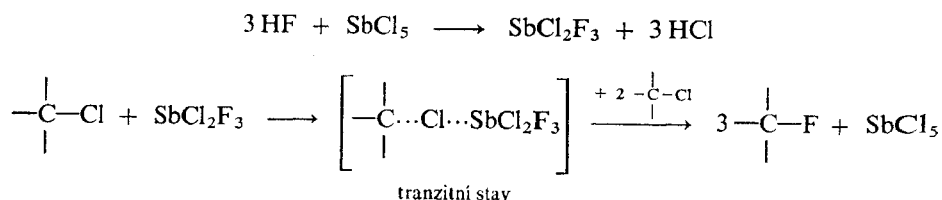


Jednou ze stěžejních metod přípravy a výroby fluorderivátů je substituce halogenu (chloru, bromu) fluorem. Hodí se pro ni fluoridy stříbra, rtuť, kobaltu, arsenu, antimonu apod. Pomocí fluoridu antimonitého, obsahujícího antimonpentachlorid, a pomocí fluorovodíku (tzv. Swartsova metoda) se začaly vyrábět chlorfluoruhlovodíky, které v třicátých letech způsobily revoluci v technice nízkých teplot a osvědčily se jako nekorozivní a netoxické náplně chladniček a chladicích strojů i strojů pro kondicionování atmosféry budov v tropických a subtropických pásmech. Od poloviny čtyřicátých let umožňují také masovou výrobu sprejů, protože jsou nejlepšími známými propelenty aerosolů. Staly se také východiskem pro polymery rezistentní ke korozivnímu prostředí, vysokým teplotám i záření a jsou využívány také k jiným účelům (jako hasiva, léčiva, maziva atd.). Na světovém trhu jsou dnes známy pod ochrannými obchodními značkami Freon, Arcton, Flugene, Frigen, Edifrene apod. Československé výrobky mají ochrannou známku Ledon. Základ velkopřemyslu fluorderivátů tvoří trichlorfluormethan  $\text{CCl}_3\text{F}$  s kódem R 11, dichlordifluormethan  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  s kódem R 12, chlordifluormethan  $\text{CHClF}_2$  čili R 22, 1,1,2-trichlortrifluor-ethan s kódem R 113 a 1,2-dichlortetrafluormethan pod kódem R 114. Uvedené mezinárodně používané kódy mají tento význam: R je označení typu sloučenin (refrigerant = chladivo), první číslo udává počet uhlíku minus jedna, druhé počet vodíků plus jedna a třetí počet fluorových atomů. U jednouhlíkatých derivátů se první číslo, tj. nula, neuvádí. Modifikovaný Swartsovův postup je podstatou výroby těchto pěti chlorfluoruhlovodíků z běžně dostupných chlorderivátů:

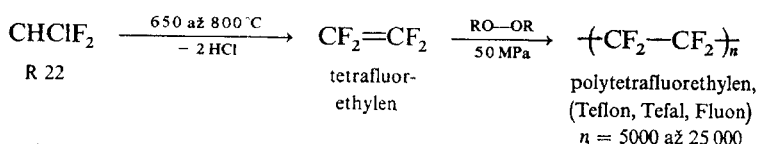




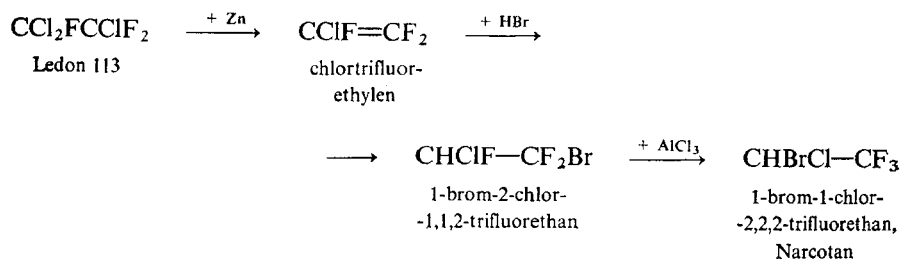
Katalytické působení chloridu antimonického lze interpretovat takto:



Pyrolýzou chlordifluormethanu se vyrábí tetrafluorethylen, který otevřel cestu k novodobým a rezistentním polymerům, známým pod názvem Teflon, Tefal atd. Jsou neobyčejně odolné k chemikáliím, dostatečně tvrdé, a pokud jsou použity jako těsnění nebo ložiska, jsou i samomazné. Mají též dostatečný teplotní rozsah použití, od  $-70^\circ\text{C}$  do  $+250^\circ\text{C}$ . Nad touto teplotou se však Teflon depolymerací rozkládá na smrtelně jedovaté produkty.



V dnešní době nejrozšířenějším inhalačním anestetikem užívaným při chirurgických zákrocích je 1-brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethan, pod obchodními značkami Halothan (Imperial Chemical Industry, Velká Británie) nebo Narcotan (Spofa, n. p., ČSSR). Jedna z jeho výrobních cest (Léčiva, n. p., Dolní Měcholupy) vychází z Ledonu 113:



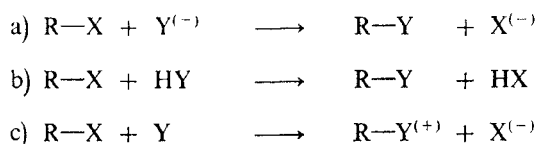
Praktické využití mají i jiné bromované fluoruhlovodíky. Pro svoji relativní stálost a malou toxicitu slouží jako účinná hasiva a vytlačují toxický tetrachlormethan z hasících aparátů v uzavřených prostorech, např. v letadlech, ponorkách a kosmických lodích. Pro tyto účely se používají např. bromtrifluormethan  $\text{CBrF}_3$ , dibromdifluormethan  $\text{CBr}_2\text{F}_2$  a 1,2-dibromtetrafluorethan.

Odlíšnou syntézu než dosud popsané sloučeniny má tetrachlormethan, který se technicky připravuje chlorací sirouhlíku:



## SOUHRN

Halogenderiváty jsou syntetické produkty a pro své rozpouštěcí schopnosti, biologické účinky a reaktivitu vazby uhlík—halogen mají mnohostranné využití. Halogen může být vzhledem k polaritě a polarizovatelnosti vazby s uhlíkem substituován nej-různějšími nukleofilními částicemi podle obecných rovnic.



kde X je halogen, zpravidla Cl, Br, I;  $\text{Y}^{(-)} = \text{Cl}^{(-)}, \text{Br}^{(-)}, \text{I}^{(-)}, \text{HO}^{(-)}, \text{RO}^{(-)}, \text{HS}^{(-)}, \text{RS}^{(-)}, \text{RCO}_2^{(-)}, \text{CN}^{(-)}, \text{NH}_2^{(-)}, \text{NO}_2^{(-)}, \text{R}^{(-)}$  atd.;  $\text{HY} = \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RCO}_2\text{H}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$  atd. a  $\text{Y} = \text{R}_3\text{N}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_2\text{S}$  apod.

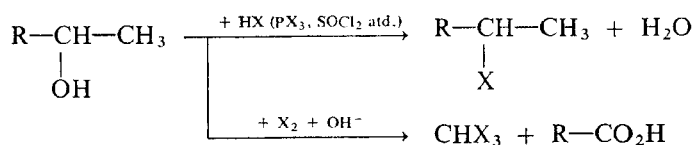
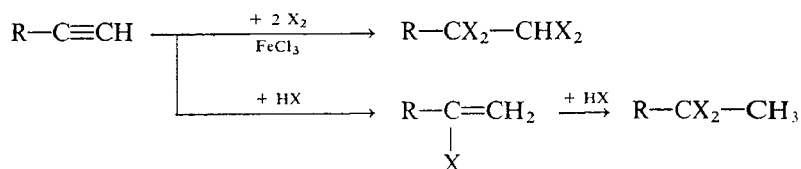
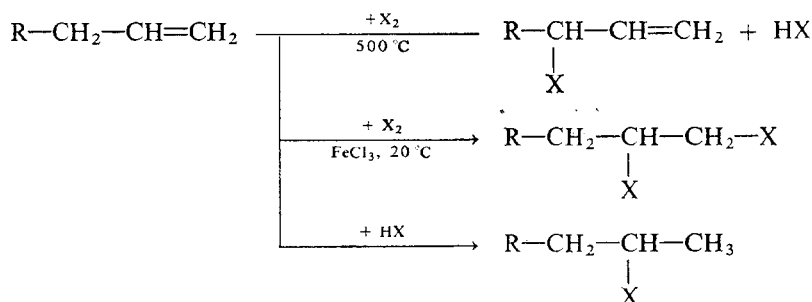
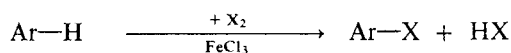
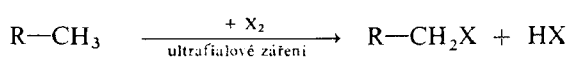
Z tohoto hlediska jsou halogenderiváty alkylačními činidly a prve uvedené rovnice značí nukleofilní substituci  $\text{S}_\text{N}$ . Ta může probíhat buď asynchronním, tj. monomolekulárním mechanismem  $\text{S}_\text{N}1$ , nebo synchronním tj. bimolekulárním mechanismem  $\text{S}_\text{N}2$ . Průběh těchto reakcí lze znázornit diagramem ukazujícím závislost změn potenciální energie na reakční koordinátě. Je z něho zřejmý význam aktivační energie potřebné pro vznik tranzitních stavů, přes které každá chemická přeměna probíhá. Průběhem  $\text{S}_\text{N}2$  se označují deriváty s primárními alkyly, průběh  $\text{S}_\text{N}1$  je obvyklý u derivátů s alkyly terciárními. Aromatické halogenderiváty a halogenderiváty vinylového typu reagují s nukleofilními činidly až za drastických podmínek charakterizovaných teplotami kolem 300 °C. Pokud v tomto případě k substituci halogenu vázaného na  $\text{sp}^2$  uhlík dochází, probíhá zpravidla nejprve eliminace např. za tvorby arynů a pak adice. Snadnost substituce halogenu vázaného na aromatické jádro zvyšují elektronegativní substituenty v poloze *ortho* a *para*. Pro halogenderiváty jsou dále typické reakce eliminační, které při substitucích také probíhají jako reakce vedlejší a konkurenční. Podporují je silné zásady a vyšší teplota a nastávají zejména u substrá-

tů s terciárními alkyly. Nukleofilní činidlo při tom zpravidla odštěpuje proton z  $\beta$ -uhlíku:



Významné jsou reakce halogenderivátů s kovy, protože při nich vznikají organo-kovová činidla, ve kterých může být vazba uhlíku s kovem podle druhu kovu buď čistě iontová (např.  $R^{(-)}Na^{(+)}$ ), nebo až čistě kovalentní (např.  $(C_2H_5)_2Pb$ ). Někde uprostřed mezi těmito extrémami jsou známá činidla Grignardova, proslulá v organické syntéze, protože s výjimkou alkanů, alkenů, arenů, etherů a terciárních aminů reagují prakticky se všemi typy organických sloučenin a zavádějí na centra kladných nábojů v molekulách alkyl v podobě aniontu.

Halogenderiváty lze získávat z mnoha typů organických sloučenin substitučními a adičními reakcemi, ale mezi nejvhodnější výchozí látky je třeba počítat uhlovodíky a hydroxyderiváty:



Zvláštní postavení mezi halogenderiváty zaujímají deriváty fluoru. Podle charakteru vazby C—F jsou nejméně reaktivní, nejvíce těkavé a jsou mezi nimi látky prudce jedovaté i zdraví zcela neškodné. Polyfluorderiváty nasycených systémů patří mezi chemicky i tepelně nejstálější organické sloučeniny. Zvláštních vlastností a stálosti organických sloučenin fluoru se využívá v technice; slouží jako chladiva, hasiva a vyháněče sprejů (chlorfluoralkany), používá se jich k syntéze chemicky a tepelně odolných plastů (polytetrafluorethylenu) a lékařských přípravků (1-brom-1-chlor-2,2,2-trifluoethanu).

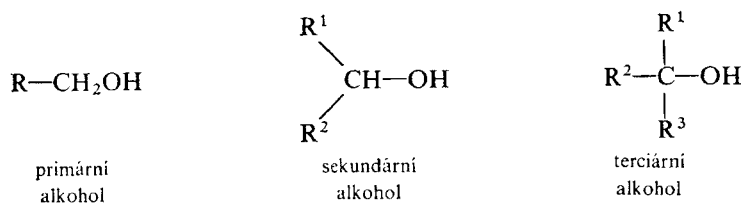


## 7. HYDROXYDERIVÁTY A MERKAPTODERIVÁTY

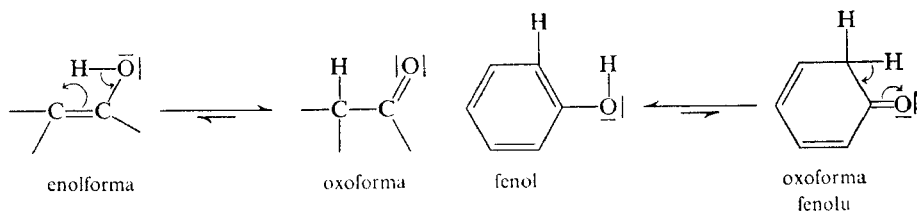
### 7.1 Názvosloví a struktura hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

#### 7.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

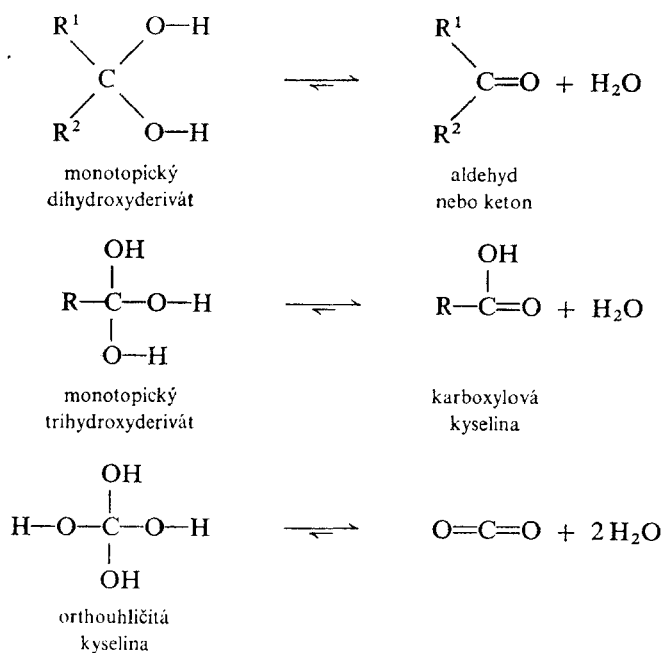
Hydroxyuhlovodíky rozdělujeme na alkoholy a fenoly podle toho, zda je hydroxyskupina připojena k alifatickému, nebo k aromaticky vázanému uhlíku. Podle uhlíku, ke kterému je hydroxyskupina připojena, rozdělujeme alkoholy na primární, sekundární a terciární:



Jak jsme již poznali v kap. 4.2, nejsou hydroxyderiváty, které by měly mít hydroxyskupinu na uhlíku, z něhož vychází dvojná vazba, zpravidla stále a podle tzv. Erlensmeyerova pravidla přesmykují na stabilnější oxoformu. Výjimkou z tohoto pravidla jsou fenoly, protože dokonalá konjugace aromatického jádra a konjugace n-elektronů kyslíku s jádrem vytváří energeticky chudší systém, než je oxoforma, a stabilizuje tím enolformu:



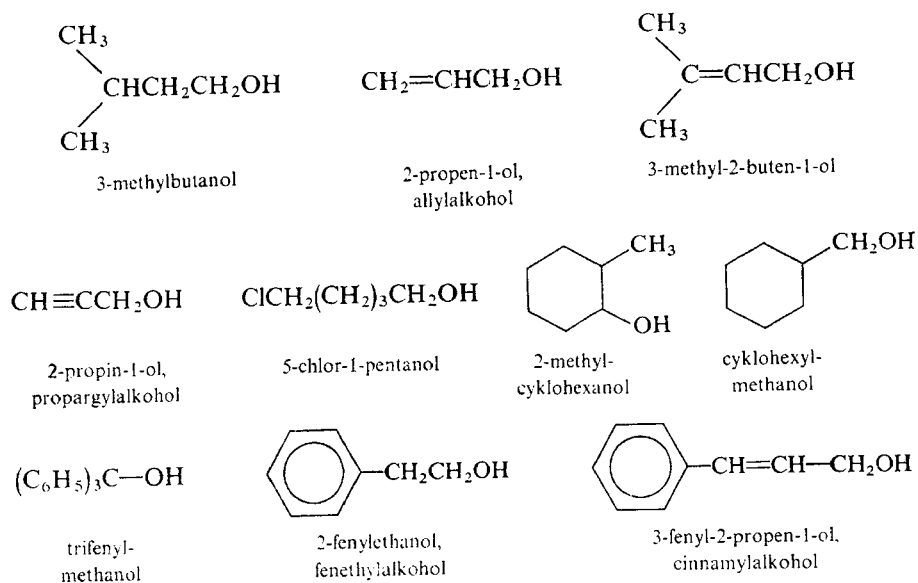
Ze stejných důvodů, tj. pro možnost vytvoření stabilnějšího vazebného systému, nejsou za obvyklých podmínek stále ani monotopické dihydroxyderiváty, trihydroxyderiváty nebo tetrahydroxyderiváty a za odštěpení vody přecházejí ve sloučeniny obsahující karbonyl:



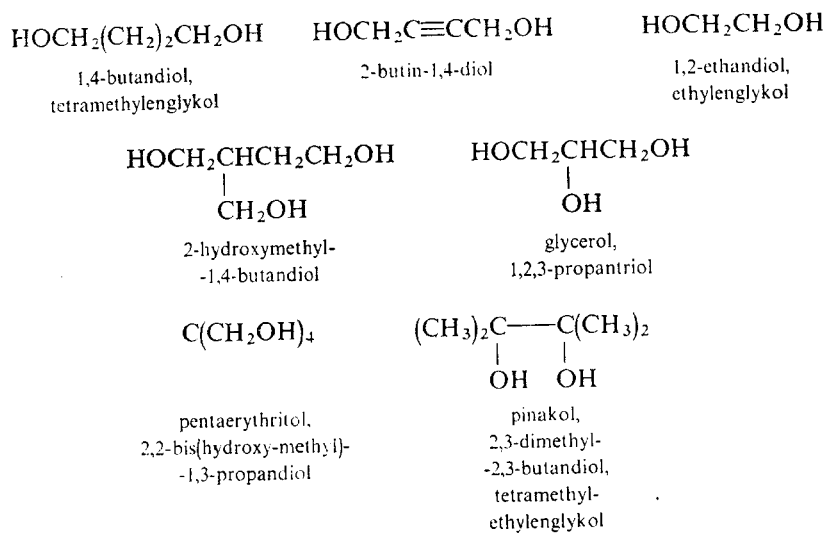
Vedle triviálních názvů (glycerol, pentaerythritol apod.) se vytvářejí názvy hydroxyderivátů na substitučním nebo v jednodušších případech na radikálovém nomenklaturním principu. Jak vidíme z tab. 26, představuje hydroxyskupinu v nomenklatuře přípona -ol nebo předpona hydroxy-, když podle pravidel o prioritě charakteristických skupin (kap. 6.1.1 a tab. 26) nelze zakončení použít. Přípona -ol se připojuje k názvu uhlovodíkového základu spolu s číselným prefixem, vyznačujícím uhlík, na kterém je hydroxyskupina připojena<sup>1)</sup>. Historicky starší varianta substitučního principu nám u některých případů zanechává ještě názvy plynoucí z toho, že se hydroxysloučenina považuje za derivát prvního členu řady alkoholů, tj. methanolu. Podle radikálového nomenklaturního principu připojujeme u jednodušších struktur k názvu příslušného uhlovodíkového zbytku zakončení -alkohol jako skupinový název.

$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$
methanol	ethanol	propanol	2-propanol, isopropylalkohol	2-methyl- -2-propanol, terc.butylalkohol

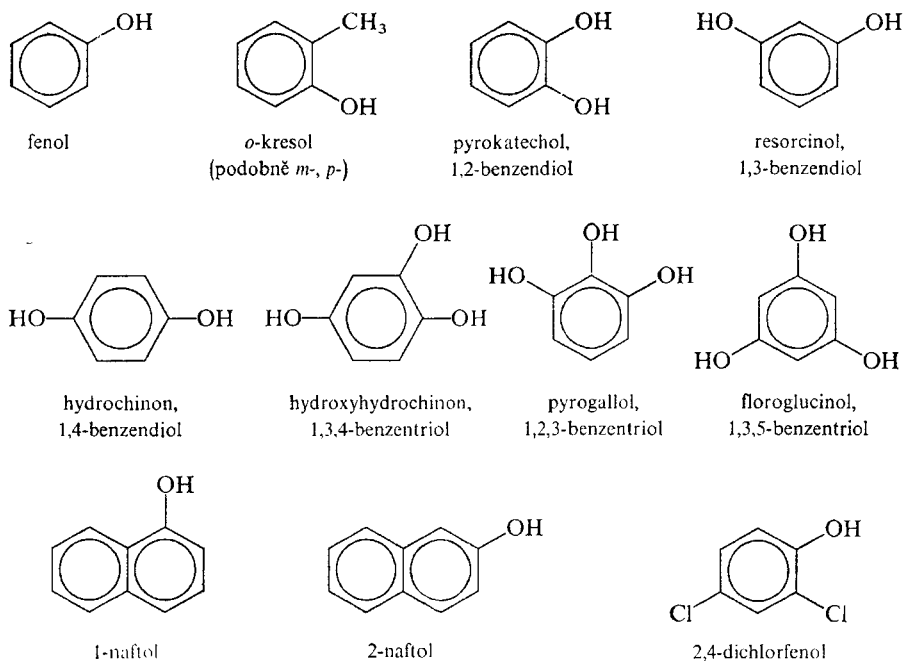
<sup>1)</sup> Tento způsob je logický a odpovídá mezinárodně platné dohodě. Názvy jako isopropanol nebo terc.butanol, které přejímají z anglosaské literatury autoři nepřiliší silní v otázkách „gramatiky“ chemického jazyka, jsou nesmyslné a vágní. Ani při dnešním bouřlivém rozvoji vědy nelze očekávat, že někdy bude objeven uhlovodík, který by mohl právem nést označení isopropan nebo terciární butan. Proto lze uvedená jména akceptovat jen jako nepotřebné novodobé triviální nebo semitriviální názvy.



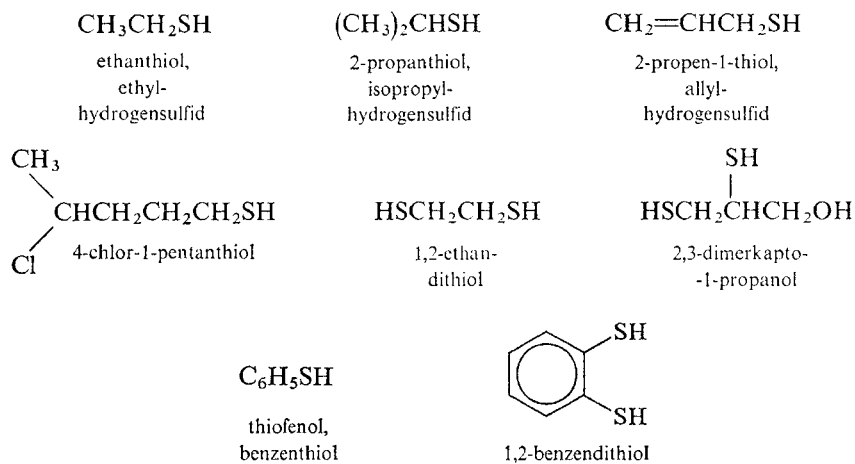
Větší množství hydroxyskupin se vyjádří pomocí násobících předpon umístěných před zakončením -ol (-diol, -triol, -tetrol apod.). Na radikálovém principu lze vytvářet názvy diolů spojením jména dvojjazvého uhlovodíkového zbytku se zakončením -glykol:



U fenolů se vyskytují četné triviální nebo semitriviální názvy, ale většinou je lépe nahrazovat je názvy systematickými:

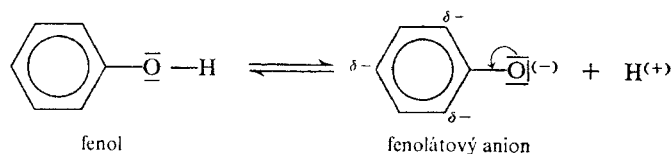


Sloučeniny obsahující merkaptoskupinu neboli sulfhydrylovou skupinu —SH jsou sirnou obdobou hydroxylátů a mají i obdobné názvosloví. Zakončení -ol odpovídá zakončení -thiol a skupinovému zakončení -alkohol při radikálovém názvoslovném principu odpovídá zakončení -hydrogensulfid. Předponě hydroxy- odpovídá předpona merkpto-, při čemž všechna ostatní názvoslovná pravidla zůstávají zachována:





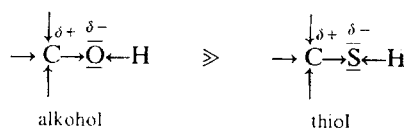
Konjugační efekt ovšem znesnadňuje štěpení vazby C—O iontovými činidly, zato v aromatické řadě usnadňuje štěpení vazby O—H, protože anion, který tím vzniká, představuje dokonaleji konjugovaný systém, v němž s elektrony  $\pi$  konjugují elektrony n kyslíku fenolátového aniontu:



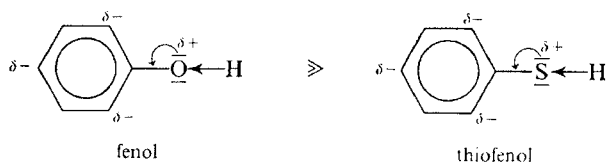
Fyzikálně se konjugace elektronů n kyslíku s elektrony  $\pi$  projeví zkrácením vazby C—O a zvýšením její disociační energie. Vazba C—O v alifatických hydroxyderivátech má délku 0,143 nm a energii 383 kJ mol<sup>-1</sup>. Délka téže vazby ve fenolech je 0,136 nm a energie 431 kJ mol<sup>-1</sup>. Konjugace má vliv i na sílu vazby O—H; ve fenolech je slabší (356 kJ mol<sup>-1</sup>), v alkoholech silnější (427 kJ mol<sup>-1</sup>). Úhel, který svírají vazby C—O—H, bývá 108° až 109° a je příčinou značného celkového dipólového momentu molekul hydroxyderivátů.

Elektronegativita síry je přibližně stejná jako elektronegativita uhlíku (viz tab. 3), a vazba C—S je proto velice málo polární a k jejímu štěpení pomocí iontových činidel prakticky nedochází. Proto je také efekt  $-I$  merkaptoskupiny zanedbatelný. Stejně je tomu při konjugačním efektu, kdy je třeba přihlížet k tomu, že orbitály s hlavním kvantovým číslem 3 jsou větší, takže konjugace elektronů n síry v orbitalech 3s a 3p s elektrony  $\pi$  je ze sterických důvodů obtížnější. Možná hybridizace vazeb za spoluúčasti vakantních orbitalů d na síře a přechod na stabilnější deriváty vyšších oxidačních stupňů komplikuje elektrofilní substituce thiofenolů, zejména s činidly, která mohou způsobovat oxidaci nebo reakce vedoucí k derivátům čtyřvazné nebo šesti-vazné síry.

Induktivní efekt  $-I$ :



Konjugační efekt  $+K$ :



Naproti tomu homolytické i heterolytické štěpení vazby S—H v thiolech i thiofenolech je snadnější než štěpení vazby O—H u jejich kyslíkatých analogů. Thioly



v plynném stavu vodíkové vazby mezi jinak kapalnými molekulami zpravidla zani-  
kají. Thioly a thiofenoly vodíkové můstky prakticky netvoří.

Existence vodíkových můstků je zřejmá ze srovnání bodů varu a relativních mole-  
kulových hmotností vody s methanem a jeho deriváty o přibližně stejné relativní  
molekulové hmotnosti (tab. 32).

Tabulka 32. Body varu a relativní molekulová hmotnost derivátů methanu,  
dále alkoholů resp. thiolů s izomerními ethery resp. thioethery

	Relativní molekulová hmotnost	Bod varu ( °C )		Relativní molekulová hmotnost	Bod varu ( °C )
H <sub>2</sub> O	18	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	78
CH <sub>4</sub>	16	-161	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	46	-24
CH <sub>3</sub> OH	32	65	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	64	38
CH <sub>3</sub> F	34	- 78	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	64	37
CH <sub>3</sub> SH	48	6			

Tabulka 33. Body varu alkoholů s nerozvětveným řetězcem

	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH
Bod varu ( °C )	64,5	78,3	97	118	138	156,5	176
Bod tání ( °C )	-97	-115	-126	-90	-78,5	-52	-34
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,793	0,789	0,804	0,810	0,817	0,819	0,822

Tabulka 34. Body varu alkoholů s rozvětveným řetězcem

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—OH
Bod varu ( °C )	82,5	108	83
Bod tání ( °C )	-86	-108	25,5
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,789	0,802	0,789

Pro posouzení podílu vodíkových vazeb na soudržnosti molekul je také instruk-  
tivní porovnání bodů varu alkoholů resp. thiolů s izomerními ethery resp. thioethery  
(tab. 32).

Body varu primárních alkoholů s nerozvětveným řetězcem stoupají téměř lineár-  
ně, zhruba o 20 °C na skupinu —CH<sub>2</sub>—. Také body tání mají počínaje propanolem  
stále vzestupný trend právě jako relativní hustota (tab. 33).



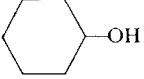
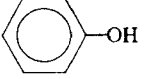
Počínaje dodecylalkoholem, který má bod tání 24 °C, jsou alkoholy za normální teploty již pevné látky. Rozvětvení podobně jako u jiných alifatických sloučenin snižuje bod varu (tab. 34).

Dvojná vazba má na fyzikální vlastnosti alkoholu menší vliv než vazba trojná (tab. 35).

Tabulka 35. Body varu alkoholů obsahujících dvojnou nebo trojnou vazbu

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
Bod varu (°C)	97	97	115
Bod tání (°C)	-126	-129	-17
$d_4^{20}$	0,804	0,855	0,972

Tabulka 36. Vliv uzavření kruhu a aromatického systému na bod varu a bod tání

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$		
Bod varu (°C)	156,5	161	181
Bod tání (°C)	-52	25	43
$d_4^{20}$	0,819	0,962	

Tabulka 37. Body varu diolů a triolů

	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
Bod varu (°C)	197	189	290
Bod tání (°C)	-16		18
$d_4^{20}$	1,113	1,040	1,261

Uzavření kruhu a aromatický systém podstatně zvyšuje zejména bod tání a relativní hustotu hydroxyderivátu (tab. 36).

Dioly, trioly a ostatní polyoly jsou velmi málo těkavé, protože větší počet hydroxyskupin umožňuje vytvářet pomocí vodíkových můstků komplikovanější síťované molekulové asociáty. Jsou také těžší než voda (tab. 37).

Fenoly jsou až na *m*-kresol za normální teploty krystalické látky.

S vodíkovými vazbami souvisí rozpustnost hydroxyderivátů ve vodě. Methanol, ethanol, propanol, isopropylalkohol, allylalkohol a *tert.*butylalkohol se ve vodě rozpouštějí neomezeně. Se vzrůstajícím podílem uhlovodíkového řetězce v hmotnosti molekuly proti podílu hydroxyskupiny se rozpustnost monohydroxyderivátů

ve vodě snižuje, u středních členů homologické řady alkanolů ( $C_4$  až  $C_6$ ) je rozpustnost ve vodě omezená a oktanol se ve 100 g vody za normální teploty rozpouští jen v množství 0,02 g. Větší počet hydroxyskupin rozpustnost ve vodě zvyšuje a ethylen-glykol i glycerol se ve vodě rozpouštějí výborně. I zde je možno znovu citovat staré alchymistické rčení *similia similibus solvuntur*. Čím více se hydroxyderivát zastoupením hydroxyskupin v molekule blíží k vodě, tím lépe se v ní rozpouští a je také schopen rozpouštět soli podobně jako voda. Čím více u něj převládá charakter uhlovodíku, tím méně rozpouští vodu a soli. Podobnost nižších alkoholů s vodou jde tak daleko, že mohou tvořit komplexní alkoholáty analogické hydrátům, např.  $CaCl_2 \cdot 4 CH_3OH$  a  $CaCl_2 \cdot 3 C_2H_5OH$ .

Nižší alkoholy s výjimkou methanolu tvoří s vodou směsi vroucí za konstantní teploty a označované jako směsi azeotropické. Rozlišujeme azeotropické směsi s minimem a s maximem bodu varu, tj. s nižším, nebo s vyšším bodem varu než mají její složky a než má směs těchto látek při jiném jejich poměru. Azeotropická směs se vyznačuje stejným složením parní a kapalně fáze při bodu varu, takže destilací nelze dosáhnout jejího rozdělení. Příklady azeotropických binárních (dvousložkových) směsí alkoholů s vodou jsou uvedeny v tab. 38. Vesměs jde o směsi s minimem bodů varu.

Tabulka 38. Azeotropické směsi alkoholů s vodou

Alkohol	Bod varu (°C)	Bod varu azeotropické směsi (°C)	Procentový obsah vody ve směsi
Ethanol	78,3	78,1	4,4
2-Propanol (isopropylalkohol)	82,4	80,4	12,1
2-Methyl-2-propanol (terc.butylalkohol)	82,9	79,9	11,8
1-Propanol	97,2	87,7	28,3
2-Methyl-1-propanol (isobutylalkohol)	108,4	89,9	33,2
1-Butanol	117,7	92,2	37,5
3-Methyl-1-butanol	131,0	95,1	49,6
1-Pentanol	138,3	95,4	44,7

Pokud má azeotropická směs bod varu dostatečně odlišný od bodu varu individuálního alkoholu, lze jeho roztok s menším množstvím vody jednoduše odvodňovat destilací. Při ní odchází v prvních frakcích většina vody ve formě azeotropické směsi alkoholu s vodou a potom destiluje prakticky bezvodý alkohol. Tento postup však není možný např. u ethanolu nebo isopropylalkoholu, protože při destilaci jejich vodných roztoků dostáváme buď 95%ní ethanol, nebo 88%ní isopropylalkohol. Odvodnění dosáhneme buď chemickými prostředky [destilací s páleným vápnem (kysličníkem vápenatým) nebo síranem měďnatým], nebo další azeotropickou destilací za přítomnosti třetí složky. Průmyslově se konstantně vroucí 95%ní ethanol odvod-

ňuje destilací s benzenem nebo se může použít jako třetí složka tetrachlormethan, ethylendichlorid apod. Voda, benzen a ethanol vytvářejí ternární (třísložkovou) azeotropickou směs, konstantně vroucí při 64,9 °C, složenou z 18,5 % vody, 74,1 % benzenu a 7,4 % ethanolu. S touto směsí oddestiluje všechna voda. Přebytek benzenu oddestiluje potom v podobě binární azeotropické směsi s ethanolem při 68,2 °C a zbytek tvoří 99,7 % ethanolu. Stejně je možné absolutizovat isopropylalkohol. Jeho ternární směs s benzenem a vodou má bod varu 66,5 °C. Dokonalejší absolutizace se dosahuje speciálními postupy, probíranými v literatuře o laboratorní technice.

Rozdíly v bodech varu merkaptoderivátů a hydroxyderivátů, dané vodíkovými můstky, se uplatňují pouze u nízkomolekulárních derivátů do C<sub>7</sub>. Mezi methylderiváty je rozdíl 59 °C, mezi ethylderiváty 38 °C, mezi propylderiváty 29 °C, u butylderivátů 19 °C atp. Avšak už heptanol a heptanthiol mají stejný bod varu (176 °C) a s prodloužením řetězce nabývají thioly vyššího bodu varu než alkoholy. Body tání thiolů a thiofenolů leží níže než body tání hydroxyderivátů, přičemž se podobně jako u parafinů uplatňuje více než u hydroxyderivátů závislost na tom, zda má molekula sudý, anebo lichý počet uhlíků v normálním řetězci. Sloučeniny se sudým počtem uhlíků mají obecně nižší bod tání než sloučeniny s lichým počtem uhlíků. Kvalitativní rozdíly jsou také v rozpustnosti ve vodě. Nedostatek vodíkových můstků způsobuje již malou rozpustnost methanthiolu (23,3 %), i ostatních nízkomolekulárních thiolů. Významným a charakteristickým znakem merkaptoderivátů je jejich nepříjemný a pronikavý zápach, který i lidské čichové orgány dokážou detegovat ve zředění 1 : 10<sup>8</sup> i větším. Butanthiol je součástí obranného sekretu tchoře, methanthiol je jednou z hlavních součástí střevních plynů a ethanthiol se z bezpečnostních důvodů používá k odorizaci zemního a vodního plynu, které jsou samy bez zápachu. Podobně nízkomolekulární thioly slouží ke zjišťování netěsnosti plynových potrubí. Se vzrůstajícím podílem uhlovodíkového zbytku se merkaptoderiváty vzdalují vlastnostem sirovodíku a členy homologické řady s dvaceti a více uhlíky jsou prakticky bez zápachu.

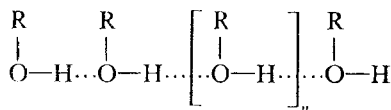
## 7.2.2 Spektrální vlastnosti hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

K identifikaci a studiu hydroxyderivátů se výborně hodí infračervená spektroskopie. Využívá se zejména absorpčních pásů valenčních vibrací vazeb O—H, které leží při vlnočtu kolem 3300 cm<sup>-1</sup> a 3600 cm<sup>-1</sup>, a potom i valečních vibrací vazeb C—O, jejichž absorpční pásy leží v oblasti  $\tilde{\nu} = 1000$  až 1200 cm<sup>-1</sup>.

Volná, na vodíkových můstcích neangažovaná hydroxyskupina dává úzký a intenzivní absorpční pás kolem 3600 cm<sup>-1</sup>, který se liší od absorpčních pásů jiných skupin. Z přesné polohy tohoto pásu a ze srovnávání s modelovými sloučeninami lze usuzovat na druh hydroxylové skupiny i na její prostorové uspořádání v molekulách cyklických sloučenin. Primární —CH<sub>2</sub>O—H absorbuje při  $\tilde{\nu} = 3640$  cm<sup>-1</sup>, sekundární — $\overset{|}{\text{C}}\text{HO—H}$  při  $\tilde{\nu} = 3630$  cm<sup>-1</sup>, terciární — $\overset{|}{\text{C}}\text{—O—H}$  při  $\tilde{\nu} = 3620$  cm<sup>-1</sup> a OH ve

fenolech při  $\tilde{\nu} = 3610 \text{ cm}^{-1}$ . Asociace hydroxylových skupin vlivem vodíkových můstků se projeví širšími absorpčními pásy při vlnočtech nižších než  $3600 \text{ cm}^{-1}$ . Intermolekulární vodíkové vazby mezi mnoha molekulami hydroxyderivátů (polymery) vykazují široký absorpční pás kolem  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , který je charakteristický tím, že jeho intenzita roste se stoupající koncentrací hydroxyderivátu v roztoku a se zředováním inertním rozpouštědlem klesá. Intermolekulární můstek mezi dvěma molekulami (dimer) absorbuje při  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ . Naproti tomu intramolekulární vodíkové můstky např. mezi hydroxyskupinami vícesytných alkoholů uvnitř jedné molekuly mají absorpci při  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ , která se však nemění se změnami koncentrace hydroxyderivátu.

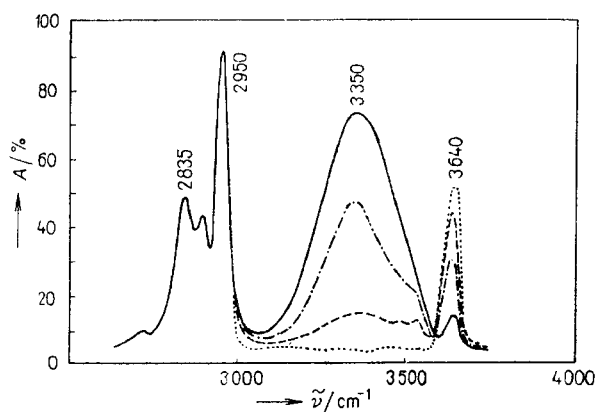
Intermolekulární  
vodíkové můstky



Absorpce IČ při  $\tilde{\nu}$

$3500 \text{ cm}^{-1}$        $3300 \text{ cm}^{-1}$        $3600 \text{ cm}^{-1}$   
dimer                      polymer                      volná  
skupina OH

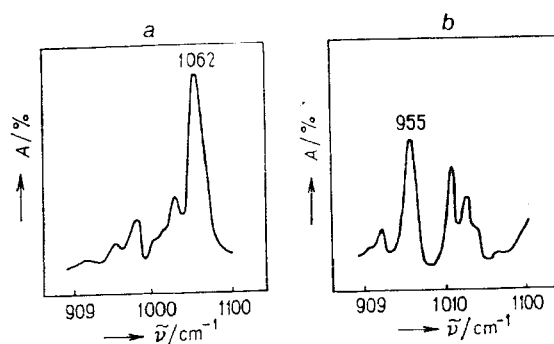
Příklad změn absorpčních pásů hydroxylových skupin ukazuje obr. 65, kde jsou znázorněny hodnoty pro různě koncentrované roztoky ethanolu v tetrachlormethanu.



Obr. 65. Infračervené spektrum roztoků ethylalkoholu v tetrachlormethanu  
plná křivka – 1,0M roztok, čerchovaná křivka – 0,25M roztok, čárkovaná křivka – 0,1M roztok, tečkovaná křivka – 0,01M roztok;  $\tilde{\nu} = 3550 \text{ cm}^{-1}$  intermolekulární vodíkové vazby (polymerní),  $\tilde{\nu} = 3515 \text{ cm}^{-1}$  intermolekulární vodíkové vazby (dimerní),  $\tilde{\nu} = 3640 \text{ cm}^{-1}$  neasociovaná primární alkoholická skupina

V oblasti  $\tilde{\nu} = 1000$  až  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , kde se projevuje valenční vibrace vazby C—O, leží i absorpční pásy jiných skupin, a proto je lze posuzovat pouze v souvislosti s absorpčními pásy vazeb O—H při  $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$  a  $\tilde{\nu} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ . Absorpce

vazeb C—O mohou poskytnout informaci o typu hydroxylové skupiny i o její konformaci. Vazba C—O v primární skupině  $\text{—CH}_2\text{OH}$  absorbuje při  $\tilde{\nu} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ , v sekundární skupině  $\text{—CHOH}$  při  $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ , v terciární skupině  $\text{—C—OH}$  při  $\tilde{\nu} = 1150 \text{ cm}^{-1}$  a ve fenolech při  $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Rozvětvení nebo násobná vazba na uhlíku sousedícím s vazbou C—O způsobuje snížení uvedených vlnočtů o 20 až  $50 \text{ cm}^{-1}$ . U šestičlenných kruhů je absorpční pás vazby C—O při ekvatoriálním hydroxylu kolem  $1050 \text{ cm}^{-1}$  a při axiálním kolem  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , což lze vysvětlit tím,



Obr. 66. Infračervené spektrum  
*a* – *trans*-4-*terc.*butylcyklohexanolu (hydroxyl v ekvatoriální poloze při  $\tilde{\nu} = 1062 \text{ cm}^{-1}$ ), *b* – *cis*-4-*terc.*butylcyklohexanolu (hydroxyl v axiální poloze při  $\tilde{\nu} = 995 \text{ cm}^{-1}$ )

že termodynamicky stabilnější konformer vyžaduje k vyvolání vibrací vazby C—O větší množství zářivé energie (obr. 66). V infračervené spektroskopii hydroxyderivátů může někdy posloužit i absorpce v blízké oblasti infračerveného záření o vlnočtu kolem  $7000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{—CH}_2\text{OH}$ ,  $\tilde{\nu} = 7100 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{—CHOH}$ ,  $\tilde{\nu} = 7070 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{—C—OH}$ ,  $\tilde{\nu} = 7050 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nepřítomnost vodíkových můstků v thiolech je zřejmá také z jejich infračervených spekter, jež vykazují slabý absorpční pás vazby  $\text{—S—H}$  při  $\tilde{\nu} = 2550$  až  $2600 \text{ cm}^{-1}$ , který se na rozdíl od absorpce hydroxyskupiny podstatně nemění s koncentrací, se změnou skupenství ani s povahou rozpouštědla.

Asociace molekul alkoholů prostřednictvím vodíkových můstků ovlivňuje také jejich spektra NMR. Chemický posun protonů skupiny  $\text{—OH}$  je proměnlivý a závisí na rozpouštědle, na koncentraci alkoholu a na teplotě.

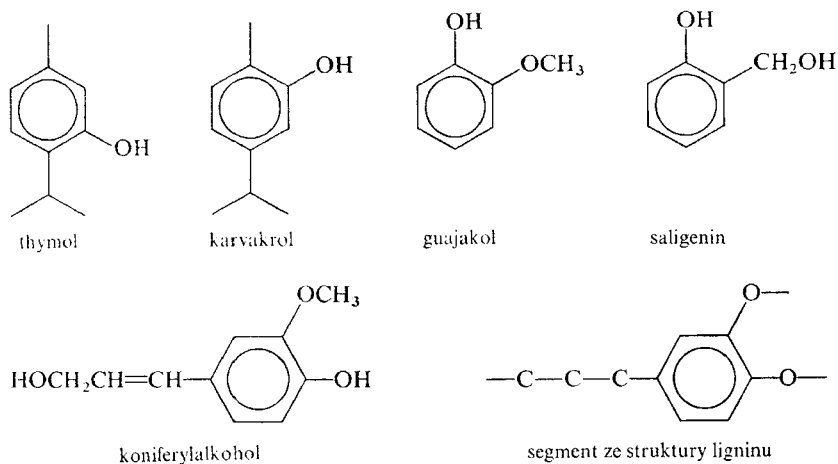
Vodíkové můstky ovlivňují i multiplicitu signálů skupiny  $\text{—OH}$ . Na obr. 28 je uvedeno ideální spektrum NMR vysoce čistého ethanolu, které při  $\delta = 5,37 \text{ ppm}$  vykazuje triplet protonu hydroxylové skupiny v důsledku spinové interakce s protony methylenové skupiny, které se jeví jako multiplet při  $\delta = 3,62 \text{ ppm}$ , protože jsou ve spinové interakci jak s protonem hydroxylu, tak s protony methylu (viz kap. 2.2.4). Jestliže však sejmeme spektrum NMR méně čistého ethanolu nebo ethanolu se stopami kyseliny nebo zásady, které tvorbu vodíkových můstků katalyzují, vykáže proton hydroxylové skupiny pouhý singlet s menším chemickým posunem (kolem  $2,6 \text{ ppm}$ ) a rezonanční signály methylenových protonů se zjednoduší na kvadruplet.

To je důkazem vymizení spinových interakcí (decoupling) mezi hydroxylem a methylenovými protony. Příčinou je výměna protonů mezi molekulami ve vodíkových můstcích, která je daleko rychlejší než sejmutí rezonančního signálu, takže výsledkem je singletová odezva vyjadřující průměr stínících efektů hydroxylového protonu.

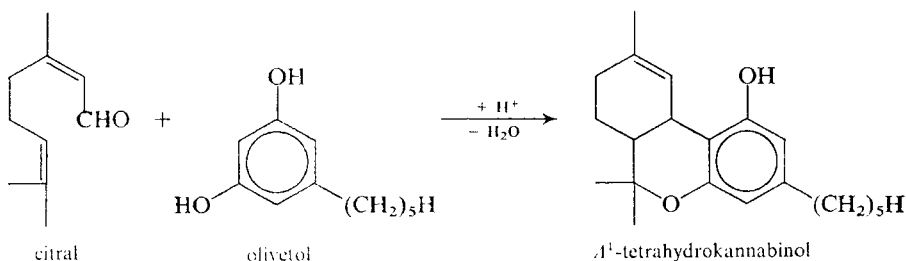
### 7.2.3 Biologické účinky hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

Nepříznivé účinky nízkomolekulárních alifatických alkoholů na lidský organismus jsou dostatečně známy. Methanol je nebezpečně jedovatý, způsobuje oslepnutí až smrt. Ethanol, který zředěn vodou je podstatou alkoholických nápojů, působí na centrální nervový systém. Jeho zpočátku euforické působení se při požití většího množství může změnit v těžkou otravu, končící i smrtí. Je návykovým jedem vyvolávající alkoholismus (ethylismus), který vede k porušení mozkových buněk a vnitřních orgánů a vyvolává sociální problémy. Jedovaté jsou i ostatní nízkomolekulární alkoholy a glykoly. Četné hydroxyderiváty větší relativní molekulové hmotnosti se vyskytují v přírodě vázané ve formě esterů ve voscích (cetylalkohol  $C_{16}H_{33}OH$ , karnaubylalkohol  $C_{26}H_{53}OH$ , myricylalkohol  $C_{31}H_{63}OH$  apod.) nebo tucích (glycerol). Alifatické i alicyklické polyhydroxyderiváty patří mezi glycidy (kap. 11.6), vyskytují se v rostlinách a mají význam pro biochemii člověka. Je to např. sorbitol, jeden ze stereoizomerů 1,2,3,4,5,6-hexanhexolu, který je obsažen v jeřabinách a získává se i synteticky z glukosy. Slouží jako sladidlo výrobků určených pro diabetiky. Jiným příkladem je myoinositol, jeden ze stereoizomerů 1,2,3,4,5,6-cyklohexanhexolu; je součástí rostlinného fytinu a pro své účinky se počítá mezi vitaminy. Vitamin A, důležitý pro růst organismu, správnou funkci kůže, sliznic i očí, který v organismu vzniká štěpením karotenoidů nebo tuků z mořských ryb, je nenasycený alkohol z řady diterpenoidů, jejichž uhlíková kostra je tvořena čtyřmi isoprenovými jednotkami. Sloučeniny, jejichž uhlíková kostra se skládá z několika isoprenových jednotek, jsou hojně rozšířeny v přírodě, mají významnou funkci v životě rostlinných i živočišných organismů a souborně se nazývají isoprenoidy (viz kap. 14.5). Vedle vitaminu A lze mezi hydroxyderiváty isoprenoidů zahrnout menthol, obsažený v silicích z máty peprné a používaný v lékařství, potravinářském a tabákovém průmyslu, dále geraniol, který je hlavní složkou růžového oleje, a farnesol, obsažený v silicích z pomerančových, jasmínových a lipových květů. Osobitou skupinou isoprenoidů jsou steroidy, odvozené od cyklopentanoperhydrofenanthrenového uhlíkového skeletu. V lipidech se vyskytují steroidní hydroxyderiváty nazývané steroly. Mezi ně patří cholesterol, obecně známý jako látka ukládající se ve stěnách artérií a způsobující arterosklerózu (kornatění tepen) a jako hlavní součást žlučových kamenů. V buněčných stěnách kvasinek a hub se vyskytuje ergosterol, který je tzv. provitaminem, protože se z něho účinkem ultrafialového ozařování tvoří vitamin  $D_2$ , potřebný pro růst a zpevňování kostí; jeho přírodním zdrojem je především tuk z mořských ryb. Neméně významnými hydroxysteroidy, které ze sterolů vznikají enzymatickými reakcemi, jsou hormony

Ether guajakolu a glycerolu uvolňuje napětí svalů a působí proti úzkosti a předrážděnosti v závažnějších životních situacích (Guajacuran Spofa). V rostlinné říši se vyskytuje i mnoho jiných fenolových derivátů, zpravidla vázaných na cukernou složku ve formě glykosidů. Šaligenin je součástí salicinu, glykosidu kůry vrby a topolu, a působí proti horečce. Koniferylalkohol je přítomen v glykosidu koniferinu, obsaženého v jehličnatých stromech. Souvisí se složkou dřeva nazývanou lignin. Struktura ligninu není dosud zcela objasněna. Ví se, že je to polymerní sloučenina, v níž tvoří významnou část dioxyfenylpropylové jednotky.

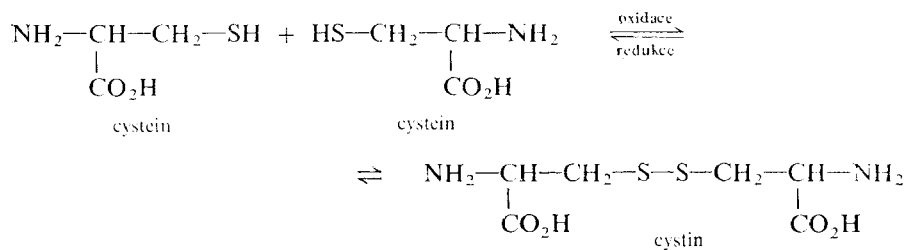


Zajímavé biologické účinky má fenol, který vzniká působením zředěných kyselin na citral a olivetol a nazývá se  $\Delta^1$ -tetrahydrokannabinol. Je jednou z hlavních halucinogenních složek marihuany.

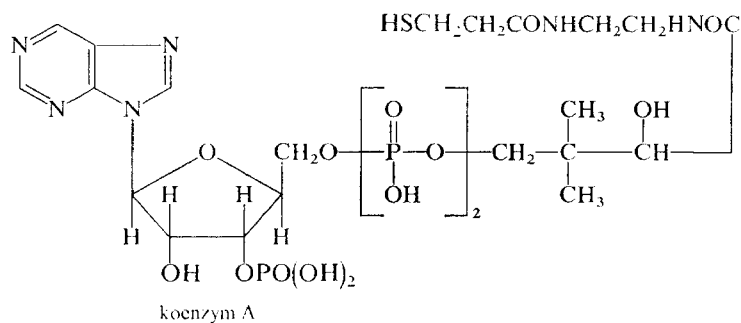


Mnoho thiolů je živočišného původu (např. butanthiol v sekretu tchoře) nebo původu rostlinného (propanthiol v cibuli), jiné vznikají při trávení potravy. Obecně mají látky obsahující merkaptoskupiny důležitou funkci v biochemii peptidů, bílkovin a enzymů. Z chemického hlediska jsou po této stránce významné reakce interkonverze mezi merkaptoskupinou a disulfidy, probíhající oxidačními a redukčními

pochody, jakým je např. vzájemný přechod cysteinu a cystinu, dvou významných aminokyselin vyskytujících se v bílkovinách:



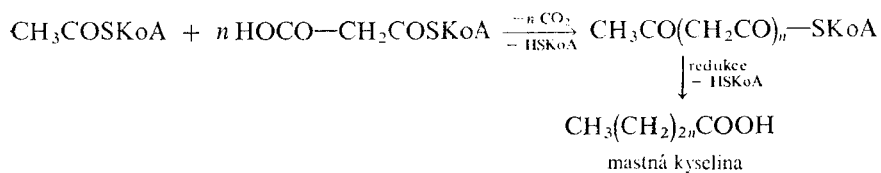
Klíčem k mnoha metabolickým procesům je koenzym A, v jehož složité molekule je hlavním reakčním centrem merkaptoskupina:



Je především přenašečem kyseliny octové i jiných karboxylových kyselin ve formě tzv. acetylkoenzymu A resp. acylkoenzymu A:

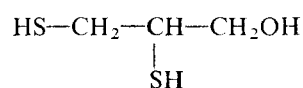


Koenzym A se účastní odbourávání cukrů v organismech (glykolýze) a při biosyntéze řady přírodních látek, jako jsou např. mastné kyseliny, hydroxykyseliny, aminokyseliny, isoprenoidy i jiné látky složitějších struktur.





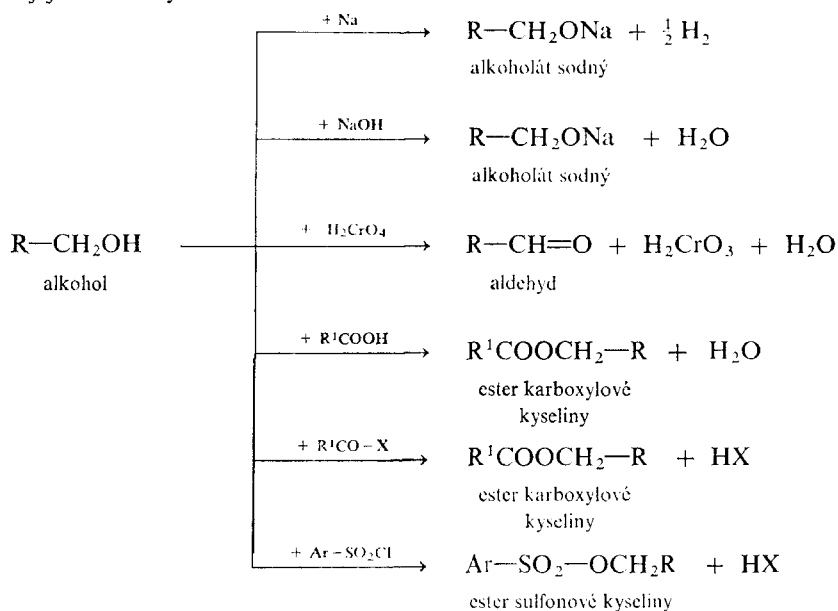
Poznatky o úloze merkaptoskupiny při enzymatických reakcích pomohly najít ochranný prostředek proti bojovým chemickým látkám na bázi arsinů (např. Lewisite,  $\text{ClCH}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$ ), který se později ukázal také jako účinný protijed při otravách těžkými kovy, např. rtutí a olovem. Je to 2,3-dimerkaptopropanol, označovaný zkratkou BAL (= British Anti Lewisite). U nás se tento preparát užívá pod značkou Dicaptol.



2,3-dimerkaptopropanol,  
BAL, Dicaptol

### 7.3 Reaktivita hydroxyderivátů a merkptoderivátů

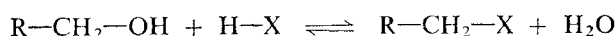
Jak již bylo uvedeno v kap. 7.1.2, mohou být reakce na hydroxyskupině způsobeny buď štěpením vazby  $\text{O}-\text{H}$ , nebo štěpením vazby  $\text{C}-\text{O}$ . Za štěpení vazby  $\text{O}-\text{H}$  probíhají reakce s kovy a silnými zásadami, oxidace a reakce s organickými kyselinami a jejich deriváty:



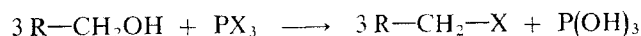
Vazba  $\text{C}-\text{O}$  se u hydroxyderivátů štěpí při nukleofilních substitucích (kap. 6.3.1), kterými jsou reakce hydroxyderivátů s anorganickými kyselinami a jejich deriváty, a dále při eliminačních reakcích, kdy za odštěpení molekuly vody z molekuly alkoholu vzniká nenasycená sloučenina s dvojnou vazbou. Jestliže však jde o 1,2-diol

nebo jiný polyhydroxyderivát s hydroxyskupinami ve vicinální poloze, je odštěpení molekuly vody doprovázeno molekulovým přesmykem uhlíkového skeletu a vzniká aldehyd nebo keton. Ke štěpení vazby C—O může docházet také při některých redukcích hydroxyderivátů.

Nukleofilní substituce hydroxyderivátů:

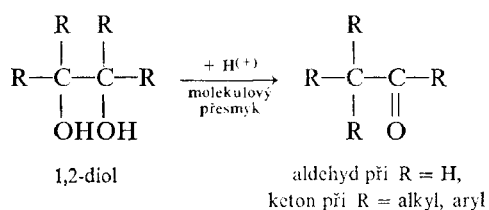
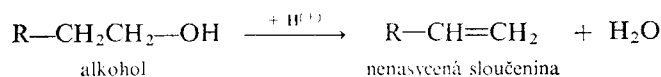


X = halogen, OSO<sub>2</sub>OH, ONO<sub>2</sub>, ONO, OPO(OH)<sub>2</sub>, OB(OH)<sub>2</sub> atp.



X = Cl, Br, I nebo jiné deriváty minerálních kyselin, např. PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>

Eliminační reakce u hydroxyderivátů:



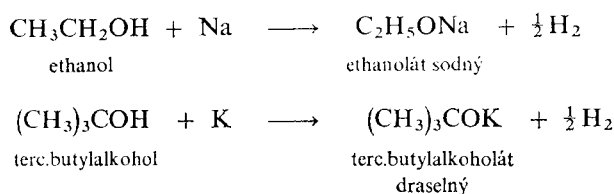
U fenolů je štěpení vazby C—O v důsledku konjugace elektronů n kyslíku s aromatickým systémem výjimečné, dochází k němu např. při redukcí zinkovým prachem; typické jsou naopak reakce způsobené štěpením vazby O—H, popř. elektrofilní substituce aromatického systému, které hydroxyskupina usnadňuje. Ani u merkaptoderivátů ke štěpení vazby C—S prakticky nedochází (kap. 7.1.2).

### 7.3.1 Acidita hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

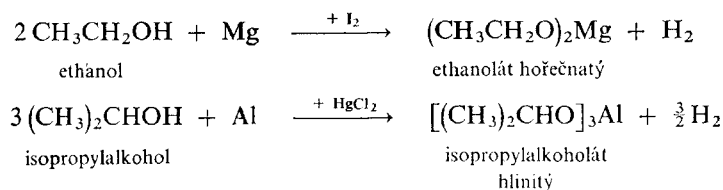
Při reakcích organokovových činidel (kap. 6.3.2) jsme již poznali, že hydroxyderiváty i merkaptoderiváty obsahují aktivní vodík nahraditelný kovem. Vznikají přitom soli, které se souborně nazývají alkoholáty, fenoláty, thioláty nebo thiofenoláty. Názvy jednotlivých solí se tvoří připojením zakončení -át k názvu matečného hydroxyderivátu nebo merkaptoderivátu na substitučním nebo radikálovém principu (např. methanolát sodný, terc.butylalkoholát draselný, ethanthiolát rtuťnatý, fenolát sodný<sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Alternativou této tvorby názvů alkoholátů je způsob, při němž se ke jménu uhlovodíkového zbytku připojuje zakončení -oxid a přídavné jméno označující druh a vaznost kationtu (např. methoxid sodný, terc.butoxid draselný, isopropoxid hlinitý, pentyloxid sodný). Toto názvosloví zatím v češtině nezdobácnělo a je častější v literatuře anglosaské.

Alkoholáty se připravují rozpouštěním kovů v alkoholech. Alkalické kovy reagují s alkoholy méně bouřlivě než s vodou a reakce je tím mírnější, čím větší je relativní molekulová hmotnost alkoholu:

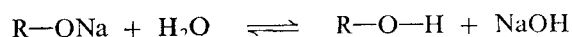


Některé kovy je třeba pro reakci s alkoholy aktivovat. Alkoholáty hořečnaté nebo hlinité se připravují za aktivace kovu jodem nebo chloridem rtuťnatým.



Alkoholáty jsou užitečnými činidly v syntéze. Jejich anionty  $\text{RO}^{(-)}$  čili alkoxidy slouží k zavádění alkoxykupin do molekul při alkylačních reakcích, jsou silnými bázemi a nukleofilními činidly a využívají se při kondenzačních reakcích. Platí to zejména o ethanolátu sodném, který však z reakční směsi po reakci ethanolu se sodíkem krystaluje se dvěma molekulami alkoholu jako  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Aby se mohl použít jako katalyzátor kondenzační reakce, je třeba jej absolutizovat. Děje se to delším zahříváním odparku po rozpuštění sodíku v ethanolu na  $200^\circ\text{C}$  ve vakuu nebo v proudu vodíku. Alkoholáty hlinité, především isopropylalkoholát a terc.butylalkoholát, slouží k redukcím resp. oxidacím aldehydů nebo ketonů podle Meerweina a Ponndorfa, popř. podle Oppenauera. Je pro ně typické, že vzhledem ke kovalentnímu charakteru vazby  $\text{O}-\text{Al}$  a na rozdíl od alkoholátů elektro pozitivnějších kovů jsou poměrně těkavé a lze je čistit destilací za sníženého tlaku. Spolu s alkoholáty hořečnatými se také užívají k odstraňování posledních stop vody z alkoholů, k dokonalé absolutizaci alkoholů. Protože alkoholy jsou slabší kyseliny ( $K = 10^{-17}$ ) než voda ( $K = 10^{-14}$ ), jsou všechny alkoholáty vodou rozkládány a hydrolyzují se podle rovnice

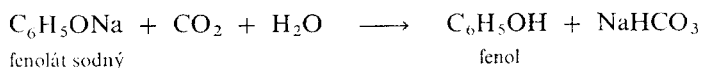


To také vysvětluje, proč lze připravit alkoholát reakcí alkoholu s roztokem hydroxidu jen tehdy, když se posune rovnováha reakce ve prospěch tvorby alkoholátu tím, že se z takové reakční směsi odstraňuje voda (např. azeotropickou destilací s benzenem, používanou při průmyslové syntéze ethanolátu sodného nebo draselného).

Fenoly ( $K = 10^{-10}$  pro fenol) jsou silnějšími kyselinami než alkoholy a voda, a proto se fenoláty připravují rozpouštěním fenolů ve vodných roztocích hydroxidů a vodou se nerozkládají.



K uvolnění fenolů z fenolátů postačí kyselina uhličitá ( $K = 10^{-7}$ ).



Vznikající hydrogenkarbonát se již fenoly nerozkládá. Protože však reaguje s karboxylovými kyselinami ( $K = 10^{-5}$ ) za vzniku solí, lze na tomto principu oddělovat fenoly od alifatických i aromatických karboxylových kyselin.

Alifatické i alicyklické thiooly ( $K = 10^{-10}$ ) jsou zhruba stejně silné kyseliny jako fenoly a příslušné thioláty se rovněž mohou získávat reakcí thiolu s vodnými roztoky alkalických hydroxidů:



Tvoří také nerozpustné soli s těžkými kovy a podle reakce thiolů s kyslíčkem rtuťnatým dostaly název merkaptany (lat. mercurium captans = vázající rtuť), který se v dnešní nomenklatuře udržuje v označení merkaptoskupiny —SH pomocí předpony (viz tab. 26).



Thioláty alkalických kovů slouží k zavádění alkythioskupiny do molekul při reakcích s alkylačními činidly. Ve srovnání s alkoxydovým aniontem  $\text{RO}^{(-)}$  je alkylsulfidový anion  $\text{RS}^{(-)}$  stabilnějším útvarem, protože náboj je rozptýlen ve větším objemu, a je také silnějším nukleofilním činidlem, protože se snadněji váže na uhlík (kinetický faktor). Je však slabší zásadou, protože má menší afinitu k protonům (termodynamický faktor).

Stejně rozdíly zjišťujeme, když srovnáváme fenoly s thiofenoly ( $K = 10^{-8}$  pro thiofenol) a thiofenoláty s fenoláty.

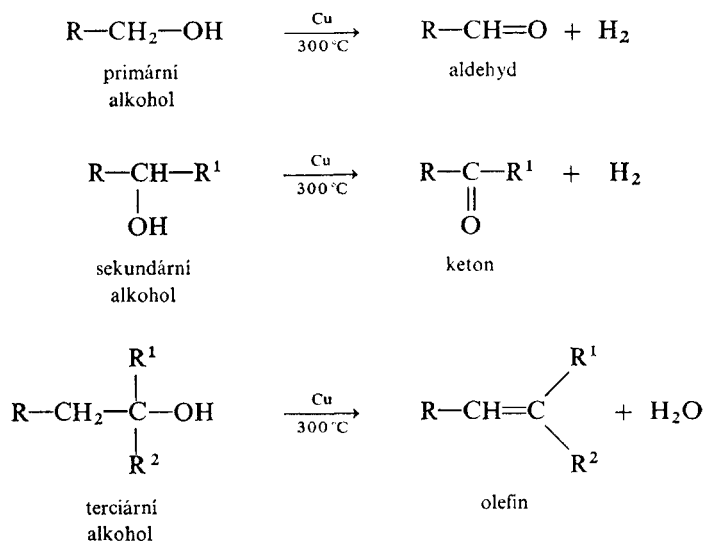
### 7.3.2 Oxidace hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

Výsledek oxidace hydroxyderivátů závisí jednak na použitém činidle, jednak na struktuře hydroxyderivátu. Oxidací primárních alkoholů vznikají v prvním stupni

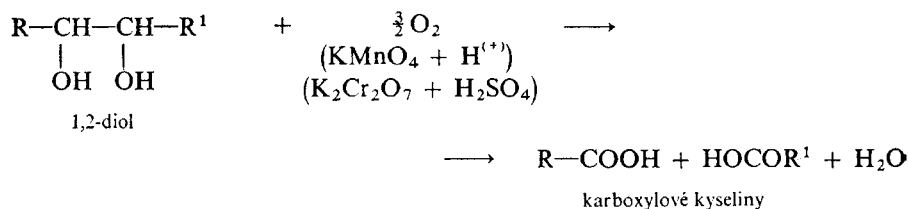




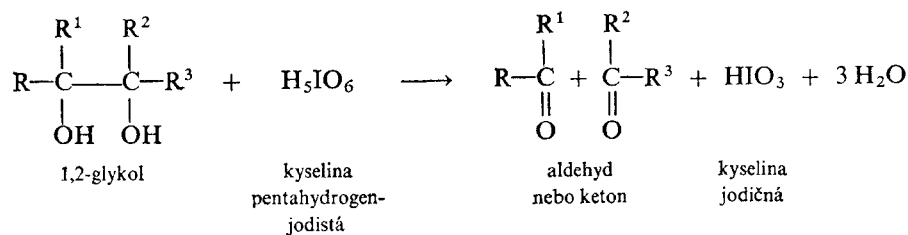
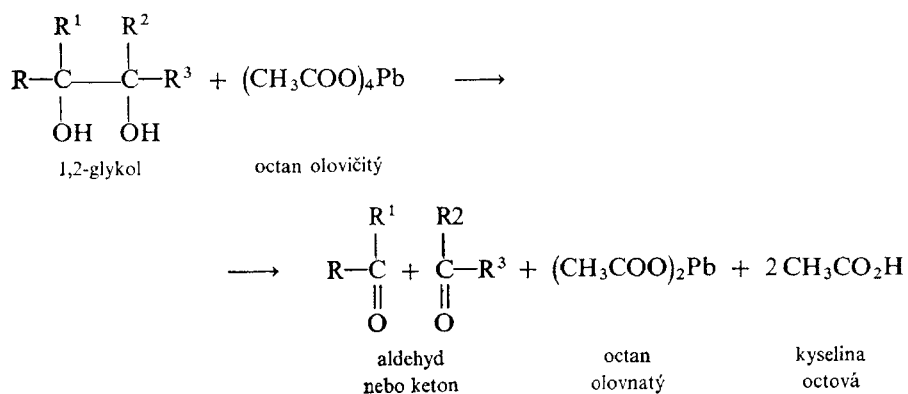
Průmyslovou metodou získávání aldehydů a ketonů z hydroxyderivátů je dehydrogenace, které se dosahuje vedením par alkoholů přes dehydrogenační katalyzátory (Cu, Cu + Cr, Cu + Ni, Cu + Ag, kysličníky kovů apod.) při teplotách kolem 300 °C. Primární alkoholy dehydrogenují na aldehydy, sekundární na ketony a terciární alkoholy eliminují vodu za vzniku olefinů:



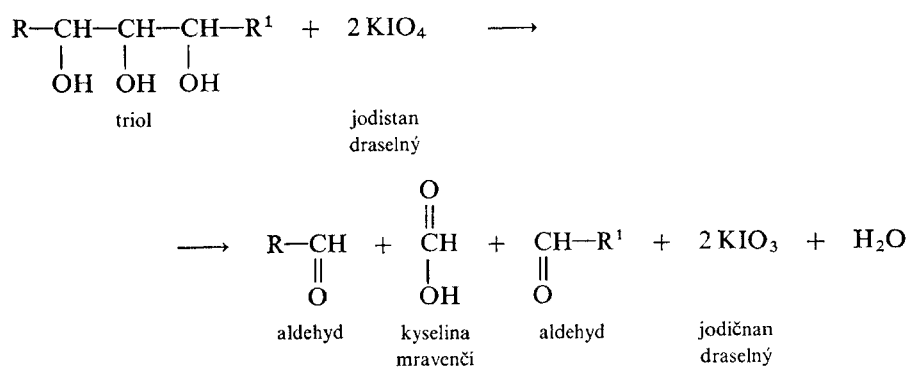
Oxidace glykolů a polyolů může podle podmínek a použitých činidel vést ke složitým směsím produktů s aldehydickými, ketonickými i karboxylovými skupinami. Poznali jsme již při oxidaci olefinů podle Wagnera (kap. 3.3.6), že manganistan draselný v kyselém prostředí štěpí 1,2-dioly na karboxylové kyseliny. Stejný výsledek dávají oxidace pomocí chromové směsi:



Selektivními činidly pro oxidační štěpení hydroxyderivátů, které mají hydroxyskupiny v polohách 1,2, jsou octan olovičitý, kyselina jodistá a její alkalické soli. Oxidace octanem olovičitým se provádějí v organických rozpouštědlech, s jodistou kyselinou a jejími solemi lze pracovat ve vodných roztocích. Reakčními produkty jsou aldehydy nebo ketony:



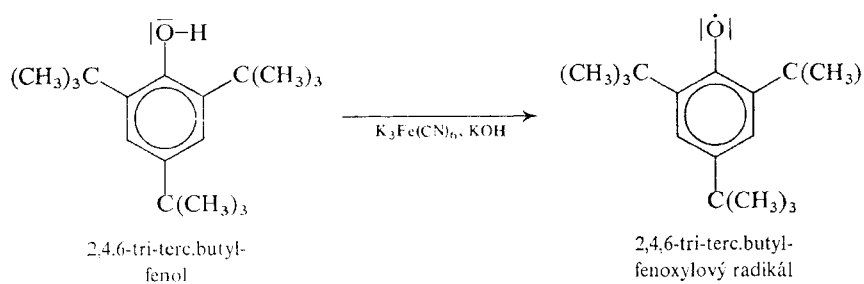
Jsou-li ve vicinálních polohách tři hydroxyskupiny, vzniká z prostředního uhlíku se sekundární alkoholickou skupinou kyselina mravenčí, kterou lze titračně stanovit, pokud se k oxidaci používají soli kyseliny jodisté:



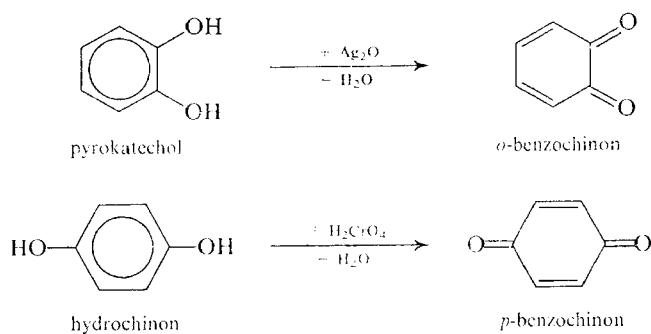
Proto jsou tato činidla vyhledávána při řešení konstitučních otázek i při studiu mechanismů reakcí, zejména v chemii glycidů. Oblast jejich uplatnění se však neomezuje jen na vícesytné alkoholy. Podobně reagují i jiné sloučeniny s vicinálními skupinami, např. hydroxyketony, diketony, hydroxykyseliny, ketokyseliny a aminoalkoholy.



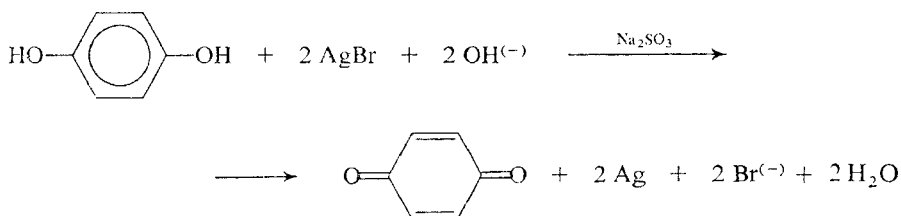




Vícesytné fenoly s hydroxyskupinami v poloze *ortho* a *para* se snadno oxidují na chinony (kap. 11.5.1):

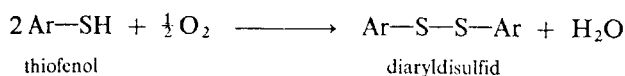
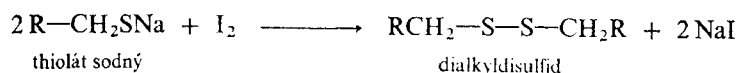


Stejně snadno se na chinony oxidují i aromatické deriváty, které mají v poloze *ortho* a *para* aminoskupiny nebo aminoskupinu a hydroxyskupinu. Těto snadné oxidace, tj. redukčních vlastností dvojsytných fenolů, aminofenolů i fenyldiaminů, se využívá ve fotografii. Uvedené látky slouží jako vývojky, protože v alkalickém roztoku za přítomnosti siřičitanu sodného jsou schopny vyredukovat stříbro z halogenidů stříbra rozptýlených v emulzi fotografického materiálu, které byly s různou intenzitou osvětleny.

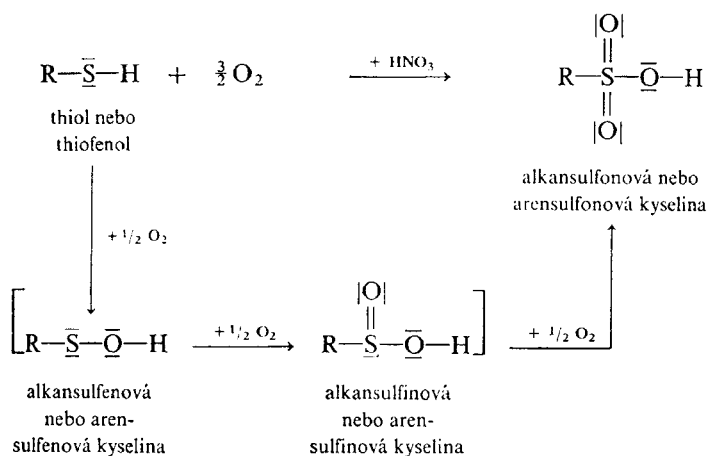


Oxidace thiolů a thiofenolů probíhá jinak než oxidace odpovídajících hydroxyderivátů především proto, že vazba S—H je slabší než vazba O—H (kap. 7.1.2), a že

sloučeniny, ve kterých je síra ve vyšším oxidačním stavu, jsou stabilnější. Mírnou oxidací např. jodem nebo vzduchem přecházejí thioaly a thiofenoly na disulfidy:

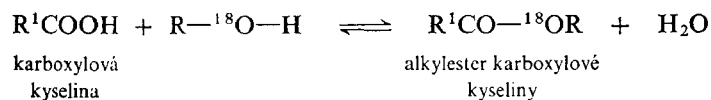


Jestliže se však k oxidaci thiolů a thiofenolů použije silnějších oxidačních činidel, jako např. kyseliny dusičné nebo manganistanu draselného, vznikají kyseliny sulfonové. Oxidace přitom postupuje přes kyselinu sulfenovou a sulfinovou, které se však zachytit nedaří:

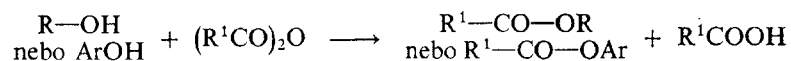
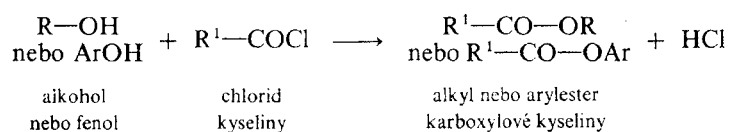


### 7.3.3 Reakce hydroxyderivátů a merkaptoderivátů s organickými kyselinami a jejich deriváty

Při styku alkoholu s karboxylovou kyselinou probíhá mezi oběma látkami reakce až do dosažení rovnovážného stavu. Mechanismus tohoto pochodu, tzv. esterifikace, je předmětem diskuse v kap. 12.5.4. Pokusy se značenými prvky bylo prokázáno, že ve vznikajícím esteru je kyslík z alkoholu, takže lze vycházet z toho, že došlo ke štěpení vazby O—H:

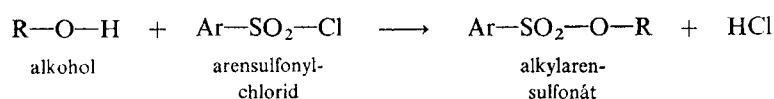


Na štěpení vazby O—H je založena také reakce hydroxyderivátů s funkčními deriváty kyselin, jako jsou např. chloridy nebo anhydridy.

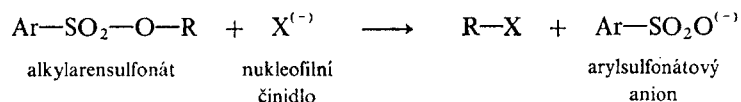


Reakce fenolů s funkčními deriváty kyselin je hlavní cestou přípravy arylder karboxylových kyselin, protože přímá esterifikace fenolů volnými kyselinami neprobíhá.

Zejména pro stereochemické studie má význam reakce hydroxyderivátů s chloridy sulfonových kyselin, při které vznikají alkylestery alkansulfonových nebo arensulfonových kyselin:

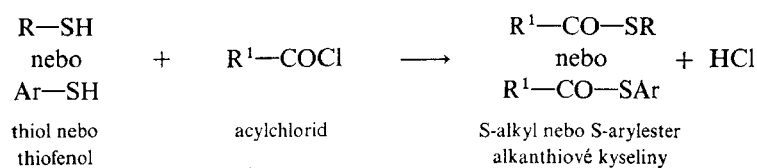


Alkylestery arensulfonových kyselin podléhají nukleofilním substitucím a eliminacím a jsou stejně jako halogenderiváty dobrými alkylačními činidly:



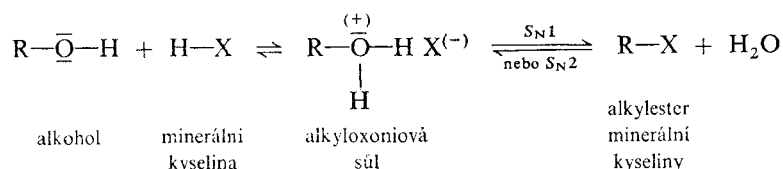
Proti halogenderivátům mají tu výhodu, že při jejich přípravě nemůže dojít k racemizaci opticky aktivní sloučeniny, jelikož reakce probíhá ve vazbě O—H. U halogenderivátů taková možnost je, což by mohlo zkomplikovat studium vlastní substituce nebo eliminace.

Thioly a thiofenoly reagují s deriváty organických kyselin stejným způsobem jako hydroxyderiváty; produkty jsou v tomto případě estery thiokyselin:

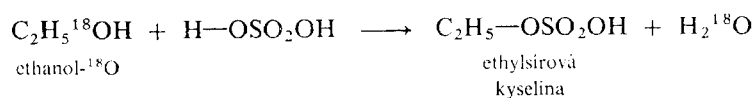


### 7.3.4 Nukleofilní substituce hydroxyderivátů, estery minerálních kyselin

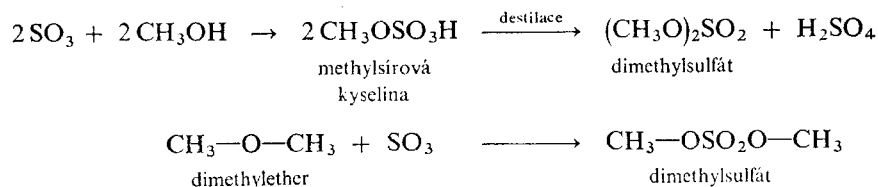
Větší část poznatků o nukleofilních substitucích hydroxyskupiny pomocí halogenovodíkových kyselin a halogenidů minerálních kyselin jsme již vyložili v kap. 6.4.2, která se zabývá syntézami halogenderivátů z hydroxyderivátů. Halogenderiváty jsou ve skutečnosti také estery minerálních, tj. halogenovodíkových kyselin s alkoholy. Jak jsme již uvedli, vystupuje při reakcích s minerálními kyselinami alkohol jako báze. Protonizací vytváří nejprve oxoniový kation a ten pak podléhá nukleofilní substituci aniontem kyseliny buď mechanismem  $S_N1$ , nebo mechanismem  $S_N2$ :



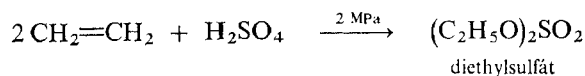
Z toho je jasné, že reakce alkoholů s minerálními kyselinami probíhá za štěpení vazby C—O. Důkazem je reakce ethanolu, obsahujícího izotop kyslíku, s kyselinou sírovou, při níž se všechny značený kyslík vyskytuje v reakční vodě:



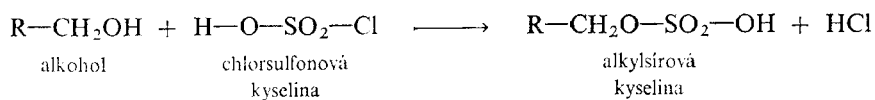
Řada esterů alkoholů s minerálními kyselinami má praktický význam. Dimethylsulfát a diethylsulfát se používají jako alkylační činidla a alkylsírové kyseliny s alkyly kolem  $C_{12}$  až  $C_{18}$  slouží ve formě svých sodných solí jako prací a smáčecí prostředky nezávislé na tvrdosti vody. Dimethylsulfát se vyrábí buď uváděním kysličníku sírového do chlazeného methanolu a destilací vzniklé methylsírové kyseliny za sníženého tlaku, nebo z dimethyletheru, který vzniká jako vedlejší produkt při výrobě methanolu, reakcí s kysličníkem sírovým:



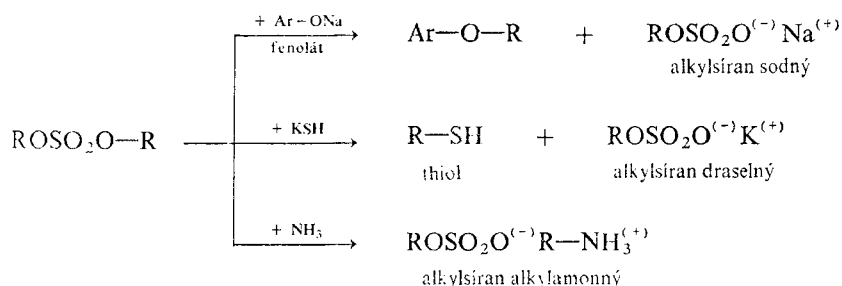
Oběma těmito metodami lze získávat i diethylsulfát. Navíc lze použít i způsob, který spočívá v sycení kyseliny sírové ethylenem pod tlakem:



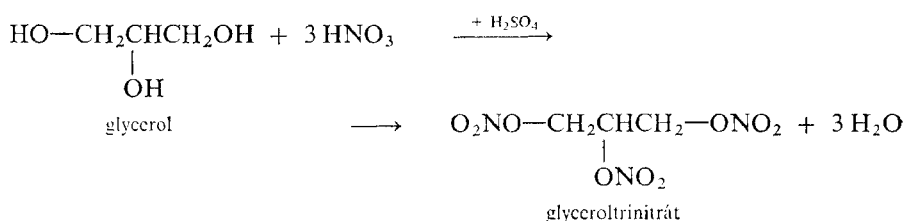
Estery vyšších alkoholů se získávají zpravidla reakcí alkoholu s kyselinou chlor-sulfonovou:



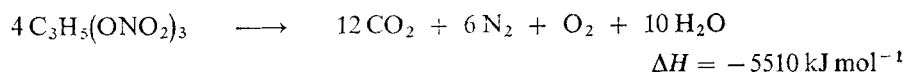
Organické sulfáty s nízkými alkylly jsou velice účinná alkylační činidla, protože šesti-vazná síra v jejich molekule usnadňuje štěpení vazby C—O a zásah nukleofilního činidla na uhlík v této vazbě. Určitým rizikem je jejich prudká jedovatost, o to nebezpečnější, že páry těkavých organických sulfátů jsou bez zápachu. Jejich vdechování způsobuje těžký plicní edém a je většinou smrtelné. Proto se s nimi musí manipulovat v dobře táhnoucí digestoři a poblíž otevřené mísy s amoniakem, jehož zápach je jednoduchou kontrolou, že se páry sulfátu nevdechují a jsou reakcí s amoniakem zneškodňovány.



Z esterů alkoholů s kyselinou dusičnou je nejznámější glyceroltrinitrát, známý pod názvem nitroglycerin. Tento obecně užívaný, ale věcně nesprávný název pochází z toho, že se glyceroltrinitrát získává opatrným působením nitrační směsi na bezvodý glycerol při teplotách do 10 °C:

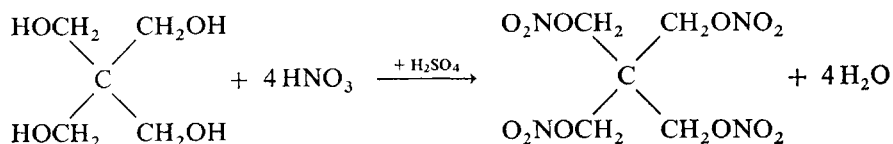


V kapalném stavu je glyceroltrinitrát neobyčejně nebezpečná výbušina a exploduje již při slabém nárazu. Brizanci glyceroltrinitrátu vysvětluje rovnice jeho rozpadu, která ukazuje, že se při explozi vyvíjí značné množství tepla a silně zvětšuje objem:



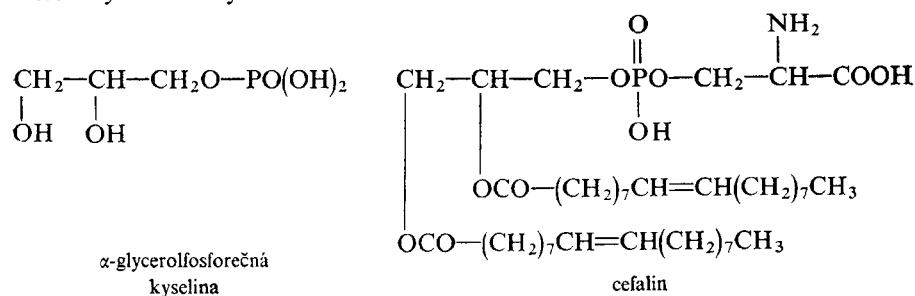
Dvacet let po objevu glyceroltrinitrátu zjistil švédský průmyslník a výrobce nitroglycerinu A. Nobel (1866), že lze glyceroltrinitrátem napojit infuzóriovou hlinku, čímž se podstatně zmenší jeho citlivost k nárazu, přičemž explozivní vlastnosti zůstávají zachovány. Takto upravený glyceroltrinitrát představuje průmyslovou trhavinu známou jako dynamit a k explozi se musí přivádět rozbuškami z třaskavého stříbra nebo rtuti  $[\text{Hg}(\text{CNO})_2]$  nebo z azidu olovnatého  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , popř. elektrickou jiskrou. Směs glyceroltrinitrátu s nitrátem celulosy čili střelnou bavlnou se stala také základem bezdýmných střelných prachů. Glyceroltrinitrát ve formě slabého alkoholického roztoku nebo ve formě pastilek se také používá k mírnění potíží při angině pectoris. Přináší úlevu svým vasodilatačním účinkem, tj. rozšiřování cév.

Jiným příkladem organického dusičnanu sloužícího jako výbušina je tzv. pentrit, což je tetranitrát pentaerythritolu. Je složkou průmyslových trhavin a bývá také součástí výbušných složí pum, min, torpéd apod.



Dusitany alkylnaté, zejména ethylnitrit, butylnitrit a isopentylnitrit, se v syntetické praxi často používají místo kyseliny dusité, protože jsou rozpustnější v organických rozpouštědlech a také se lépe dávkují, neboť jsou kapalné. Připravují se obvykle přidáváním kyseliny sírové do směsi alkoholu a vodného roztoku dusitanu sodného. Mají obdobné biologické účinky jako nitráty a isopentylnitrit slouží stejně jako nitroglycerin k mírnění záchvatů anginy pectoris.

Mezi estery kyseliny fosforečné s alkoholy patří zejména fosfolipidy obsažené ve značných množstvích v nervových tkáních a mozku. Jejich základem je ester kyseliny fosforečné s glycerolem čili tzv.  $\alpha$ -glycerolfosforečná kyselina a příkladem cefalin



Arylfosfáty, podobně jako všechny estery fenolů a minerálních kyselin, nelze připravovat přímou reakcí fenolu s kyselinou, protože vazba C—O se nesnadno štěpí a protože tam, kde je to možné ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), by mohlo docházet k elektrofilní

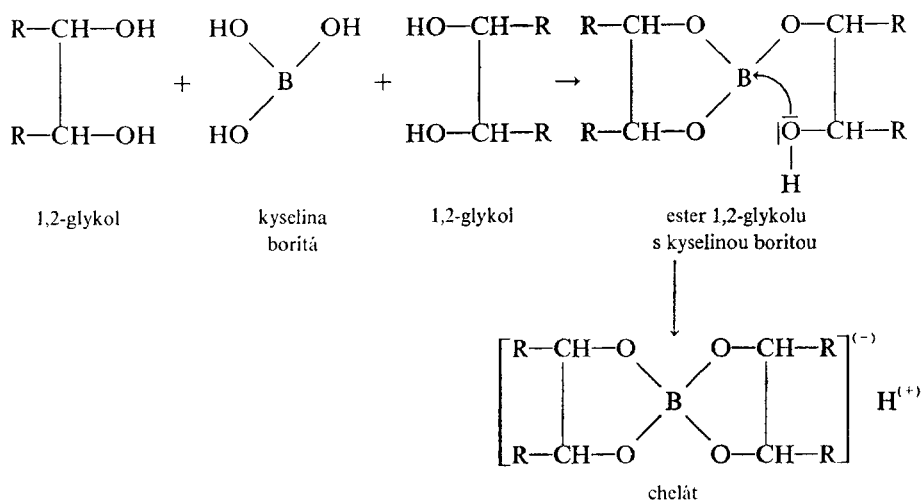
substituci aromatického jádra. Arylfosfáty se proto získávají reakcí fenolátů s oxychloridem fosforečným:



Slouží jako změkčovadla při výrobě plastů, nátěrových hmot a filmů; jsou také součástí aditivovaných motorových olejů.

Reakce alkoholátů nebo fenolátů s chloridy anorganických kyselin je obecnou metodou především v případech, kdy nelze ester minerální kyseliny připravovat přímou reakcí hydroxyderivátu s anorganickou kyselinou. Tento způsob se uplatňuje nejen při přípravě arylfosfátů, ale i při syntézách alkylesterů nebo arylesterů kyselin sířičité, fosforité, fosforečné, arsenité, titaničité, křemičité apod.

Tvorba esterů minerálních kyselin je také příčinou, proč se pozoruhodně zvyšuje elektrická vodivost a kyselost slabých kyselin, jako je např. kyselina boritá, po přidavku vicinálních glykolů nebo jiných polyolů s vicinálními hydroxyskupinami. V esterech kyseliny borité s 1,2-glykoly dochází totiž ke koordinaci volného elektronového páru volné hydroxyskupiny na bor, který má elektronový sextet, a vzniká iontová sloučenina. Těmto cyklickým strukturám, jež vznikají koordinací volných elektronových párů atomů na atomy se sextetem, říkáme cheláty:

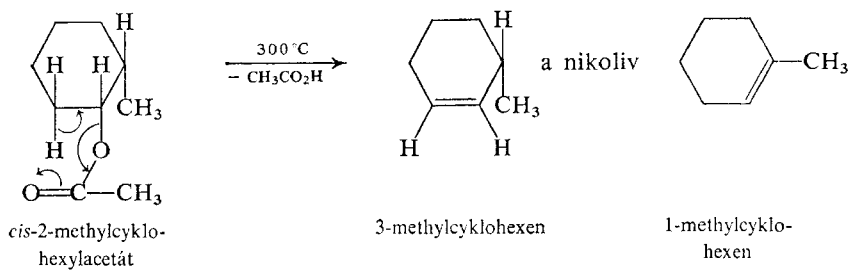


### 7.3.5 Dehydratace hydroxyderivátů

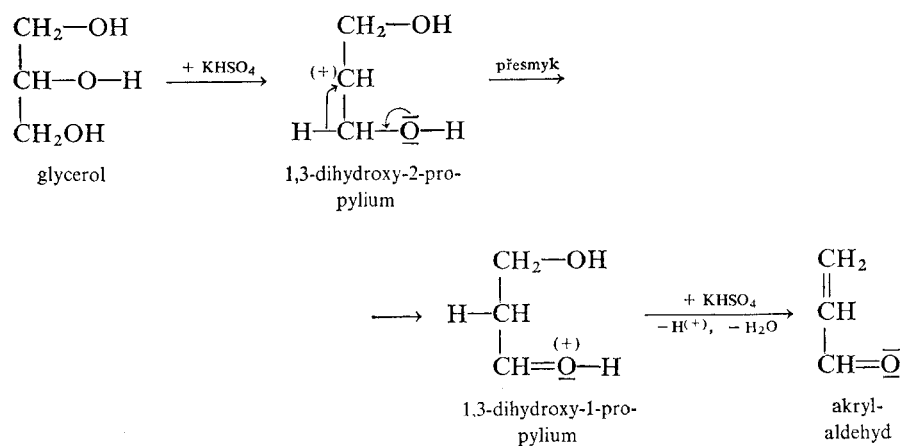
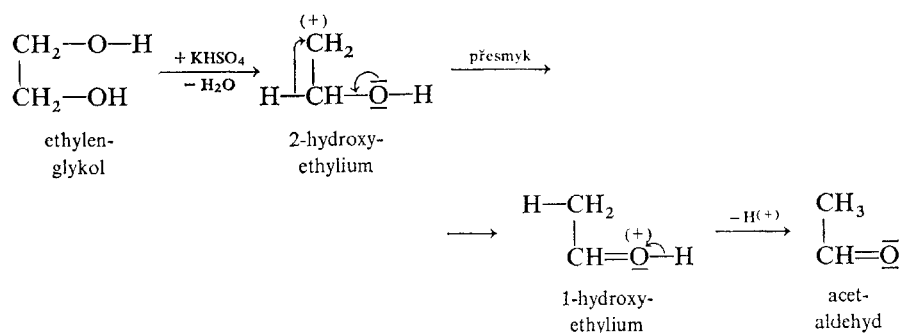
Dehydratace alkoholů je nejobvyklejším způsobem syntézy alkenů (kap. 3.4.2.2.1). Za heterogenních podmínek k ní dochází při kontaktu par alkoholu se zahřátým katalyzátorem, např. kysličníkem hlinitým. V roztocích, při homogenních reakcích,



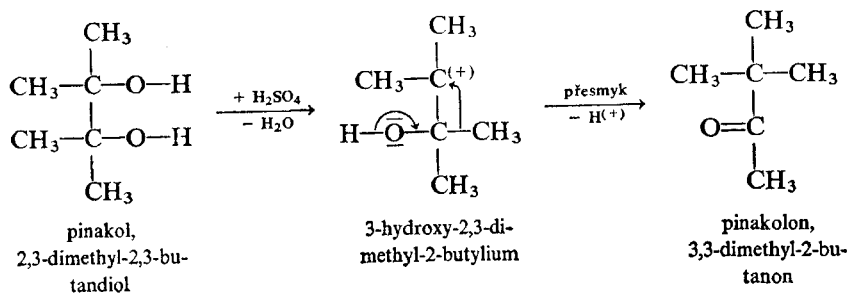




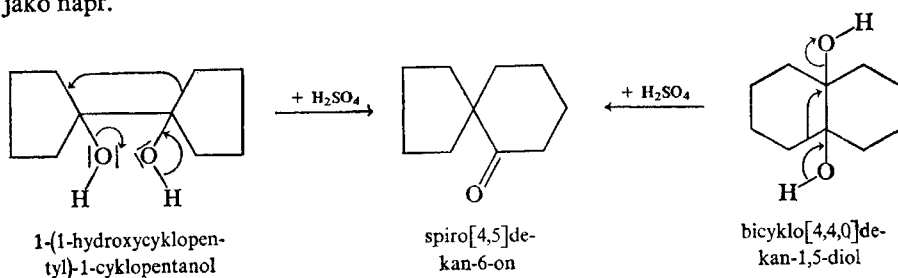
Při dehydrataci vícesytných alkoholů s vicinálními hydroxyskupinami se při dehydrataci kyselými činidly tvoří aldehydy nebo ketony. Dehydratace je totiž prováděna nukleofilním přesmykem hydridového aniontu nebo karbaniontu na uhlík, z něhož se po předchozí protonizaci odštěpila hydroxylová skupina ve formě vody. Podobně jako u monohydroxyderivátů platí i u derivátů s větším počtem hydroxylových skupin pro snadnost odštěpení hydroxyskupiny pořadí terciární > sekundární > primární. Jako příklad můžeme uvést dehydrataci ethylenglykolu a glycerolu:



Klasickým příkladem dehydratace 1,2-diolů je dehydratace tzv. pinakolu, tj. 2,3-dimethyl-2,3-butandiolu, při níž dochází k přesmyku methylového karbaniontu a která se podle vznikajícího produktu nazývá pinakolonový přesmyk:

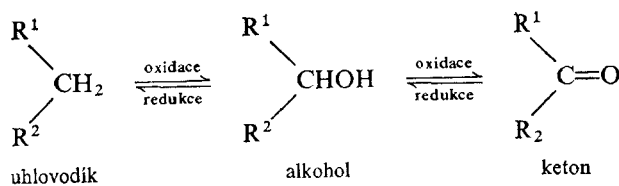
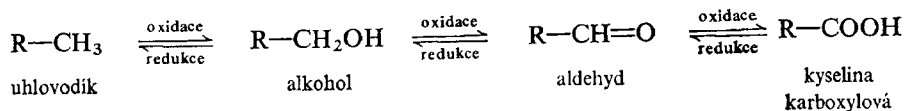


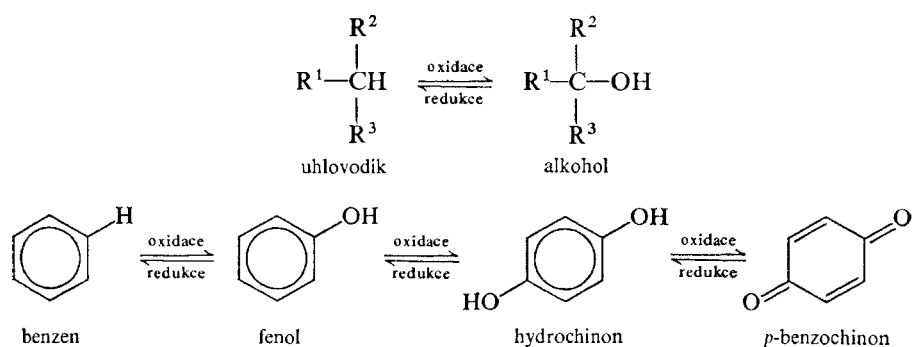
U 1,2-glykolů s alicyklickými uhlovodíkovými zbytky může při dehydrataci pomocí kyselých činidel pinakolonový přesmyk probíhat za rozšíření nebo zúžení kruhu, jako např.



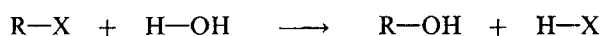
## 7.4 Syntézy hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

Alkoholy i fenoly jsou formálně prvními stupni a členy oxidační řady uhlovodíků:



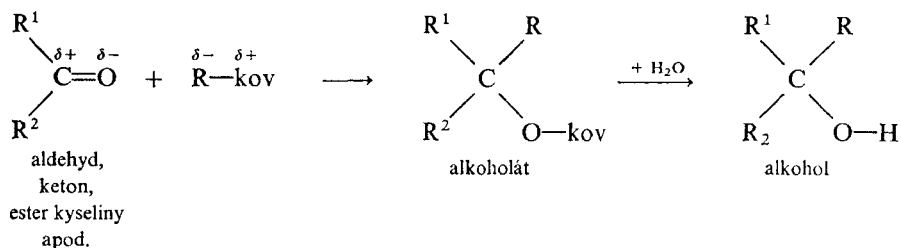


Z toho vyplývají hlavní syntetické postupy i suroviny pro přípravu resp. výrobu alifatických, alicyklických i aromatických hydroxyderivátů. Jsou to jednak oxidace vhodných typů dostupných uhlovdiků, jednak redukce aldehydů, ketonů, chinonů, karboxylových kyselin a jejich derivátů. Další skupinu syntéz tvoří reakce, při nichž hydroxyderiváty vznikají v podstatě hydrolýzou vhodných substrátů, tedy nukleofilními substitucemi:



X = halogen, OSO<sub>2</sub>OH, SO<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub> apod.

Konečně jsou pro syntézu alkoholů důležité reakce aldehydů, ketonů a derivátů kyselin, které všechny obsahují karbonylovou skupinu C=O, jež s organokovovými činidly poskytuje hydroxyderiváty:



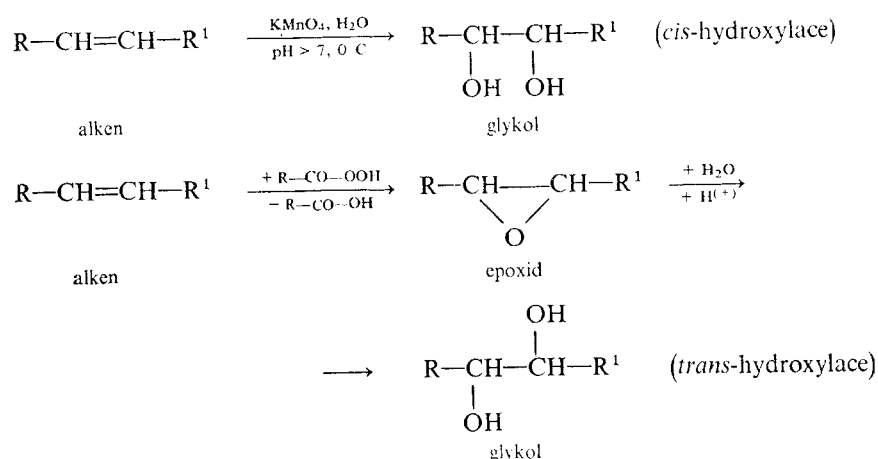
Thioly a thiofenoly lze získávat redukcí derivátů sulfonových kyselin, sulfonylchloridů, avšak nejobvyklejší cestou jejich přípravy bývá alkylace alkalických hydrogensulfidů (str. 260).

#### 7.4.1 Oxidace uhlovdiků na hydroxyderiváty

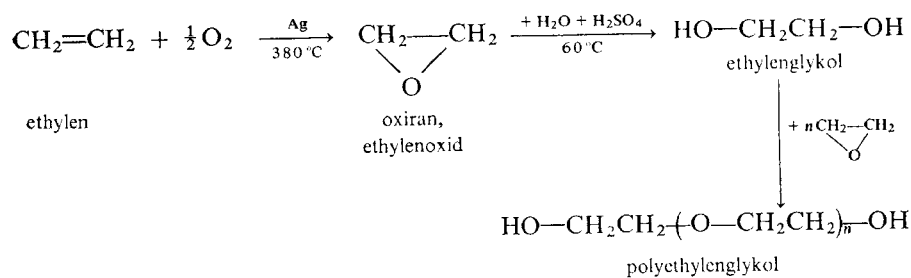
Oxidace nasycených uhlovdiků na hydroxyderiváty není zpravidla jednoznačná a nehodí se k přípravě individuálních sloučenin.

Naproti tomu oxidace alkenů mají teoretický i preparativní význam. 1,2-Dioly vznikají oxidací olefinů manganistanem draselným podle Wagnera nebo oxidací za

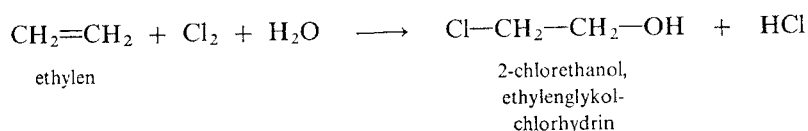
použití kyslíčniku osmičelého. Také oxidace olefinů pomocí peroxykyselin, probíhající přes 1,2-epoxydy jako meziproducty, se využívají k syntéze 1,2-glykolů:



Technologicky byla vypracována oxidace ethylenu vzduchem, katalyzovaná stříbrem na inertním nosiči (kap. 8.4). Vzniká při ní oxiran čili tzv. ethylenoxid. Oxirany jsou významné meziproducty řady syntéz a slouží mimo jiné k výrobě glykolů nebo polyalkylenglykolů:

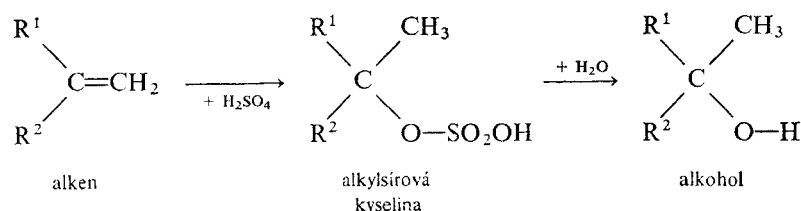


Oxidací olefinů je také jejich reakce s chlorem ve vodném roztoku, při níž vlastně dochází k adici kyseliny chlorné na dvojnou vazbu a vznikají halogenalkoholy nazývané chlorhydriny:

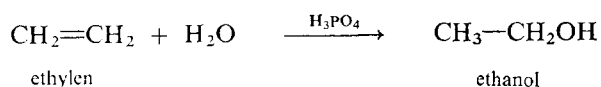


Pro průmyslovou výrobu základních alkoholů je nesporně nejvýznamnější tzv. hydratace olefinů, získávaných při krakování. I když jde vlastně o adici vody resp.

o hydrolýzu alkylsírových kyselin, je možné i tento průmyslově významný pochod považovat z hlediska výchozí látky a produktu za oxidaci:

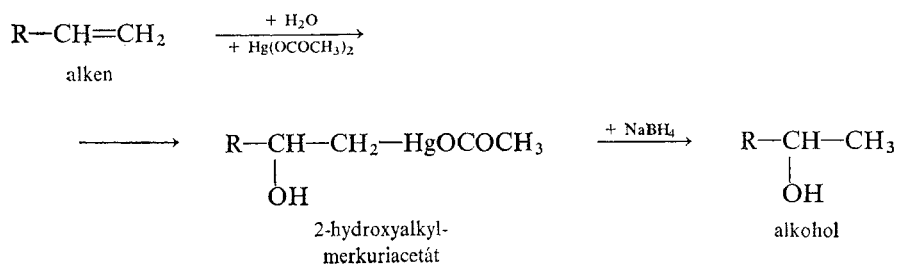


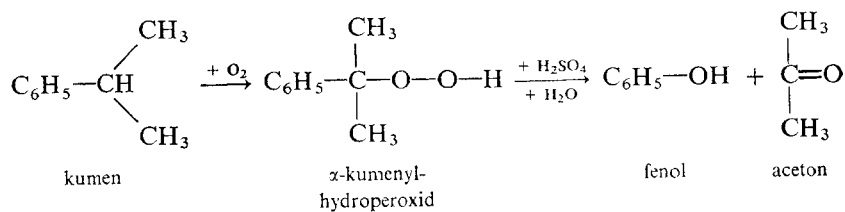
Hydrataci lze provádět také kontaktním způsobem v plynné fázi; příkladem je např. výroba ethanolu z ethylenu, při níž se pracuje za zvýšené teploty a tlaku:



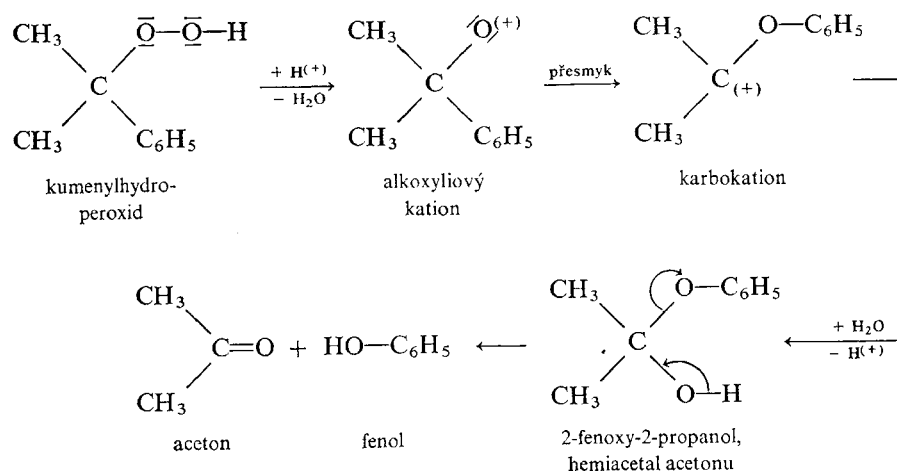
Při hydrataci olefinů ať už za pomoci kyseliny sírové, anebo v plynné fázi, dochází k adici vody podle Markovnikovova pravidla, takže vzniká vždy nejvíce rozvětvený alkohol. Tak se z ethylenu vyrábí ethanol, z propenu isopropylalkohol, z 1-butenu i 2-butenu 2-butanol a z 2-methylpropenu terc.butylalkohol. Koncentrace kyseliny sírové, které se při tom musí použít, klesá se stoupající relativní molekulovou hmotností a rozvětvením řetězce olefinu. K hydrataci ethylenu je zapotřebí koncentrované kyseliny sírové při 140 °C, pro 2-methylpropen stačí již 50%ní kyselina sírová při 25 °C. Mechanismus adice byl probíráán v kapitole o alkenech (viz kap. 3.3.1). Vlastní hydrolýza alkylsírových kyselin je pak příkladem nukleofilní substituce resp. alkylační reakce a řídí se jejími zákonitostmi.

Modernější variantou hydratace olefinů v laboratorních podmínkách je jejich oxymerkurace, tj. reakce s vodným roztokem octanu rtuťnatého. Probíhá rovněž podle Markovnikovova pravidla a vzniká při ní  $\alpha$ -hydroxyalkylmerkuriacetát, který se natriumborohydridem za vyloučení elementární rtuti redukuje na alkohol:





Rozklad hydroperoxidu spočívá v odštěpení vody po předchozí protonizaci hydroxylové skupiny hydroperoxidu. Odštěpením vody vzniká alkoxyliový kation, který se stabilizuje nukleofilním přesmykem za vzniku karbokationtu. Hydratací karbokationtu vzniká 2-fenoxy-2-propanol, což je hemiacetal acetonu, a ten se v kyselém prostředí štěpí na fenol a aceton:

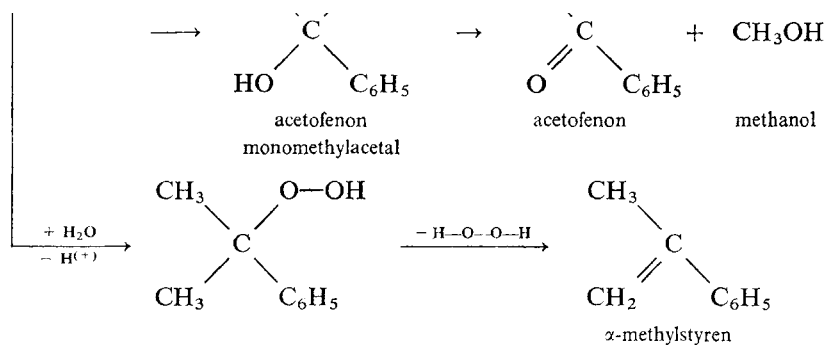


Vedlejšími produkty této výroby fenolu jsou menší množství methanolu, acetofenonu a  $\alpha$ -methylstyrenu. Jsou výsledkem druhého možného a méně výhodného nukleofilního přesmyku alkoxyliového kationtu, popř. štěpení vazby C—O:

338

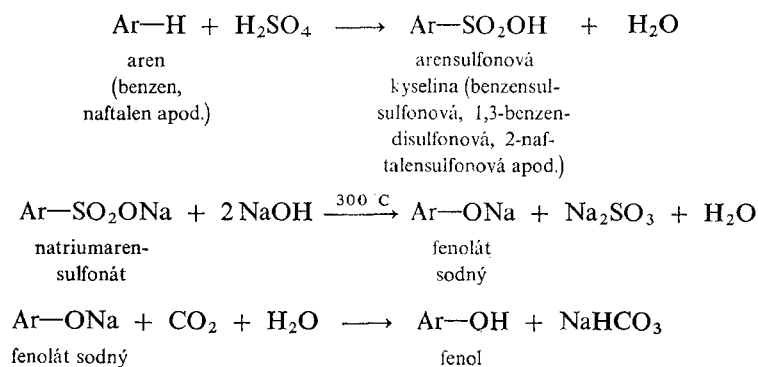
Pro úplnost zopakujeme, že alkoholy vznikající adicí vody na olefiny proti Markovnikovovu pravidlu (kap. 3.3.2) lze připravovat hydroborací olefinů, oxidací vzniklého trialkylboranu a hydrolýzou oxidačního produktu.

Oxidace aromatických uhlovodíků je jednou ze základních metod výroby fenolů. Moderní výroba samotného fenolu vychází z kumenu, tj. isopropylbenzenu, připravovaného Friedelovou–Craftsovou alkylací benzenu propenem. Oxidace kumenu vzduchem vede k hydroperoxidu, který se štěpí účinkem kyseliny sírové na fenol a aceton:

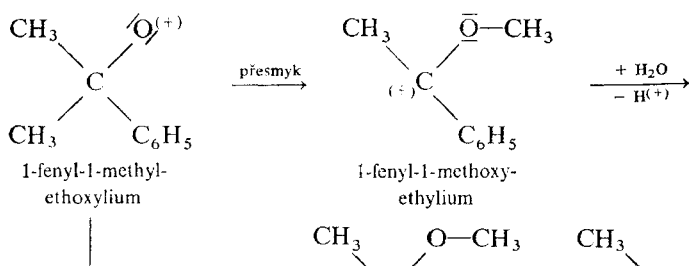


Podobným způsobem lze z *p*-cymenu, tj. 1-isopropyl-4-methylbenzenu, získávat *p*-kresol.

Klasickou syntézou fenolů je dvoustupňový pochod, při němž se nejprve sulfonací aromatického uhlovodíku připraví kyselina arensulfonová, jejíž alkalická sůl podléhá při 250 až 320 °C při tavení s hydroxidem sodným nebo směsí hydroxidu sodného a hydroxidu draselného nukleofilní substituci za vzniku příslušného fenolátu. Z fenolátu se potom kyslíčkem uhlíčitým fenol uvolní. Tímto způsobem se průmyslově vyrábí i laboratorně připravuje řada důležitých a pro další syntézy potřebných fenolů jako např. samotný fenol, 2-naftol, resorcinol apod. V zásadě je i tento dlouho známý a užívaný pochod rovněž oxidací; oxidačním činidlem je kyselina sírová, která na konci procesu odpadá ve formě redukováného produktu, siřičitanu:



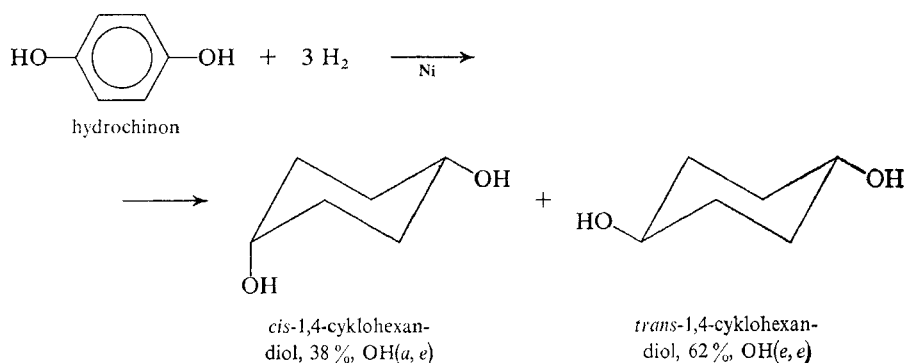
339





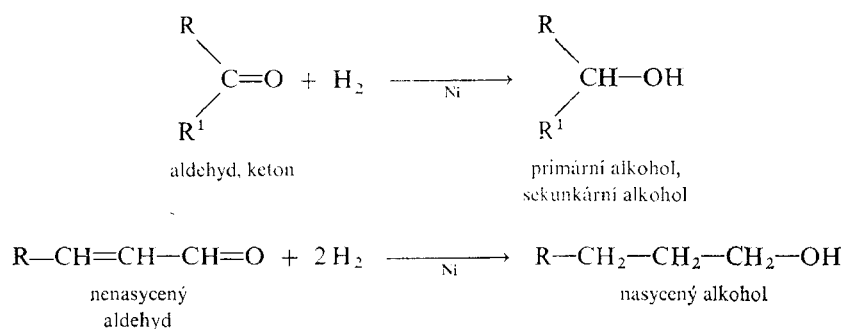


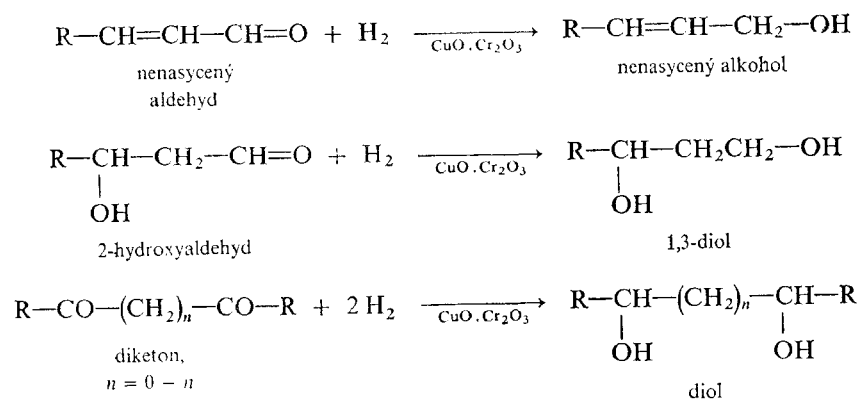
xyskupiny v ekvatoriálních polohách, zatímco *cis*-diol má jednu z nich v méně výhodné poloze axiální.



Redukce karbonylové skupiny v molekulách aldehydů a ketonů probíhá poměrně snadno a provádí se několika způsobem. Na rozdíl od dvojné vazby C=C lze redukovat karbonylovou skupinu nejen katalytickou hydrogenací, ale i kovy, komplexními hydridy a isopropylalkoholátem hlinitým (Meerweinova-Ponndorfova redukce). Příčinou je jednoznačná a vyšší polarita z hlediska vztahu  $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$  (viz kap. 11.3).

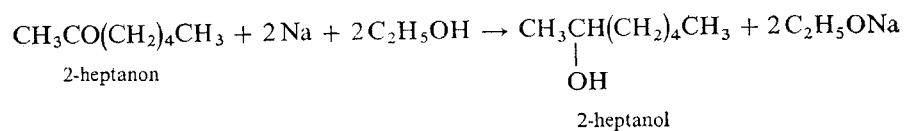
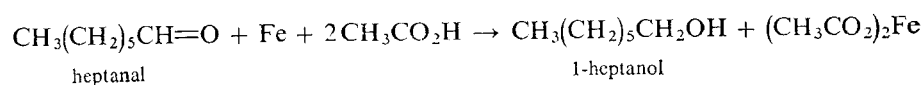
Katalytická hydrogenace aldehydů a ketonů dává výborné výtěžky. Běžnými katalyzátory jsou kysličník platičitý, Raneyův nikl a zejména tzv. Adkinsův katalyzátor, který je směsí kysličníku chromitého a kysličníku měďnatého. Adkinsův katalyzátor je vhodný zejména pro redukce polárních násobných vazeb uhlíku s heteroatomy a jeho selektivita pro tyto vazby je taková, že při hydrogenacích pomocí něho zůstávají v molekule zachovány dvojné vazby C=C. Redukcí aldehydů vznikají primární alkoholy, redukci ketonů sekundární alkoholy a redukce hydroxyaldehydů, hydroxyketonů a sloučenin s větším počtem karbonylových skupin dávají dioly, popř. deriváty s větším počtem hydroxyskupin:



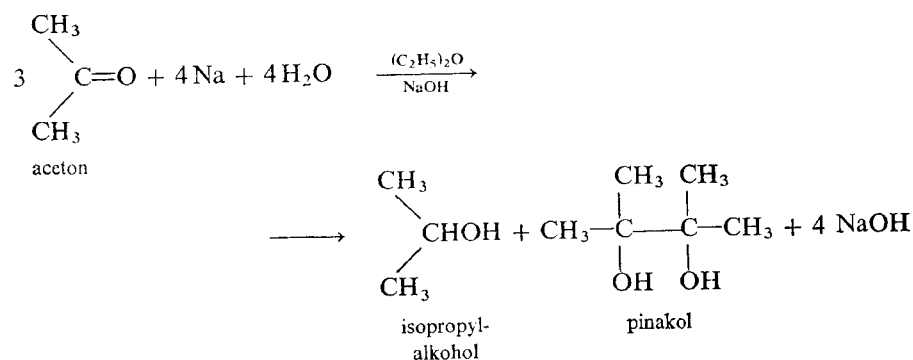


Hydrogenací se vyrábí např. isopropylalkohol z acetonu, propylalkohol z akrylaldehydu, butanol z krotonaldehydu, 1,3-butandiol z acetaldu apod.

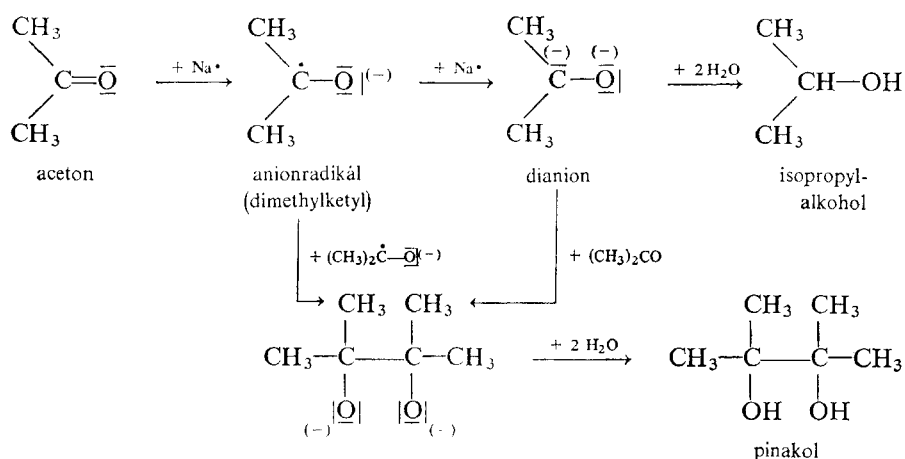
Redukce pomocí kovů je určena především pro použití v laboratorních podmínkách:



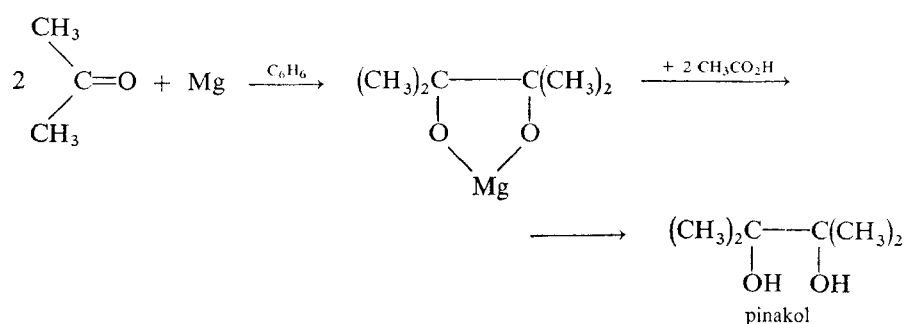
V alkalickém prostředí je redukce pomocí kovu provázena redukčním zdvojením na vicinální glykol:



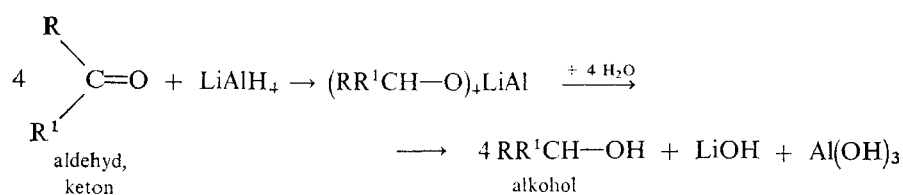
K redukčnímu zdvojení může dojít buď rekombinací anionradikálu, nebo reakcí dianiontu s ketonem:

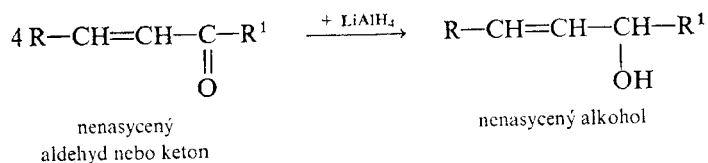


Tvorba vicinálního glykolu převládne při redukci kovem v nepolárním prostředí. Pomocí amalgámového hořčičku se tak v benzenu připravuje pinakol:

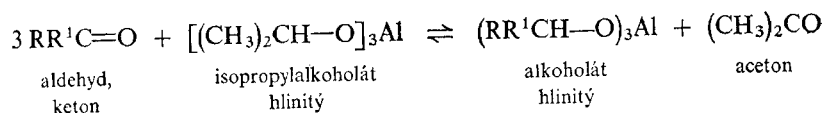


Velice výhodná příprava alkoholů spočívá v redukci aldehydů nebo ketonů pomocí komplexních hydridů jako  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$  atd. Spotřeba činidla je malá, redukce probíhá za mírných podmínek, zpravidla již při normální teplotě, a dává velké výtěžky. Další výhodou je, že se dvojně vazby  $\text{C}=\text{C}$  zpravidla neredukují, takže metodu lze používat i k syntéze nenasycených alkoholů. Redukce většinou probíhají v prostředí etherů a s natriumborohydridem lze pracovat i v prostředí alkoholickém nebo vodném, protože jeho rozklad v těchto rozpouštědlech je v porovnání s redukcí pomalejší.

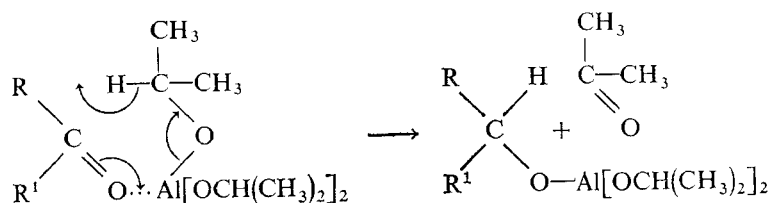




Podobný význam, totiž selektivně a mírně redukovat karbonylové skupiny, má v syntéze alkoholů také tzv. Meerweinova-Ponndorfova redukce pomocí isopropylalkoholátu hlinitého. Reakcí aldehydu nebo ketonu s tímto alkoholátem dochází k přenosu hydridového aniontu z alkoholátu na oxosloučeninu a k dokonalé redukci je nutné rovnováhu reakce posunovat oddestilováním acetonu, který se z isopropylalkoholátu tvoří:

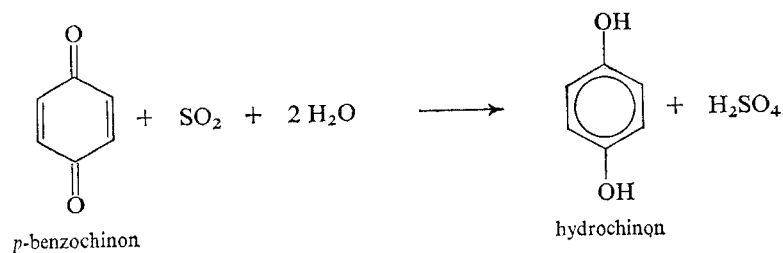


K přenosu hydridového aniontu, a tím k redukci dochází po koordinaci oxosloučeniny na hliník, reakci uvnitř cyklického tranzitního komplexu:

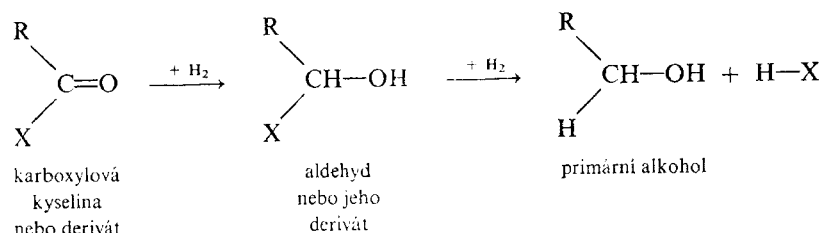


Pomocí Meerweinovy a Ponndorfovy metody lze selektivně redukovat nejen nenasycené aldehydy a ketony a hydroxyaldehydy a hydroxyketony, ale i halogenaldehydy a halogenketony, které se při jiných způsobech redukce zpravidla redukují i na vazbě uhlík—halogen za ztráty halogenu.

Aromatické hydroxyderiváty se rovněž mohou získávat redukcí, a to redukcí chinonů, které ve své molekule mají konjugovaný systém dvojných vazeb a karbonylové skupiny. Příkladem je výroba hydrochinonu, který se získává redukcí *p*-benzochinonu kyslíčným sířičitým:

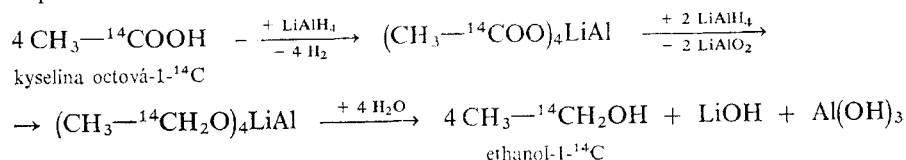


K redukci karboxylové skupiny v molekulách kyselin a jejich derivátů slouží hlavně tři způsoby: redukce pomocí hydridu lithnohlinitého, hydrogenace na Adkinsově katalyzátoru a konečně redukce pomocí sodíku v absolutním ethanolu, známá jako metoda Bouveaulta a Blanca. Takovéto redukce zahrnují dva redukční stupně, z nichž prvním je adice vodíku na karboxylovou skupinu a druhým substituce skupiny připojené k acylu vodíkem. Z toho je zřejmé, že při redukci kyselin a jejich derivátů vznikají vždy primární alkoholy:

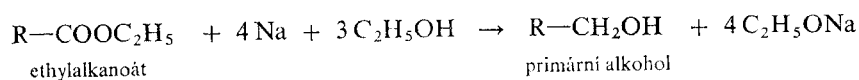


X = OH, OR<sup>1</sup>, halogen

Volné karboxylové kyseliny se k redukci na primární alkoholy používají jen výjimečně, protože mají aktivní vodík. Vychází se z nich jen v případech, kdy příprava esteru jako derivátu pro redukci vhodnějšího by představovala zbytečný a ztrátový stupeň. Taková situace vzniká např. při přípravě alkoholů se značeným uhlíkem <sup>14</sup>C nebo <sup>13</sup>C, potřebných při studiu reakčních mechanismů apod. Redukce volného karboxylu na skupinu primárně alkoholickou se provádí lithiumaluminiumhydridem a jeho jedna molekula se přitom nejprve spotřebuje na neutralizaci kyselého vodíku, např.

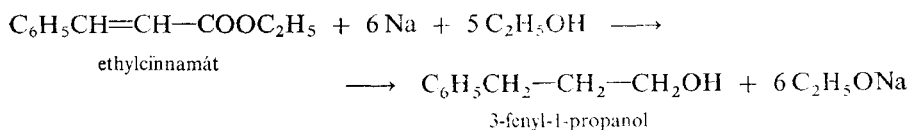


K redukci na primární alkoholy slouží nejčastěji estery karboxylových kyselin. Dokud nebyly objeveny komplexní hydridy a hydrogenace na Adkinsově katalyzátoru, byla prakticky jedinou možnou metodou přímé redukce reakce Bouveaulta a Blanca, spočívající v působení kovového sodíku na ester karboxylové kyseliny v absolutním ethanolu za varu.



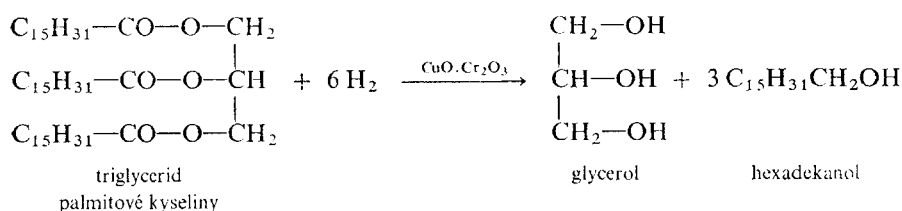
Bouveaultova a Blancova redukce byla úspěšně použita při syntézách alkoholů až do C<sub>35</sub>. Z esterů dikarboxylových kyselin při ní vznikají dioly s alkoholickými skupinami na konci řetězce, z esterů nenasycených kyselin, pokud není dvojná vazba

v konjugaci s esterovou funkcí, vznikají hydroxyderiváty nenasyčené. U  $\alpha,\beta$ -nenasyčených esterů se redukuje i konjugovaná dvojná vazba  $C=C$  a vznikají nasycené alkoholy:

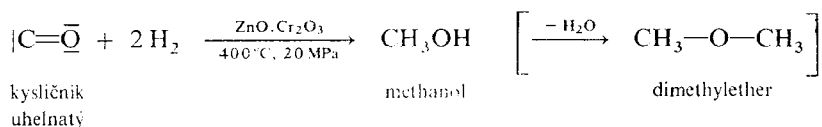


Podobně jako u aldehydů a ketonů jde i u esterů karboxylových kyselin při této metodě o přenos elektronu ze sodíku na karbonyl za vzniku intermediárního anionradikálu, jak se o tom podrobněji pojednává v kap. 12.5.4.

Pro technologické řešení redukce esterů je nejvýhodnější katalytická hydrogenace při 150 až 250 °C a tlaku 10 až 15 MPa. Nejvhodnějším katalyzátorem je Adkinsův katalyzátor na bázi kysličníků mědi a chromu, v některých případech je v technologické praxi používán i nikl. V průmyslu se využívá zejména hydrogenace tuků a vosků, které obsahují triglyceridy vyšších mastných kyselin, resp. estery vyšších mastných kyselin s vyššími alkoholy. Hydrogenací se tak získávají vyšší alkoholy  $C_{10}$  až  $C_{18}$ , potřebné pro výrobu moderních smáčecích prostředků, a z tuků při tom odpadá jako vedlejší produkt glycerol:

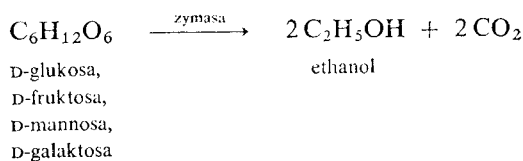


Hydrogenací kysličníku uhelnatého nad katalyzátorem složeným z kysličníků zinečnatého a chromitého se při teplotách kolem 400 °C a tlaku nad 20 MPa vyrábí methanol. Vedlejším produktem této syntézy je dimethylether, který vzniká dehydratací methanolu:



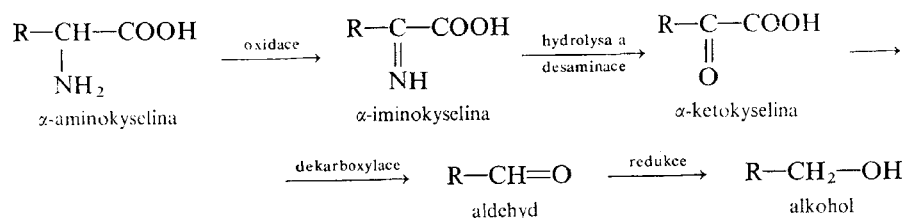
Mezi redukční pochody, kterými vznikají hydroxyderiváty, patří svou podstatou i enzymatické reakce, které probíhají při odbourávání cukrů za anaerobních podmínek (tj. bez účasti kyslíku). Především je to od nepaměti známé zkvašování cukerných roztoků na ethylalkohol účinkem enzymu zymázy obsažené v kvasinkách *Sacharomyces cerevisiae*. Klíčovou sloučeninou alkoholického kvašení je kyselina pyrohroz-

nová  $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ , která za anaerobních podmínek dekarboxyluje na acetaldehyd, redukující se na ethanol.

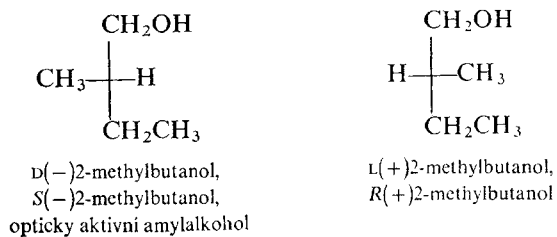


Zkvašují-li se cukerné roztoky bacilem *Amylobacter*, probíhá aceton-butanolové kvašení, při němž je v plynných produktech obsažen vodík a kyslík uhličitý v poměru 1 : 2 a kapalné produkty tvoří 60 až 74 % 1-butanolu, 30 až 24 % acetonu a 2 až 10 % ethanolu. Při alkoholickém kvašení v přítomnosti 40 hmotn.% siřičitanu sodného se stává hlavním produktem glycerol vedle acetaldehydu a ethanolu.

Při výrobě ethanolu z melasy nebo bramborového škrobu vzniká také směs vyšších alkoholů, tzv. přiboudlina, v množství asi 5 hmotn.% z celkem nasazeného cukru. U bramborového lihu obsahuje přiboudlina zhruba 69 % 3-methyl-1-butanolu s opticky aktivním 2-methyl-1-butanolem (tzv. technický amylalkohol), 24 % isobutylalkoholu a 6 % 1-propanolu vedle menšího množství jiných složek. Tyto alkoholy vznikají z bílkovinných složek zkvašovaných surovin a přiboudlina je také jedním z jejich zdrojů. Vznikají enzymatickými oxidacemi, deaminační hydrolyzou, dekarboxylací a redukcí z  $\alpha$ -aminokyselin, které jsou stavebními jednotkami bílkovin:

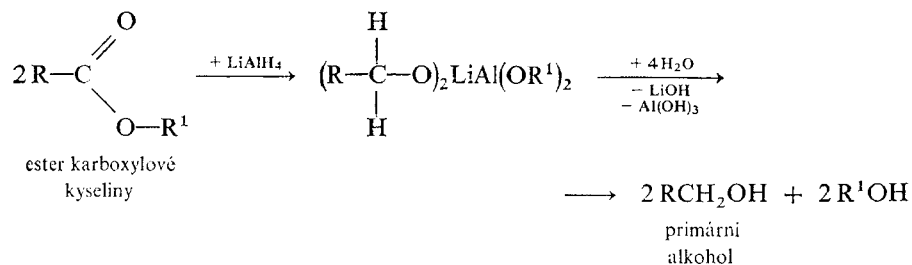


2-Methyl-1-butanol, který je obsažen v technickém amylalkoholu, je opticky aktivní a je levotočivý. Je vhodnou surovinou pro některé stereochemické studie. Geneticky patří do řady D a podle Cahnova-Ingoldova-Prelogova způsobu notace je S(-)2-methyl-1-butanolem. Jeho antipod se získá zahříváním opticky aktivního amylalkoholu z přiboudliny s roztokem alkalických hydroxidů a štěpením vzniklého racemátu.

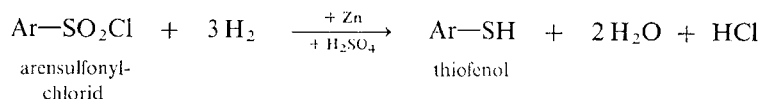




Nejoblíbenějším způsobem redukce esterů karboxylových kyselin v laboratorních podmínkách je dnes redukce pomocí komplexních hydridů ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ), která zároveň představuje nejvýznamnější a nejčastější použití těchto hydridů v organické syntéze. Je téměř univerzální, hodí se i pro estery, které není možno redukovat podle Bouveaulta a Blanca nebo hydrogenací, probíhá za mírných podmínek (při bodu varu diethyletheru) a dává velké výtěžky. Umožňuje připravovat monotopické i polytopické alkoholy alifatické, alicyklické, aromaticko-alifatické, nasycené i nenasycené. Na jednu esterovou funkci je při ní zapotřebí půl molekuly hydridu.



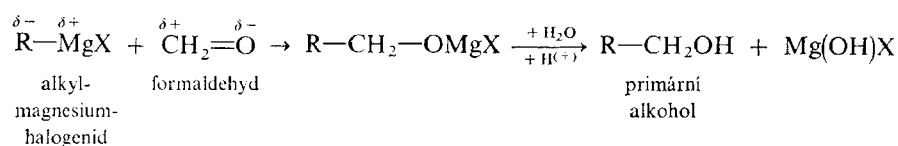
Redukci se také připravují aromatické merkaptoderiváty. Chloridy sulfonových kyselin, které jsou snadno dostupné chlorsulfonací, tj. reakcí aromatického uhlíkovdiku s kyselinou chlorsulfonovou (kap. 9.2), se redukuje na thiofenoly pomocí zinku v kyselém prostředí:

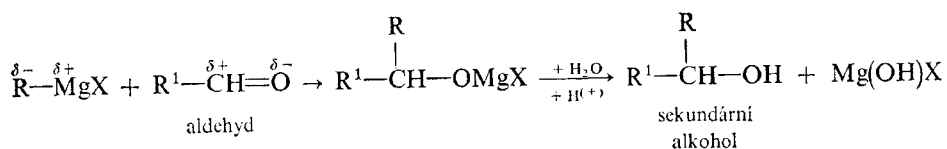


### 7.4.3 Syntézy hydroxyderivátů a merkaptoderivátů pomocí organokovových činidel

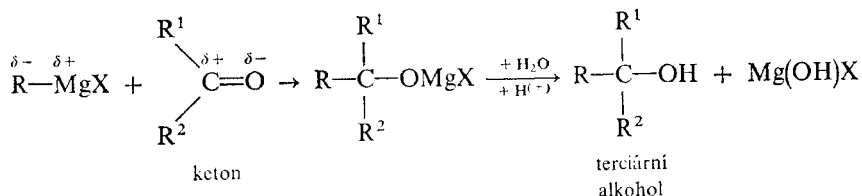
Hlavní význam Grignardových činidel, za jejichž uplatnění byl V. Grignard v roce 1912 oceněn Nobelovou cenou, vyplývá z toho, že umožňují získávat z látek, které obsahují karbonylovou skupinu, nejrůznější typy hydroxyderivátů a prodlužovat tak téměř libovolně uhlíkový řetězec molekul organických sloučenin.

Syntéza spočívá v adici Grignardova činidla na jednoznačně polarizovanou dvojnou vazbu  $\text{C}=\text{O}$ . Alkyl se připojuje k uhlíku karbonylové skupiny a hořík ke kyslíku. Reakce formaldehydu dává primární alkoholy o uhlík bohatší, než je alkyl Grignardova činidla, ostatní aldehydy poskytují alkoholy sekundární:

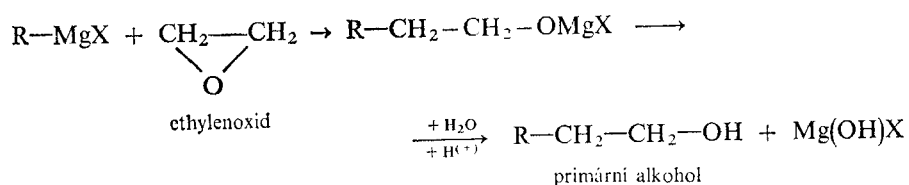




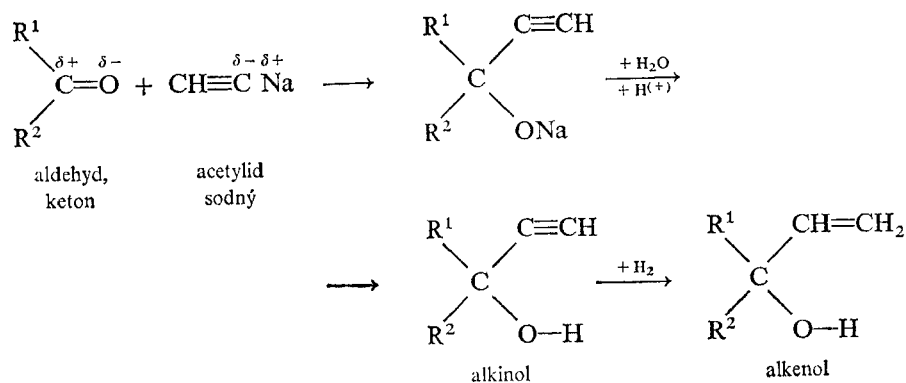
Ketony reagují s Grignardovým činidlem za vzniku terciárních alkoholů a vhodnou kombinací výchozího ketonu a činidla lze získávat hydroxyderiváty s nejrůznějšími alkyly nebo arily:



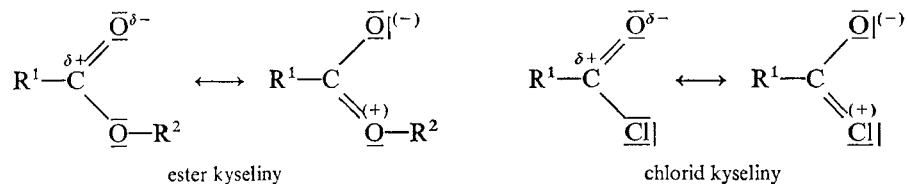
Doplňme ještě, že primární alkoholy o dva uhlíky bohatší dává reakce Grignardova činidla s ethylenoxidem:



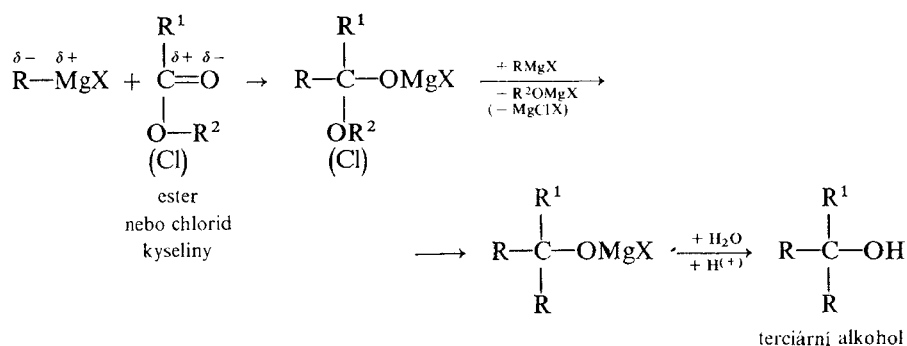
Jako Grignardovo činidlo reagují s alifatickými i aromatickými aldehydy a ketony také ostatní organokovová činidla, např. organolitná, organosodná a organozinečnatá. Reakce s acetylidy tak umožňují syntetizovat nenasycené alkoholy, důležité zejména pro syntézu terpenů a jiných isoprenoidů.



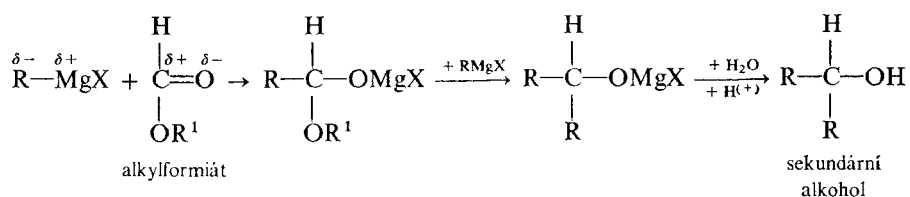
Z derivátů karboxylových kyselin se pro syntézy alkoholů pomocí Grignardových činidel používají především estery nebo i chloridy kyselin. Na rozdíl od aldehydů a ketonů probíhá reakce se dvěma molekulami činidla a zpravidla pomaleji, protože se alkoxylová skupina nebo halogen svými elektrony n konjugují s karbonylem a snižují tak kladný náboj na uhlíku karbonylu. Výsledkem je, že karbonyl v derivátech kyselin je ve srovnání s karbonylem v aldehydech a ketonech méně reaktivní k nukleofilním činidlům:



První molekula činidla se aduje na karbonylovou skupinu a druhé molekuly činidla je zapotřebí k substituci a vytěsnění alkoxylového nebo chloridového aniontu. Vznikají terciární alkoholy, typické tím, že v jejich molekule jsou na uhlíku, který nese hydroxyl, dva stejné alkyly pocházející z Grignardova činidla:

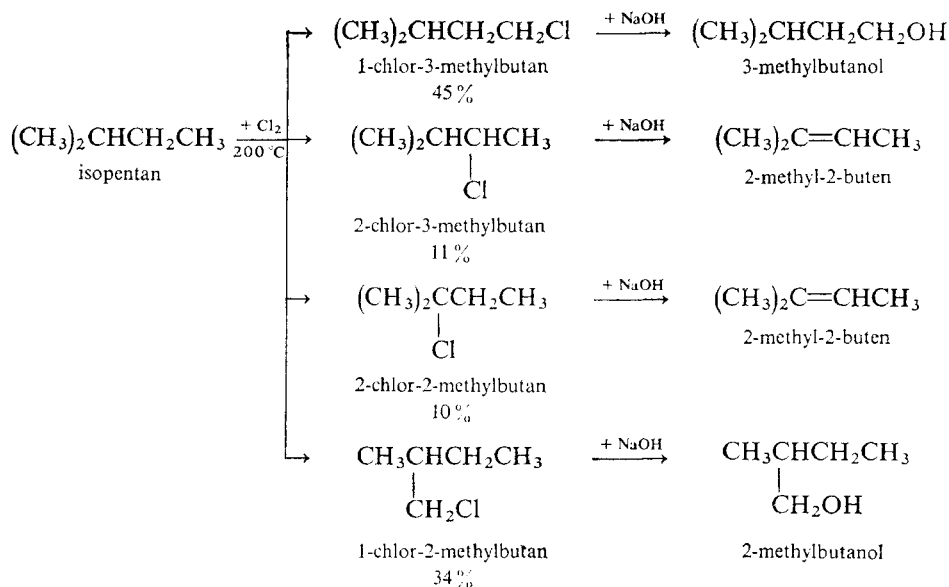


Tímto způsobem reaguje činidlo i s estery nebo chloridy dikarboxylových kyselin. V případě některých jiných derivátů kyselin (anhydridů, dialkylamidů, nitrilů) dochází k adici jen jedné molekuly činidla na karbonylovou skupinu a produkt po hydrolýze poskytuje keton. Estery kyseliny mravenčí tímto způsobem poskytují sekundární alkoholy se stejnými alkyly na uhlíku, který nese hydroxyl:

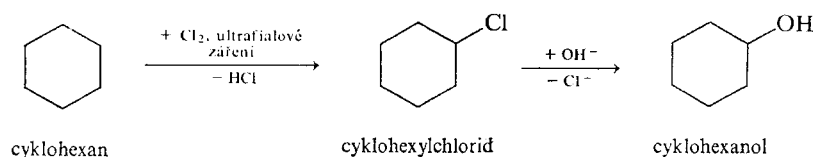




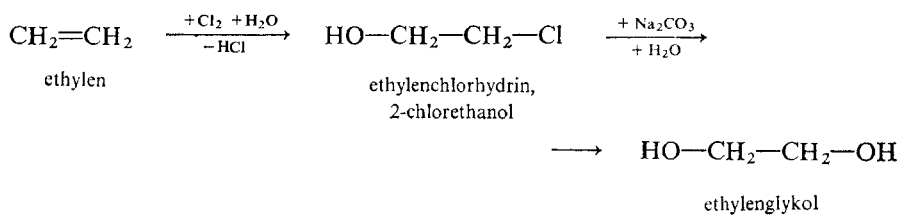


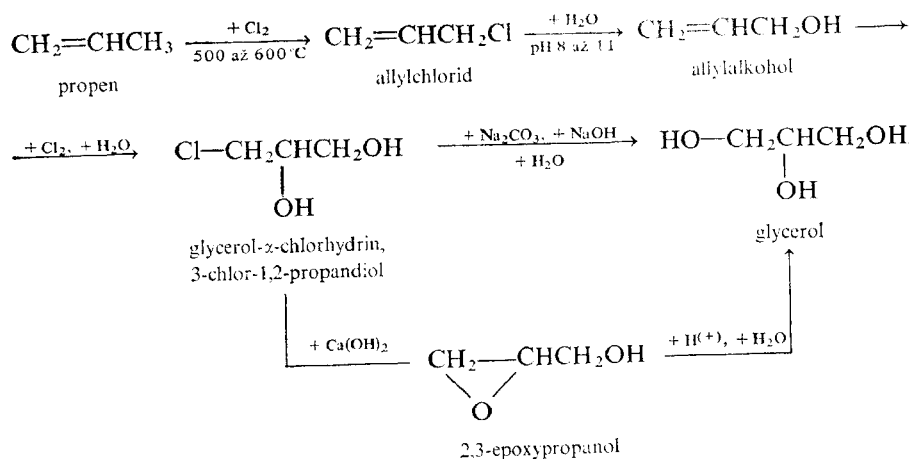


Jednoznačněji probíhá chlorace cyklohexanu, vzniká při ní cyklohexylchlorid až s 90%ním výtěžkem a jeho hydrolyza je dalším způsobem výroby cyklohexanolu, důležitého pro syntézu Silonu:

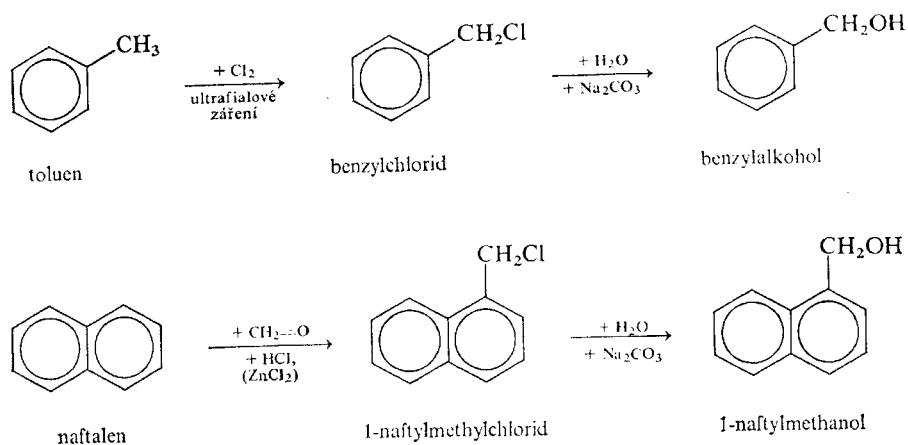


Praktický význam má také hydrolyza vazby uhlík—halogen u allylchloridu a halogenhydrinů, protože dobře vznikají z olefinů, jak to ukazuje schéma průmyslové syntézy ethylenglykolu a allylalkoholu s glycerolem:





Hydrolyza halogenderivátu je také užitečná při syntéze některých aromaticko-alifatických alkoholů:

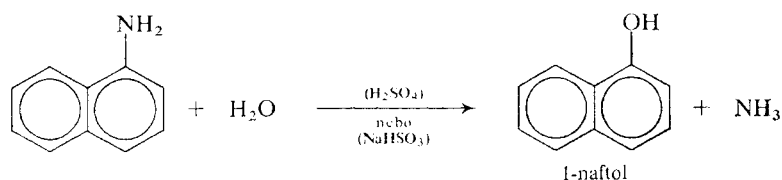


Nukleofilní substituce halogenu, který je přímo vázán na aromatické jádro, probíhá nesnadno a za drastických podmínek, pokud nejsou v poloze *ortho* nebo *para* aktivující substituenty elektronegativního charakteru (viz kap. 6.3.1). Přesto byly technologicky zvládnuty dvě metody výroby fenolu z chlorbenzenu. Při jedné se chlorbenzen hydrolyzuje 10%ním roztokem hydroxidu sodného při teplotě 300 až 350 °C a při tlaku 15 až 20 MPa. Vedlejším produktem tohoto výrobního postupu Dow Chemical Company je difenylether, vznikající zřejmě arylací fenolátu sodného chlorbenzenem:

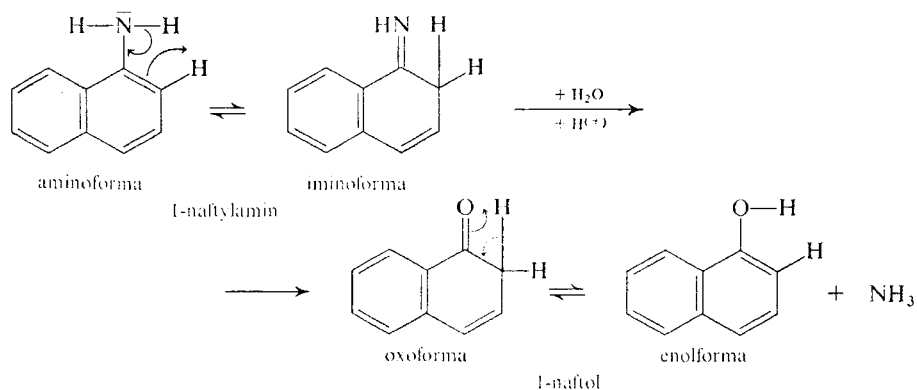




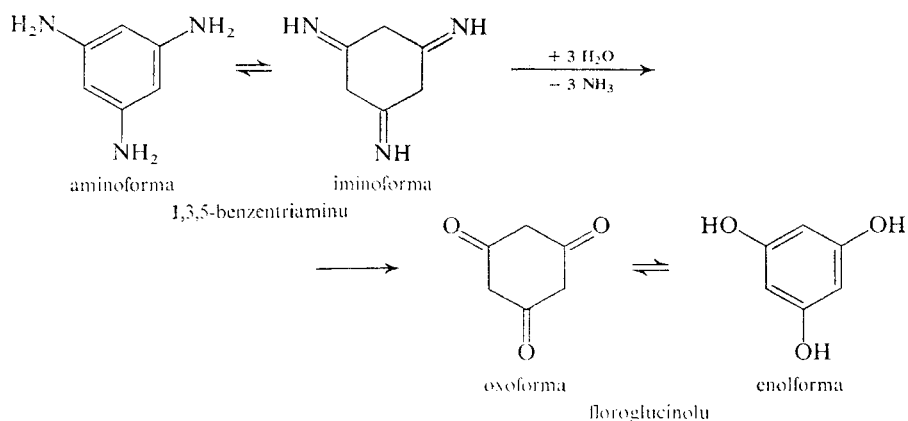




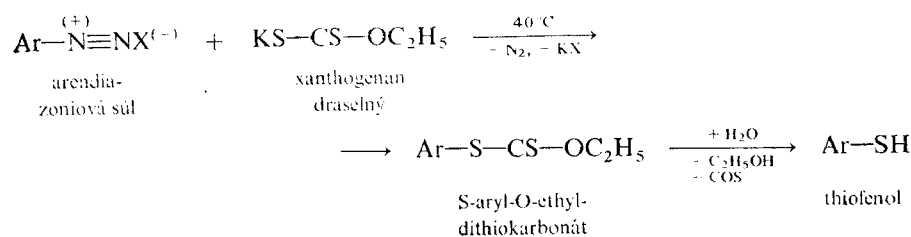
1-Naftylamin lze na 1-naftol hydrolyzovat také účinkem vodného roztoku hydrogen-siřičitanu sodného, tj. za podmínek Buchererovy reakce (kap. 10.3.3.4). Poměrnou snadností hydrolyzy takovýchto arylaminů vysvětluje větší účast iminoformy v tautomerární rovnováze s aminoformou. 1-Imino-1,2-dihydronaftalen je termodynamicky výhodnější než iminoforma anilinu, protože v něm zůstává v jednom jádru zachován aromatický charakter. Iminoforma se potom jako derivát ketonu hydrolyzuje snadněji než aromatický amin:



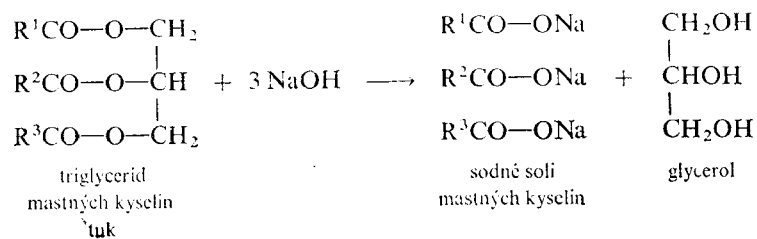
Zvýšenou stabilitou iminoforem lze vysvětlit také snadnou hydrolyzu fenyloaminů s aminoskupinou nebo hydroxyskupinou v poloze *meta*. Příkladem může být příprava floroglucinolu z 1,3,5-benzentriaminu, dostupného z trinitrotoluenu nebo 1,3,5-trinitrobenzenu (kap. 10.2.3.1.2):



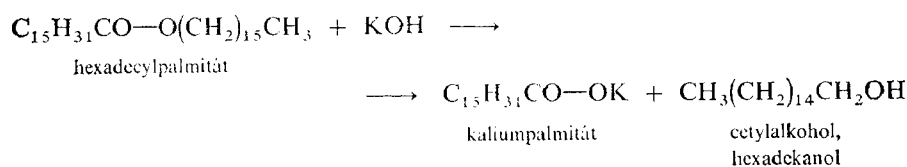
Nukleofilní substituci aromatických diazoniových solí vhodnými sloučeninami síry lze připravovat také thiofenoly. K tomu je výhodná zejména alkalická hydrolyza S-aryl-O-ethylthiokarbonátů, které se připravují reakcí arendiazoniových solí s xanthogenanem draselným:



Alkoholy vznikají též při hydrolyze čili zmýdlení esterů organických kyselin. Syntetický význam má zmýdlení esterů karboxylových kyselin v případech, kdy zdrojem esteru je přírodní materiál, anebo kdy ester vzniká jinak než esterifikací karboxylové kyseliny. Průmyslovou aplikací tohoto postupu je zpracování tuků a vosků. Při zpracovávání tuků na mýdla odpadá v mydlářských loužích glycerol a získává se z nich zahuštěním a destilací za sníženého tlaku. Pokud se k hydrolyze tuků používají minerální kyseliny, katalyzátory nebo enzymy, izoluje se glycerol stejně z vodné fáze.

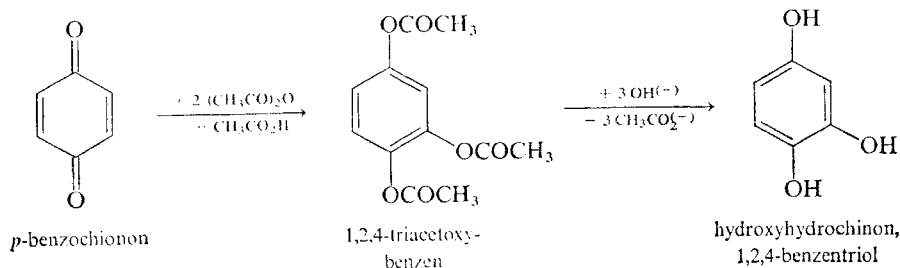


Zmýdlením vorvaňoviny čili spermacetu, což je směs tuku a vosku z lebeční dutiny vorvaně, jejíž podstatnou složkou je hexadecylpalmitát, se získává cetylalkohol, používaný v kosmetice a farmacii jako základ krémů a mastí:



Také v syntézách fenolů nacházíme příklad hydrolyzy esterů. Varem *p*-benzo-quinonu s acetanhydridem dochází k adici na konjugovaný systém a k acetylači

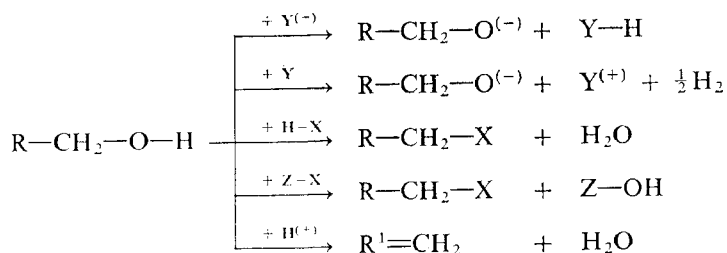
a triacetát hydroxyhydrochinonu, který při tom vzniká, se zmýdľelňuje na hydroxyhydrochinon:



## SOUHRN

Řada hydroxyderivátů a merkaptoderivátů se vyskytuje v přírodě a má důležitou funkci v životě rostlinných i živočišných organismů. Vodíkové můstky mezi molekulami hydroxyderivátů zvyšují body varu a body tání a jsou příčinou větší rozpustnosti ve vodě i lepších schopností rozpouštět polární látky, než jaké mají uhlovodíky a halogenderiváty. Merkaptoderiváty vodíkové můstky netvoří.

Hydroxyderiváty se chovají jako kyseliny při reakcích se silnějšími nukleofilními činidly (dochází ke štěpení na vazbě O—H) nebo jako zásady, pokud reagují v kyselém prostředí či s elektrofilními činidly (dochází ke štěpení na vazbě C—O). Při reakcích v kyselém prostředí může podle podmínek dojít také k eliminaci resp. k molekulovému přesmyku:



$\text{Y}^{(-)} = \text{NH}_2^{(-)}, \text{OH}^{(-)}$  apod.,

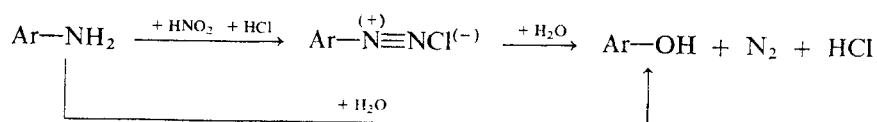
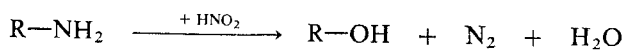
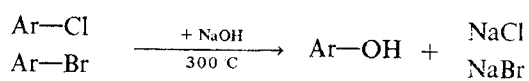
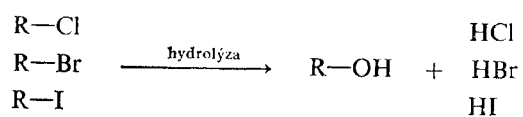
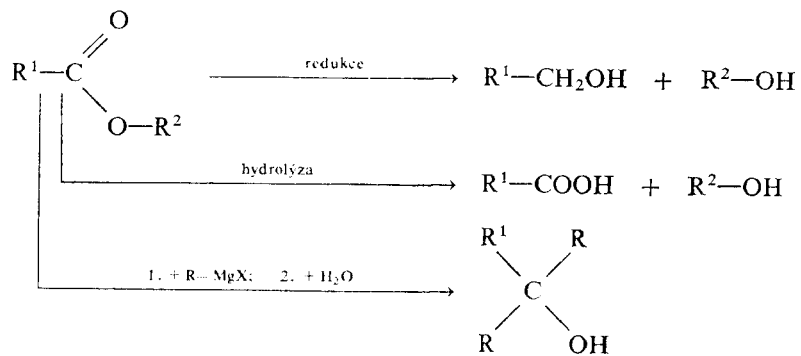
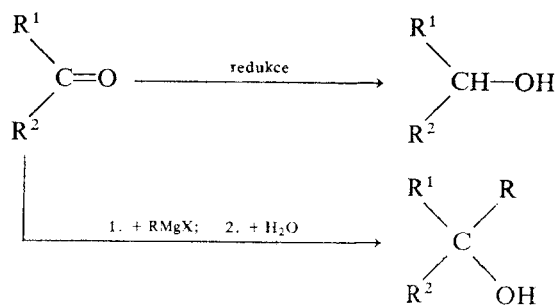
$\text{Y} = \text{Na}, \text{K}, \text{Al}, \text{Mg}$  apod.,

$\text{H-X} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{HNO}_2, \text{H}_3\text{PO}_4$  apod.,

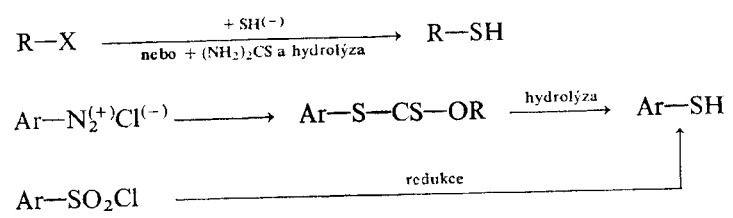
$\text{Z-X} = \text{PCl}_3, \text{PCl}_5, \text{POCl}_3, \text{PBr}_3, \text{P} + \text{I}_2, \text{SOCl}_2, \text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{COCl}_2$  atd.

Acidita hydroxyderivátů, tj. snadnost, jakou štěpí vazby O—H, závisí na struktuře uhlovodíkového zbytku. Zatímco alifatické a alicyklické hydroxyderiváty jsou slabé kyseliny ( $K = 10^{-17}$ ), fenoly jsou v důsledku stabilizace fenolátového aniontu konjugací s aromatickým systémem kyselinami silnějšími ( $K = 10^{-10}$ ). Merkaptoderi-





Nejběžnější metodou přípravy alifatických merkaptoderivátů jsou alkylace hydrogensulfidů resp. thiomčoviny a v aromatické řadě se thiofenoly připravují výhodně z diazoniových solí nebo sulfonylchloridů.

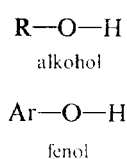
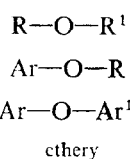
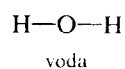


## 8. ETHERY A SULFIDY

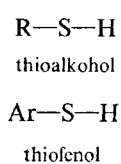
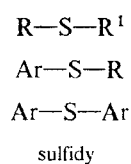
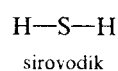
### 8.1 Názvosloví a struktura

#### 8.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

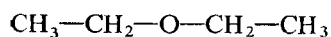
Ethery lze považovat buď za organické deriváty vody, v jejíž molekule byly oba vodíky nahrazeny uhlovodíkovými zbytky, nebo za deriváty alkoholů či fenolů, v nichž byl vodík hydroxylu zaměněn alkylem nebo arylem:



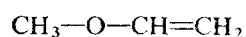
Podobná souvislost se sirovodíkem resp. thioalkoholy či thiofenoly platí i pro sulfidy:



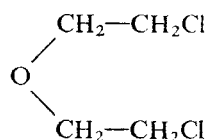
Pro názvy etherů a sulfidů máme několik alternativ. U jednodušších sloučenin se název obvykle tvoří podle radikálově funkčního principu a je složen z abecedně řazených jmen uhlovodíkových zbytků před funkčním skupinovým označením -ether nebo -sulfid:



diethylether

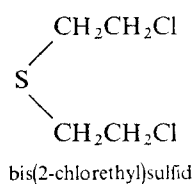
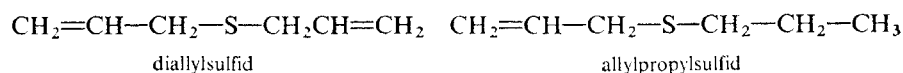


methylvinylether

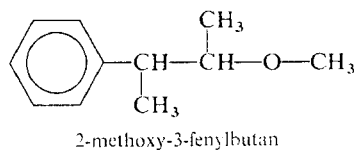
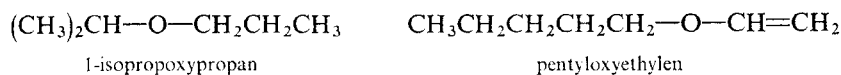


bis(2-chlorethyl)ether

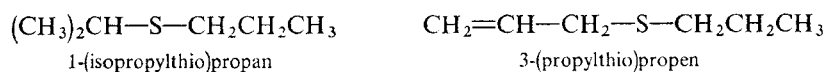




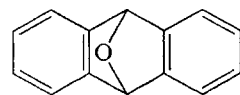
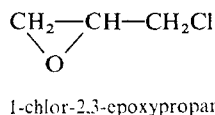
Podle substitučního názvoslovného principu se alkoxykupina R—O— resp. aryloxykupina Ar—O— u etherů považuje za substituent a její název se jako předpona s příslušným číselným lokantem předřazuje názvu uhlovodíku, který odpovídá hlavnímu řetězci:



Analogicky se postupuje u sulfidů, u nichž při substitučním nomenklaturním principu tvoří prefix před hlavním řetězcem alkylthioskupina R—S— resp: arylthioskupina Ar—S—:

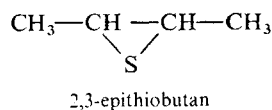


Ethery, kde je kyslíkový atom vázán na vicinální uhlíky anebo na uhlíky, které jsou součástí karbocyklického kruhu, se označují předponou epoxy-, před níž se umístí číselné lokanty značící uhlíky, na něž je kyslíkový atom vázán:

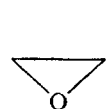


9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen

U sulfidů se tento způsob názvosloví řeší předponou epithio-:



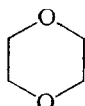
Avšak je-li kyslík nebo síra součástí kruhu, dává se nejčastěji přednost názvům vycházejícím z nomenklatury heterocyklických sloučenin:



oxiran,  
(ethylenoxid  
je starší,  
vžitý název)



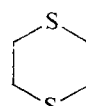
oxolan,  
tetrahydro-  
furan



1,4-dioxan

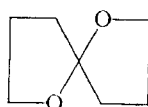
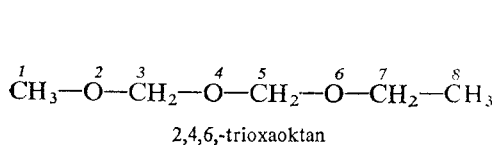


thiolan,  
tetrahydro-  
thiofen,  
tetramethylen-  
sulfid

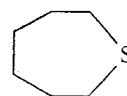


1,4-dithian

Jinou možností tvorby názvosloví etherů a sulfidů je nomenklatura založená na záměnném principu. Vychází se z toho, že kyslík i síra jsou dvojjavné prvky, kterými byly v uhlíkatém řetězci zaměněny skupiny  $-\text{CH}_2-$ . Pomocí číselových lokantů a předpon oxa- nebo thia- lze takovou záměnu v názvu vyznačit:

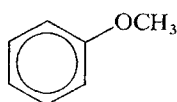


1,6-dioxaspiro[4,4]nonan

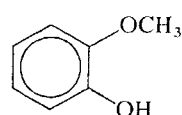


thiacyklo-  
heptan

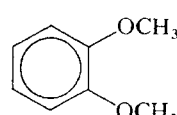
Triviální názvy se udržují zejména u sloučenin, které mají vztah k přírodním látkám:



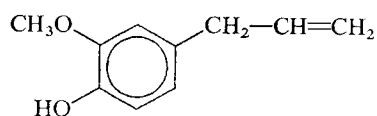
anisol



guajakol



veratrol



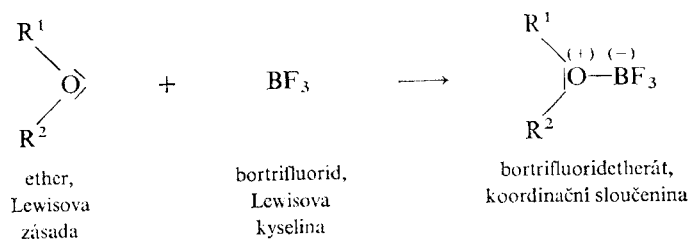
eugenol

## 8.1.2 Vlastnosti etherové a sulfidové vazby

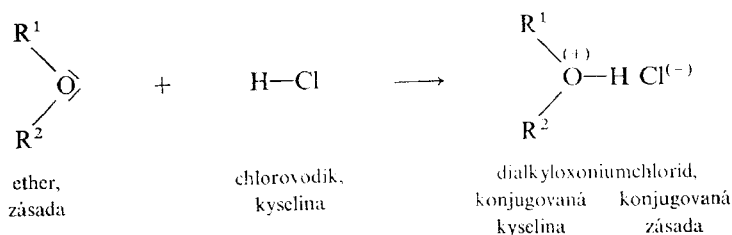
Kyslík v etherech i síra v sulfidech nesou dva nevázebné elektronové páry, a patří tedy mezi látky zásaditého charakteru jak ve smyslu Lewisovy koncepce, tak i ve smyslu teorie Brönsteda a Lowryho.

Podle Lewise je bází každá sloučenina, která je schopná být donorem elektronového páru, a kyselinou je každá sloučenina, která je schopná být jeho akceptorem.

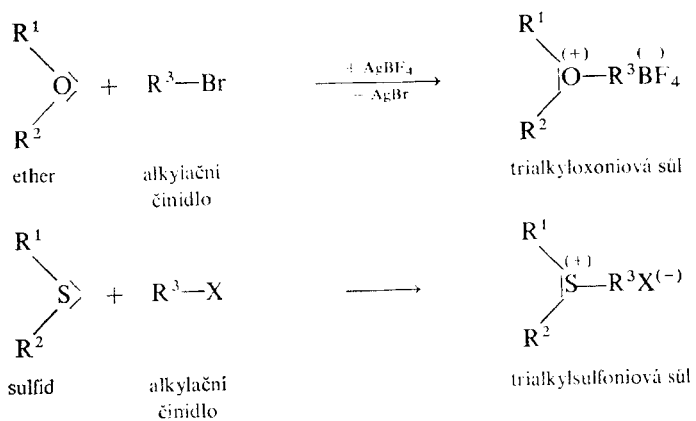
Lewisovými kyselinami jsou např. halogenidy boru, hliníku, železa, zinku a oxid siřový, které nemají na centrálním atomu úplný oktet. Etery i sulfidy s nimi reagují za vzniku koordinačních sloučenin:



Brønsted a Lowry definují zásadu jako sloučeninu schopnou proton vázat a kyselinu jako sloučeninu schopnou proton odštěpovat. Etery i sulfidy reagují podle toho i v protolytických reakcích a vytvářejí oxoniové resp. sulfoniové soli:

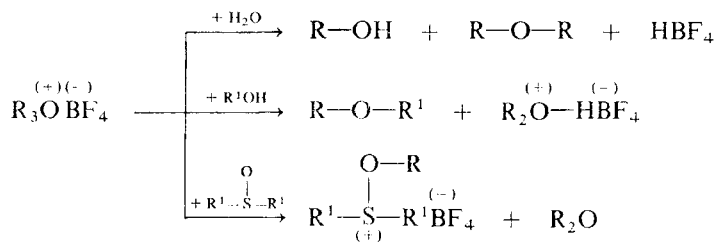


V klasifikaci iontových organických reakcí představují pak etery i sulfidy nukleofilní činidla a při alkylnaci poskytují trialkyloxoniové resp. trialkylsulfoniové soli:

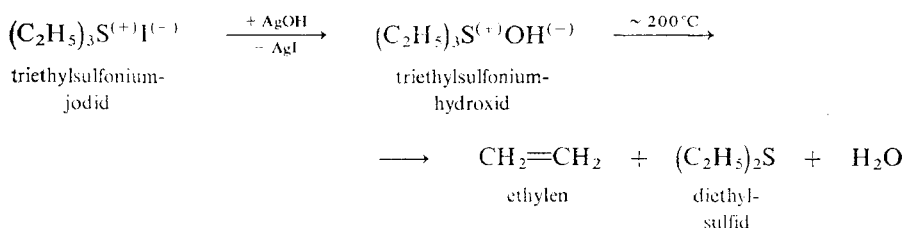


Trialkyloxoniový kation je na rozdíl od kationtu trialkylsulfoniového podstatně méně stabilní útvar a použitelné trialkyloxoniové soli jsou jen ve spojení s takovými stabil-

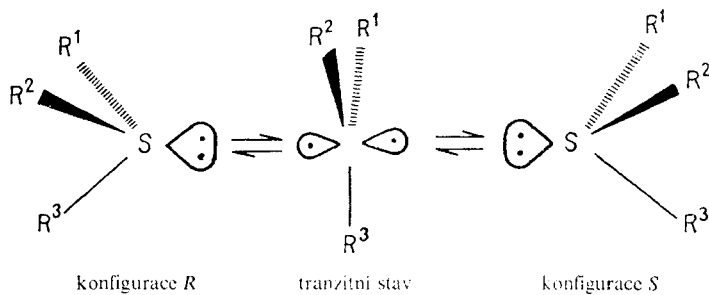
ními anionty, jako jsou chloristany, hexachloroantimoničnany, tetrafluoroboritany aj. Tento nedostatek se mění v přednost při reakcích trialkyloxoniových solí s nukleofilními činidly a řadí trialkyloxoniové soli mezi rychle a nejmohutněji působící alkylační činidla. Příklad:



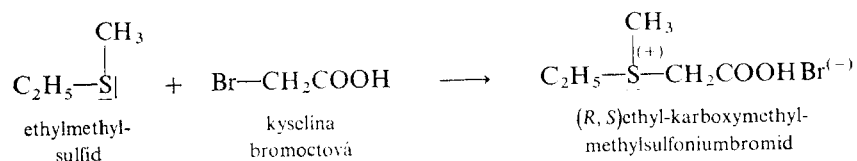
Trialkylsulfoniové soli se naproti tomu svými vlastnostmi podobají spíše amoniovým solím; vodou se nerozkládají a hydrolyzou z nich lze připravit trialkylsulfoniumhydroxid, který se štěpí teprve termicky, podobně jako tetraalkylamoniumhydroxidy:



Z geometrie molekul těchto „oniových“ solí plyne i to, že se kyslík nebo síra mohou stát centrem chirality, pokud jsou substituenty  $R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$  rozdílné, protože roli čtvrtého substituentu může převzít orbital volného elektronového páru, směřující do rohu čtyřstěnu. Je-li přechod jedné konfigurace v druhou přes planární tranzitní stav („překlopení“) dostatečně energeticky náročný, jako tomu je u sulfoniových solí a sulfoxidů, nebo je-li konfigurace fixována např. kruhem, takže k překlopení nemůže dojít, lze antipody  $R$  a  $S$  prokázat a izolovat. Příklad:



Poprvé prokázal tuto skutečnost roku 1900 W. J. Pope u produktu alkylace ethylmethylsulfidu kyselinou bromoctovou:



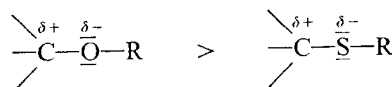
Z rozdílů, které jsou mezi kyslíkem a sírou v konfiguracích elektronů, v elektronové afinitě a v kovalentních poloměrech a z porovnání protonizace, alkylace a stálosti oxoniových a sulfoniových solí vyplývá, že sulfidy jsou méně zásadité, ale silnější nukleofilní činidla než ethery. Etherová vazba se od sulfidové liší délkou, energií, dipólovým momentem a v elektronových efektech, kterými heteroatom ovlivňuje vazby okolní (tab. 39).

Tabulka 39. Údaje o etherové a sulfidové vazbě

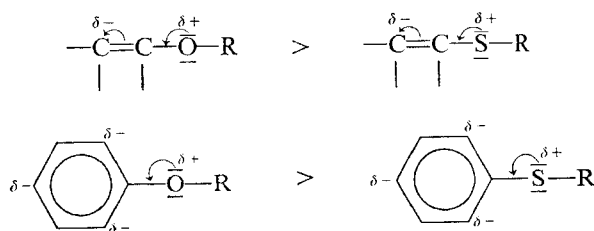
Vazba	$-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}-$	$-\text{C}-\ddot{\text{S}}-\text{C}-$
Délka vazby (nm)	0,143	0,182
Energie vazby ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	360	272
Dipólový moment <sup>a)</sup>	$0,86\mu_{\text{D}}$	$0,95\mu_{\text{D}}$

<sup>a)</sup> Viz poznámku u tab. 15 na str. 139.

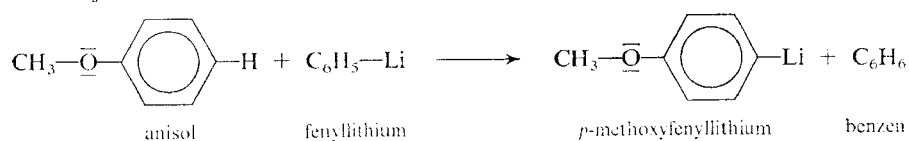
Vazba C—O je polárnější než vazba C—S, takže alkokyskupina přitahuje elektrony okolních vazeb  $\sigma$  silněji než alkythioskupina, čímž vykonává větší indukční efekt  $-I$ :



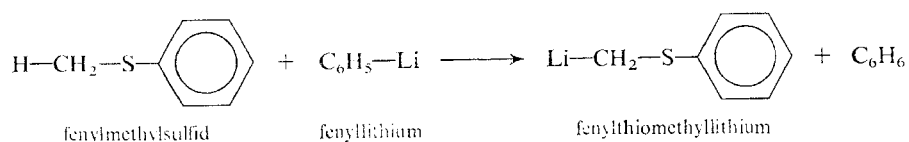
Jelikož síra poutá své valenční elektrony slaběji než kyslík, je ovšem polarizovatelnost obou vazeb v opačném poměru. Alkokyskupina vykazuje i větší mezomerní efekt  $+M$ , tj. zapojuje snadněji nevazebné elektrony volných elektronových párů na kyslíku do konjugace s elektrony  $\pi$  násobných vazeb:



Příkladem v tomto směru je reakce anisolu a fenylmethylsulfidu s fenyllithiem. V prvním případě převládá konjugace a mezomerní efekt methoxyskupiny na benzenové jádro:



Ve druhém případě se uplatní zvýšená acidita vicinální vazby C—H vlivem efektu  $-I$ , a nikoliv konjugace, zřejmě pro nevýhodné sterické uspořádání orbitalů síry, které zabraňuje koplanaritě orbitalu elektronového páru s orbitaly elektronů  $\pi$  benzenového jádra:



## 8.2 Fyzikální vlastnosti a biologické účinky

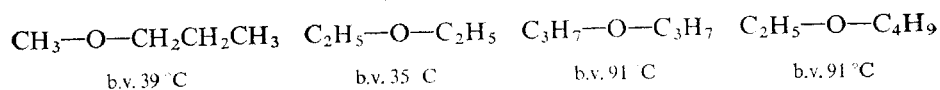
Pro ethery je charakteristická jejich typická vůně, značná těkavost a hořlavost, od níž vlastně pochází jejich skupinové jméno (z řec. aithein = zapalovat, hořet). Protože molekuly etherů nejsou schopny vzájemné asociace pomocí vodíkových můstků,

Tabulka 40. Body varu a relativní molekulová hmotnost etherů, uhlovodíků odvozených myšlenou náhradou kyslíku methylenem a chlorderivátů

Relativní molekulová hmotnost Bod varu (°C)	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{Cl}$
	46 -25	44 -42	50,5 -24
Relativní molekulová hmotnost Bod varu (°C)	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$
	88 71	86 69	92,5 77
Relativní molekulová hmotnost Bod varu (°C)	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
	74 35	72 36	64,5 13

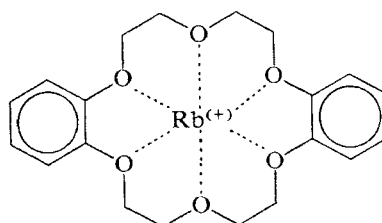
jsou hlavními soudržnými silami mezi molekulami síly disperzní, popř. atraktivní síly dipólů na vazbách C—O. Proto také mají ethery body varu blízké bodům varu uhlovodíků, které bychom mohli odvodit myšleným nahrazením etherového kyslíku methylenem, nebo bodům varu chlorderivátů podobné relativní molekulové hmotnosti. To platí zejména pokud jde o methylethery, protože relativní atomová hmotnost chlorového atomu (35,5) se blíží relativní molekulové hmotnosti methoxylu (33). Příklady jsou uvedeny v tab. 40.

O tom, že u etherů jsou rozhodujícími mezimolekulovými silami disperzní čili van der Waalsovy síly úměrné relativní molekulové hmotnosti, svědčí body varu izomerních etherů:



Rozpustnost etherů ve vodě souvisí s počtem etherových skupin a velikostí uhlovodíkových zbytků a závisí rovněž na stereochemii molekuly. Větší počet etherových skupin podporuje rozpustnost ve vodě, větší podíl uhlovodíkové části v molekule ji snižuje. Rigidnější molekuly cyklických etherů se ve vodě rozpouštějí lépe než ethery acyklické. Tak např. diethylether je ve vodě omezeně rozpustný, v množství asi 7 %, a sám rozpouští asi 1 % vody. Vyšší alifatické a aromatické ethery se ve vodě prakticky nerozpouštějí. Heterocyklický tetrahydrofuran nebo 1,4-dioxan se s vodou mísí. Zato však ethery dobře rozpouštějí nejrůznější organické sloučeniny, a slouží proto jako extrakční činidla a rozpouštědla těchto látek. Určitou nevýhodou a nebezpečím, se kterým musíme při práci s ethery počítat, je jejich těkavost, zápalnost a možný obsah explozivních peroxysloučenin, které se v etherech při delším působení vzdušného kyslíku a světla tvoří. Nejsou-li peroxysloučeniny odstraněny, může při destilaci déle skladovaných etherů anebo jejich roztoků dojít k výbuchu. Přítomnost peroxidů v etherech se dokazuje protřepáváním vzorku s vodným roztokem jodidu draselného, kdy se uvolňuje jod, a odstranění peroxidů lze dosáhnout protřepáváním s roztokem síranu železnatého.

Solvatační schopnosti etherů byly v sedmdesátých letech novým způsobem využity při studiu vlastností makrocyclických polyetherů na bázi ethylenoxidu, označovaných „crown“ (z angl. crown = koruna). Tyto látky mohou ve vnitřku velkého kruhu,



dibenzo-18-crown-6-ether-rubidium

který má zpravidla korunovitou konformaci a jehož součástí jsou etherové vazby, solvatovat komplexotvorné kovové kationty a tvořit tzv. kryptáty. Jsou-li na obvodu korunovitého makrocyklu připojeny vhodné uhlovodíkové zbytky, má molekula dostatečný uhlovodíkový charakter a celý komplex je rozpustný v nepolárních organických rozpouštědlech. To zpravidla umožňuje provést jinak nesnadno uskutečnitelné reakce kovových iontů v organických rozpouštědlech. Jako příklad uvádíme rubidiový komplex tzv. dibenzo-18-crown-6-etheru. Číslo 18 značí počet článků makroheterocyklu, číslo 6 počet kyslíků v kruhu.

Obecně je znám účinek nižších těkavých etherů na centrální nervový systém živočichů. Malé koncentrace etherových par ve vzduchu (asi 4 % u diethyletheru) vyvolávají narkotický spánek a anestézii, větší koncentrace jsou však nebezpečné a mohou způsobit akutní otravu až smrt. Existuje i návyková choroba na užívání diethyletheru, tzv. etheromanie. Od šedesátých let se k narkóze při chirurgických zákrocích používá místo diethyletheru stále častěji dokonalejších a mnohem méně toxických přípravků na bázi fluorderivátů (viz str. 258).

Sulfidy zapáchají a jejich nepříjemný zápach připomíná merkaptany, i když není tak pronikavý. Body varu jednoduchých sulfidů téměř přesně odpovídají bodům varu etherů, které mají v uhlovodíkovém zbytku o methylenovou skupinu více:

$\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$
b.v. 37 °C	b.v. 92 °C	b.v. 142 °C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$
b.v. 35 °C	b.v. 91 °C	b.v. 142 °C

Sulfidy jsou ve vodě méně rozpustné než ethery, rozpouštějí se však dobře ve většině organických rozpouštědel polárního i neutrálního charakteru. Častěji než ethery se vyskytují v přírodě. Tvoří podstatnou část sirných sloučenin v různých druzích rop (např. romáškinské ropě), diallylsulfid byl nalezen v česneku, allylpropylsulfid v cibuli, heterocyklickým sulfidem je biotin, který patří mezi vitaminy, atd. Neblaze proslulý je bis(2-chlorethyl)sulfid, zvaný yperit, který byl jako bojová chemická látka poprvé použit Němci u Yperů v roce 1917. Má bod tání 14 °C, aplikuje se ve formě spreje a napadá dýchací ústrojí a na kůži způsobuje těžko se hojící a hluboko zasahující puchýře, podobné těžkým spáleninám.

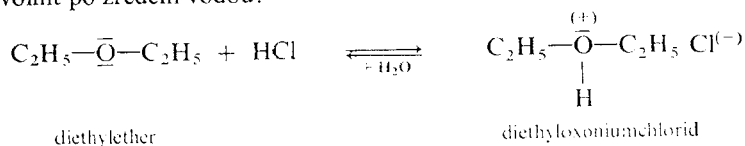
### 8.3 Reaktivita etherů a sulfidů

Ethery za mírných podmínek nereagují se zásadami ani s alkalickými kovy. Využívá se toho k sušení a k absolutizaci etherů vyhledávaných jako rozpouštědla. Příliš vlhký ether se nejprve vysouší pevným hydroxidem draselným a zbytky vlhkosti se odstraňují kovovým sodíkem nakrájeným na plátky nebo vytlačeným do formy drátu.



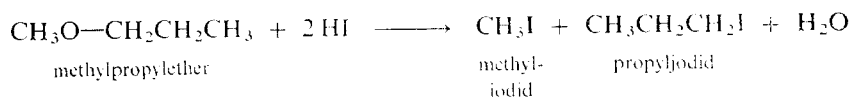
Při tom zreagují i stopy alkoholu, který bývá v technických produktech obsažen. Takto vysušený ether se předestiluje a uchovává se nad čerstvým sodíkem, čímž se jednak zabrání jeho dalšímu vlhnutí, jednak snižuje možnost tvorby nebezpečných peroxidů.

Naproti tomu v koncentrovaných kyselinách, především minerálních, se ethery pro svou bazicitu rozpouštějí a vytvářejí dialkyloxoniové soli. Z těch je možné ethery znovu uvolnit po zředění vodou:



### 8.3.1 Štěpení etherů

Tvorba dialkyloxoniových soli je prvním krokem při štěpení etherů, kterého se analyticky využívá ke stanovení methoxylových a ethoxylových skupin v molekule při tzv. Zeiselově metodě. Metoda spočívá ve štěpení etherů pomocí azeotropické kyseliny jodovodíkové za varu. Je-li jodovodíku přebytek, vznikají z obou alkyků etheru alkyljodidy:



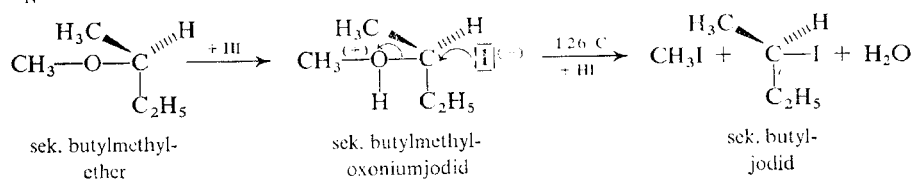
Jde-li o ether aromaticko-alifatický, vzniká alkyljodid a fenol i při přebytku jodovodíku:



Methyljodid nebo ethyljodid, vznikající při této metodě, se po reakci oddestiluje, bromem zoxiduje na jodičnan a ten se jodometricky stanoví. Stejným způsobem, ovšem za energičtějších podmínek, štěpí ethery kyselina bromovodíková i chlorovodíková.

Štěpení etherů s primárními nebo sekundárními alkyly probíhá mechanismem  $S_N2$ . Dokazuje to např. štěpení opticky aktivního sek.butylmethyletheru jodovodíkem, při němž nedochází k racemizaci a vzniká opticky aktivní sek.butyljodid:

$S_N2$ :

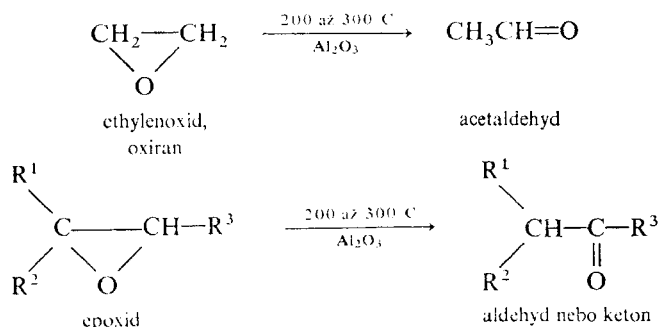




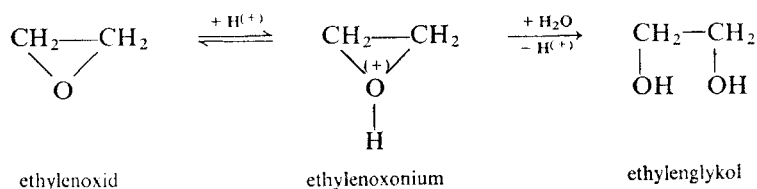


vazbách je překryv atomových orbitalů dokonalejší než u banánovitých vazeb  $\tau$  trojčlenných a čtyřčlenných kruhů (viz kap. 2.1.2.3).

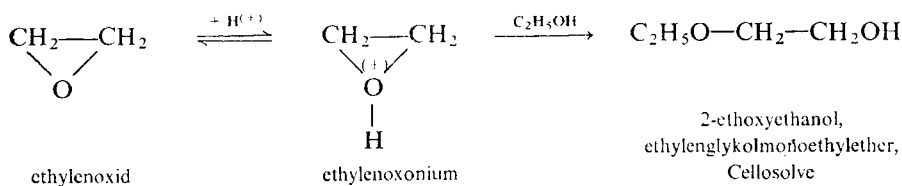
Největší praktický význam z tohoto hlediska mají reakce ethylenoxidu čili oxiranu a jeho derivátů, tj. epoxidů. Ethylenoxid a homologické epoxidy při zvýšené teplotě, zejména v přítomnosti katalyzátorů, izomerují na sloučeniny s karbonylovou skupinou:



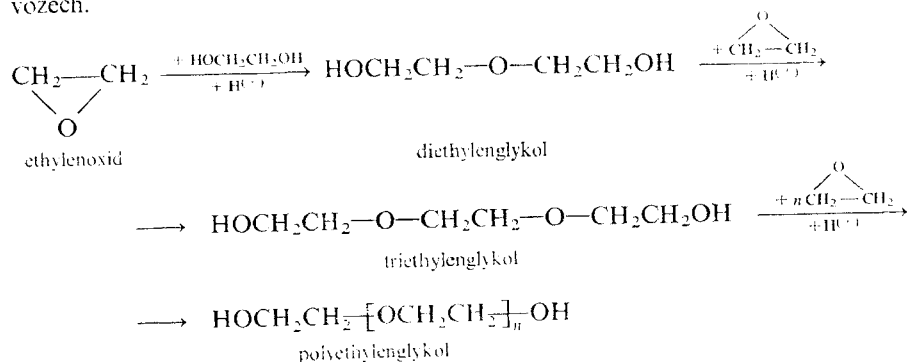
V kyselém prostředí se epoxidy snadno štěpí a lze je dobře hydrolyzovat, alkoholizovat, acidolizovat apod. Aplikace takových reakcí na ethylenoxid otvírá cesty k syntéze průmyslově zajímavých a využitelných produktů. Hydrolyzou ethylenoxidu vodou při 200 °C nebo hydrolyzou zředěnou kyselinou sírovou se vyrábí ethylenglykol:



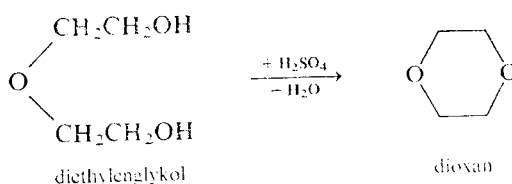
Reakcemi ethylenoxidu s hydroxyderiváty v kyselém prostředí vznikají alkylethery nebo aryloxyethery ethylenglykolu, které jsou jednak méně těkavé a lépe se rozpouštějí ve vodě než samotné ethery, jednak slučují schopnost etherů a alkoholů rozpouštět organické látky. 2-Ethoxyethanol čili ethylenglykolmonoethylether má obchodní označení Cellosolve a používá se jako rozpouštědlo pro vysokomolekulární kyslíkaté sloučeniny na bázi celulosy. Podobné upotřebení má ethylenglykolmonomethylether, tj. 2-methoxyethanol, který se komerčně nazývá Methylcellosolve.



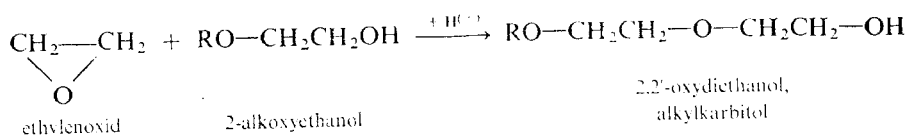
S ethylenglykolem může ethylenoxid poskytovat podle podmínek reakce diethylenglykol, triethylenglykol až polyethylenglykoly. Z jejich využití v technické praxi můžeme uvést, že se zejména první dva používají do nemrznoucích směsí do automobilových chladičů, do brzdových kapalin a jiných hydraulických zařízení, dále jako změkčovadla, emulgátory, maziva apod. Jako látky s poměrně vysokým bodem varu a bodem zápalnosti slouží také jako náplně do topných lázní v laboratořích i provozech.



Diethylenglykol je východiskem pro výrobu dioxanu, který pro svůj bod varu (101 °C) a dobré rozpouštěcí schopnosti je oblíbeným rozpouštědlem a aprotickým reakčním prostředím pro reakce vyžadující vyšší teplotu.

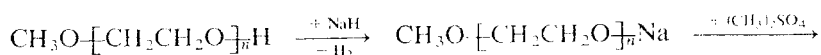


Monoalkylethery diethylenglykolu se nazývají karbitoly a používají se zejména v lakařském průmyslu jako málo těkavá rozpouštědla. Získávají se alkoholózou ethylenoxidu pomocí ethylenglykolmonoalkyletherů.



Dialkylethery ethylenglykolu, diethylenglykolu a triethylenglykolu jsou výševroucí rozpouštědla mající upotřebení při reakcích, které vyžadují etherové prostředí (např. při reakcích organokovových sloučenin, hydroboracích aj.). Používají se obvykle methylethery, známé pod akronymy glym (ethylenglykoldimethylether), diglym

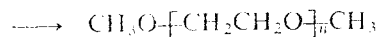
(diethylenglykoldimethylether) a triglym (triethylenglykoldimethylether). Přípravují se alkylací sodných solí příslušných glykolmonomethyletherů dimethylsulfátem:



$n = 1$ , ethylenglykolmonomethylether

$n = 2$ , diethylenglykolmonomethylether, b.v. 162 °C

$n = 3$ , triethylenglykolmonomethylether, b.v. 216 °C

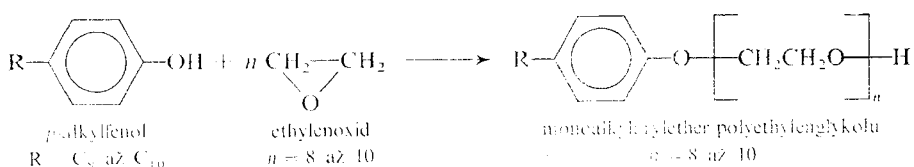


$n = 1$ , glym = ethylenglykoldimethylether

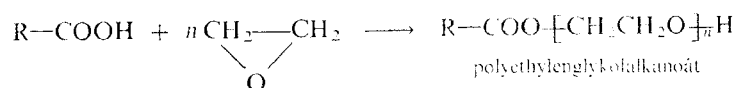
$n = 2$ , diglym = diethylenglykoldimethylether

$n = 3$ , triglym = triethylenglykoldimethylether

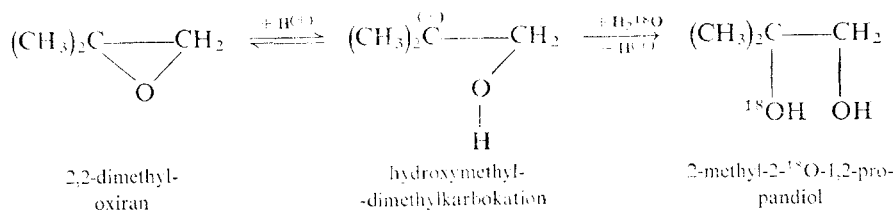
Aryletery polyethylenglykolů, které se vyrábějí z alkylfenolů s delším nasyceným řetězcem ( $\text{C}_8$  až  $\text{C}_{10}$ ) zpravidla v poloze *para*, jsou hlavní součástí dnešních pracích prostředků neutrálního charakteru. Polyethylenglykolová část molekuly je částí hydrofilní, alkylfenylová část je pak částí lipofilní.



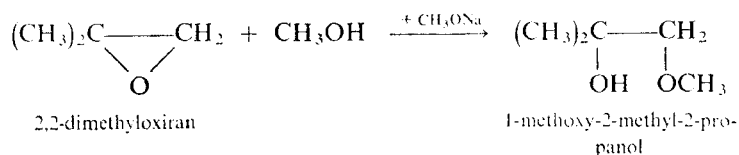
Jiný typ detergentu na základě polyethylenglykolů, které mají neutrální charakter a jsou málo citlivé na tvrdost vody, představují estery polyethylenglykolu s vyššími mastnými kyselinami, vznikající acidolýzou a polykondenzací ethylenoxidu:



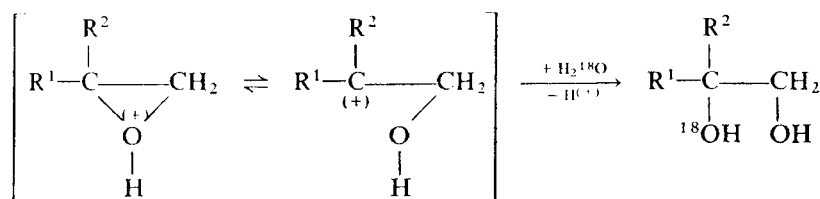
Vedle ethylenoxidu se technicky vyrábí i propylenoxid čili methyloxiran, a proto jsou obdobné reakce propylenoxidu a jejich produkty rovněž průmyslově využívány. Při solvolýzách homologů ethylenoxidu v kyselém prostředí převažuje orientace štěpení epoxidového kruhu tak, že nukleofilní činidla atakuje intermediární kation na nejvíce rozvětveném uhlíku.



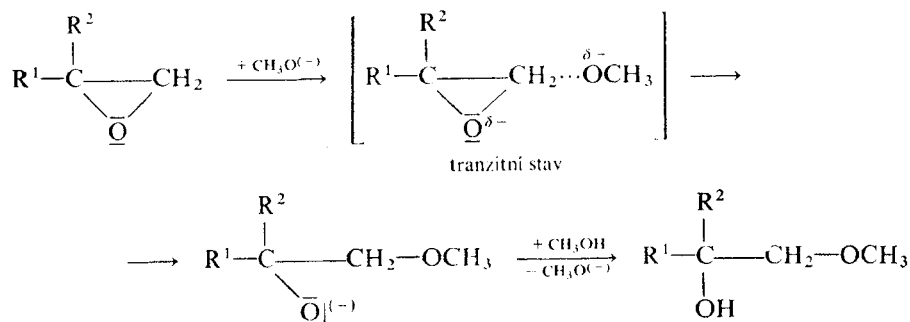
Na rozdíl od ostatních etherů se epoxidy štěpí také účinkem zásad. Orientace štěpení epoxidů v zásaditém prostředí bývá zpravidla opačná než orientace štěpení v prostředí kyselém a nukleofilní činidlo se váže na uhlík, který je nejméně stericky bráněn.



Na orientaci štěpení epoxidu má rozhodující vliv stabilita tranzitního stavu. Při kyselé katalyzované štěpení, které má charakter reakce  $S_N1$ , je stabilita tranzitního stavu určována hlavně elektronickými faktory, jimiž je v okamžiku reakce oxoniumkationtu se slabě nukleofilním rozpouštědlem nejlépe stabilizován karbokation na nejroztvětvenějším uhlíku:

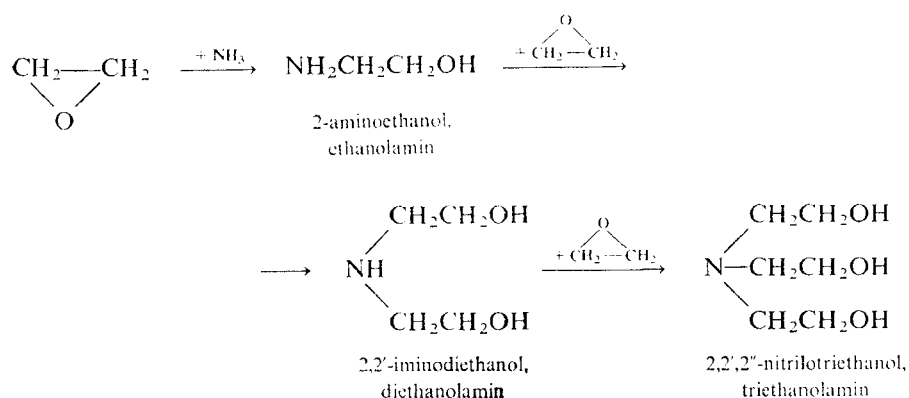


Bazicky katalyzované štěpení má charakter reakce  $S_N2$ , nejstabilnější tranzitní stav je dán nejmenšími sterickými interakcemi, tj. sterickými faktory, a proto silný nukleofil atakuje nejméně rozvětvený uhlík:

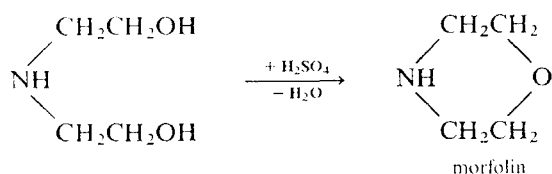


Také štěpení ethylenoxidu zásadami se v průmyslové praxi využívá. Uváděním ethylenoxidu do vodného amoniaku vzniká směs 2-aminoethanolu čili ethanolaminu, 2,2'-iminodiethanolu čili diethanolaminu a 2,2',2''-nitrilotriethanolu čili triethanolaminu, kterou lze destilací ve vakuu rozdělit na jednotlivé složky. Ethanolaminy slouží k výrobě emulgátorů. Jejich soli s vyššími karboxylovými kyselinami se rozpouštějí

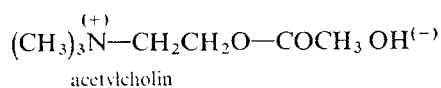
v olejích i ve vodných roztocích. Pomocí soli triethanolaminu s kyselinou olejovou se připravuje vodná emulze parafinového oleje (řezná kapalina), která se používá jako mazivo i chladicí prostředí při obrábění kovů na soustruhu nebo frézce. Ethanolamin a diethanolamin se uplatňují v průmyslu paliv k čištění průmyslových plynů, protože absorbují sirovodík a kyslík uhlíčitý a po vypírce je zase zahřátím uvolňují.



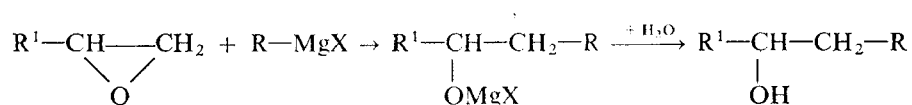
Z diethanolaminu se získává morfolin, výborné rozpouštědlo spojující vlastnosti etheru a sekundárního aminu:



Ethanolamin má také značný biologický význam. Vázaný se vyskytuje v některých fosfolipidech a jeho derivátem je acetylcholin. Acetylcholin se uvolňuje na zakončených nervů po nervových impulsích, přenáší impulsy na svalová vlákna a způsobuje po nervovém vzrušení relaxaci a pokles krevního tlaku.



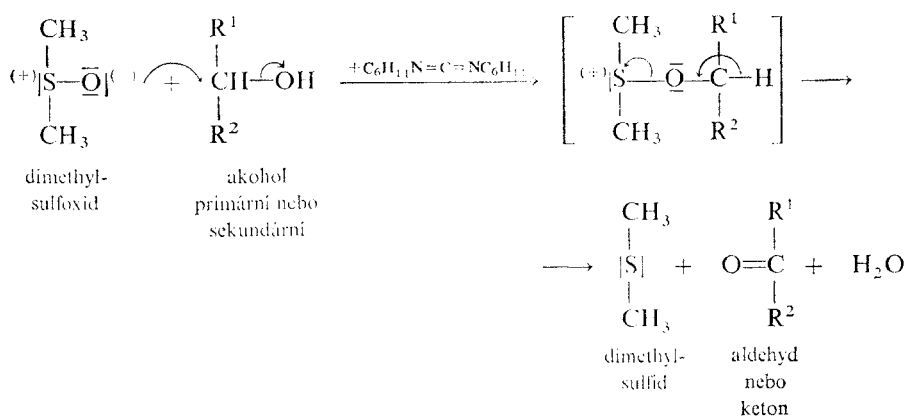
Jak již bylo uvedeno v kap. 7.4.3, reagují epoxidy s organokovovými činidly a poskytují alkoholy. Protože jde v podstatě o reakci nukleofilního karbaniontu, dochází ke vzniku nové vazby vždy na nejméně rozvětveném uhlíku:



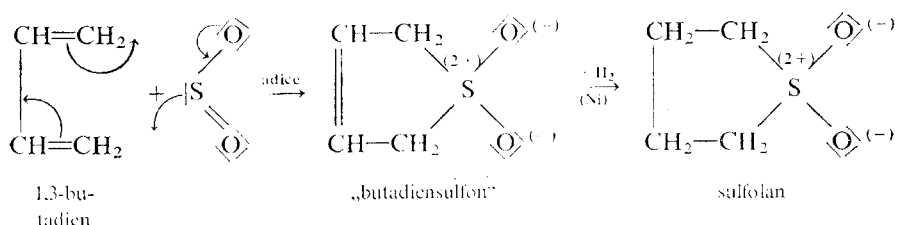




prostředí podléhat přesmykům. Oxidace probíhá za přítomnosti vhodného dehydratačního činidla.



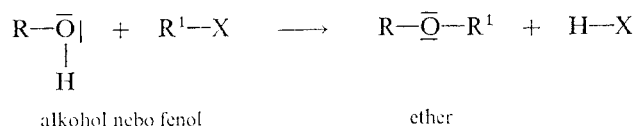
Dipolárním aprotickým rozpouštědlem je také sulfolan, který je cyklickým sulfoxidem a vyrábí se z kyslíčnicku siřičitého a 1,3-butadienu:



## 8.4 Syntézy etherů a sulfidů

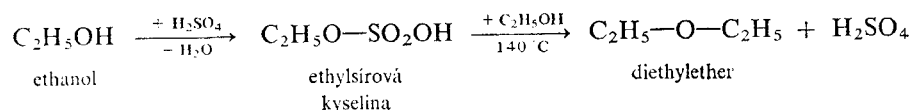
### 8.4.1 Alkylace hydroxyderivátů a merkaptoderivátů

Nejběžnějšími surovinami k přípravě etherů jsou alkoholy a fenoly. Ethersy se připravují buď přímo z nich, nebo z jejich solí, tj. z alkoholátů nebo fenolátů, alkylací pomocí činidel jako jsou halogenderiváty, alkylsírové kyseliny, dialkylsulfáty nebo estery sulfonových kyselin.



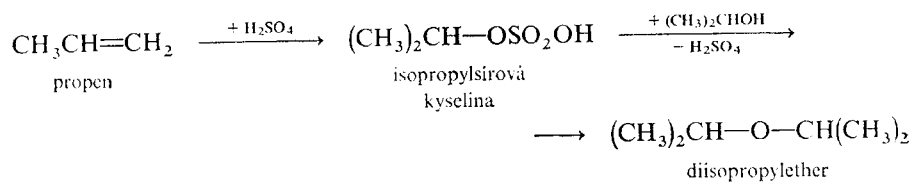
X = Cl, Br, I, OSO<sub>3</sub>H, OSO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R

Ethery se stejnými alkyly nebo heterocyklické ethery lze získávat přímo z příslušných alkoholů resp. diolů reakcí s kyselinami sírovou, fosforečnou, chlorovodíkovou, arensulfonovou apod. Touto klasickou cestou se vyrábí nejrozšířenější zástupce této skupiny – diethylether, nazývaný krátce jenom ether. Výrobní postup spočívá v tom, že se do kotle s předloženým ethanolem a koncentrovanou kyselinou sírovou připoustí další ethanol při 140 °C (tzv. etherifikační teplotě) takovou rychlostí, jakou z kotle oddestilovává ether se zhruba 4 % směsí vody a ethanolu. Probíhají při tom tyto reakce:

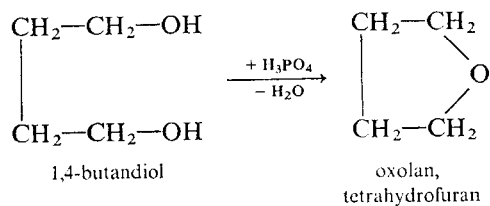


Takto získával diethylether již v šestnáctém století Paracelsus a jeho vrstevníci. Až do začátku devatenáctého století se podle této reakce soudilo, že diethylether obsahuje síru, a proto dostal název „sírný ether“, s nímž se ještě dnes setkáváme ve starších lékárnách. Pro dobrý výtěžek etheru je nutné pečlivě dodržovat etherifikační teplotu a v reakční směsi musí být dostatečný přebytek alkoholu, protože ethylsírová kyselina se při teplotách kolem 160 °C eliminací kyseliny sírové štěpí na ethylen (kap. 3.4).

Ve spojení s petrochemickými výrobami se příslušné alkylsírové kyseliny získávají pohlcováním olefinů v kyselině sírové. Vyrábí se tak např. z propenu diisopropylether, který se používá i ke zvyšování oktanového čísla benzinů.



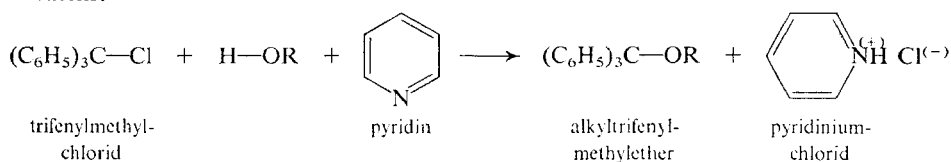
Heterocyklické ethery vznikají analogicky z diolů:



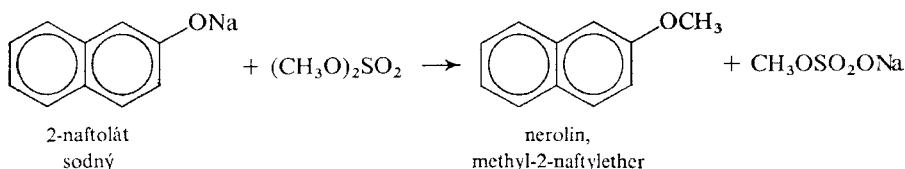
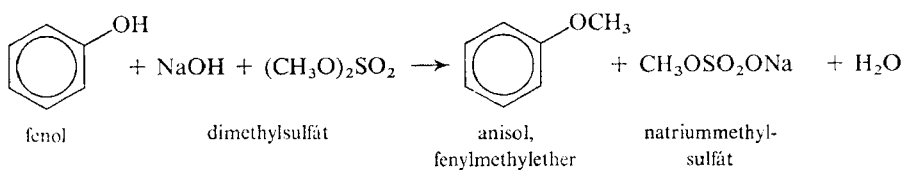
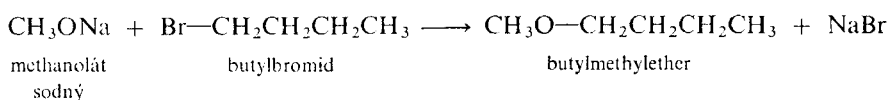
Ethery se získávají také kontaktními metodami z alkoholů v plynné fázi nad katalyzátory, jako je kysličník hlinitý. Pracuje se při zvýšeném tlaku a při teplotách kolem 250 °C.

Pro všechny tyto postupy se nejlépe hodí hydroxyderiváty s primárně alkoholickými skupinami. U sekundárních a hlavně u terciárních alkoholů je výtěžek etherů při reakci s kyselinami špatný, neboť se ve větší míře uplatňují eliminační reakce a vzniká olefin.

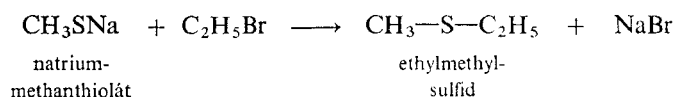
Ethery s terciárními alkyly lze mnohdy získávat přímou alkoholózou terciárních halogenderivátů. Také alkoholóza těch halogenderivátů, které reagují podobně jako halogenderiváty terciární mechanismem  $S_N1$ , se dobře daří. Příkladem je tzv. tritylace, užívaná často v chemii cukrů. Je to reakce trifenylmethylchloridu s hydroxyderivátem:

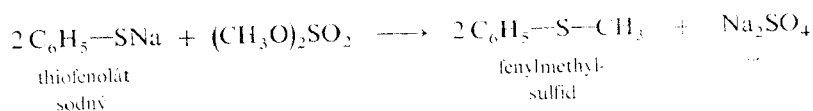


Smišené ethery, tj. ethery s různými uhlovodíkovými zbytky, nelze dobře získávat ze dvou různých hydroxyderivátů účinkem kyseliny sírové nebo jiných kyselých čiridel. Jejich přípravu však umožňuje metoda vypracovaná A. W. Williamsonem. Spočívá v alkylní alkoholu nebo fenolátu halogenderivátem nebo dialkylsulfátem, např. podle reakce:

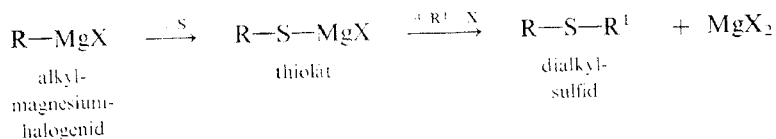


Alkylace thiolátů resp. thiofenolátů je základní a obecnou metodou syntézy sulfidů s různými uhlovodíkovými zbytky:

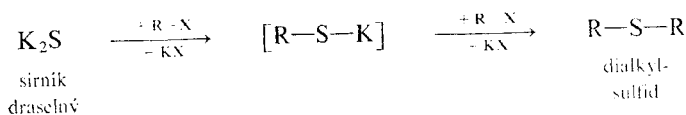




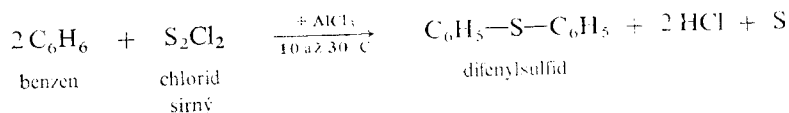
Variantou této analogie Williamsonovy syntézy je reakce Grignardova činidla se sírou a následující alkylace takto vznikajícího thiolátu hořčičnatého:



Pro přípravu dialkylsulfidu se stejnými alkyly se také používá přímá alkylace alkalického sírníku, při níž je thiolátový anion meziproduktem:

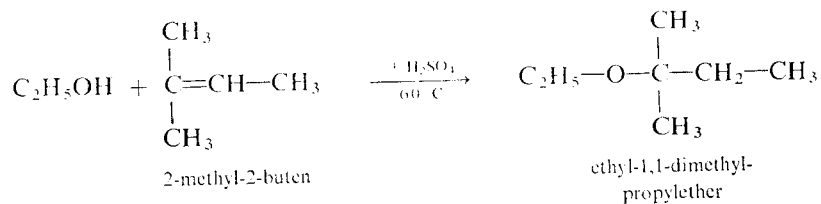


Symetrické diarylsulfidy je nejlépe získávat Friedelovou–Craftsovou arylací chloridu sírného aromatickými uhlovodíky:



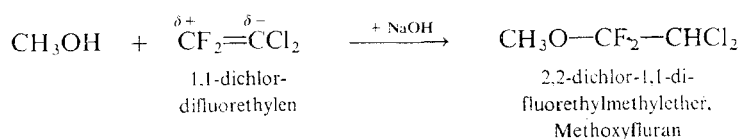
#### 8.4.2 Syntézy etherů a sulfidů adicemi na nenasyčené sloučeniny

Jak již bylo naznačeno v předešlé kapitole na příkladu diisopropyletheru, lze ethery připravovat také adicí alkoholů na olefiny v přítomnosti kyselých reagujících katalyzátorů, zejména kyseliny sírové. Tak reagují nejlépe olefiny rozvětvené na dvojně vazbě a primární alkoholy:

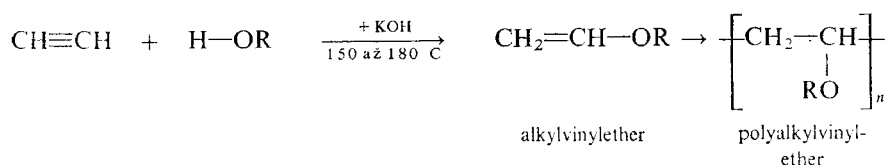


Naproti tomu nenasyčené sloučeniny, které nesou na uhlíku, z něhož vychází dvojná vazba, elektronegativní substituenty, reagují s hydroxyderiváty v alkalickém prostředí

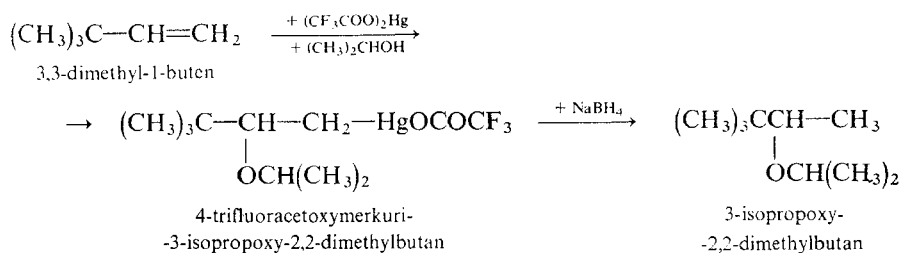
di. V praxi se toho využívá při adicích alkoholů na fluorolefiny, pomocí nichž se dnes připravují nehořlavá a málo toxická inhalační anestetika potřebná k tišení bolesti a při chirurgických zákrocích. Příkladem je 2,2-dichlor-1,1-difluorethylmethylether s generickým názvem Methoxyfluran, na trhu dostupný pod ochrannou značkou Penthrane nebo čs. značkou Anecotan:



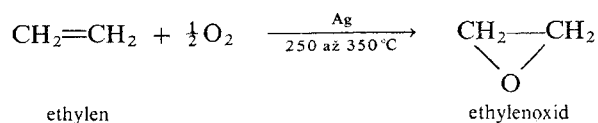
Nukleofilní adici podléhají také sloučeniny s trojnou vazbou (kap. 4.2.3) a tak se adicí alkoholů na acetylen za zvýšené teploty a za přítomnosti hydroxidu draselného vyrábějí alkylvinylethery, jejichž polymery slouží k výrobě moderních lepidel, syntetické usně apod.



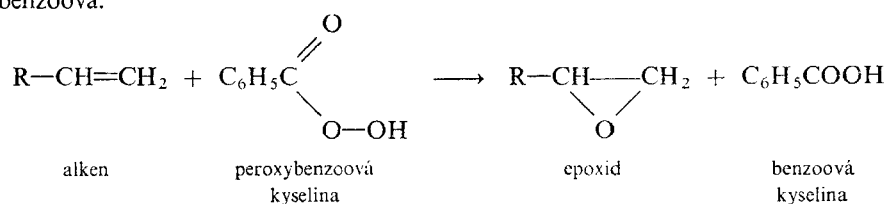
Moderní a elegantní syntézou etherů je alkoxymerkurace alkenů v přítomnosti alkoholu pomocí trifluoracetátu rtuťnatého a redukce vznikajícího trifluoracetoxymerkuriderivátu etheru natriumborohydridem. Tento postup je pro syntézu menších množství komplikovanějších etherů velice výhodný, protože nedochází k přesmykům jako při syntézách v kyselém prostředí ani k eliminacím jako při Williamsonově metodě. Příklad:



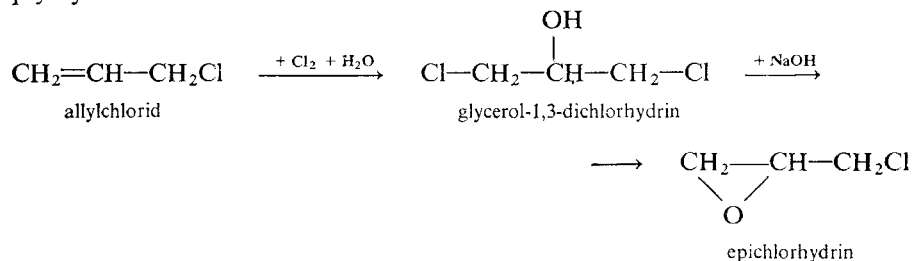
Jak jsme již několikrát uvedli, jsou olefiny také hlavními výchozími surovinami pro syntézu epoxidů. Ethylenoxid (oxiran) se vyrábí katalytickou oxidací ethylenu vzduchem:



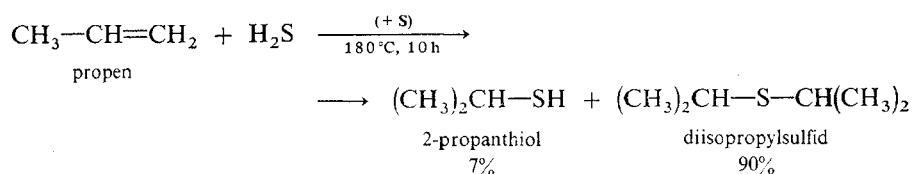
Ostatní homologické epoxidy se zpravidla připravují oxidací olefinů pomocí organických peroxykyselin, jako je např. kyselina peroxyoctová nebo kyselina peroxybenzoová.



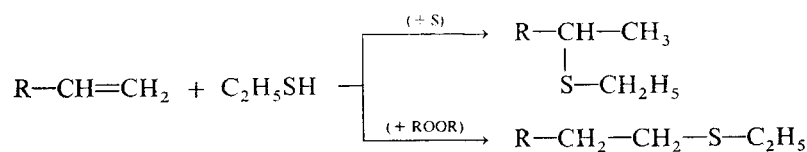
Konečně další a průmyslově rovněž užívanou syntézou epoxidů je intramolekulární cyklizace chlorhydrinů silnými zásadami. Vedle ethylenoxidu a propylenoxidu se tak vyrábí např. i epichlorhydrin, který je základní surovinou pro výrobu epoxidových pryskyřic:



Podobně lze adicemi na nenasycené sloučeniny získávat i dialkyldisulfidy. Jsou hlavními produkty i při adici sirovodíku na olefiny katalyzované sírou, protože primárně vznikající thiol se na přebytečný olefin aduje za vzniku dialkylsulfidu:



Vlastní adice thiolu na alken se může uskutečnit buď za katalýzy sírou při zvýšené teplotě, anebo za katalýzy organickými iniciátory, jako jsou např. dialkylperoxydy. V prvním případě jde zřejmě o elektrofilní adici, protože se její orientace řídí Markovnikovovým pravidlem, a v druhém o adici probíhající radikálovým mechanismem, jejíž orientace odporuje tomuto pravidlu.

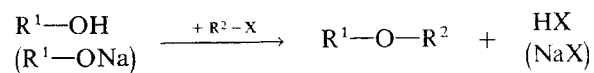






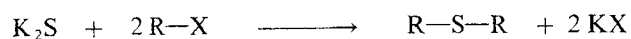
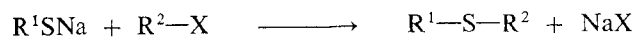
Velký technický význam má ethylenoxid čili oxiran, u něhož je štěpení podporováno napětím trojčlenného kruhu. Slouží k výrobě mnoha technických produktů a při reakcích se jeho pomocí zavádí do molekul činidel skupina  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ . Již samovolnou oxidací etherů vzduchem vznikají nebezpečně výbušné peroxidy; oxidace sulfidů probíhá opět na síře a poskytuje sulfoxidy až sulfony.

Ethery se připravují alkylací hydroxyderivátů resp. jejich solí s alkalickými kovy:

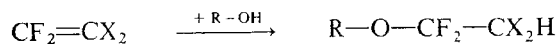
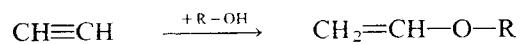


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OSO}_2\text{OH}, \text{OSO}_2\text{OR}^2, \text{OSO}_2\text{R}$

Podobně se připravují i sulfidy:



Některé ethery se také získávají nukleofilními adicemi hydroxyderivátů na trojnou vazbu nebo na dvojnou vazbu nesoucí elektronegativní substituenty:



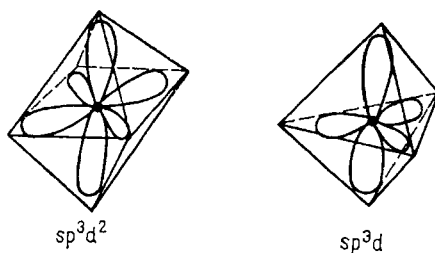
## 9. SLOUČENINY SÍRY, FOSFORU, ARSENU, KŘEMÍKU A BORU

Křemík a bor se chemickými vlastnostmi podstatně liší od prvních tří prvků uvedených v záhlaví této kapitoly a budou probány zvlášť. Síra, fosfor a arsen mají určité společné rysy, ale chemie organických sloučenin arsenu je mnohem méně zpracována. Proto se zde prozatím budeme zabývat jen sírou a fosforem.

Atomy síry s šesti valenčními elektrony mají sklon přecházet do vzbuzeného stavu, kdy se jeden elektron 3s a jeden elektron 3p přemístí do sféry 3d. Podobně se chová i atom fosforu, u kterého jeden elektron ze sféry 3s přejde do sféry 3d.

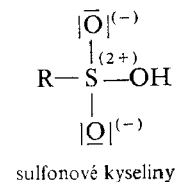
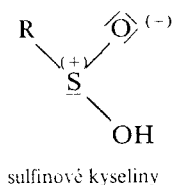
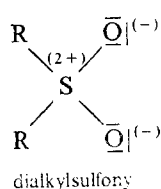
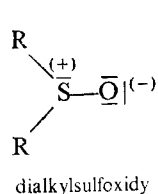
	Základní stav		→	Vzbuzeý stav		
	3s	3p		3s	3p	3d
S	↑↓	↑↓↑↓		↑	↑↑↑	↑↑
P	↑↓	↑↑↑		↑	↑↑↑	↑

U síry mluvíme o hybridizaci  $sp^3d^2$  a u fosforu o hybridizaci  $sp^3d$ . První proces vede k šesti a druhý k pěti rovnocenným vazbám. V případě síry směřují tyto vazby do rohů pravidelného osmistěnu (oktaedru), u sloučenin fosforu směřují do rohů trojboké bipyramidy (obr. 67).

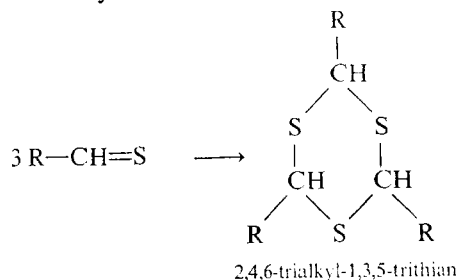


Obr. 67. Prostorové uspořádání orbitalů  $sp^3d^2$  a  $sp^3d$

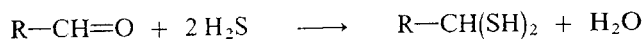
Schopnost atomů síry a fosforu tvořit dvojně vazby mezi sebou je velmi malá. Z anorganické chemie víme, jak neochotně vzniká dvojná vazba mezi atomy síry a že krystalická síra proto nevytváří molekuly  $S=S$ , nýbrž osmičlenný kruh. Pokud jde o spojení atomu síry s kyslíkem v organických sloučeninách, dáváme přednost formulaci s jednoduchými vazbami, ale v některých textech se vyskytují i vzorce s vazbami dvojnými.



Atomy síry i fosforu jeví vyslovenou neochotu tvořit dvojné vazby k atomu uhlíku. Proto nejsou známy sírné obdoby aldehydů a ketonů. Pokud totiž takové útvary vzniknou, trimerují ihned na cyklické sloučeniny tzv. trithiany, s jednoduchými vazbami mezi atomy uhlíku a síry:



Poměrně stálé jsou naproti tomu produkty reakce sirovodíku s aldehydy nebo ketony, tzv. geminální dithioly:



## 9.1 Sloučeniny síry

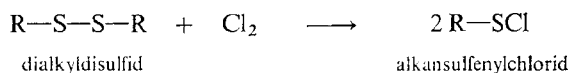
Organické sloučeniny síry můžeme rozdělit do tří skupin: v jedné je atom síry dvojnásobný, v druhé čtyřnásobný a ve třetí šestnásobný. Hlavní typy sloučenin jsou patrné z tohoto přehledu:

X	$\text{R}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{X}$	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\   \\ \text{R}-\text{S}^{(+)}-\text{X} \\ \ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\   \\ \text{R}-\text{S}^{(2+)}-\text{X} \\   \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \end{array}$
H	thioly, thiofenoly	—	—
R	thioethery	dialkylsulfoxidy	dialkylsulfony
OH	sulfinové kyseliny	sulfinové kyseliny	sulfonové kyseliny
Cl	sulfenylchloridy	sulfenylchloridy	sulfonylchloridy
OR	estery sulfinových kyselin (sulfenáty)	estery sulfinových kyselin (sulfináty)	estery sulfonových kyselin (sulfonáty)
NH <sub>2</sub>	sulfenamidy	sulfenamidy	sulfonamidy

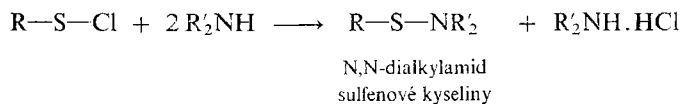
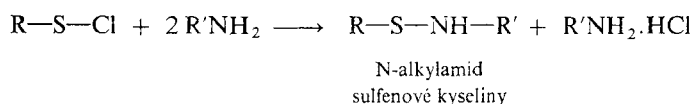
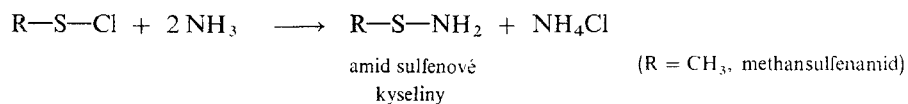
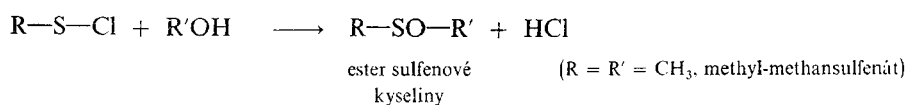
Thioly a thiofenoly již byly probrány (str. 298), thioethery rovněž (str. 363) a stejně i sulfoxidy (str. 380) a sulfony (str. 380). Zde proto zaměříme pozornost pouze na sulfenové, sulfinové a sulfonové kyseliny a jejich deriváty.

### 9.1.1 Sulfenové kyseliny

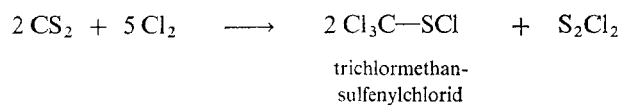
Sulfenové kyseliny jako první oxidační stupeň thioalkoholů jsou velice nestálé a snadno se oxidují na kyseliny sulfonové. Dobře přístupné a stálé jsou sulfenylchloridy; vznikají působením chloru na dialkyldisulfidy:



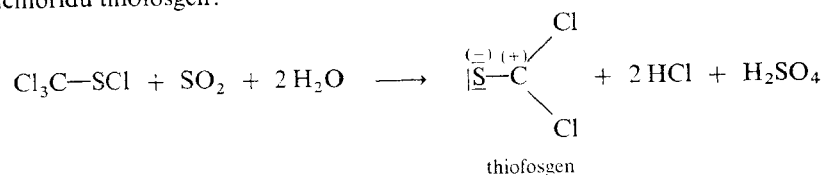
Sulfenylchloridy ochotně reagují s alkoholy, amoniakem a primárními i sekundárními aminy za vzniku esterů a amidů sulfenových kyselin:



Z derivátů sulfenových kyselin je nejdůležitější ostře páchnoucí trichlormethansulfenylchlorid čili perchlormethanthiol (o bodu varu 149 °C). Vyrábí se působením chloru na sirouhlík:



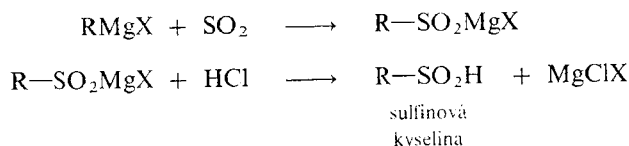
Odštěpením molekuly chloru účinkem kyseliny siřičité vzniká z trichlormethansulfonylchloridu thiofosgen:



Thiofosgen je intenzivně páchnoucí červená kapalina o bodu varu 73 °C, nerozpustná ve vodě ( $d_4^{20} = 1,5$ ) a jedovatá. Používá se při výrobě některých prostředků k ochraně kulturních rostlin.

### 9.1.2 Sulfinové kyseliny

O něco stálejší než sulfenové kyseliny jsou kyseliny sulfinové; známe jich větší počet. Fyzikálními vlastnostmi se podobají sulfonovým kyselinám (str. 392). Oxidací přecházejí v sulfonové kyseliny a ve srovnání s nimi jsou slabšími kyselinami. Obecnou metodou k přípravě sulfinových kyselin je reakce Grignardova činidla s kyslíčným siřičitým:



Aromatické sulfinové kyseliny se zpravidla připravují redukcí arensulfonylchloridů (str. 393), někdy též z diazoniových solí působením kyslíčného siřičitého (str. 475).

Z derivátů sulfinových kyselin zasluhují pozornost estery. Ethylester *p*-toluensulfinové kyseliny se podařilo rozštěpit v optické antipody, což nasvědčuje tomu, že podobně jako u některých dialkylsulfoxidů (str. 380) a trialkylsulfoniových solí (str. 367) je zde centrem chiralit, a tedy nositelem optické aktivity, atom síry. Prostorová představa vyžaduje u těchto opticky aktivních esterů sulfinových kyselin obsazení vrchole trojboké pyramidy atomem síry, přičemž ostatní vrcholy pyramidy nesou zbývající substituenty.

### 9.1.3 Sulfonové kyseliny

#### 9.1.3.1 Fyzikální vlastnosti

Sulfonové kyseliny jsou krystalické nebo sirupovité sloučeniny poměrně nízkého bodu tání, velmi dobře rozpustné ve vodě. Obecně zvyšuje sulfoskupina rozpustnost ve vodě, a proto se zavádí do různých sloučenin (např. barviv) ke zvýšení jejich roz-

pustnosti. V infračerveném spektru vykazují sulfonové kyseliny absorpční pásy v oblasti vlnočtu od 1030 do 1060  $\text{cm}^{-1}$  a od 1150 do 1210  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.1.3.2 Chemické vlastnosti

Reakce sulfonových kyselin mohou probíhat jednak na sulfonové skupině, jednak mimo ni.

#### Reakce na sulfonové skupině

Sulfonové kyseliny se svou vysokou aciditou vyrovnají silným minerálním kyselinám<sup>1)</sup>. Jejich soli, sulfonáty, jsou většinou rozpustné ve vodě. Zvláště důležité je, že i sulfonáty kovů alkalických zemin se ve vodě rozpouštějí. Tím se sulfonové kyseliny liší od kyseliny sírové i od vyšších mastných kyselin, čehož se využívá jednak při izolaci sulfonových kyselin po sulfonaci (str. 399), jednak v moderních pracích prostředcích (detergentech), které jsou sodnými solemi některých sulfonových kyselin. Tyto prací prostředky se na rozdíl od klasických mýdel nesrážejí při praní v tvrdé vodě. Jejich nevýhodou je, že v biologických systémech, např. v odpadních vodách, jen pomalu degradují, takže silně znečišťují vodní toky.

#### Funkční deriváty sulfonových kyselin

Sulfonové kyseliny tvoří podobné funkční deriváty jako karboxylové kyseliny (str. 585). Nejdůležitější jsou sulfonylchloridy, estery sulfonových kyselin (sulfonáty) a sulfonamidy. Jejich nomenklaturu a srovnání fyzikálních vlastností ukazuje tento přehled:

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ methansulfonylchlorid b.v. 162 °C, 97 kPa	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ methyl-methansulfonát b.v. 203 °C	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ methansulfonamid b.t. 88 °C
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ benzensulfonylchlorid b.v. 251,5 °C b.t. 14,4 °C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{CH}_3$ methyl-benzen- sulfonát b.v. 150 °C, 2 kPa	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ benzensulfonamid b.t. 156 °C

#### Sulfonylchloridy

Základní funkční deriváty sulfonových kyselin, ze kterých se připravují i ostatní, jsou sulfonylchloridy.

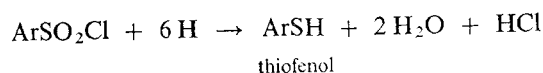
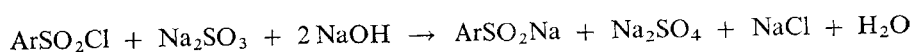
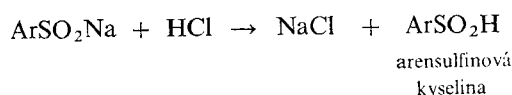
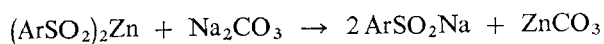
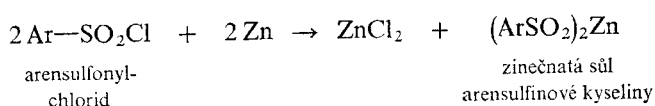
Sulfonylchloridy jsou kapaliny nebo pevné látky ostrého zápachu, který připomíná halogenidy fosforu. Na rozdíl od sulfonových kyselin jsou nerozpustné ve vodě.

#### Chemické vlastnosti sulfonylchloridů

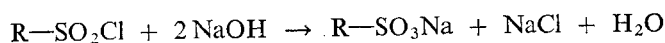
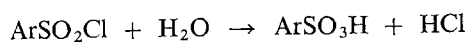
Z četných reakcí sulfonylchloridů probereme především redukce. Podle způsobu provedení můžeme redukcí arensulfonylchloridů získat buď arensulfínové kyseliny

<sup>1)</sup> Trifluormethansulfonová kyselina  $\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$  je dokonce kyselejší i než kyselina chloristá nebo sírová.

(připravují se mírnou redukcí zinkovým prachem nebo alkalickým siřičitanem),  
anebo thiofenoly (ty se získávají energickou redukcí zinkem v minerální kyselině):

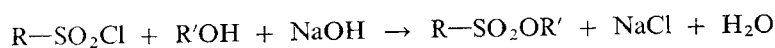


Hydrolyzy sulfonylchloridů lze dosáhnout dlouhodobým varem se zředěnou chlorovodíkovou kyselinou pod zpětným chladičem nebo mnohem rychleji varem s roztokem alkalického hydroxidu. Prvního způsobu se často využívá k laboratorní přípravě sulfonových kyselin, protože izolace sulfonylchloridů je při něm snazší než izolace sulfonových kyselin po přímé sulfonaci (str. 399). Sulfonylchloridy totiž získáme po chlorsulfonaci nalitím reakční směsi na led, přičemž se sulfonylchlorid jako nerozpustný (olej nebo pevná látka) vyloučí. Hydrolyzy alkansulfonylchloridů roztokem hydroxidu sodného se používá k výrobě sodných solí alkansulfonylchloridů, které slouží jako detergenty:

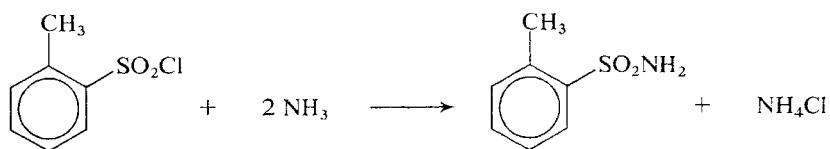


#### Alkoholýza a aminolýza sulfonylchloridů

Sulfonylchloridy reagují poměrně snadno s alkoholy v přítomnosti zásad (alkalického hydroxidu nebo terciárního aminu, např. pyridinu) za vzniku esterů sulfonových kyselin:

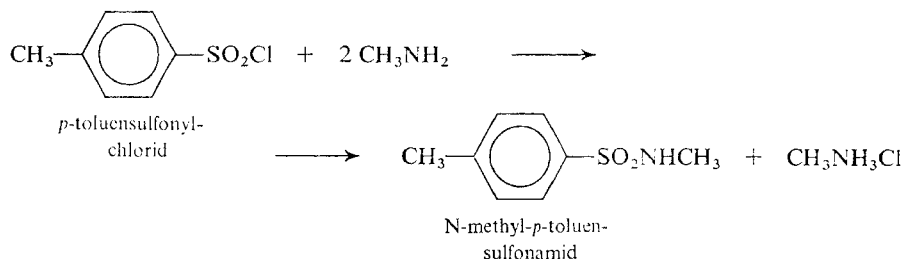


Estery sulfonových kyselin jsou velmi dobrá alkylační činidla, vhodná např. k přípravě etherů (str. 381) nebo aminů (str. 461). Účinkem amoniaku nebo primárních či sekundárních aminů přecházejí sulfonylchloridy na sulfonamidy. Jelikož uvedená činidla jako silnější nukleofily reagují se sulfonylchloridy snáze než voda, může se příprava sulfonamidů provádět ve vodě:



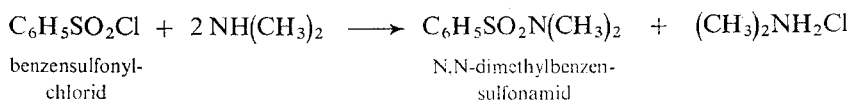
*o*-toluensulfonylchlorid

*o*-toluensulfonamid



*p*-toluensulfonylchlorid

N-methyl-*p*-toluensulfonamid

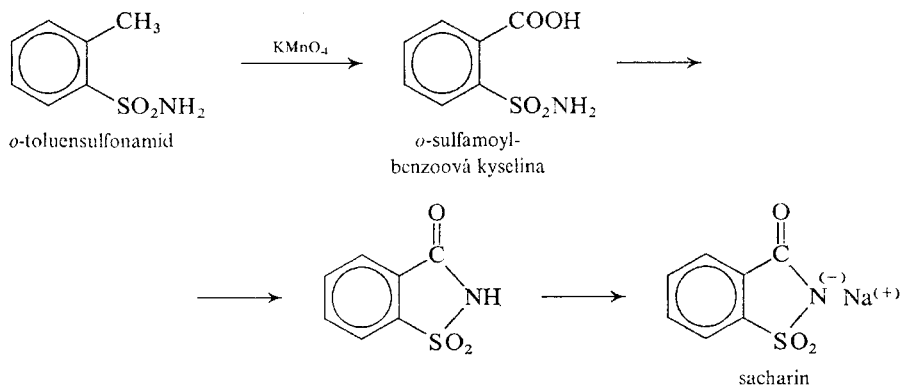


benzensulfonylchlorid

N,N-dimethylbenzensulfonamid

Sulfonamidy jsou většinou krystalické látky charakteristického bodu tání, méně rozpustné než sulfonové kyseliny, takže je lze čistit krystalizací. Proto se sulfonamidů používá k identifikaci sulfonových kyselin.

*o*-Toluensulfonamid poskytuje oxidací manganistanem draselným draselnou sůl *o*-sulfamoylbenzoové kyseliny, která slouží k výrobě umělého sladidla sacharinu, imidu *o*-sulfobenzoové kyseliny. Sacharin podobně jako sulfonamidy (str. 396) snadno tvoří sodnou sůl, která je na rozdíl od sacharinu rozpustná ve vodě.



*o*-toluensulfonamid

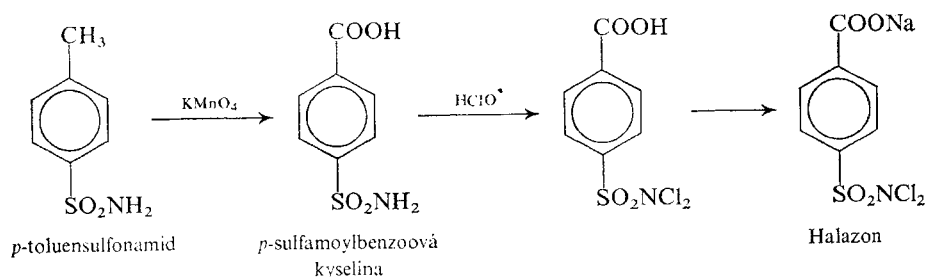
*o*-sulfamoylbenzoová kyselina

sacharin

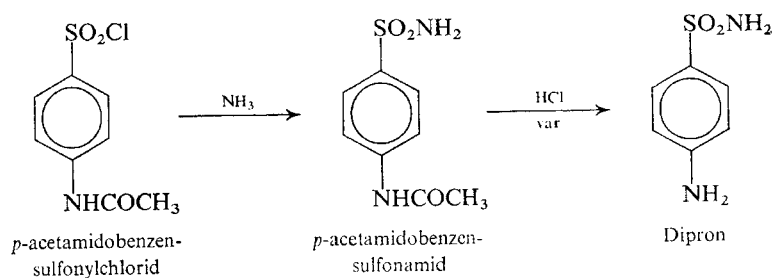
Podobně se oxiduje *p*-toluensulfonamid na *p*-sulfamoylbenzoovou kyselinu, z níž pak účinkem kyseliny chlorné vzniká *p*-dichlorsulfamoylbenzoová kyselina. Její



sodná sůl, dobře rozpustná ve vodě, se používá jako dezinfekční činidlo (např. k sterilování pitné vody) pod názvem Halazon.



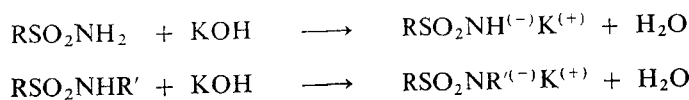
Reakcí *p*-acetamidobenzen-sulfonylchloridu s amoniakem se tvoří *p*-acetamidobenzen-sulfonamid, jehož kyselou hydrolyzou se vyrábí amid sulfanilové kyseliny (sulfanilamid) zvaný Dipron, Používá se proti různým onemocněním bakteriálního původu.



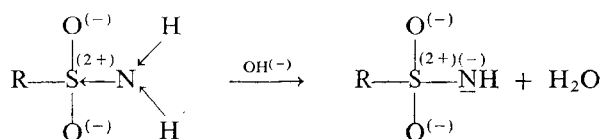
Dipron je zástupcem velmi důležité skupiny léčiv, tzv. sulfonamidů, z nichž některé ještě poznáme později.

Na posledním reakčním stupni vidíme, že sulfonamidová skupina odolává hydrolyze za podmínek, kdy acetamidová skupina se hydrolyzuje. Deriváty sulfonových kyselin vznikají zpravidla obtížněji než obdobné deriváty karboxylových kyselin nebo se za stejných reakčních podmínek vůbec netvoří. Například nelze připravovat amidy nebo estery přímo z volných sulfonových kyselin, jako se připravují obdobné deriváty karboxylových kyselin. Zatímco amidy karboxylových kyselin se hydrolyzují varem se zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, dosáhne se hydrolyzy sulfonamidů až po zahřívání se 75%ní kyselinou sírovou nebo s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou.

Sulfonamidy, které mají alespoň jeden vodíkový atom na atomu dusíku sulfonamidové skupiny, se chovají jako slabé kyseliny, tj. se silnými zásadami vytvářejí soli. Proto se sulfonamidy rozpouštějí v roztoku hydroxidu draselného.



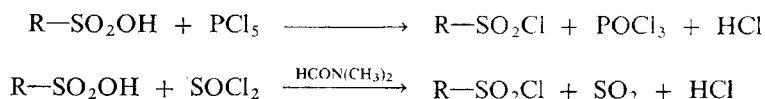
Pozitivně nabitý atom síry v molekule sulfonamidu totiž působí na přesun elektronů, které vážou atomy vodíku k dusíku sulfonamidové skupiny. Tím se vazba vodíku k dusíku natolik labilizuje, že sulfonamidy uvedených typů vykazují slabě kyselé vlastnosti. Stejným způsobem vykládáme tvorbu alkalických solí sacharinu, k jehož kyselosti přispívá vedle sulfonové skupiny i skupina acylová.



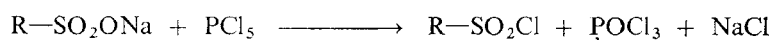
### Získávání sulfonylchloridů

Sulfonylchloridy se připravují buď ze sulfonových kyselin, nebo z příslušných uhlovodíků.

Ze sulfonových kyselin se připravují zahříváním s chloridem fosforečným nebo s thionylchloridem v přítomnosti dimethylformamidu:

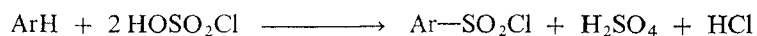


Jelikož pro tyto reakce je zapotřebí bezvodých sulfonových kyselin, jejichž příprava není tak snadná jako příprava bezvodých sodných solí sulfonových kyselin, používá se častěji k preparaci sulfonylchloridů reakce bezvodých alkalických sulfonátů s chloridem fosforečným:

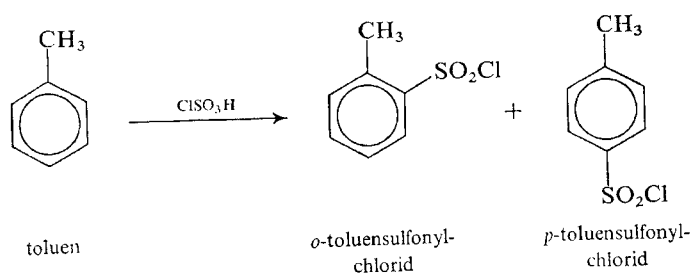


Alkansulfonylchloridy a cykloalkansulfonylchloridy se často vyrábějí působením kyslíčnicku siřičitého a chloru na nasycený uhlovodík. Reakce, které říkáme sulfochlorace, se provádí za osvětlení a má radikálový mechanismus (str. 105). Sulfochlorací směsi vyšších nasycených uhlovodíků z ropy se vyrábí směs alkansulfonylchloridů, nazývaná mersol (podle původního výrobce, proslulého chemického závodu v Merseburku, NDR).

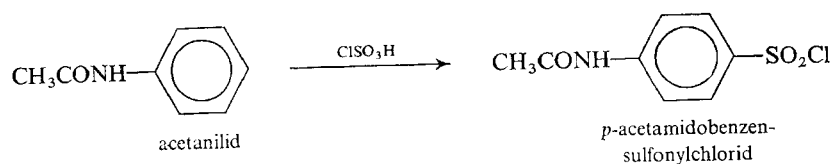
Arensulfonylchloridy se zpravidla získávají působením chlorsulfonové kyseliny na aromatický uhlovodík. Tato elektrofilní substituce, zvaná chlorsulfonace, vyžaduje přebytek chlorsulfonové kyseliny:



Při výrobě umělého sladidla sacharinu (str. 395) se chlorsulfonuje toluen a získává se směs *o*-toluensulfonylchloridu a *p*-toluensulfonylchloridu:



Chlorsulfonací acetanilidu vzniká *p*-acetamidobenzensulfonylchlorid, používaný k výrobě farmaceuticky významných sulfanilamidů (str. 396):

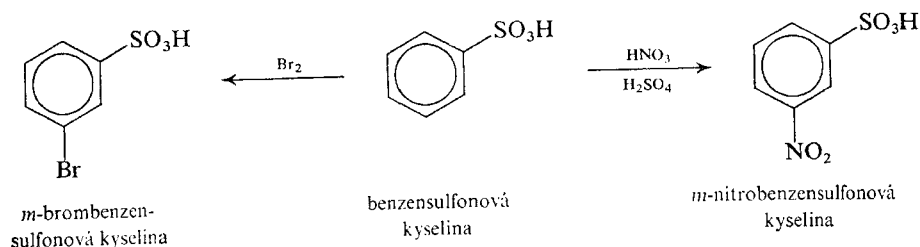


#### Reakce sulfonových kyselin probíhající mimo sulfonovou skupinu

Do této kategorie reakcí sulfonových kyselin patří především přeměna bezvodých alkalických arensulfonátů na fenoly tavením s alkalickým hydroxidem (str. 339). V souvislosti se sulfonací (str. 399) se zmíníme i o desulfonaci, kterou se odstraňuje sulfonová skupina z arensulfonových kyselin (str. 402).

#### Elektrofilní substituce arensulfonových kyselin

Sulfoskupina jako typický substituent druhé třídy diriguje elektrofilní substituční reakce do polohy *meta*. Příkladem je bromace a nitrace benzensulfonové kyseliny:

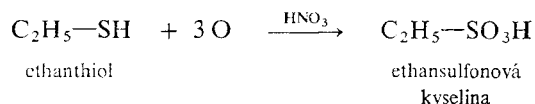


### 9.1.3.3 Získávání sulfonových kyselin

Sulfonové kyseliny lze připravovat, popř. vyrábět a) oxidací sloučenin síry nižších oxidačních stupňů, b) alkyací siřičitanů, c) sulfonací.

První dva způsoby se uplatňují hlavně při preparaci alkansulfonových a cykloalkansulfonových kyselin, kdežto sulfonace je zpravidla hlavní možností, jak získat arensulfonové kyseliny.

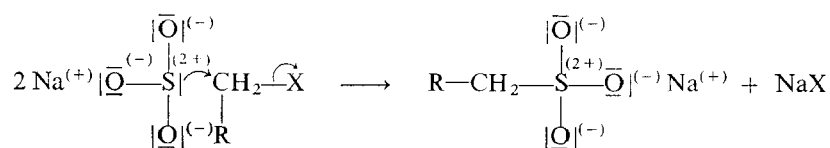
Oxidace sírných sloučenin nižších oxidačních stupňů na sulfonové kyseliny se týká hlavně thiolů, které jsou relativně snadno přístupné (str. 355). Oxidaci lze provést např. kyselinou dusičnou:



Alkylace alkalických siřičitanů (siřičitanu sodného) se provádí primárními alkyhalogenidy, zpravidla zahříváním ve vodně-alkoholickém roztoku. Vzniká při tom halogenid sodný a sodná sůl sulfonové kyseliny, která se rozloží v alkoholickém roztoku plynným chlorovodíkem. Při tom sulfonová kyselina přechází do roztoku a chlorid sodný se vyloučí a odfiltruje:

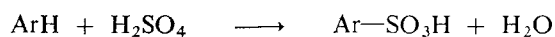


Reakce primárních alkyhalogenidů s alkalickým siřičitanem je bimolekulární substitucí, která probíhá na atomu síry:

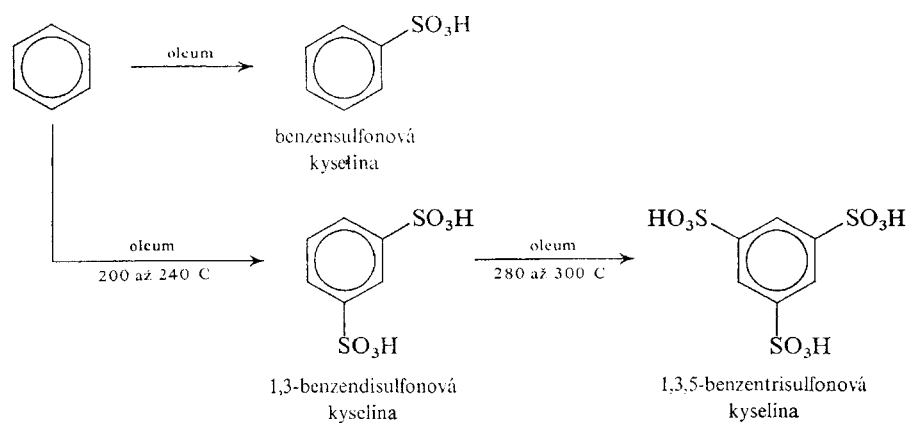


#### Sulfonace aromatických sloučenin

Pro získávání arensulfonových kyselin je nejdůležitější reakce aromatických sloučenin s kyselinou sírovou, popř. oleem (sulfonace):

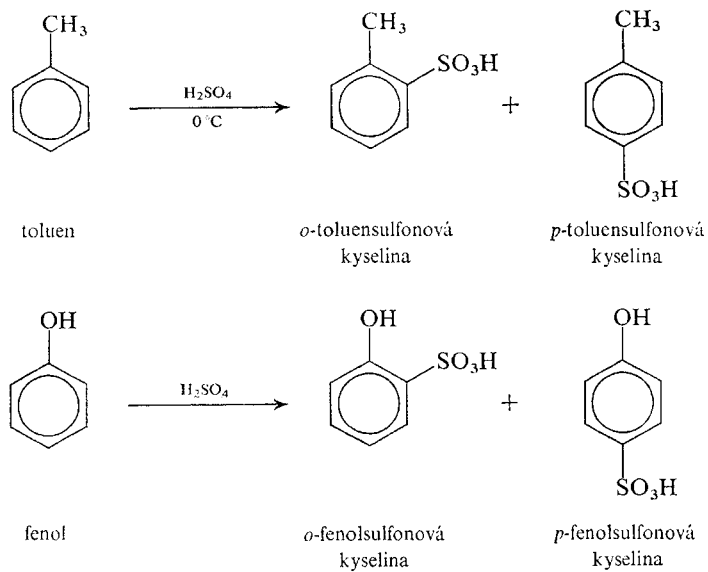


Takto se ve velkém sulfonuje benzen zahříváním s přebytkem kyseliny sírové. Při vyšší teplotě lze získat kyselinu 1,3-benzendisulfonovou až 1,3,5-benzentrisulfonovou:



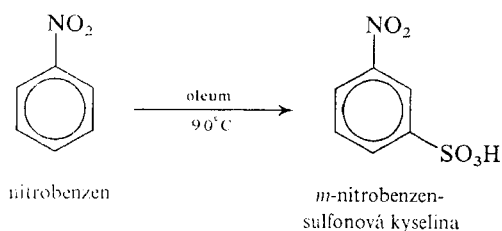
Při sulfonaci benzenu do druhého a třetího stupně se uplatňuje účinek sulfoskupiny jako substituentu II. třídy. Více než tři sulfonové skupiny se již do benzenového jádra přímou sulfonací vpravit nemohou.

Obsahuje-li benzenové jádro substituenty první třídy, které elektrofilní substituci usnadňují, probíhá sulfonace za mírnějších podmínek než sulfonace benzenu. To je např. případ sulfonace toluenu, alkylbenzenů a fenolu; vzniká směs *o*-substituované a *p*-substituované benzenesulfonové kyseliny:

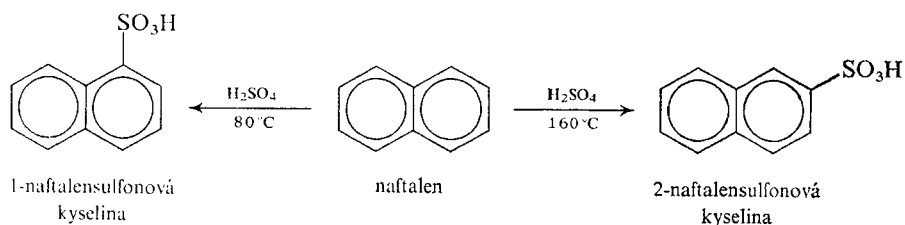


Značný praktický význam má sulfonace výše alkylovaných benzenů. Vzhledem k objemnosti alkylové skupiny vznikají většinou prakticky jen *p*-alkylbenzensulfonové kyseliny; jejich sodné soli se uplatňují jako detergenty.

Substituenty II. třídy, které deaktivují benzenové jádro, vyžadují při sulfonaci energičtější podmínky. Produktem jsou *m*-substituované benzensulfonové kyseliny:



U naftalenu je substituce do prvního stupně možná jak v poloze  $\alpha$ , tak i v poloze  $\beta$ . Většina elektrofilních substitucí naftalenového jádra probíhá do polohy  $\alpha$ , ale sulfonaci lze ovlivnit reakčními podmínkami. Za teploty do 80 °C vzniká kyselina 1-naftalensulfonová, za vyšší teploty (160 °C) se získá 2-naftalensulfonová kyselina:

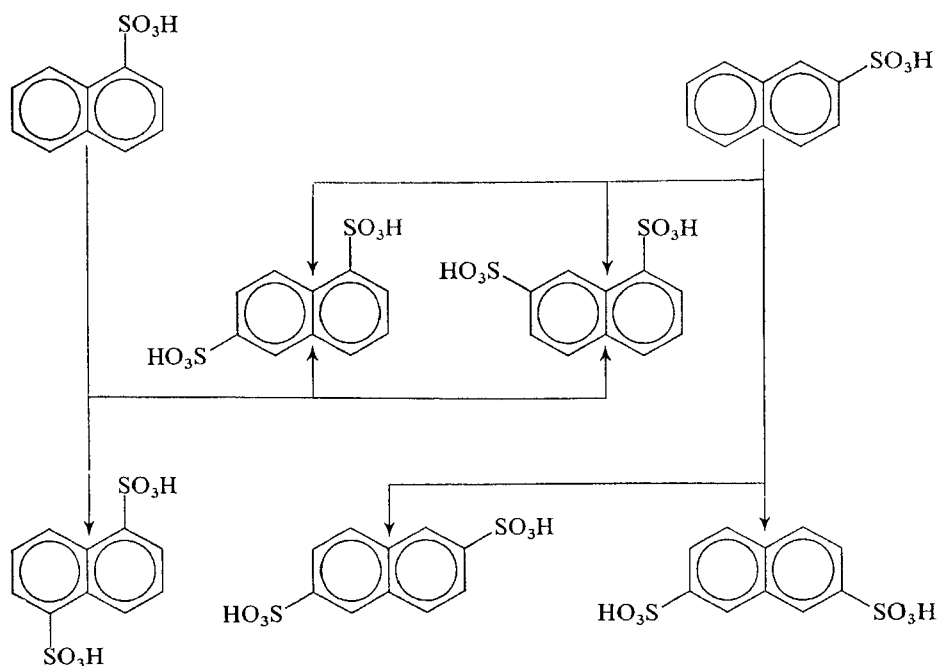


Bližším studiem sulfonace naftalenu se zjistilo, že 1-naftalensulfonová kyselina přechází při zahřívání s koncentrovanou sírovou kyselinou v kyselinu 2-naftalensulfonovou. Při tom probíhá desulfonace a následující sulfonace do polohy 2 a izolujeme produkt termodynamicky stálejší, 2-naftalensulfonovou kyselinu. Je to příklad reakce řízené kineticky (tvorba 1-naftalensulfonové kyseliny) a termodynamicky (vznik 2-naftalensulfonové kyseliny).

Obě sulfonace naftalenu se provádějí v technickém měřítku. Zvláště 2-naftalensulfonová kyselina je významnou surovinou pro výrobu 2-naftolu (str. 339), z něhož se pak získávají další 2-substituční deriváty naftalenové řady (např. 2-naftylamin, str. 469).

Poněvadž sulfoskupina deaktivuje jádro, na kterém je vázána, vstupuje při sulfonaci naftalenu do druhého stupně další sulfoskupina do sousedního nesubstituovaného kruhu. Sulfonace naftalenu se pak řídí empirickým pravidlem (Armstrongovým a Wynnovým), podle něhož nikdy nevznikají disulfonové kyseliny, jež by měly sulfo-

skupiny ve vzájemných polohách *ortho*, *para* a 1,8 (*peri*). Z deseti teoreticky možných naftalendisulfonových kyselin tak může vzniknout jen pět izomerů:

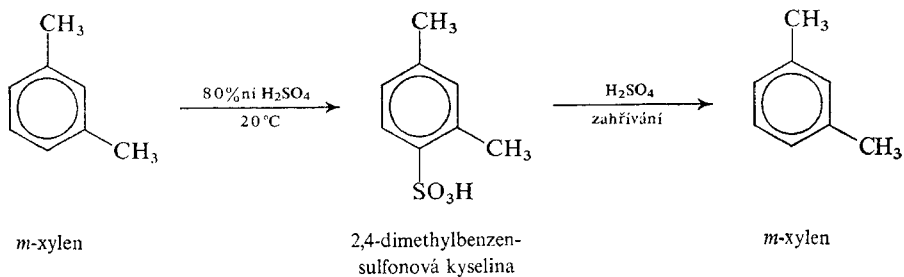


Po sulfonaci, která většinou vyžaduje přebytek sulfonačního činidla, se reakční směs zředí vodou nebo nalije na led. Přebytečná kyselina sírová se pak oddělí ve formě nerozpustného síranu vápenatého tak, že se k reakční směsi přidá hydroxid vápenatý (vápenaté soli sulfonových kyselin jsou rozpustné ve vodě). Filtrát obsahující aren-sulfonát vápenatý se srazí roztokem sody, vyloučený uhličitan vápenatý se odsaje nebo odstředí a roztok sodné soli sulfonové kyseliny se odpaří a použije se např. k výrobě fenolu alkalickým tavením (str. 339). Chceme-li získat volnou sulfonovou kyselinu, pak roztok vápenaté soli přesně srazíme sírovou kyselinou, síran vápenatý oddělíme a roztok sulfonové kyseliny odpaříme, nejlépe ve vakuu.

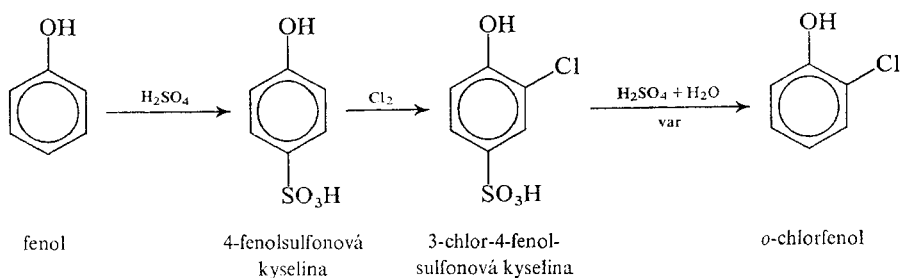
#### Desulfonace

Několikrát jsme se již setkali s tím, že sulfonace je vratný děj. Podle principů reakční kinetiky můžeme průběh jednoho nebo druhého z obou vratných stupňů usměrnit reakčními podmínkami. Sulfonace tedy bude probíhat za přebytku sulfonačního činidla, které váže reakční vodu, opačný proces (desulfonace) naopak v přítomnosti vody a pokud možno za odstraňování produktu desulfonace (např. destilací s vodní párou). Desulfonace se využívá např. při dělení směsi xylenů. Jejich sulfonace za mírných podmínek totiž postihuje hlavně *m*-xylen, protože obě methylové skupiny

tohoto izomeru společně aktivují polohu 4 pro sulfonaci. Oddělená 2,4-dimethylbenzensulfonová kyselina pak zahříváním se zředěnou sírovou kyselinou desulfonuje na *m*-xylen:

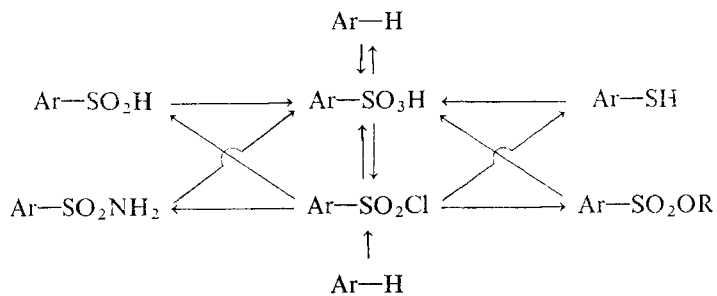


Jiným příkladem desulfonace je příprava *o*-chlorfenolu z fenolu. Zde sulfo skupina chrání polohu *para* před nežádoucí substitucí.

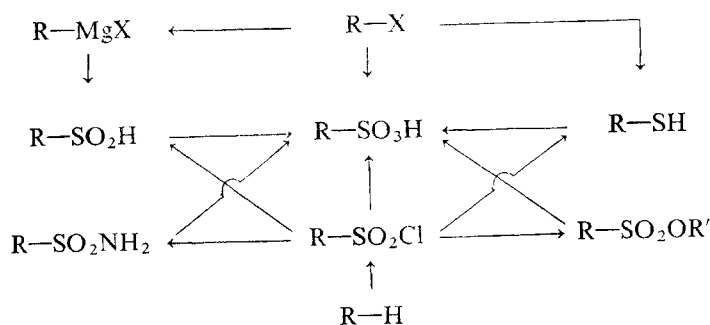


#### 9.1.3.4 Rekapitulace

Získávání alkansulfonových a arensulfonových kyselin, jejich funkčních derivátů a vzájemné vztahy mezi nimi ukazuje schematicky tento přehled:

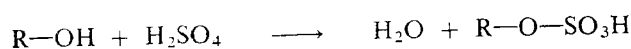






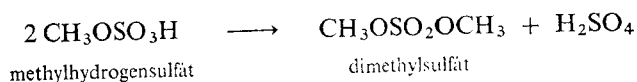
### 9.1.4 Alkylhydrogensulfáty a dialkylsulfáty

Reakcí primárních alkoholů s koncentrovanou sírovou kyselinou nebo s oleem za chlazení vznikají monoalkylestery sírové kyseliny, tzv. alkylhydrogensulfáty (dříve se používalo názvu alkylsírové kyseliny):



Sodné soli odvozené od vyšších alkylhydrogensulfátů slouží jako detergenty, mají tu přednost, že se poměrně snadno biologicky odbourávají na méně škodlivé produkty.

Při zahřívání methylhydrogensulfátu i ethylhydrogensulfátu dochází k jejich disproportionaci na dimethylsulfát resp. diethylsulfát a sírovou kyselinu:



Dimethylsulfát (o bodu varu 188 °C) i diethylsulfát (o bodu varu 208 °C) jsou ceněny jako výborná alkylační činidla. Nevýhodou dimethylsulfátu je jeho velká toxicita, takže se s ním musí pracovat opatrně a v dobře táhnoucí digestoři.

## 9.2 Sloučeniny fosforu a arsenu

### 9.2.1 Struktura a nomenklatura

Elektronová konfigurace fosforu a arsenu, podobná konfiguraci elektronů v atomu dusíku (pět valenčních elektronů), předurčuje chemické vlastnosti těchto prvků. Při tom v řadě aspektů se fosfor a arsen podobají dusíku, v jiných se od něho podstatně liší. Fosfor i arsen mají schopnost tvořit sloučeniny, ve kterých se jejich atomy vysky-

tují jako pětivazné; další společnou vlastností obou prvků je jejich neochota vzájemně se spojovat dvojnými vazbami. Po této stránce se fosfor a arsen chovají stejně jako ostatní prvky druhé, popř. třetí periody (např. síra a křemík), které rovněž neochotně tvoří násobné vazby mezi sebou. Zato však fosfor i arsen snadno vytvářejí dvojně vazby ke kyslíku (viz např. kyselinu fosforečnou a kyselinu arseničnou).

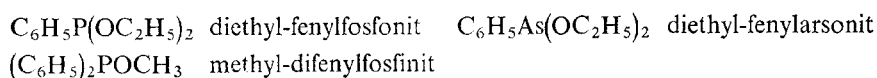
Z postavení v páté skupině Mendělejevova periodického systému vyplývá existence dvou jednoduchých hydridů fosforu a arsenu: fosfinu  $\text{PH}_3$  a arsinu  $\text{AsH}_3$ . Od nich lze odvodit několik základních typů sloučenin fosforu a arsenu:

$\text{PH}_3$	fosfín	$\text{AsH}_3$	arsin
$\text{R—PH}_2$	alkylfosfiny	$\text{R—AsH}_2$	alkylarsiny
$\text{Ar—PH}_2$	arylfosfiny	$\text{Ar—AsH}_2$	arylarsiny
$\text{R}_2\text{PH}$	dialkylfosfiny	$\text{R}_2\text{AsH}$	dialkylarsiny
$\text{R}_3\text{P}$	trialkylfosfiny	$\text{R}_3\text{As}$	trialkylarsiny

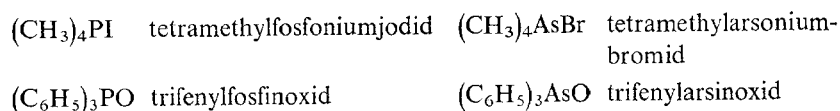
Myšlenou substitucí alkylfosfinů, dialkylfosfinů i obdobných derivátů arsinu můžeme odvodit těchto několik typů sloučenin:

$\text{RPX}_2$	dihalogenalkylfosfiny	$\text{RAsX}_2$	dihalogenalkylarsiny
$\text{RP(OH)}_2$	alkylfosfonité kyseliny	$\text{RAs(OH)}_2$	alkylarsonité kyseliny
$\text{R}_2\text{PX}$	halogendialkylfosfiny	$\text{R}_2\text{AsX}$	halogendialkylarsiny
$\text{R}_2\text{POH}$	dialkylfosfonité kyseliny	$\text{R}_2\text{AsOH}$	dialkylarsonité kyseliny

Uvedené kyseliny jsou stabilní ve formě esterů, např.:



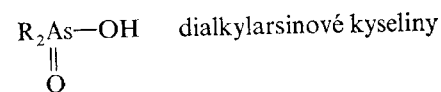
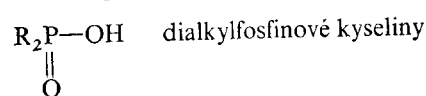
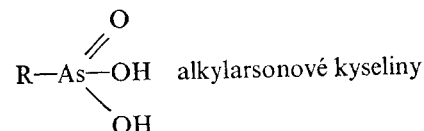
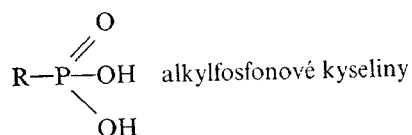
Od trialkylfosfinů, trialkylarsinů, triarylfosfinů a triarylarsinů lze odvodit fosfoniové a arsoniové soli a dále fosfinoxydy a arsinoxydy:



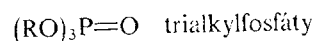
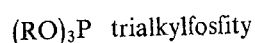
Velice důležité jsou sloučeniny pětivazného fosforu a arsenu. Kromě základního typu, tj. pentaalkylfosforanů a pentaalkylarsonanů, jsou to hlavně kyseliny alkylfosfonové a alkylarsonové, dále kyseliny dialkylfosfinové a dialkylarsinové a příslušné arylderiváty.

$R_5P$  pentaalkylfosforany

$R_5As$  pentaalkylarsorany



Do této skupiny můžeme ještě přiřadit estery kyselin fosforité a fosforečné:



### 9.2.2 Srovnání chemických vlastností sloučenin fosforu a arsenu s chemickými vlastnostmi sloučenin dusíku

Z Paulingovy tabulky elektronegativit prvků (str. 52) vyplývá menší hodnota pro fosfor a arsen než pro uhlík i dusík:

C	2,5	N	3,0	O	3,5	F	4,0
		P	2,1			Cl	3,5
		As	2,0				

Menší rozdíl elektronegativit fosforu a arsenu proti vodíku než dusíku proti vodíku způsobuje, že fosfiny a arsiny mají kyselější vlastnosti než amoniak a aminy. Vazba fosforu a arsenu ke kyslíku a halogenům by měla být podle elektronegativit silnější než obdobná vazba dusíku ke kyslíku. Potvrzením těchto předpokladů je srovnávací tab. 41 vazebných energií fosforu resp. dusíku k jiným prvkům.

Z dat uvedených v tab. 41 vyplývá několik základních poznatků o sloučeninách fosforu a arsenu ve srovnání s obdobnými sloučeninami dusíku:

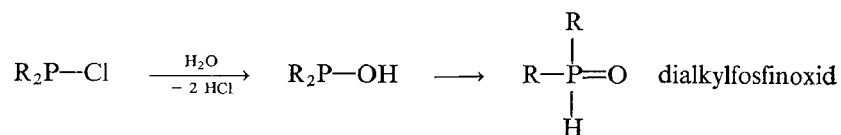
1. Zásaditost alkylfosfinů, dialkylfosfinů, trialkylfosfinů i obdobných sloučenin arsenu je menší než u analogických aminů.

Tabulka 41. Vazebné energie dusíku a fosforu k jiným prvkům (v  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

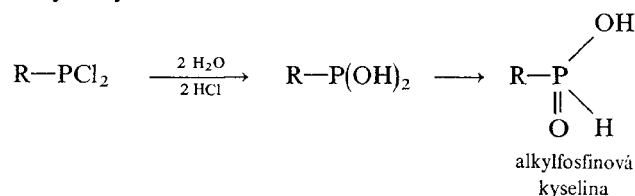
N—H (v $\text{NH}_3$ )	392,3	P—H (v $\text{PH}_3$ )	323,4
N—C	305,8	P—C [v $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ]	264,6
N—O	201	P—O	399
N=O (v $\text{RONO}$ )	588	P=O	588
N—Cl	193,2	P—Cl (v $\text{PCl}_3$ )	227,7

2. Dihalogenalkylfosfíny a halogendialkylfosfíny, stejně jako obdobné deriváty arsinu, jsou podstatně stářejší než analogické dusíkaté sloučeniny. Uvedené deriváty fosforu a arsenu se chemickými vlastnostmi podobají halogenderivátům uhlovodíků, např. nehydrolyzují se tak snadno jako obdobné halogenaminy.

3. Trialkylfosfinoxidy, trialkylarsinoxidy (i triarylderiváty), jakož i ostatní kyslíkaté sloučeniny fosforu a arsenu jsou většinou stářejší než obdobné sloučeniny dusíku, pokud jsou vůbec známé. Konečně chemii fosforu a arsenu odlišuje od chemie dusíku vyhraněná tendence obou prvků přecházet ve stav s pětivazným atomem fosforu nebo arsenu. Proto sloučeniny obsahující volné hydroxyskupiny na atomech fosforu nebo arsenu inklinují k tautomerní formě s kyslíkem na dvojně vazbě k atomu fosforu a s vodíkem vázaným na atomu fosforu. Tak např. hydrolyza dialkylhalogenfosfinů nedává volné kyseliny dialkylfosfinité, nýbrž tautomerní dialkylfosfinoxidy:



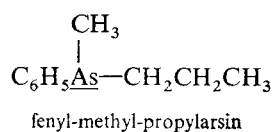
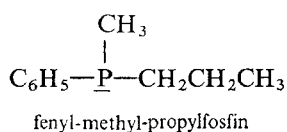
Podobně dihalogenalkylfosfíny netvoří při hydrolyze odpovídající alkylfosfonité kyseliny, nýbrž tautomerní sloučeniny s dvojně vázaným atomem kyslíku – tzv. alkylfosfinové kyseliny:



### 9.2.3 Stereochemie sloučenin fosforu a arsenu

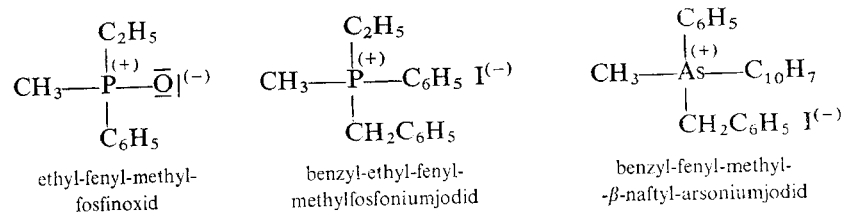
Podobně jako amoniak mají i fosfin a arsin prostorovou molekulu tvaru trojboké pyramidy, jejíž vrchol je obsazen atomem fosforu nebo arsenu a zbývající vrcholy nesou vodíkové atomy. Valenční úhly mezi fosforem a vodíky jsou 93° a mezi arsenem a vodíky asi 92°.

Trideriváty fosfinu a arsenu se třemi různými uhlovodíkovými zbytky dávají předpoklad k existenci optické izomerie. Skutečně se podařilo připravit optické izomery např. feny-methyl-propylfosfinu a feny-methyl-propylarsinu:



Po této stránce se uvedené deriváty fosfinu a arsinu liší od terciárních aminů, kde se optické izomery podařilo připravit jen u rigidní molekuly Troegerovy zásady (str. 425).

Optická izomerie je známa i u fosfinoxidů s třemi různými uhlovodíkovými zbytky, např. u ethyl-fenyl-methylfosfinoxidu. Strukturu těchto fosfinoxidů si představujeme tak, že atom fosforu leží ve středu tetraedru, jehož vrcholy jsou obsazeny kyslíkem a uhlovodíkovými zbytky. Podobně se vysvětluje i existence enantiomerních fosfoniových a arsoniových solí, ve kterých se vyskytují čtyři různé uhlovodíkové zbytky

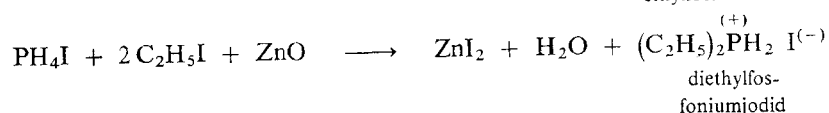
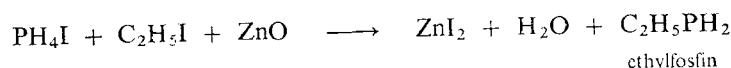


## 9.2.4 Příprava některých sloučenin fosforu a arsenu

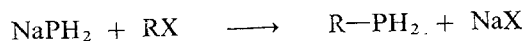
### Deriváty fosfinu a arsinu

Alkylderiváty fosfinu lze připravit ze snadno přístupného fosfoniumjodidu<sup>1)</sup> pomocí alkylijodidu v přítomnosti kysličníku zinečnatého.

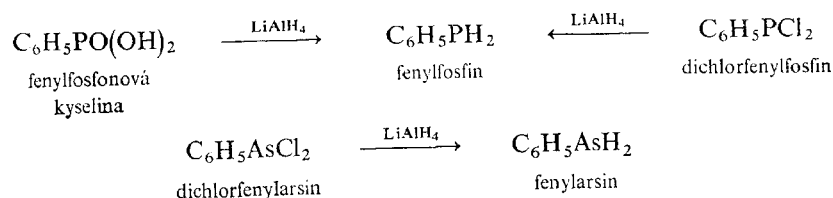
Přítom vedle alkylfosfinu vzniká ještě menší množství dialkylfosfinu:



Čisté monoalkylfosfiny vznikají alkylací fosfidu sodného:



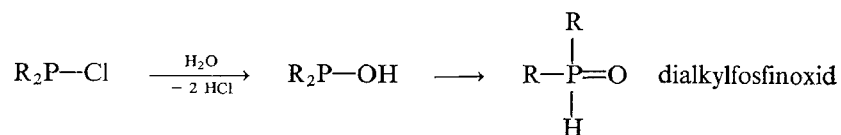
Arylfosfiny a arylarsiny se obvykle připravují redukcí arylfosfonových kyselin nebo aryl-dichlorfosfinů resp. aryl-dichlorarsinů:



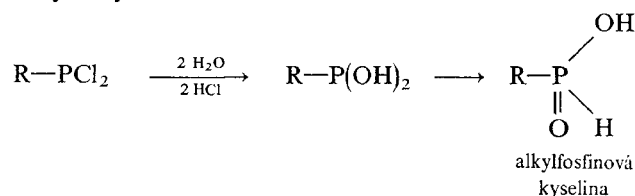
<sup>1)</sup> Fosfoniumjodid vzniká reakcí fosfinu s jodovodíkem

2. Dihalogenalkylfosfíny a halogendialkylfosfíny, stejně jako obdobné deriváty arsinu, jsou podstatně stájejší než analogické dusíkaté sloučeniny. Uvedené deriváty fosforu a arsenu se chemickými vlastnostmi podobají halogenderivátům uhlovodíků, např. nehydrolyzují se tak snadno jako obdobné halogenaminy.

3. Trialkylfosfinoxidy, trialkylarsinoxidy (i triarylderiváty), jakož i ostatní kyslíkaté sloučeniny fosforu a arsenu jsou většinou stájejší než obdobné sloučeniny dusíku, pokud jsou vůbec známé. Konečně chemii fosforu a arsenu odlišuje od chemie dusíku vyhraněná tendence obou prvků přecházet ve stav s pětivazným atomem fosforu nebo arsenu. Proto sloučeniny obsahující volné hydroxyskupiny na atomech fosforu nebo arsenu inklinují k tautomerní formě s kyslíkem na dvojně vazbě k atomu fosforu a s vodíkem vázaným na atomu fosforu. Tak např. hydrolyza dialkylhalogenfosfinů nedává volné kyseliny dialkylfosfinité, nýbrž tautomerní dialkylfosfinoxidy:



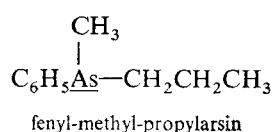
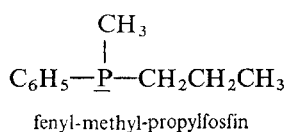
Podobně dihalogenalkylfosfíny netvoří při hydrolyze odpovídající alkylfosfonité kyseliny, nýbrž tautomerní sloučeniny s dvojně vázaným atomem kyslíku – tzv. alkylfosfinové kyseliny:



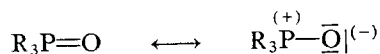
### 9.2.3 Stereochemie sloučenin fosforu a arsenu

Podobně jako amoniak mají i fosfin a arsin prostorovou molekulu tvaru trojboké pyramidy, jejíž vrchol je obsazen atomem fosforu nebo arsenu a zbývající vrcholy nesou vodíkové atomy. Valenční úhly mezi fosforem a vodíky jsou 93° a mezi arsenem a vodíky asi 92°.

Trideriváty fosfinu a arsenu se třemi různými uhlovodíkovými zbytky dávají předpoklad k existenci optické izomerie. Skutečně se podařilo připravit optické izomery např. fenyln-methyl-propylfosfinu a fenyln-methyl-propylarsinu:



Tyto sloučeniny mohou být formulovány buď s dvojnou vazbou, nebo podobně jako trialkylaminoksidy (str. 426) s dativní vazbou mezi fosforem resp. arsenem a kyslíkem:



Podle výsledků měření meziatomových vzdáleností je např. u trifenylofosfinoxidu vazba P—O kratší (0,145 nm), než vychází z výpočtu pro čistou jednoduchou vazbu (0,16 nm). Také dipólový moment (4,3 $\mu\text{D}$ )<sup>1)</sup> byl naměřen nižší, než odpovídá podle výpočtu struktury s dativní vazbou.

Trialkylfosfinoksidy a triarylofosfinoksidy i obdobné sloučeniny arsenu jsou krystalické látky, které vynikají značnou stabilitou.

Arylofosfonové kyseliny lze připravit sledem reakcí, v nichž první je přeměna aromatického uhlovodíku na dichlorarylofosfin (str. 409), který se pak účinkem chloru převede na tetrachlorarylofosforan, jehož hydrolyzou vzniká arylfosfonová kyselina:



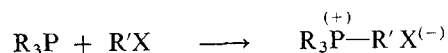
Alkalické soli arylarsonových kyselin se zpravidla získávají Bartovou reakcí, kdy se na arendiazoniumhalogenid působí alkalickým arsenitanem:



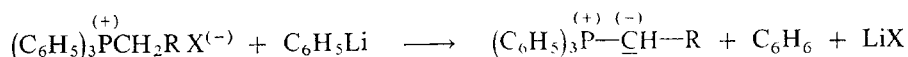
Arylofosfonové a arylarsonové kyseliny jsou krystalické látky rozpustné ve vodě; jsou to poměrně silné dvojsytné kyseliny.

#### Tetraalkylfosfoniumhalogenidy

Účinkem alkylohalogenidů na trialkylfosfiny nebo triarylofosfiny vznikají kvartérní fosfoniové soli:

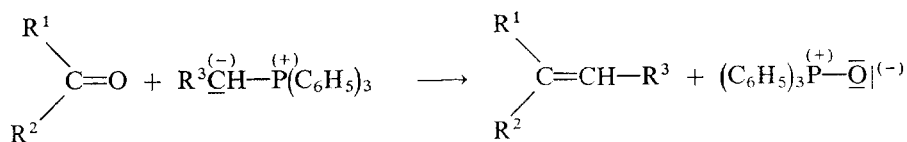


Kvartérní fosfoniové soli jsou krystalické látky. Trifenyloalkylfosfoniumhalogenidy působením některých zásad (alkalických alkoxidů, amidu sodného nebo fenyllithia) ztrácejí proton z uhlíku  $\alpha$  za vzniku trifenyloalkylidenfosforanů:

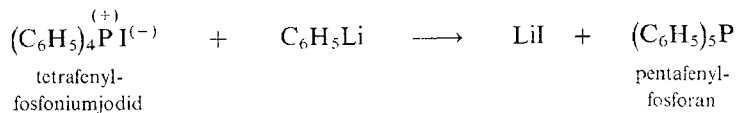


Tyto zpravidla barevné alkyldentriphenylfosforany, kterým říkáme ylidy, jsou velmi reaktivní. Jejich nejdůležitější reakcí je kondenzace s aldehydy nebo ketony, která umožňuje snadnou přípravu nenasyčených sloučenin (Wittigova syntéza, str. 515):

<sup>1)</sup> Viz poznámku u tab. 15 na str. 139.

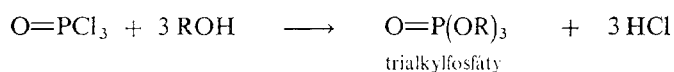


Reakcí tetrafenylfosfoniumjodidu s fenyllithiem se tvoří pentafulfosforan, který jako typická kovalentní sloučenina je rozpustný v organických rozpouštědlech.



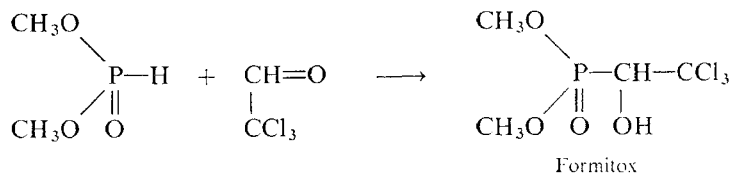
### 9.2.5 Technicky důležité deriváty fosforu

Reakcí fosforoxychloridu s alkoholy nebo fenoly vznikají estery fosforečné kyseliny:



Technicky se takto vyrábí tributylfosfát a tris(2-ethylhexyl)fosfát, dále trifenylfosfát a hlavně trikresylfosfáty. Tyto kapalné fosfáty se používají jako změkčovadla např. pro nitrát celulosy, acetylcelulosu a polyvinylchlorid. Z trikresylfosfátů jsou upotřebitelné pouze tri-*p*-kresylfosfát a tri-*m*-kresylfosfát, kdežto tri-*o*-kresylfosfát je pro svou vysokou toxicitu z použití vyloučen.

Deriváty fosforu se uplatňují jako insekticidy. Je to např. dimethylester 1-hydroxy-2,2,2-trichlorethylfosfonové kyseliny, zvaný Dipterex (náš Soldep a Formitox). Získává se adicí dimethylesteru fosforité kyseliny na trichloracetaldehyd:



## 9.3 Sloučeniny křemíku

### 9.3.1 Strukturní dispozice

Křemík sice patří do stejné skupiny Mendělejevova periodického systému jako uhlík, ale velmi se od něho liší v možnostech tvořit sloučeniny. Především mají atomy křemíku menší sklon spojovat se v dlouhé řetězce, běžné v chemii uhlíku. Existují sice analogy alkanů – silany, avšak jen nerozvětvené a s omezeným počtem atomů



Tabulka 43. Srovnání vazebných energií uhlíku a křemíku (v kJ mol<sup>-1</sup>)

	H	C	Si	O	F	Cl	Br	I
C	414,5	347	305	359,1	487,2	340,2	285,6	214,2
Si	318	305	226	453,6	567	359	289	234

křemíku. Je známo jen málo sloučenin, ve kterých by byl křemík dvojně vázán, (čímž připomíná ostatní prvky druhé periody) a proto chybí v systému organokřemičitých sloučenin křemíkové obdoby alkenů, alkinů, aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin atd.

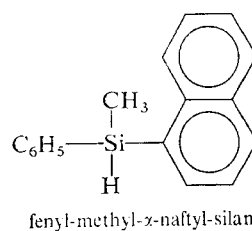
Rozdílné chování křemíku a uhlíku vyplývá pravděpodobně z jejich nestejných vazebných energií (tab. 43).

Z tabulky je patrné, že kromě vazeb Si—H a Si—C jsou vazby ostatních prvků k Si silnější než k uhlíku. Důsledkem těchto rozdílů ve vazebných energiích je např. poměrná stabilita kyslíkatých derivátů křemíku: na rozdíl od chemie uhlíku známe geminální dihydroxyderiváty silanů R<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>.

Nižší energie vazby Si—H, Si—C a Si—Si naopak způsobuje, že sloučeniny s uvedenými vazbami jsou méně stálé. Tím se např. vykládá i menší schopnost atomů křemíku tvořit řetězce a snazší štěpení vazby Si—Si a C—Si.

### 9.3.2 Stereochemie organických sloučenin křemíku

Studium difrakce paprsků X u některých tetrasubstitučních derivátů silanu (tetramethylsilanu, tetrajodsilanu a tetrachlorsilanu) ukázalo, že atom křemíku je tetraedrický, podobně jako uhlík v organických sloučeninách. Důsledkem toho je existence optické izomerie u derivátů silanu se čtyřmi různými uhlovodíkovými zbytky. Taková optická izometrie byla nalezena např. u fenyl-methyl- $\alpha$ -naftyl-silanu:

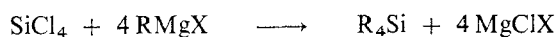


### 9.3.3 Chemické vlastnosti sloučenin křemíku

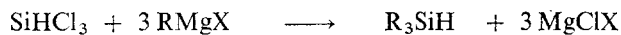
#### Silany a alkylsilany

Ze silanů Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> je známo jen několik prvních členů (do Si<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Jsou to plyny nebo kapaliny, vroucí za teplot o něco vyšších než odpovídající alkany. Jsou velmi reaktivní a dokonce samozápalné.

Poměrně stálé jsou tetraalkylsilany, které lze připravit např. reakcí chloridu křemičitého s alkylmagnesiumhalogenidy:



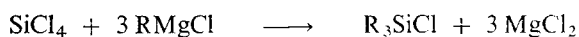
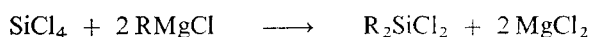
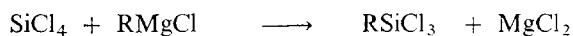
Podobně lze získat trialkylsilany, a to reakcí Grignardova činidla, popř. alkyllithia s trichlorsilanem:



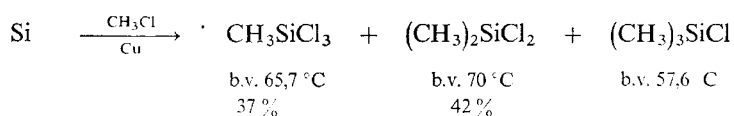
Trialkylsilany a tetraalkylsilany jsou kapaliny vroucí za vyšší teploty než odpovídající alkany a jsou poměrně stálé.

#### Halogenalkylsilany

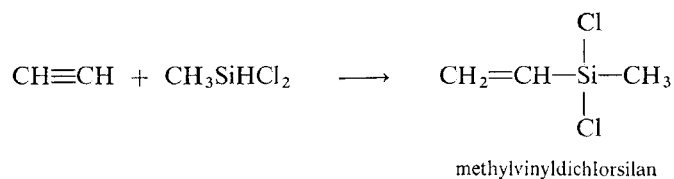
Pro přípravu čistých chloralkylsilanů lze použít reakce vypočtených množství chloridu křemičitého a alkylmagnesiumhalogenidu:



Směs trimethylchlorsilanu, dimethyldichlorsilanu a methyltrichlorsilanu vzniká při působení methylchloridu na směs křemíku s mědí při teplotách kolem 300 °C. Tato reakce má značný technologický význam pro výrobu silikonů (viz str. 415).

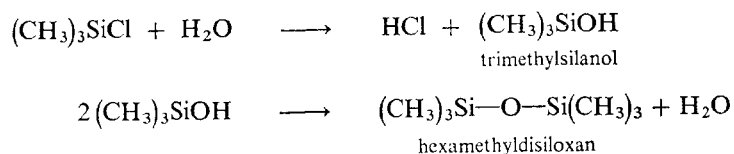


Vedle těchto složek je v reakční směsi obsažen ještě tetrachlorsilan a dichlormethylsilan, který se zužitkovává k výrobě methylvinylidichlorsilanu (adici na acetylen):

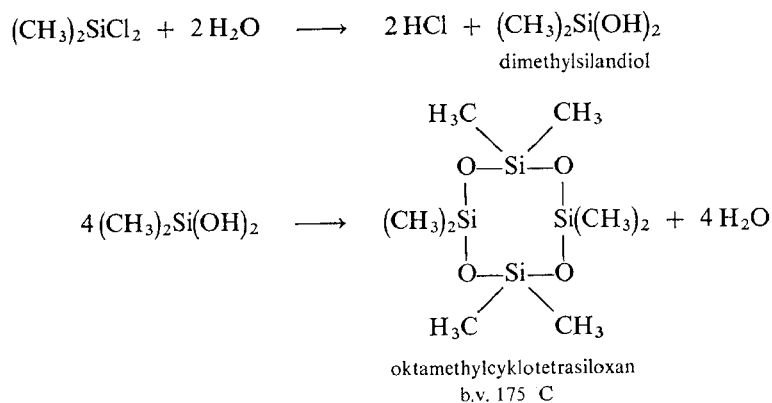


### Hydrolyza halogenalkylsilanů

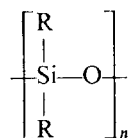
Halogenalkylsilany jsou obvykle reaktivnější než odpovídající halogenalkany. Nižší halogenalkylsilany jsou těkavé kapaliny, které velmi rychle hydrolyzují, dokonce na vzduchu dýmají. Trialkylchlorsilany poskytují při opatrné hydrolyze trialkylsilanol, které snadno přecházejí v analogy etherů, tzv. siloxany:



Dialkyldichlorsilany hydrolyzují na dialkylsilandioly, vytvářející překvapivě snadno oktaalkylcyklotetrasiloxany:



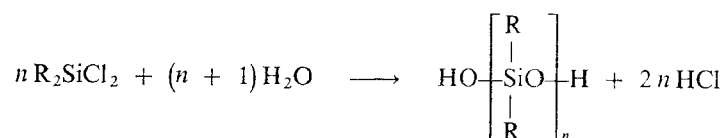
Tato hydrolyza bývá prováděna i tvorbou dlouhých lineárních polysiloxanů:



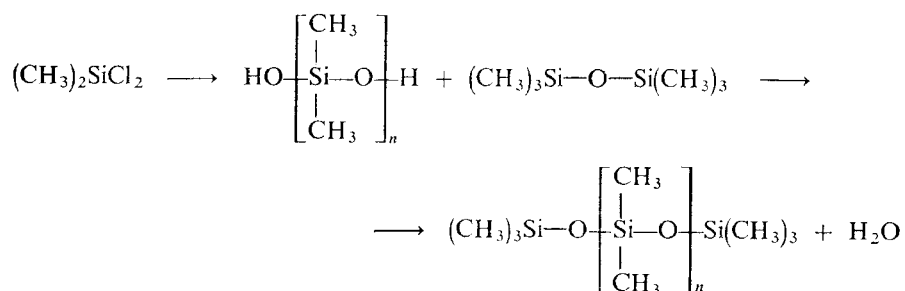
### 9.3.4 Použití sloučenin křemíku

Chemie organických sloučenin křemíku se rozvinula hlavně v důsledku obliby silikonových olejů, pryskyřic, tzv. hydrofobizačních přípravků a silikonového kaučuku. Většinou jde o polymery o různé relativní molekulové hmotnosti (řádově  $10^2$  až  $10^6$ ), které obsahují siloxanový řetězec.

Získávají se kyselou hydrolyzou dialkyldichlorsilanů, popř. alkylaryldichlorsilanů:



Název silikony dostaly tyto polymery dříve, než byla poznána jejich skutečná struktura. Předpokládalo se totiž, že hydrolyzou dialkyldichlorsilanů se podobně jako reakcí dichloralkanů (která poskytuje oxosloučeniny) získají látky podobné ketonům. Hydrolyzuje se tak např. dimetyldichlorsilan. Zakončení siloxanového řetězce se dosahuje zahříváním s hexamethyldisiloxanem, který předává silikonovému polymeru trimethylsilylové skupiny:

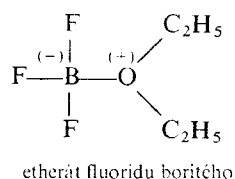


Na příkladu této reakce vidíme, jak snadno se štěpí vazba křemíku ke kyslíku v siloxanech.

## 9.4 Sloučeniny boru

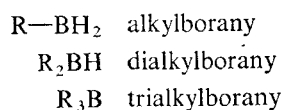
### 9.4.1 Strukturní dispozice

Bor jako prvek s třemi valenčními elektrony tvoří sloučeniny, ve kterých je trojvazný. Elektronová mezera na atomu boru způsobuje, že trisubstituční sloučeniny boru mohou poskytovat se sloučeninami, které mají volné elektronové páry, stálé adiční útvary. Příkladem je produkt reakce fluoridu boritého s diethyletherem, stabilní etherát fluoridu boritého (o bodu varu 126 °C).

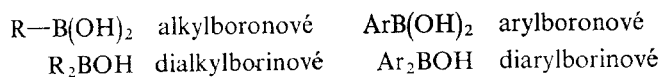


Z organických sloučenin boru jsou nejdůležitější alkylborany a kyseliny alkylboronové, arylboronové, dialkylborinové a diarylborinové:

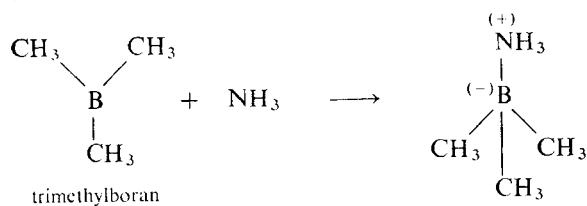
#### Borany



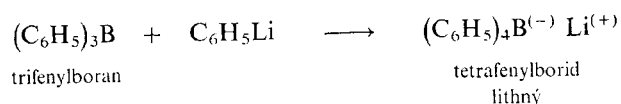
#### Kyseliny



Molekula trialkylboranu je planární a podobně jako fluorid boritý je schopna adovat Lewisovy zásady, tedy např. amoniak. Tak vzniká z trimethylboranu trimethylboran-amoniak, který má tetraedrickou strukturu:



V tomto směru je zvláště důležitá adice fenyllithia na trifenyloboran za vzniku tetrafenylboridu lithného:



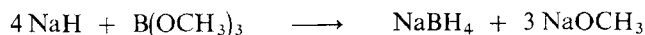
Je to stálá sloučenina, rozpustná ve vodě, která se solemi draslíku, rubidia a cesia vylučuje příslušné nerozpustné tetrafenylboridy. V analytické chemii se používá tetrafenylboridu sodného k vážkovému stanovení uvedených alkalických kovů, hlavně draslíku (Kalignost).

V chemii boru chybí podobně jako u ostatních prvků probíraných v této kapitole sloučeniny, ve kterých by bor měl dvojnou vazbu.

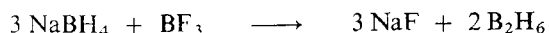
### 9.4.2 Borany

Po druhé světové válce se rozvinula chemie boru zásluhou prací věnovaných studiu boranů tak, že přivedla opravdovou renesanci anorganické chemie. Tyto výzkumy byly podníceny snahou najít vhodné palivo pro raketové motory a rozvíjející se chemií

komplexních hydridů. Z těchto látek měl důležitou úlohu vedle tetrahydridohlinitanu lithného  $\text{LiAlH}_4$  i tetrahydridoboritan sodný  $\text{NaBH}_4$ . Získává se reakcí hydridu sodného s trimethylesterem borité kyseliny:



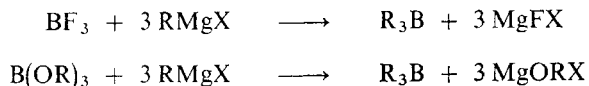
Tetrahydridoboritan sodný jsme poznali (str. 343) jako výborné redukční činidlo k přeměně aldehydů a ketonů na příslušné alkoholy. Tetrahydridoboritan sodný je i surovinou k získávání některých boranů, jmenovitě diboranu  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Ten se získává např. reakcí tetrahydridoboritanu sodného s etherátem fluoridu boritého v dimethyletheru ethylenglykolu (diglym) jako rozpouštědlo:



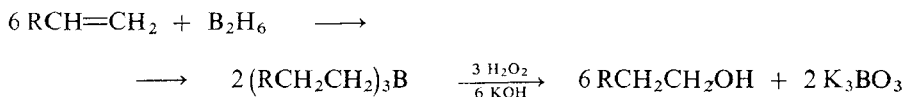
Diboran je jedovatý samozápalný plyn, který je ceněným činidlem v organické chemii. Struktura diboranu, vyznačující se tzv. tricentrickou vazbou, je předmětem anorganické chemie.

#### Alkylborany

Nejsnáze dostupnými alkylborany jsou trialkylborany, které vznikají buď adicí diboranu na alkeny – hydroborací, nebo také reakcí Grignardova činidla s fluoridem boritým nebo estery borité kyseliny:

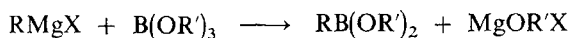


Nižší trialkylborany jsou samozápalné, vyšší jsou stabilní kapaliny, které nereagují znatelně s vodou. Tím se nápadně liší trialkylborany od trialkylalanů a Grignardových činidel. Trialkylborany, získávané adicí diboranu na alkeny (str. 155) mohou být použity k přípravě alkoholů, a to oxidací pomocí peroxidu vodíku v alkalickém prostředí:

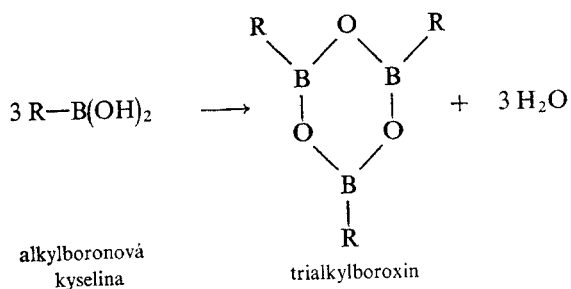


### 9.4.3 Boronové a borinové kyseliny

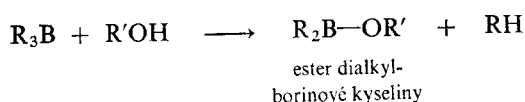
Estery boronových kyselin se snadno připravují kontrolovanou reakcí Grignardova činidla s estery kyseliny borité:



Hydrolyzou těchto esterů sice vznikají boronové kyseliny, dalším zahříváním však snadno přecházejí v cyklické anhydridy, tzv. boroxiny:



Estery dialkylborinových kyselin vznikají např. reakcí trialkylboranů s alkoholy:



### SOUHRN

Hlavním znakem prvků vyšších period je neschopnost vytvářet dvojně vazby mezi sebou. Proto se v chemii síry, fosforu, arsenu a křemíku nevyskytují sloučeniny s dvojnou vazbou. Organické sloučeniny síry jsou reprezentovány těmito základními typy derivátů: thioly a thiofenoly, dialkylsulfidy, alkylarylsulfidy a diarylsulfidy. Oxidací lze odvodit kyseliny sulfenové, sulfinové a sulfonové, resp. sulfoxidy a sulfony. Vztahy mezi jednotlivými deriváty síry byly uvedeny na str. 403). Sloučeniny fosforu a arsenu se odvozují od alkylfosfinů resp. alkylarsinů, dialkylfosfinů, dialkylarsinů a trialkylfosfinů a trialkylarsinů. Zvláště důležitými deriváty jsou fosfonové a arsonové kyseliny pro své použití jako biologicky účinné látky. Význačnou vlastností fosforu a arsenu je schopnost tvořit sloučeniny, ve kterých vystupují jako pěti-vazné. Nejdůležitější v tomto směru jsou trifenylalkylidenfosforany, které se uplatňují při Wittigově syntéze.

Chemie křemíku je podstatně chudší než chemie uhlíku. Kromě sloučenin s dvojnou vazbou mezi atomy křemíku i k jiným atomům chybí křemíku schopnost vytvářet dlouhé čistě křemíkové a dále rozvětvené křemíkové řetězce. Naproti tomu existují geminální silandioly, které jsou základem technicky velmi důležitých silikonů.

Bor se od všech uvedených prvků liší elektronovou mezerou, která jeho sloučeninám propůjčuje adiční schopnosti. Ze sloučenin boru mají zatím největší význam trialkylborany, přístupné adicí diboranu na alkeny. Tyto trialkylborany jsou základem pro některé další reakce. Z nich má dnes největší význam hydrolyza a oxidace na primární alkoholy. Z dalších derivátů jsou důležité alkylboronové a arylboronové kyseliny a dialkylborinové, popř. diarylborinové kyseliny.

## 10. DUSÍKATÉ DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ

### 10.1 Názvosloví a struktura

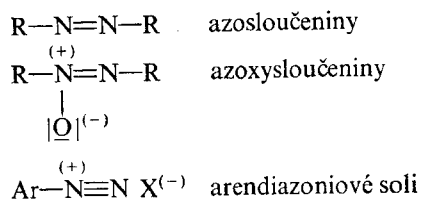
#### 10.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

Dusíkatými deriváty uhlovodíků rozumíme sloučeniny, ve kterých je uhlíkový atom zbytku uhlovodíku spojen s atomem dusíku některé dusíkaté skupiny. Dusíkaté deriváty uhlovodíků můžeme odvodit od běžných dusíkatých sloučenin, které obsahují vodík nebo vodík a kyslík:

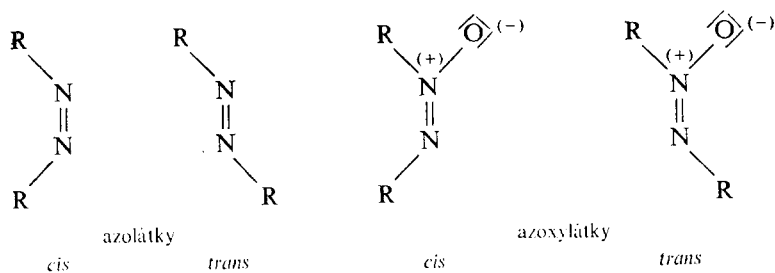
NH <sub>3</sub>	R—NH <sub>2</sub> , Ar—NH <sub>2</sub>	primární aminy
	R <sub>2</sub> NH, RArNH, Ar <sub>2</sub> NH	sekundární aminy
	R <sub>3</sub> N, R <sub>2</sub> ArN, RAr <sub>2</sub> N, Ar <sub>3</sub> N	terciární aminy
NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	R—NHNH <sub>2</sub>	alkylhydraziny
	Ar—NHNH <sub>2</sub>	arylhidraziny
	R <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub>	N,N-dialkylhydraziny
	Ar <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub>	N,N-diarylhydraziny
	R—NH—NH—R	N,N'-dialkylhydraziny (hydrazoalkany)
	Ar—NH—NH—Ar	N,N'-diarylhydraziny (hydrazoareny)
H—N <sup>(+)</sup> =N <sup>(-)</sup> =N <sup>(-)</sup>	R—N <sup>(+)</sup> =N <sup>(-)</sup> =N <sup>(-)</sup>	alkylazidy
	Ar—N <sup>(+)</sup> =N <sup>(-)</sup> =N <sup>(-)</sup>	arylazidy
NH <sub>2</sub> OH	R—NHOH	N-alkylhydroxylaminy
	R <sub>2</sub> NOH	N,N-dialkylhydroxylaminy
	Ar—NHOH	N-arylhydroxylaminy
HO—N <sup>-</sup> =O <sup>-</sup>	R—N=O	nitrososloučeniny
	Ar—N=O	
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N}^{(+)} \\ \diagdown \\ \text{O}^{(-)} \end{array}$	R—NO <sub>2</sub>	nitrososloučeniny
	Ar—NO <sub>2</sub>	



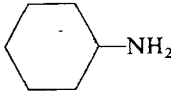
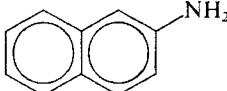
Vedle těchto základních dusíkatých derivátů je ještě známa řada dalších, např.:



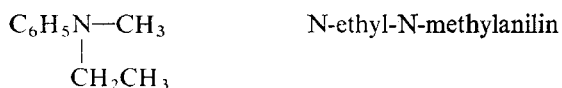
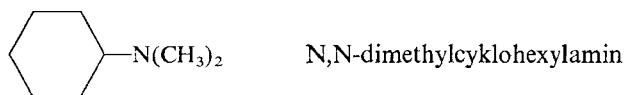
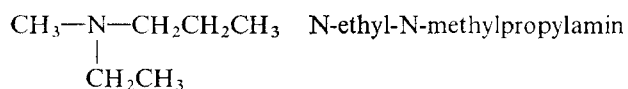
U azolátek a azoxylátek existuje geometrická izomerie, takže se vyskytují ve formách *cis* a *trans*:



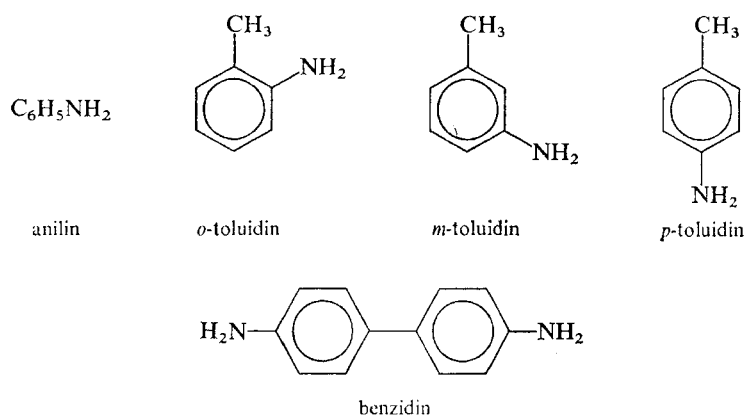
Systematické názvy aminů, hydrazinů, azidů a hydroxylaminů se tvoří ze dvou částí: ze substantiva amin, hydrazin, azid nebo hydroxylamin a z názvu uhlovodíkového zbytku, který se klade dopředu. Je-li potřeba, předřazuje se ještě násobící slabika, popř. vhodný prefix.

$\text{CH}_3\text{NH}_2$	methylamin
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	dimethylamin
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	triethylamin
	cyklohexylamin
	2-naftylamin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	fenylhydrazin
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$	N,N-dimethylhydrazin
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{OH}$	N,N-diethylhydroxylamin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}=\text{N}$	fenylazid
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2$	O-ethylhydroxylamin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$	N-fenylhydroxylamin

Sekundární a terciární aminy s různými uhlovodíkovými zbytky pokládáme za N-deriváty primárního aminu, který odpovídá nejdelšímu zbytku. Řazení zbývajících uhlovodíkových zbytků je pak zpravidla abecední:

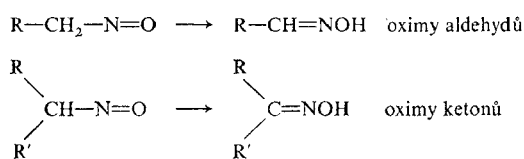


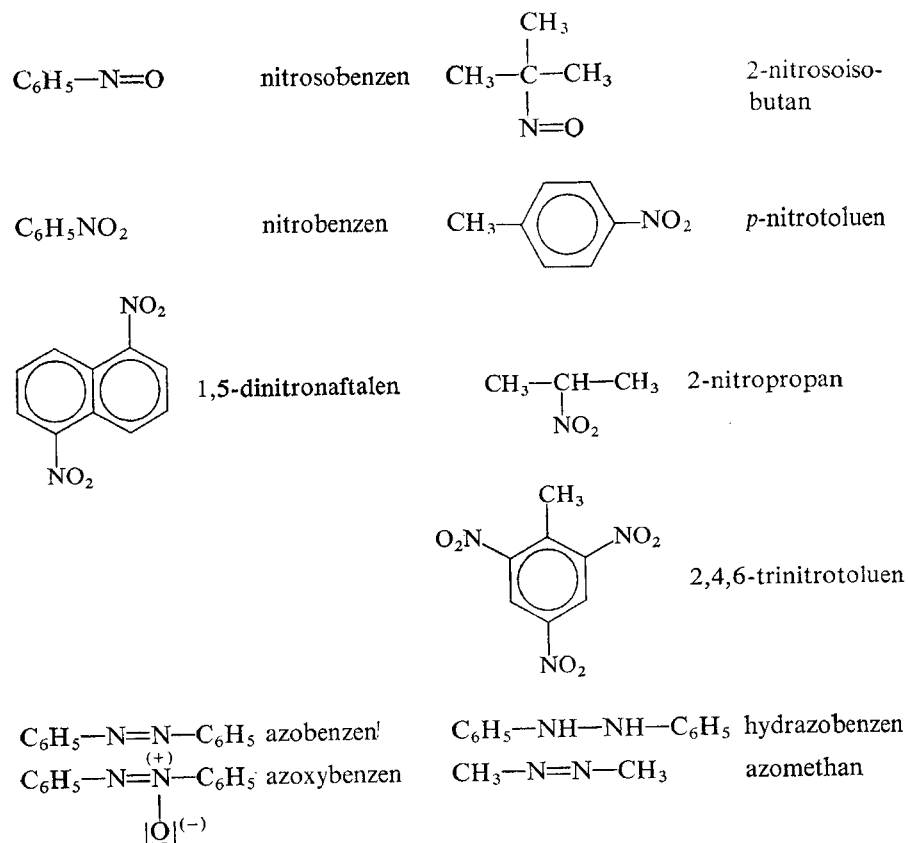
Pro některé primární aromatické aminy se vžily triviální názvy, které nelze odvodit a musí být zafixovány v paměti.



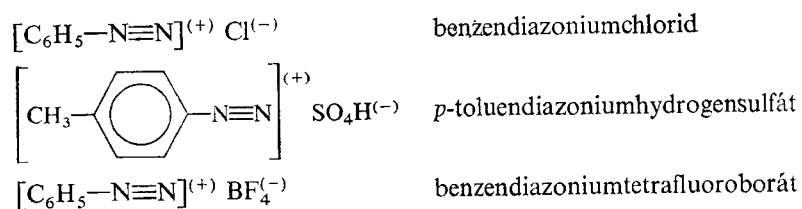
Názvy nitrosolátek a nitrolátek, azolátek, hydrazolátek a azoxylátek tvoříme z názvu uhlovodíku, kterému předradíme prefix nitroso-, nitro-, azo-, hydrazo-, azoxy-:

Existují pouze nitrosoderiváty, ve kterých je nitrososkupina vázána na terciární atom uhlíku. Sloučeniny s nitrososkupinou na uhlíku primárním nebo sekundárním ireverzibilně izomerují na isonitrosoloučeniny, které známe jako oximy aldehydů nebo ketonů:





Názvy arendiazoniových solí se skládají z názvu arenu, přípony diazonium- a názvu příslušného aniontu:



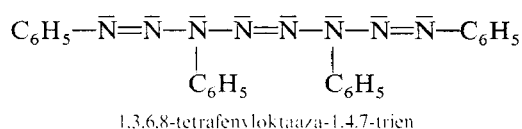
### 10.1.2 Povaha vazeb dusíku v organických sloučeninách

O tom, jak se chovají dusíkaté organické sloučeniny, můžeme usuzovat ze srovnání energie vazby dusíku s energií vazeb uhlíku k prvkům, jejichž organické sloučeniny už známe z předchozího výkladu (tab. 44).

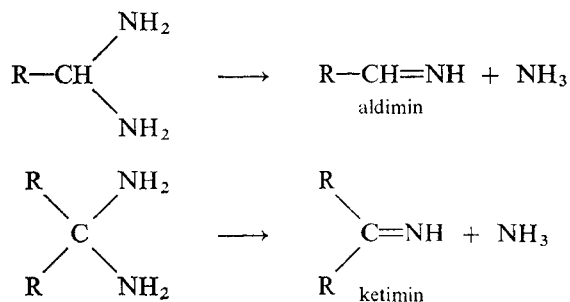
Tabulka 44. Energie vazeb (v kJ mol<sup>-1</sup>)

Energie jednoduchých vazeb					
	H	C	N	O	Cl
C	414,5	346,9	305,8	359,1	340,2
N	392,3	305,8	163,8	222,6	193,3
Energie dvojných vazeb					
		C	N	O	
C		612,4	617,4	806,4	
N		617,4	402	609	

S výjimkou vazby C=N je ve všech případech vazba dusíku k uvedeným prvkům slabší než obdobná vazba dotyčného prvku k uhlíku. Pozoruhodná je menší energie vazby atomů dusíku mezi sebou a vazby dusíku ke kyslíku. Naproti tomu vazba dusíku k uhlíku je poměrně pevná. Relativně slabší vzájemná vazba atomů dusíku je asi příčinou, proč je známo jen málo sloučenin, které obsahují více atomů dusíku vázaných za sebou. Existují pouze deriváty hydrazinu. Nejvyšší dosud připravenou sloučeninou je 1,3,6,8-tetrafenyloctaaza-1,4,7-trien, ve kterém v osmičlenném dusíkatém řetězci jsou obsaženy tři dvojně vazby a molekula je schopná existence jen v důsledku konjugace elektronových páru na atomech dusíku s aromatickým kruhem:



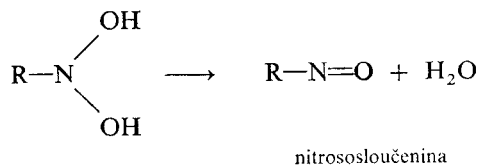
Dusík netvoří sloučeniny, které by měly na jednom uhlíku vázány dvě primární aminoskupiny. Tyto útvary se stabilizují odštěpením amoniaku na aldiminy a ketiminy:



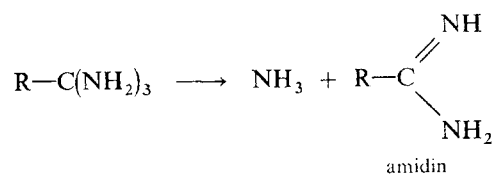
Stálými geminálními diaminosloučeninami jsou močovina a guanidin, kde je stabilizačním faktorem přilehlá dvojná vazba:



Podobně chybí v chemii dusíku sloučeniny, ve kterých by na atom dusíku byly vázány dvě hydroxyskupiny. U těchto sloučenin dochází ihned k odštěpení vody za vzniku nitrososloučenin:



Ze stejných důvodů neexistují v chemii dusíku ani sloučeniny s třemi aminoskupinami na jediném atomu uhlíku. Odštěpením amoniaku se tvoří poměrně stálé amidiny:



Typickými sloučeninami, jimiž se chemie dusíku odlišuje od chemie fosforu a arsenu, jsou nitrily  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ , deriváty kyanovodíku  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

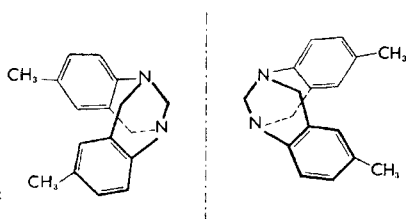
### 10.1.3 Stereochemie dusíkatých derivátů

Atom dusíku, který obsahuje ve valenční sféře pět elektronů, z nichž dva patří orbitalům s a tři orbitalům p, by měl mít např. v molekule amoniaku vazebné úhly  $90^\circ$ . Ale podobně jako v molekule vody je i zde v důsledku hybridizace orbitalů 2s volného elektronového páru s orbitaly 2p elektronů, které vytvářejí vazby k atomům vodíku, vazebný úhel zvětšen na  $106^\circ 47'$ . Mezi atomem dusíku a atomy vodíku byly stanoveny vzdálenosti 0,1014 nm a mezi atomy vodíku 0,1628 nm. Podle toho je atom dusíku na vrcholu ploché trojboké pyramidy vysoké 0,381 nm a atomy vodíku obsazují vrcholy podstavy. Podobné hodnoty byly nalezeny i pro aminy, při čemž úhel  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  se při přechodu od sekundárního aminu k terciárnímu „rozevívá“, tedy zvětšuje.

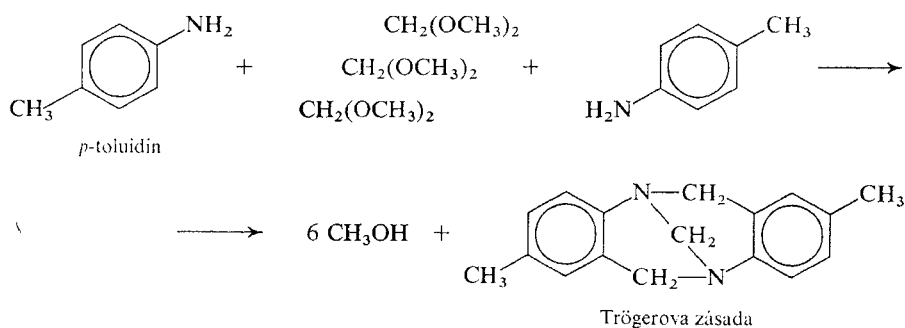
Terciární amin se třemi různými alkyly by teoreticky mohl vykazovat optickou izomerii. Přes úsilí různých autorů se však nikdy nepodařilo tuto izomerii u trialkyl-

aminů uvedeného typu zjistit. Optická izomerie by předpokládala existenci dvou pyramid, které by se měly k sobě jako pravá ruka k levé. Spektrální studium amoniaku ukázalo, že energetický rozdíl mezi dvěma takovými pyramidami je velmi malý ( $25,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), takže jedna snadno přechází v druhou. Podobně je tomu i u trialkylaminů, kde dochází, pokud nejsou substituenty fixovány (viz dále), k překlopení

Obr. 68. Trögerova zásada:

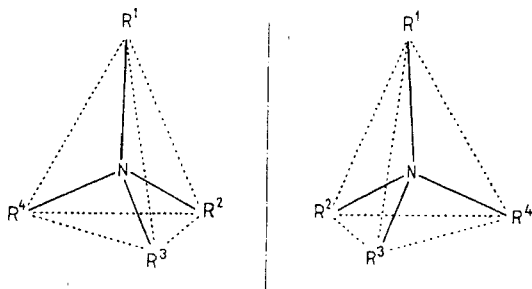


jedné formy v druhou, a proto se ani zde nemůže vyskytovat optická izomerie. Je-li však molekula terciárního aminu konstituována tak, že k tomuto překlopení nemůže dojít, pak jsou předpoklady pro existenci optické izomerie. Takovým terciárním aminem je produkt kondenzace dimethylacetalu formaldehydu s *p*-toluidinem (tzv. Trögerova zásada).



Tuto látku, známou již od roku 1887 (J. Tröger), se podařilo chromatografií na (+)-laktose rozštěpit v antipody (V. Prelog a P. Wieland, 1944). Při chromatografii s petroletherem přechází nejprve pravotočivý izomer, pak racemát a v posledních

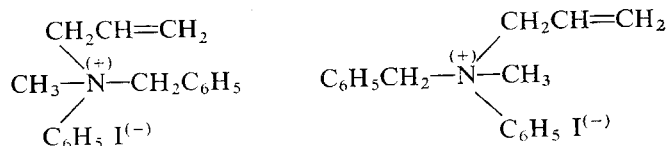
Obr. 69. Optické antipody dusíkatých derivátů



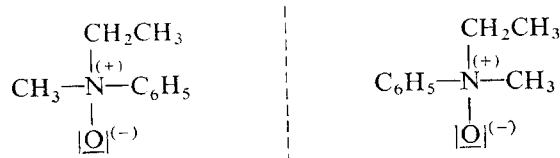
podílech petroletheru je levotočivý antipod. Oba enantiomery mají stejný bod tání (128 °C) a hodnotu specifické otáčivosti +7° a -7°.

Má-li tetraalkylamoniová sůl nebo trialkylaminoxid každý alkyl jiný, jsou reálné předpoklady pro optickou izomerii. U čtyřvazného dusíkového atomu se všechny čtyři orbitály  $sp^3$  účastní tvorby vazeb (str. 424), takže dusík je ve středu tetraedru a alkyly leží v jeho vrcholech. Jsou-li alkyly nestejně, mohou existovat antipodní tetraedry, a tím i optická izomerie (obr. 69).

Kvartérní amoniovou solí rozštěpenou v antipody je např. allyl-benzyl-fenyl-methylamoniumjodid (W. J. Pope, 1899). Tato kvartérní sůl byla převedena na (+)α-bromkafr-π-sulfonát, jehož krystalizací byly získány dvě soli, (+)α-bromkafr-π-sulfonát pravotočivé a (+)α-bromkafr-π-sulfonát levotočivé kvartérní zásady. Každá z nich byla pak převedena jodidem draselným v příslušný kvartérní jodid:



Příkladem trialkylaminoxidu, který byl rozštěpen v enantiomery, je ethylfenyl-methylaminoxid (J. Meisenheimer, 1908):

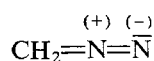


I v tomto případě bylo ke štěpení použito krystalizace α-bromkafr-π-sulfonátu racemického aminoxidu.

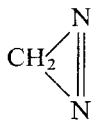
Ze sloučenin, které obsahují násobné vazby mezi atomy dusíku, byly studovány hlavně azolátky, azoxysloučeniny, azidy, diazomethan a cyklodiazomethan. Azoxysloučeniny i azolátky se mohou vyskytovat v geometrických formách (str. 420). Molekula methylazidu je podobně jako molekula azoimidu tvořena lineárním článkem složeným ze tří atomů dusíku a uhlíkový atom svírá s dusíkem úhel 135° (v azoimidu je úhel vazby vodíku k dusíku 110°). Délky vazeb jsou patrné z obrázku:



Měřením vzdáleností mezi atomy v molekule diazomethanu  $\text{CH}_2\text{N}_2$  se zjistilo, že tato sloučenina má acyklickou strukturu, ačkoliv dlouho se předpokládala cyklická stavba. Tu má podle dnešních názorů cyklo diazomethan, který je na rozdíl od žlutého diazomethanu bezbarvý.



diazomethan



cyklo diazomethan

## 10.2 Nitrolátky

Nitrolátky patří k nejdůležitějším dusíkatým derivátům. V aromatické řadě jsou zpravidla základními surovinami pro výrobu dalších významných dusíkatých sloučenin. Proto se některé nitrolátky vyrábějí ve velkém množství.

### 10.2.1 Fyzikální vlastnosti a biologické účinky

Nižší nitrolátky jsou bezbarvé nebo nažloutlé kapaliny, málo rozpustné ve vodě, mírného nebo intenzivnějšího zápachu, který bývá pro aromatické nitrolátky charakteristický (po hořkých mandlích). Terc.butylová skupina uděluje některým aromatickým nitrolátkám typický zápach připomínající pižmo. Proto má např. 3-terc.butyl-2,4,6-trinitrotoluen (Bauerovo pižmo) a 2,4,6-trinitro-5-terc.butyl-1,3-dimethylbenzen (xylenové pižmo) upotřebení ve voňavkářství. Některé nitroderiváty aromatických uhlovodíků jsou krystalické, jiné destilují s vodní párou. Přehled fyzikálních vlastností typických nitrolátek je uveden v tab. 45.

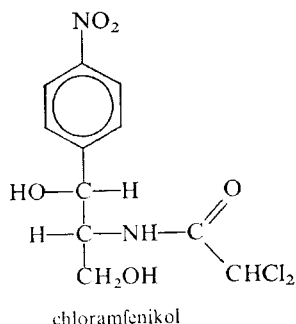
Nitrolátky, zvláště aromatické, jsou většinou jedovaté. 2,4-Dinitrochlorbenzen vyvolává u osob k tomu disponovaných velmi nepříjemné ekzémy. Některé nitrofenoly se vyznačují insekticidními účinky, a proto se jich používá proti škůdcům kul-

Tabulka 45. Body tání a body varu nitrolátek

Název nitrolátky	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)	Název nitrolátky	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)
Nitromethan	–	101	<i>p</i> -Nitrotoluen	54,5	238
Nitroethan	–	115	2,4-Dinitrotoluen	71	–
Tetranitromethan	–	126	2,4,6-Trinitrotoluen	81	–
Nitrobenzen	6	211	Fenylnitromethan	–	226
<i>m</i> -Dinitrobenzen	90	303	1-Nitronaftalen	61,5	304
<i>o</i> -Nitrotoluen	–4	222	1,5-Dinitronaftalen	214	–
<i>m</i> -Nitrotoluen	16	227	1,8-Dinitronaftalen	178	–



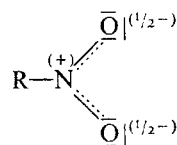
turních rostlin. Jednou z mála přírodních nitrolátek je antibiotikum chloramfenikol, který se dnes vyrábí ve velkém měřítku synteticky a používá se např. k léčení černého kašle. U tohoto antibiotika, jak tomu bývá často v podobných případech, je z možných čtyř stereoizomerů (dva asymetrické uhlíky) jen jeden (D-(-)-threo) biologicky účinný.



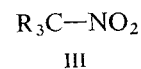
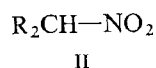
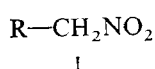
V infračerveném spektru nitrolátek nacházíme absorpční pásy v oblasti vlnočtu 1500 až 1570 a 1300 až 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

### 10.2.2 Reakce nitrolátek

Měřením se zjistilo, že délka všech vazeb mezi dusíkem a kyslíkovými atomy v molekule nitromethanu je stejná (0,121 nm) a odpovídá hodnotě ležící mezi hodnotou délky jednoduché a dvojně vazby mezi dusíkem a kyslíkem ( $\text{N}-\text{O}$  0,136 nm,  $\text{N}=\text{O}$  0,118 nm). Můžeme tedy formulovat nitrosloučeniny nejlépe takto:



V dalších výkladech budeme používat zjednodušené formulace  $\text{R}-\text{NO}_2$ . Podle povahy uhlíku, na kterém je vázána nitroskupina, rozdělujeme nitrolátky na primární (I), sekundární (II) a terciární (III):



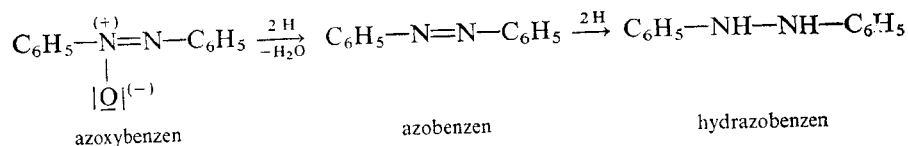
Aromatické nitrosoutherniny jsou podle toho nitrolátky terciární.

#### Acidita a tautomerie primárních a sekundárních nitrolátek

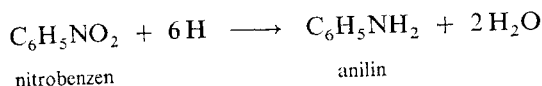
Vlivem kladně nabitého atomu dusíku dochází k uvolnění vazeb vodíku k uhlíku v poloze  $\alpha$  u primárních a sekundárních nitrolátek. Proto se tento vodík odštěpi jako



V alkalickém prostředí se zinkem redukuje azoxybenzen dále na azobenzen a ten na hydrazobenzen, který je konečným produktem redukce nitrobenzenu zinkovým prachem v roztoku NaOH:

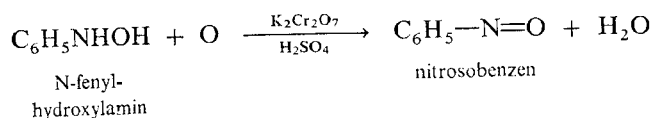


Provádí-li se redukce nitrolátek kovy (cínem nebo železem) a zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, vzniká primární aromatický amin, např. z nitrobenzenu anilin:

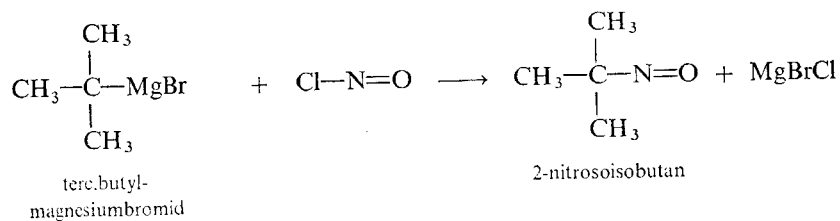


Povšimněme si nyní jednotlivých meziproductů redukce nitrosloúčenin v alkalickém prostředí podrobněji.

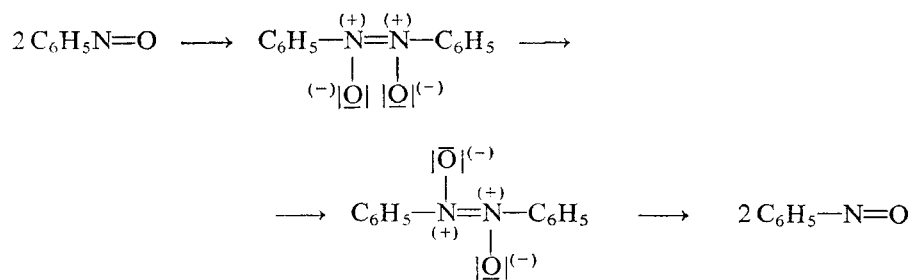
Aromatické nitrosloúčeniny nelze získat přímou redukcí nitrolátek, a proto se zpravidla připravují z arylhydroxylaminů oxidací chromsirovou směsí:



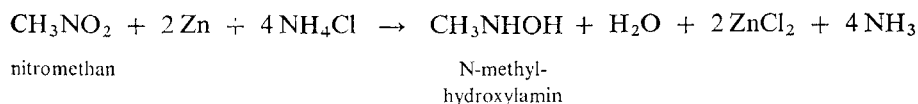
Jinou cestou k přípravě nitrosolátek je reakce Grignardova činidla s nitrosylhalogenidy. Tak byla získána i nejjednodušší alifatická nitrosloúčenina – 2-nitrosoisobutan:



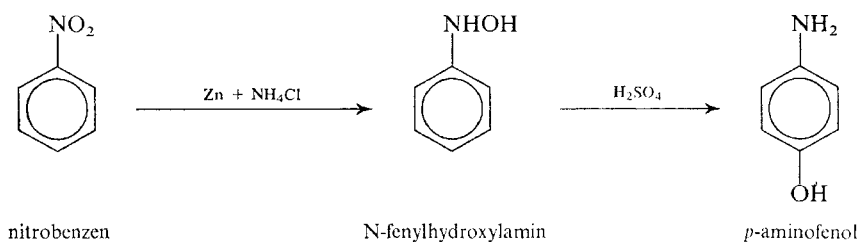
Nitrosloúčeniny většinou velmi snadno dimerují. Tak přechází modrý kapalný nitrosobenzen v bezbarvý krystalický dimer, který se zahříváním mění zpět v monomerní nitrosobenzen. Analýza dimeru nitrosobenzenu pomocí difrakce paprsků X ukázala, že tento dimer má konfiguraci *cis*, která zvýšenou teplotou přechází ve stabilnější uspořádání *trans*:



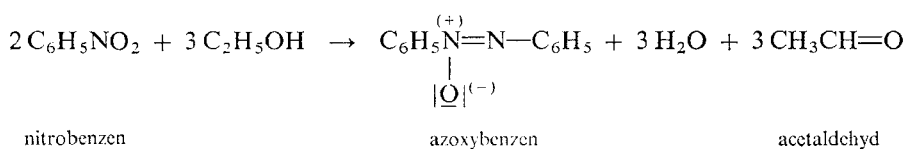
N-Alkylhydroxylaminy se podobně jako N-arylhydroxylaminy (str. 429) připravují z příslušných nitrolátek redukcí zinkovým prachem v roztoku chloridu amonného:



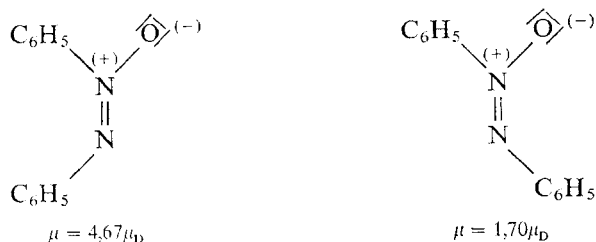
Důležitou přeměnou N-fenylhydroxylaminu (bod tání 81 °C) je jeho přesmyk na *p*-aminofenol působením kyseliny sírové. *p*-Aminofenol, který je součástí fotografické vývojky Rodinal a slouží k výrobě jiné vývojky, metolu (str. 472), lze získat přímo elektrolitickou redukcí nitrobenzenu v kyselině sírové jako elektrolytu. I při této přípravě *p*-aminofenolu vzniká nejprve redukcí nitrobenzenu N-fenylhydroxylamin a ten pak v kyselém prostředí přesmykuje na *p*-aminofenol:



Aromatické azoxylátky lze kromě kondenzací nitrosolátek s N-arylhydroxylaminy (str. 429) připravit z nitrolátek redukcí ethylalkoholem v přítomnosti alkalického hydroxidu. Při této redukcí alkohol předává svůj vodík a sám přechází na acetaldehyd:



Azoxybenzen se může podobně jako azobenzen vyskytovat ve dvou formách, geometrických izomerech (*cis* a *trans*). Oba izomery byly dokázány měřením dipólových momentů, přičemž dipólový moment izomeru *cis* je mnohem větší.

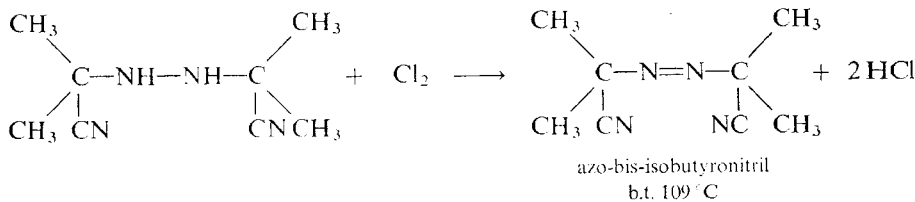
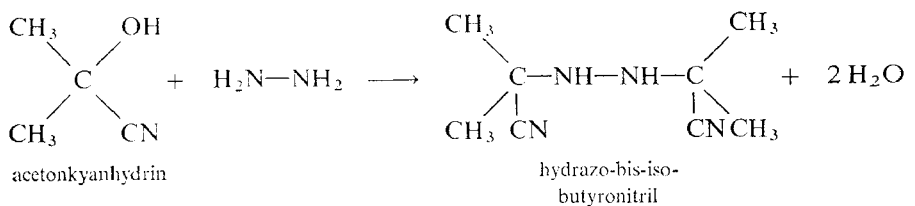


V důsledku menších sterických interakcí objemových fenylových zbytků u *trans*-azoxybenzenu je tento izomer stálejší než *cis*-azoxybenzen. Proto také *cis*-azoxybenzen přechází na *trans*-izomer (např. působením ultrafialového záření).

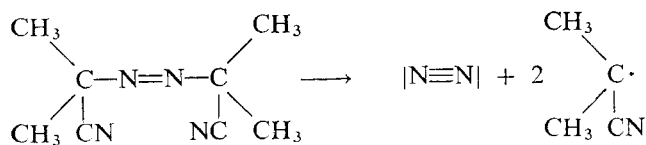
Aromatické azolátky se většinou získávají oxidací hydrazolátek. Jsou to oranžově červené až červené krystalické sloučeniny, které jsou základem důležité skupiny azobarviv (str. 480).



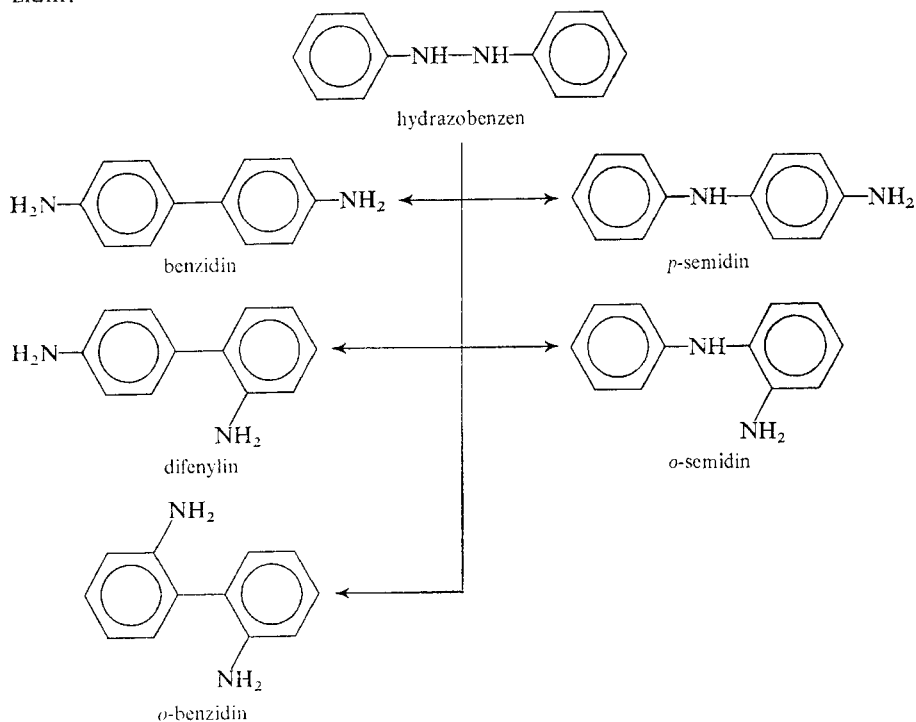
Z alifatických azosloučenin je významný tzv. azo-bis-isobutyronitril, používaný jako katalyzátor radikálových polymerací. Připravuje se reakcí kyanhydrinu acetonu s hydrazinem a oxidací získané hydrazolátky chlorem nebo bromem:



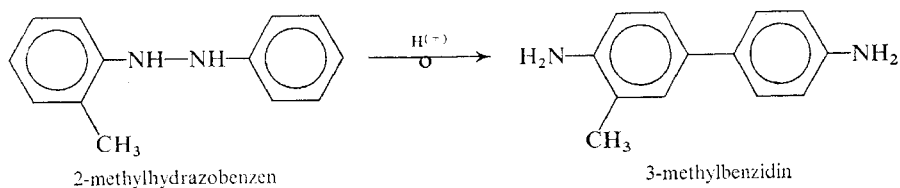
Katalytický účinek azo-bis-isobutyronitrilu při polymeracích se vykládá rozpadem molekuly na dusík a dva radikály, které pak iniciují radikálovou polymeraci:



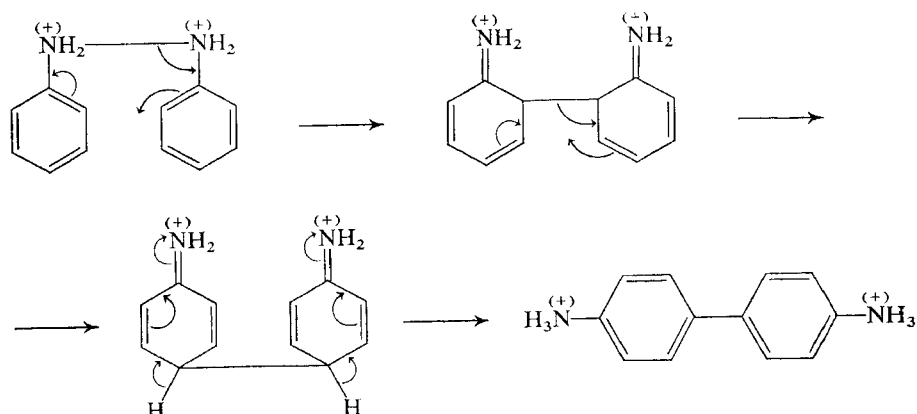
Aromatické hydrazolátky, vyráběné redukcí nitrolátek zinkovým prachem v alkoholickém roztoku alkalického hydroxidu (str. 430), jsou důležitými surovinami k získávání benzidinu a jiných podobných sloučenin. Jde o působení minerální kyseliny na hydrazobenzen, kdy vzniká směs pěti aminů, z nichž nejvýznamnější je benzidin:



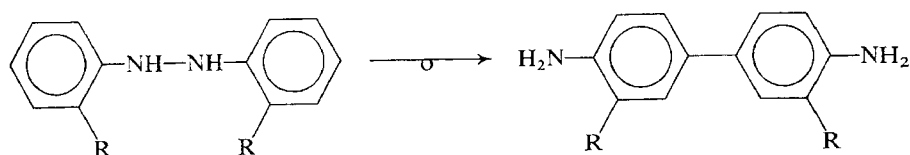
Bylo prokázáno, že benzidinový přesmyk je intramolekulární. Přesmyk 2-methylhydrazobenzenu totiž poskytuje jako jediný produkt 3-methylbenzidin prostý benzidinu, který by při intermolekulárním průběhu reakce musel vznikat



Tvorba benzidinu z hydrazobenzenu se zpravidla vykládá takto: Protonizací obou atomů dusíku vzniká sůl, která přesunem vazeb (bez přerušení spojení kruhů) přechází na sůl benzidinu:

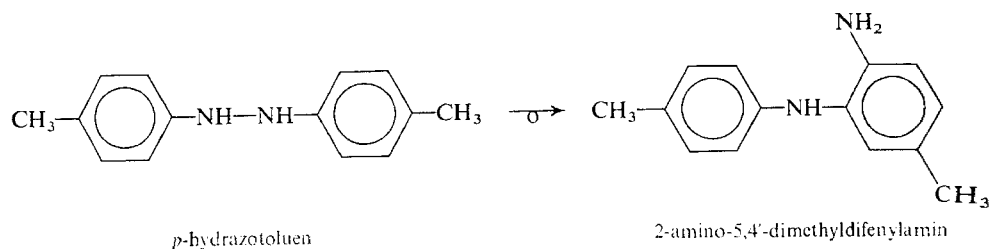


Tímto přesmykem se získává nejen benzidin, ale i tzv. *o*-tolidin ( $R = \text{CH}_3$ ) a dianisidin ( $R = \text{OCH}_3$ ) z *o*-hydrazotoluenu, resp. z *o*-hydrazoanisolu:



Benzidin, *o*-tolidin a dianisidin se používají při výrobě některých azobarviv (str. 481).

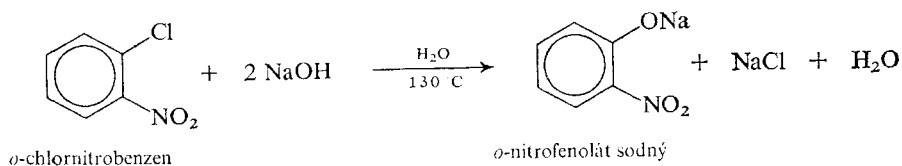
Jsou-li polohy *para* u aromatické hydrazosloučeniny obsazeny, proběhne účinkem zředěných minerálních kyselin jen částečné přesmykování na derivát difenylaminu. Proto mluvíme o přesmykování semidinovém (z lat. semi = polo):



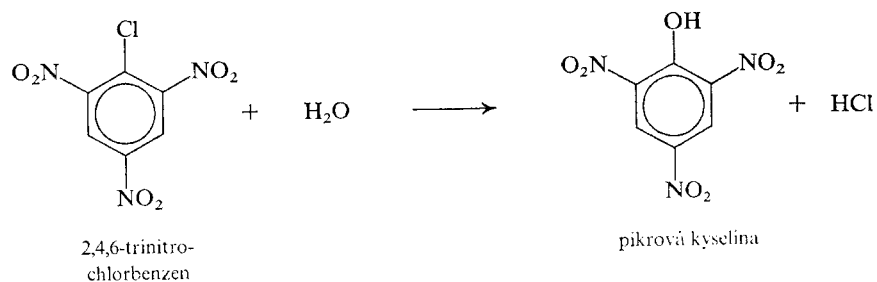
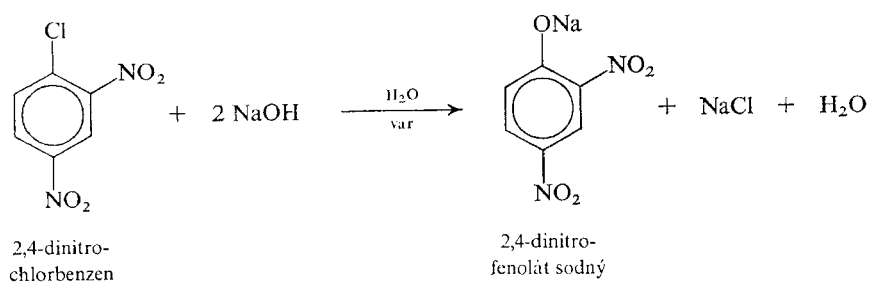
Produkty semidinového přesmyku se též tvoří ze samotného hydrazobenzenu (str. 433).

## Nukleofilní substituce u halogenitrolátek

V halogenitrosloučeninách, které mají halogen v poloze *ortho* nebo *para* k nitroskupině, se projevuje zvýšená reaktivita halogenu při nukleofilních substitučních reakcích. Zatímco přeměna chlorbenzenu na fenol probíhá velmi neochotně a vyžaduje energické podmínky (konc. roztok NaOH a teplotu 200 až 300 °C), nastává obdobná reakce s *o*-chlornitrobenzenem nebo *p*-chlornitrobenzenem mnohem snáze:



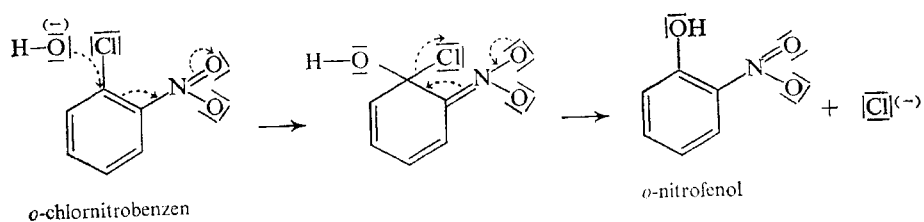
Ještě ochotněji probíhá reakce hydroxidu sodného s 2,4-dinitrochlorbenzenem; k rozkladu 2,4,6-trinitrochlorbenzenu (pikrylchloridu) na pikrovou kyselinu stačí již dokonce voda:



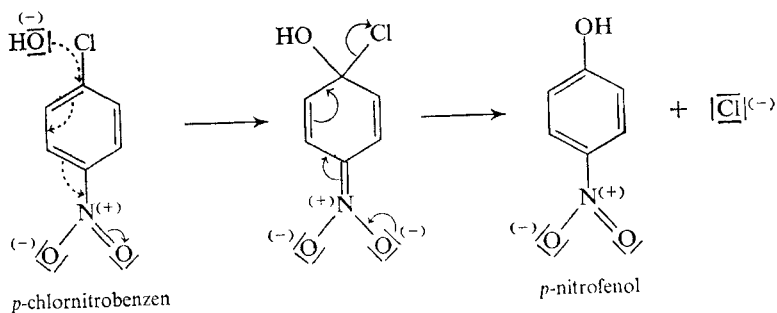
Při reakci uvedených halogenitrobenzenů s NaOH atakuje hydroxylový anion molekulu halogenitrobenzenu v místě s nejmenší hustotou elektronů. V důsledku tahu elektronů směrem ke kyslíku nitroskupiny a vlivem indukce je místem nejmenší elektronové hustoty uhlík, na který je vázán halogen. V mezistadiu má chlorový



atom snahu oddisociovat jako anion, čímž se obnoví aromatický systém a vznikne nitrofenol:



Podobná reakce probíhá s *p*-chlornitrobenzenem, kde aktivační účinek nitroskupiny na uhlík nesoucí atom chloru je přenesen pomocí dvojných vazeb:

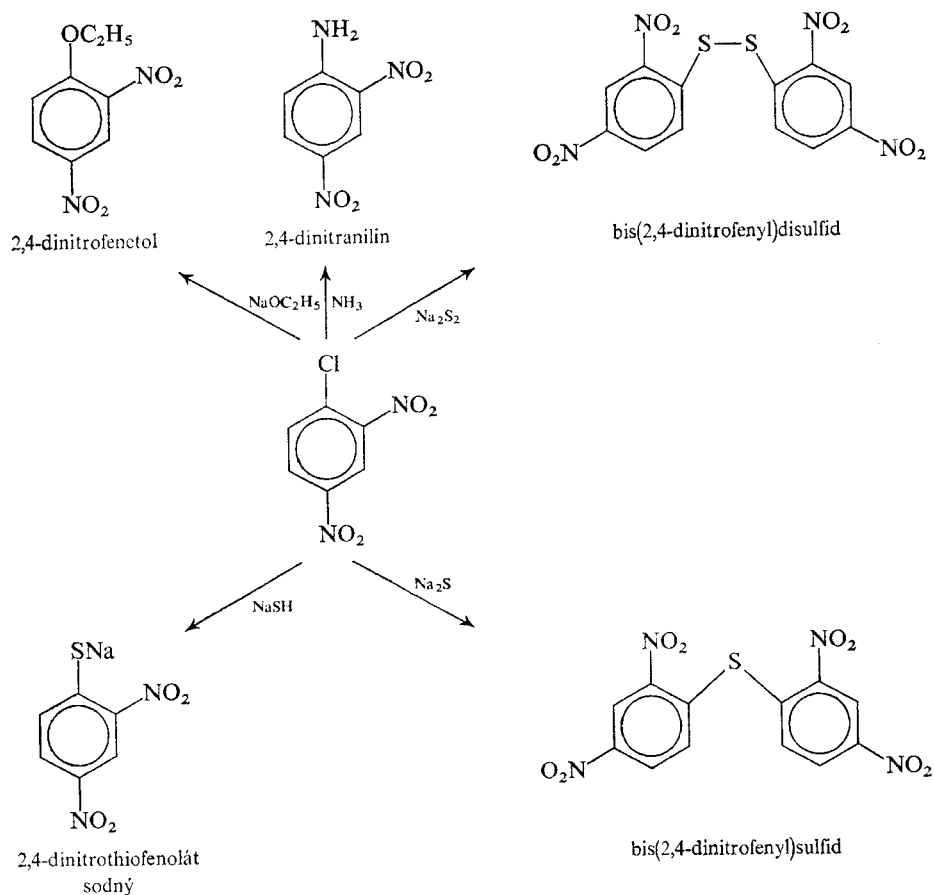


Zvýšená reaktivita halogenu v halogennitrolátkách, u nichž je halogen v poloze *ortho* a *para* k nitroskupině, se projevuje i při reakci s ostatními nukleofilními činidly, např. s alkoholáty, se sulfidy i hydrosulfidy a disulfidy alkalických kovů, s amoniakem, aminy, hydrazinem apod. (str. 437).

Nitrofenoly, zvláště ty, které mají nitroskupiny v poloze *ortho* nebo *para* k hydroxylové skupině, vykazují vyšší kyselost než fenol. Vlivem silně elektronegativního kyslíkového atomu v nitroskupině je vyvolán tah elektronů, který se indukcí přenáší až mezi kyslík a vodík. Proto se vodík hydroxylové skupiny snadno odštěpuje jako proton. 2,4,6-Trinitrofenol (pikrová kyselina) dokonce dosahuje acidity silných minerálních kyselin (tab. 46).

Tabulka 46. Disociační konstanty nitrofenolů

	K		K
Fenol	$1,3 \cdot 10^{-10}$	2,4-Dinitrofenol	$1,1 \cdot 10^{-5}$
<i>o</i> -Nitrofenol	$6,8 \cdot 10^{-8}$	2,6-Dinitrofenol	$2,6 \cdot 10^{-5}$
<i>m</i> -Nitrofenol	$3,3 \cdot 10^{-9}$	2,3-Dinitrofenol	$1,2 \cdot 10^{-6}$
<i>p</i> -Nitrofenol	$7,0 \cdot 10^{-8}$	2,4,6-Trinitrofenol	$4,2 \cdot 10^{-1}$

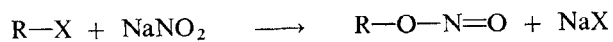
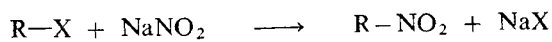


## 10.2.3 Získávání nitrolátek

### 10.2.3.1 Alifatické nitrolátky

#### 10.2.3.1.1 Příprava alkylací dusitanů

Alifatické nitrolátky se získávají jinak v laboratoři a jinak v průmyslu. V prvním případě, kdy záleží hlavně na čistotě konečných produktů a často také na tom, aby se vystačilo s co nejjednodušším laboratorním vybavením, používáme většinou alkylace alkalických dusitanů. Tato metoda ovšem splňuje pouze druhý požadavek; její provedení je snadné, ale vzniká směs alifatických nitrolátek a alkylnitritů:

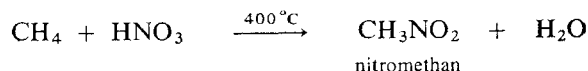




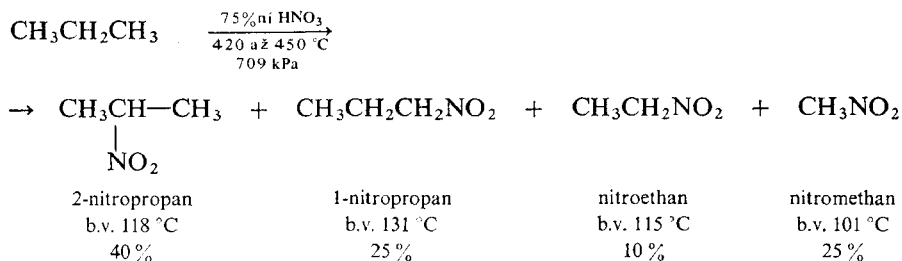
k dusíku. S podobným jevem jsme se setkali při alkylaci siřičitanů (str. 399), kdy se tvoří soli sulfonových kyselin; podobně alkylací alkalických kyanidů vznikají jako hlavní produkty nitrily.

### 10.2.3.1.2 Příprava nitrací uhlovodíků

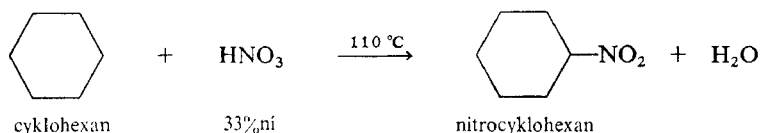
V technické praxi, kdy záleží hlavně na tom, aby suroviny byly co nejlevnější, se alifatické nitrolátky připravují zahříváním nasycených uhlovodíků se zředěnou kyselinou dusičnou nebo s kysličníky dusíku. Reakci říkáme *nitrace* a z methanu při ní vzniká působením kyseliny dusičné nitromethan:



Nitrací homologických uhlovodíků kyselinou dusičnou se tvoří směs izomerních nitrolátek, které mají stejný počet uhlíkových atomů jako výchozí uhlovodík. Kromě toho však dochází ke štěpení uhlíkatého řetězce uhlovodíku a k nitraci fragmentů. Tak se průmyslově získává z propanu směs nitrolátek, v níž je vedle 2-nitropropanu jako hlavního produktu obsažen ještě 1-nitropropan, nitromethan a nitroethan. Poněvadž jednotlivé produkty mají rozdílný bod varu, lze směs dělit destilací.

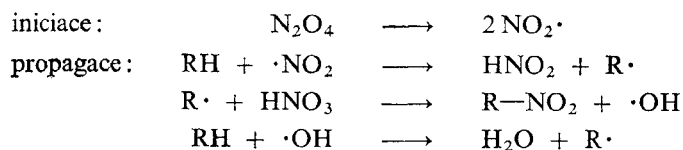


Cyklohexan, ve kterém jsou všechny uhlíkové atomy rovnocenné, dává při působení zředěné kyseliny dusičné za poměrně mírných podmínek, kdy nemůže dojít ke štěpení vazeb mezi atomy uhlíku, jako jediný produkt nitrocyklohexan:



Nitrace alifatických a alicyklických uhlovodíků je radikálovou substituční reakcí. Reakci zahajuje nitrylový radikál, vzniklý z kysličníku dusičitého, který je v kyselině dusičné vždycky obsažen. Tento nitrylový radikál atakuje molekulu uhlovodíku a vzniká alkylový radikál a kyselina dusitá. Alkylový radikál působí na dusičnou

kyselinu, čímž se tvoří nitrolátka a hydroxylový radikál, který pak reaguje s molekulou nasyceného uhlovodíku za vzniku nového alkylového radikálu a vody. Alkylový radikál může dále atakovat molekuly kyseliny dusičné za tvorby nitrolátky atd. Nitrace nasycených uhlovodíků je tedy řetězovou reakcí:

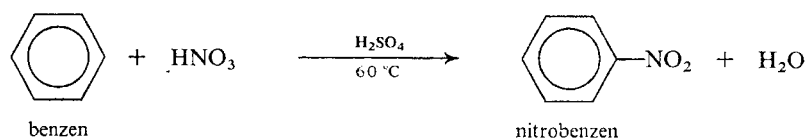


Z průběhu nitrace propanu (str. 439) vidíme, že v reakční směsi převládá 2-nitropropan. To souhlasí s tím, co víme o stálosti a snadnosti tvorby alkylových radikálů (str. 98). Poněvadž sekundární alkylové radikály se tvoří snáze a jsou stabilnější než radikály primární, je sekundární nitrolátka, 2-nitropropan, v přebytku. Nitrace propanu prováděná v technologickém měřítku zpřístupnila nitromethan, nitroethan a oba nitropropany.

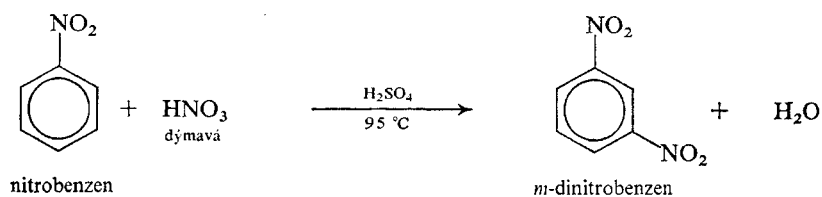
### 10.2.3.2 Nitrace aromatických uhlovodíků a jejich derivátů

Nitrace aromatických uhlovodíků

Jedinou významnou metodou přípravy aromatických nitrolátek je nitrace aromatických uhlovodíků. Z hlediska mechanismu je nitrace aromatických sloučenin iontovou reakcí, a to elektrofilní substitucí (str. 217). Nejjednodušším případem průmyslové nitrace je výroba nitrobenzenu z benzenu pomocí směsi koncentrované kyseliny dusičné a sírové (tzv. nitrační směsi):

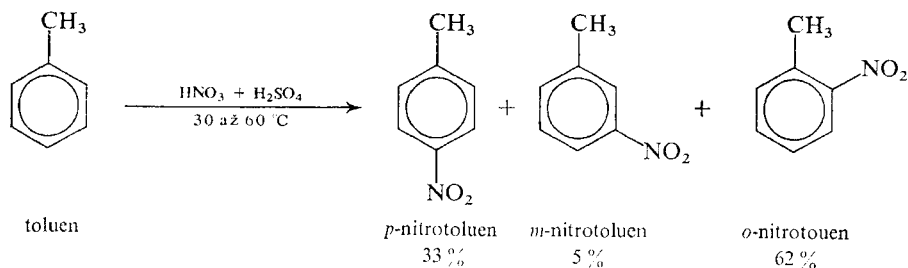


Nitroskupina odčerpává z benzenového jádra elektrony a zmenšuje tak jeho reaktivitu k elektrofilním činidlům. Proto vyžaduje nitrace nitrobenzenu energické podmínky. Vzniká směs všech tří izomerních dinitrobenzenů, ve které značně převládá *m*-dinitrobenzen:

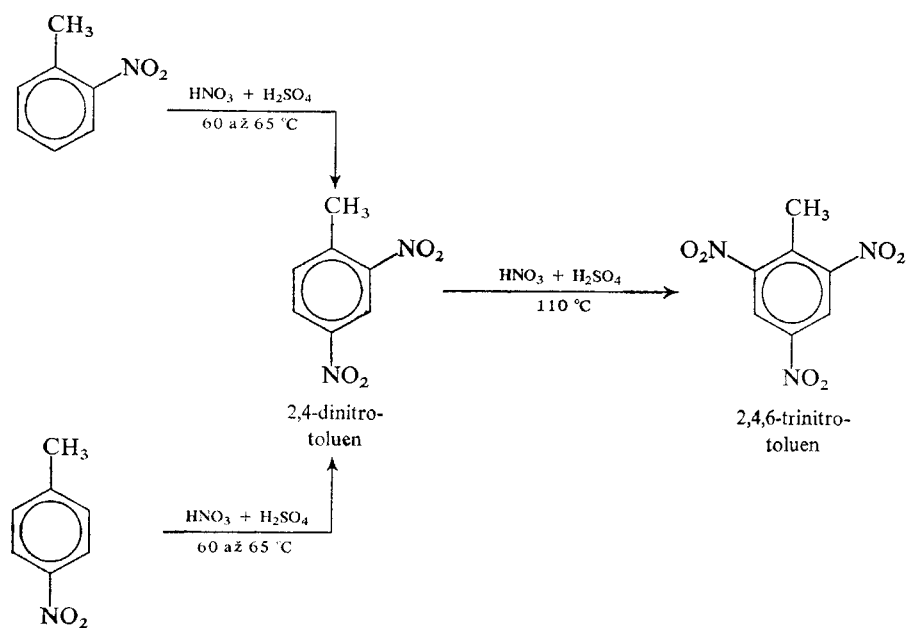


Třetí nitroskupinu lze do benzenového jádra přímo vpravit jen obtížně a za velkých ztrát, proto se trinitrobenzen připravuje oklikou (str. 442).

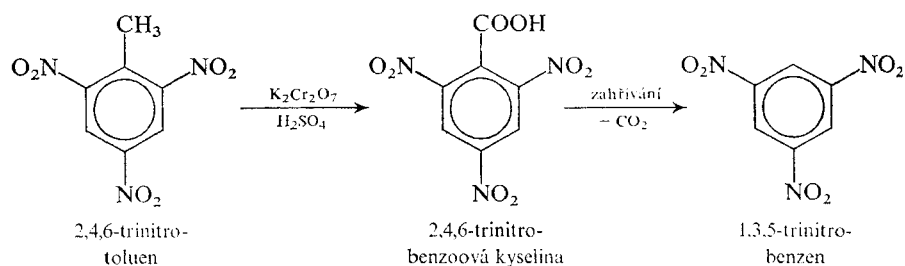
Velký praktický význam má nitrace toluenu. Působením nitrační směsi vzniká z toluenu směs *o*-nitrotoluenu, *p*-nitrotoluenu a malého množství *m*-nitrotoluenu, která se dělí destilací v koloně za vakua. Jako první přechází *o*-nitrotoluen; *p*-nitrotoluen zůstává v destilační podobě a vyloučí se po ochlazení v krystalické formě (bod tání 51 °C).



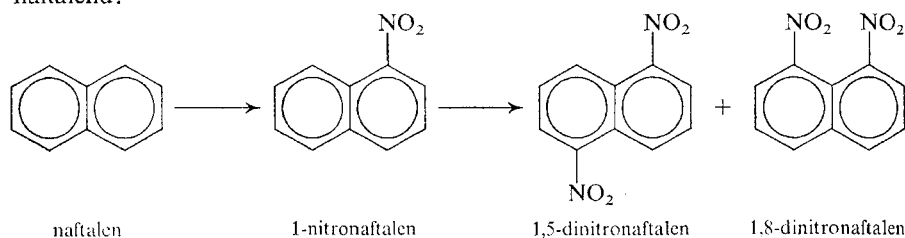
Poněvadž methylová skupina aktivuje benzenové jádro (str. 223), probíhá nitrace toluenu do dalších stupňů snadněji než obdobná nitrace benzenu, resp. nitrobenzenu. Produktem nitrace *p*-nitrotoluenu nebo *o*-nitrotoluenu je 2,4-dinitrotoluen. Nitračí 2,4-dinitrotoluen se vyrábí 2,4,6-trinitrotoluen, používaný jako výbušina (TNT, tritol):



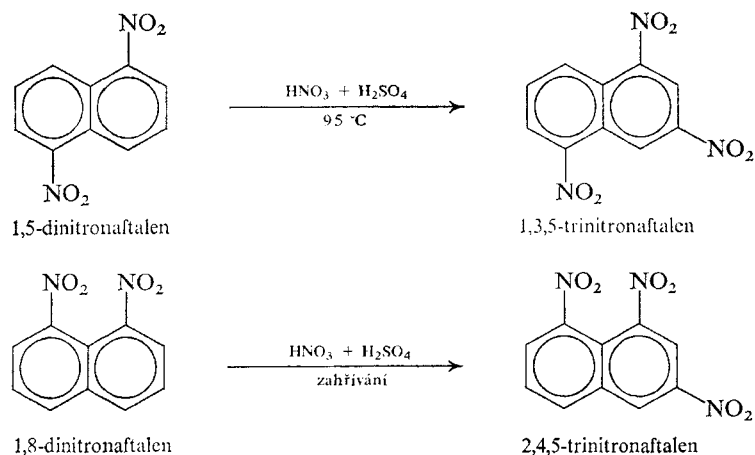
2,4,6-Trinitrotoluen lze poměrně snadno převést na 1,3,5-trinitrobenzen, který nevzniká přímo nitrací benzenu. Nejprve se trinitrotoluen oxiduje na 2,4,6-trinitrobenzoovou kyselinu, která se pak dekarboxyluje zahříváním:



Nitrace naftalenu probíhá snáze než nitrace benzenu. Nitrací do prvního stupně vzniká 1-nitronaftalen a jeho další nitrací se získá směs 1,5-dinitronaftalenu a 1,8-dinitronaftalenu:



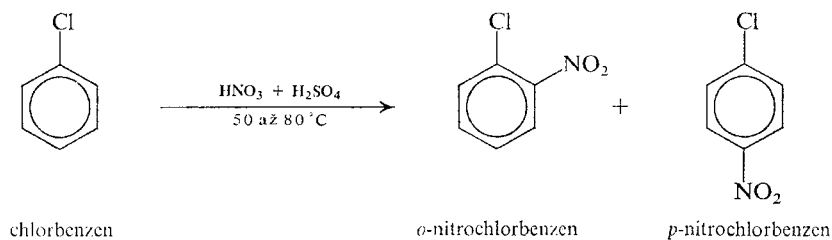
Nitrace naftalenu do třetího stupně je možná jen za podmínky, že v jednom benzenovém jádru budou dvě nitroskupiny. Vzhledem k povaze nitroskupin mohou dvě nitroskupiny ve stejném benzenovém jádru zaujmout pouze vzájemnou polohu *meta*. Energickou nitrací obou dinitronaftalenů se proto získají tyto trinitronaftaleny:



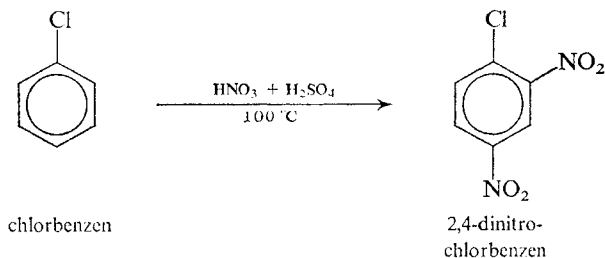
V praxi se při nitraci postupuje tak, že k nitrační směsi se za intenzivního míchání přidává uhlovodík. Reakce bývá provázena vývojem tepla, a proto je nutné chlazení. Po vnesení veškeré látky, kterou nitrujeme, se pokračuje v míchání a někdy se reakční směs ještě zahřívá na přiměřenou teplotu. Potom se směs zředí vodou nebo ledem a vyloučená olejovitá vrstva nebo krystaly nitrolátky se oddělí, promyjí, vysuší a předestilují (obvykle ve vakuu) nebo překrystalují, jde-li o pevnou látku.

#### Nitrace arylhalogenidů

Kromě nitrace aromatických uhlovodíků jsou velmi důležité nitrace některých substitučních derivátů aromatických uhlovodíků. Technicky se provádí nitrace chlorbenzenu. Přitom vzniká směs *o*-nitrochlorbenzenu a *p*-nitrochlorbenzenu:

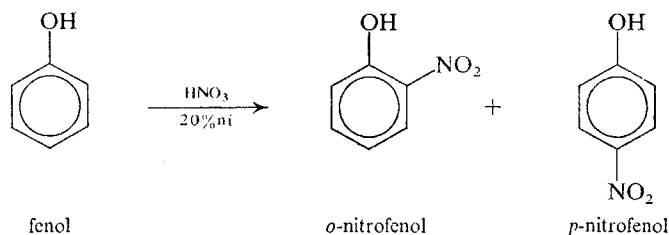


Usilovnou nitrací chlorbenzenu se vyrábí 2,4-dinitrochlorbenzen:



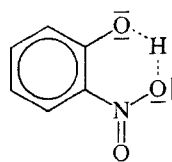
#### Nitrace fenolů

Nitraci fenolů lze uskutečnit při mírnějších podmínkách než nitraci benzenu, protože hydroxyskupina usnadňuje elektrofilní substituci. Pro obyčejný fenol stačí dokonce zředěná dusičná kyselina. Při tom vzniká směs *o*-nitrofenolu a *p*-nitrofenolu:

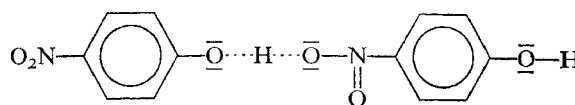




Oba izomerní nitrofenoly se dělí destilací s vodní párou. Přečází pouze *o*-nitrofenol, kdežto *p*-nitrofenol zůstává v destilační nádobě. Vysvětluje se to tvorbou vodíkových vazeb mezi kyslíkovými atomy obou skupin. *o*-Nitrofenol obsahuje vodíkový můstek uvnitř molekuly (intramolekulární), kdežto *p*-nitrofenol vytváří vodíkové můstky mezi jednotlivými molekulami (intermolekulární):



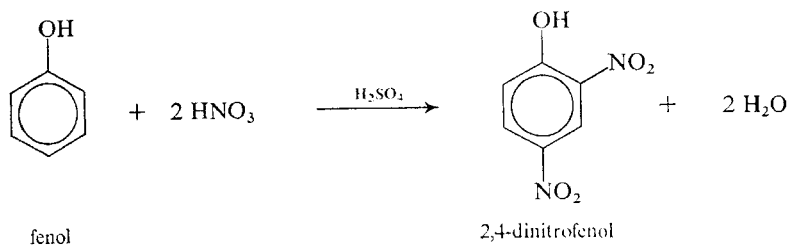
intramolekulární  
vodíkový můstek



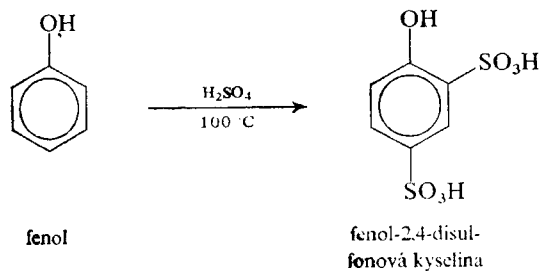
intermolekulární  
vodíkový můstek

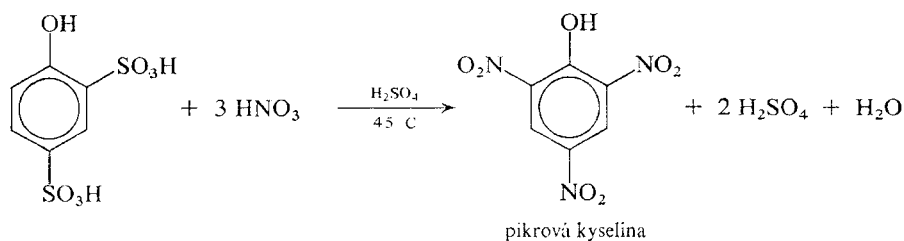
Útvar vzniklý z *o*-nitrofenolu je na rozdíl od vysokomolekulárního útvaru tvořeného vodíkovými můstky z *p*-nitrofenolu nízkomolekulární a má kulový tvar, takže je těkavější a destiluje s vodní párou.

Úsilovnější nitrací fenolu se získává 2,4-dinitrofenol:



Velmi důležitý nitroderivát, 2,4,6-trinitrofenol čili kyselinu pikrovou, lze připravit energickou nitrací fenolu. Nitrace však probíhá bouřlivě a dochází ke ztrátám fenolu jeho oxidací, proto se při výrobě kyseliny pikrové postupuje v praxi tak, že se fenol nejprve sulfonuje a pak se směs fenolsulfonových kyselin, v níž převládá fenol-2,4-disulfonová kyselina, nitruje nitrací směsí. Přitom probíhá výměna sulfonových skupin za nitroskupiny a nitrace do třetí polohy:





Pikrová kyselina je žlutá krystalická látka (o bodu tání 122 °C), vyznačující se silně hořkou chutí (řec. pikros = hořký). Používá se jí k identifikaci aminů, s kterými zpravidla vytváří pěkně krystalující soli zvané pikrany (pikráty), jež mívají ostrý bod tání. To umožňuje čištění těchto zásad i jejich charakterizaci. Kromě toho vytváří kyselina pikrová s některými sloučeninami (např. s aromatickými uhlovodíky) stále komplexy  $\pi$ . Důležité použití má jako trhavina a třaskavina (Ekrasit).

### 10.2.4 Aplikace nitrolátek

Jak již bylo několikrát v různých souvislostech uvedeno, uplatňují se nitrosloučeniny, zvláště aromatické, jako suroviny k získávání dalších dusíkatých derivátů. V tomto směru je nejdůležitější nitrobenzen, který dává řadu cenných redukčních produktů (str. 429). Podobně jsou významnými surovinami i *o*-nitrotoluen, *p*-nitrotoluen, *m*-dinitrobenzen, *o*-chlornitrobenzen, *p*-chlornitrobenzen, 2,4-dinitrochlorbenzen, 1-nitronaftalen a další. Jako třaskavina a trhavina se uplatňuje 2,4,6-trinitrotoluen a pikrová kyselina ve formě svých solí. Některé nitrolátky (2,4,6-trinitro-3-terc.butyltoluen a 2,4,6-trinitro-5-terc.butyl-1,3-dimethylbenzen) se používají jako parfemační přísady, jiné (nitrované kresoly) jako insekticidy k hubení škůdců ovocných stromů (Nitrosan). Příkladem biologicky důležité nitrolátky je antibiotikum chloramfenikol (str. 428).

## 10.3 Aminy

### 10.3.1 Fyzikální vlastnosti

#### 10.3.1.1 Body varu a rozpustnost

Methylamin, dimethylamin a trimethylamin jsou plyny charakteristického zápachu, který připomíná zápach ryb. Dimethylamin a trimethylamin jsou obsaženy ve slanečkovém láku. Vyšší alifatické aminy jsou už kapalné. Aromatické aminy jsou kapaliny charakteristického slabého zápachu. Diaminy benzenové řady a aminy odvozené od naftalenu a vyšších kondenzovaných uhlovodíků jsou většinou krystalické (tab. 47).

Tabulka 47. Fyzikální konstanty aminů

	Bod varu (°C)		Bod varu (°C)	Bod tání (°C)
Methylamin	-6,5	Anilin	184	
Dimethylamin	7,4	Methylanilin	194	
Trimethylamin	3,5	Dimethylanilin	193	
Ethylamin	17	Ethylanilin	205	
Diethylamin	56	Diethylanilin	215	
Triethylamin	89,5	<i>m</i> -Toluidin	203	
Propylamin	49	<i>o</i> -Toluidin	197	
Butylamin	76	<i>p</i> -Toluidin	200	44
Pentylamin	104	<i>o</i> -Fenylendiamin	258	102
Dodecylamin <sup>a)</sup>	135 při 2 kPa	<i>m</i> -Fenylendiamin	287	63
Ethylendiamin	117	<i>p</i> -Fenylendiamin	267	140
Hexamethylendiamin <sup>b)</sup>	196	1-Naftylamin	300	50
Cyklohexylamin	134	2-Naftylamin	294	112
		Difenylamin	302	54

<sup>a)</sup> Bod tání 28 °C.

<sup>b)</sup> Bod tání 39 °C.

Nejvyšší bod varu v řadě izomerních alifatických aminů má amin primární, kdežto sekundární a rozvětvené aminy mají bod varu nižší.

		Bod varu
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	hexylamin	130 °C při 99 kPa
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	dipropylamin	110,7 °C
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	triethylamin	89,5 °C
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\  \diagdown \qquad \diagup \\  \text{CH} - \text{NH} - \text{CH} \\  \diagup \qquad \diagdown \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3  \end{array}  $	diisopropylamin	84 °C

Za příčinu toho, že primární aminy mají ze skupiny izomerních zásad nejvyšší body varu, se považují vodíkové můstky. I když vodíkové můstky, jež aminy vytvářejí, jsou mnohem slabší než vodíkové můstky u alkoholů, (protože dusík je méně elektro-negativní než kyslík), přece jen jejich vliv na body varů aminů není zanedbatelný. Terciární aminy, které vodíkové můstky tvořit nemohou, mají teplotu varu nejnižší.

Rozpustnost aminů ve vodě klesá se stoupající relativní molekulovou hmotností. Nejnižší aminy jsou dokonale rozpustné ve vodě a většina aminů se rozpouští v organických rozpouštědlech.

Tabulka 48. Vlnočty infračerveného spektra aminů ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

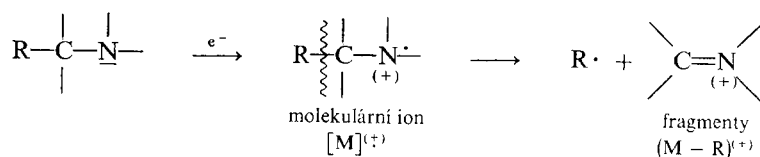
Typ aminu	Valenční vibrace N—H	Deformační vibrace N—H	Valenční vibrace C—N
$\text{RNH}_2$	3500 (2 pásy)	1640 až 1560 900 až 650	1230 až 1030
$\text{ArNH}_2$	3400	1640 až 1560 900 až 650	1360 až 1250
$\text{R}_2\text{NH}$	3350 až 3310	1580 až 1490	1230 až 1030
$\text{ArNHR}$	3450	1580 až 1490	1360 až 1250 1280 až 1180
$\text{R}_3\text{N}$	—	—	1230 až 1030 (2 pásy)
$\text{ArNR}_2$	—	—	1360 až 1250

### 10.3.1.2 Spektrální vlastnosti

Infračervená spektra vykazují absorpční pásy valenčních a deformačních vibrací vazeb C—H a u primárních a sekundárních aminů vazeb N—H (tab. 48).

Spektra jaderné magnetické rezonance (NMR) obsahují pásy kolem hodnoty  $\tau = 5$  až  $8$  ( $\delta = 2$  až  $5$ ), takže tato oblast není dost charakteristická. Nicméně při interpretaci pásů ostatních skupin, obsahujících atomy vodíku, může spektrum NMR prokázat při identifikaci aminů cenné služby.

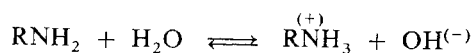
Hmotnostní spektra aminů vykazují signál, který přísluší štěpení molekuly aminu za uhlíkem  $\alpha$  vzhledem k aminoskupině. Tak spolu se signálem, který odpovídá relativní molekulové hmotnosti (molekulární ion), může tato fragmentace velmi jednoduše usnadnit interpretaci celé struktury. Není proto divu, že se dnes hmotnostní spektroskopie velmi využívá při studiu komplikovaných látek, zvláště přírodních.



## 10.3.2 Chemické vlastnosti aminů

### 10.3.2.1 Bazicit a tvorba solí

Alifatické aminy jsou většinou silnějšími zásadami než amoniak, kdežto aromatické aminy jsou zásadami slabšími. Podobně jako amoniak reagují aminy s vodou za vzniku hydroxylových iontů, které jsou příčinou zásaditosti:



Měřítkem zásaditosti je disociační konstanta  $K_b$ , která je definována jako součin koncentrace amoniových a hydroxylových iontů dělený molární koncentrací aminu:

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^{(+)}] [\text{OH}^{(-)}]}{[\text{RNH}_2]}$$

Hodnota disociační konstanty závisí hlavně na druhu rozpouštědla a na teplotě. Poněvadž se v ní vyskytuje záporný exponent (např. disociační konstanta amoniaku je  $K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$  ve vodě při 25 °C), dává se přednost tzv. vyjádření v záporných dekadických logaritmech disociační konstanty:  $\text{p}K_b = -\log K_b$ . Čím je zásada silnější, tím je  $\text{p}K_b$  nižší a naopak. Hodnota  $\text{p}K_b$  velmi slabých zásad se pohybuje kolem 14 (tab. 49).

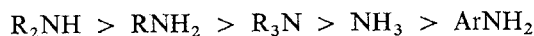
Tabulka 49. Přehled hodnot  $\text{p}K_b$  některých aminů (při 25 °C)

Amoniak	4,75	Anilin	9,42
Methylamin	3,37	Methylanilin	9,20
Dimethylamin	3,22	Dimethylanilin	9,42
Trimethylamin	4,20	<i>o</i> -Toluidin	9,47
Ethylamin	3,27	<i>m</i> -Toluidin	9,30
Diethylamin	2,89	<i>p</i> -Toluidin	8,93
Triethylamin	3,36	<i>o</i> -Nitroanilin	14,28
Cyklohexylamin	3,36	<i>m</i> -Nitroanilin	11,40
Benzylamin	4,62	<i>p</i> -Nitroanilin	13,00

Někdy se zásady klasifikují podle síly svých konjugovaných kyselin. Pak platí vztah  $\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$  (str. 589).

Skutečnost, že alkylaminy jsou zásaditější než amoniak, se vysvětluje pozitivním indukčním efektem alkylové skupiny. Alkyl tlačí elektrony směrem k atomu dusíku a zvyšuje elektronovou hustotu na něm, takže dusík má pak větší schopnost poutat protony, než tomu je u amoniaku, kde tyto vlivy nepůsobí. U dialkylaminů je vliv alkylů ještě silnější, a proto jsou sekundární aminy silnějšími zásadami než aminy primární. Nejslabšími zásadami jsou však trialkylaminy, a to vlivem stínění reakcí na dusíkovém atomu.

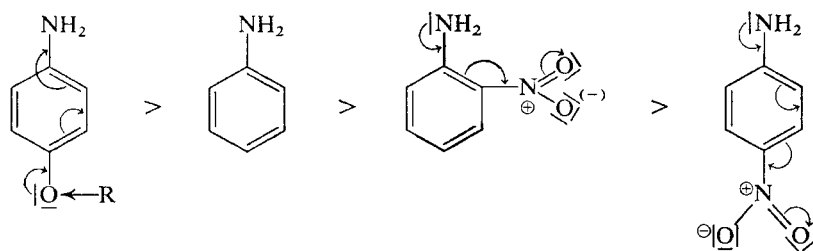
Bazicitá:



U anilinu a aromatických aminů působí na zásaditost konjugační efekt. Konjugace elektronového páru na dusíku se systémem elektronů  $\pi$  jádra zmenšuje elektronovou hustotu na dusíku, takže dusík má menší sklon poutat protony. Proto jsou arylaminy slabší zásady než aminy alifatické, amoniak i např. cyklohexylamin. Ještě slabší zásadou než anilin je difenylamin nebo trifenylamin, který už prakticky

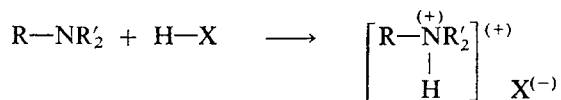
vůbec nemá zásadité vlastnosti. Srovnáme-li hodnoty  $pK_b$  anilinu a nitroanilinů, vidíme, že nitroaniliny jsou mnohem slabšími zásadami než anilin. Příčinou je nitroskupina, která svým negativním konjugacním efektem zvyšuje vliv benzenového jádra a podporuje ještě více posun elektronového páru z dusíku aminoskupiny, což způsobuje další pokles zásaditosti. V trojici izomerních nitroanilinů je relativně nejsilnější zásadou *m*-nitroanilin, neboť konjugacní efekt nitroskupiny v poloze *meta* nemá na posun elektronů z dusíku takový vliv jako v polohách *ortho* nebo *para*. S tím jsme se už setkali při elektrofilních substitučních reakcích aromatických sloučenin. Také halogenaniliny jsou slabšími zásadami. Zde působí efekt  $-I$  ve prospěch posunu elektronového páru z dusíku k benzenovému jádru. Skupiny s pozitivním konjugacním efektem, který působí proti konjugacnímu efektu benzenového jádra, zvyšují zásaditost příslušného substituovaného aminu. Proto je např. *p*-methoxyanilin o něco silnější zásadou ( $pK_b = 8,82$ ) než anilin (tab. 49).

Bazicitata:

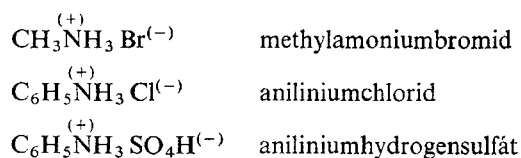


### Soli aminů

Účinkem silných minerálních kyselin (chlorovodíkové, bromovodíkové, sírové) tvoří aminy víceméně stálé soli. Stálé soli dávají zvláště alifatické aminy. Soli aromatických aminů, které jsou mnohem slabšími zásadami než aminy alifatické, jsou hydrolyzovány.

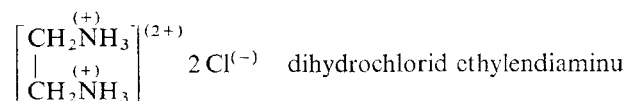


Soli aminů pokládáme za amoniové soli.



V literatuře se stále udržuje nomenklaturní způsob založený na aditivním principu, podle kterého se soli aminů považují za adiční produkty s kyselinou. Tedy naše první dva příklady jsou hydrobromid methylaminu a hydrochlorid anilinu. Tento způsob

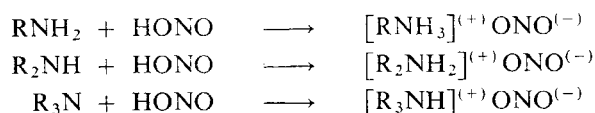
se patrně udrží v případech, kdy umožní vyjádřit povahu soli lépe než první způsob. Tak např.



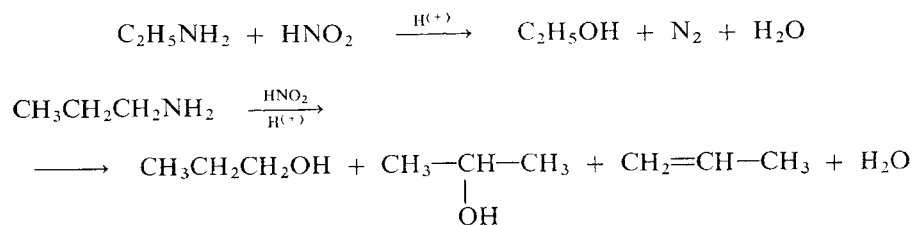
Soli aminů jsou většinou rozpustné ve vodě a lze je krystalovat např. z ethanolu. Body tání solí aminů bývají natolik charakteristické, že v klasickém období organické chemie sloužily soli k čištění a identifikaci aminů. V tomto směru měly důležitou úlohu soli aminů s kyselinou pikrovou (pikráty), které bývají pěkně krystalické a mají ostré body tání. Dnes se k identifikaci aminů většinou používají spektrální metody a k čištění plynová chromatografie. Ta může sloužit i k identifikaci, pokud je k dispozici srovnávací vzorek, který by se mohl chromatografovat vedle aminu, o jehož identifikaci jde. Jsou-li eluční časy při chromatografii obou vzorků za stejných podmínek stejné, je to důkazem identity.

#### Reakce aminů s kyselinou dusitou

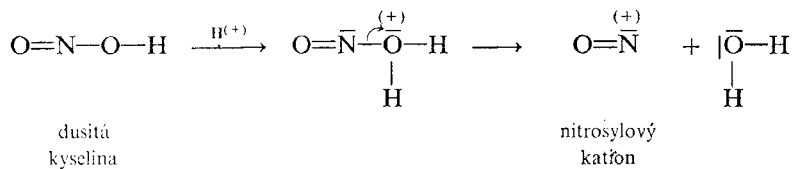
Chování aminů k dusité kyselině závisí jednak na reakčních podmínkách, jednak na povaze aminu. Účinkem dusité kyseliny v nepřítomnosti silné minerální kyseliny vznikají z alifatických primárních, sekundárních i terciárních aminů jejich dusitany (nitrity):



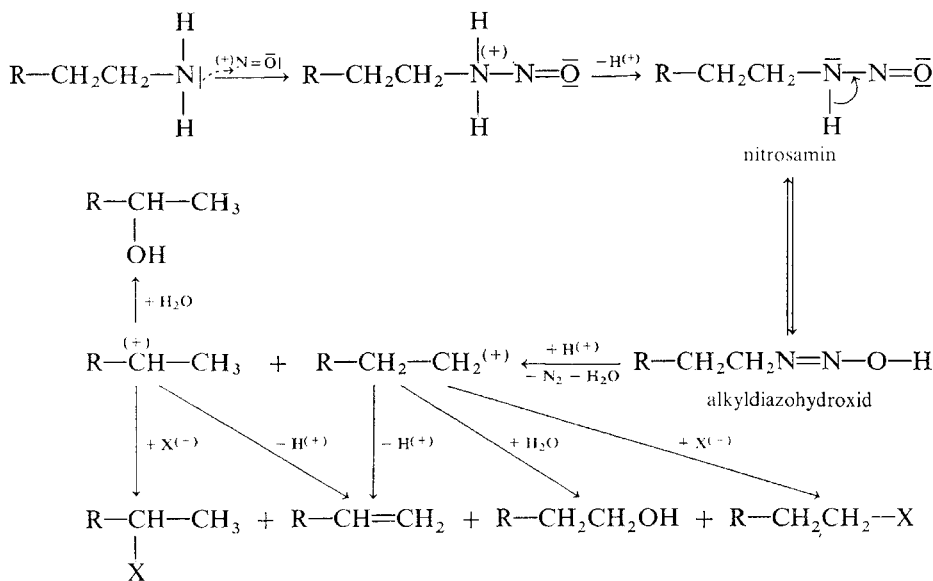
Dusitanů některých sekundárních aminů (např. diisopropylaminu nebo dicyklohexylaminu) se používá jako prostředků proti korozi. Působení dusité kyseliny na aminy v přítomnosti minerálních kyselin (prakticky směsi alkalického dusitanu v přebytku kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové) závisí na charakteru aminu; Alifatické primární aminy uvolňují za těchto podmínek dusík a vedle toho vzniká alkohol, většinou také olefin a při použití chlorovodíkové kyseliny ještě alkylochlorid:



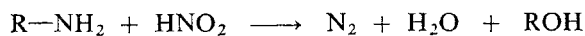
Reakci primárních aminů s dusitou kyselinou v silně kyselém prostředí zahajuje nitrosylový kation, který vzniká z kyseliny dusité účinkem minerální kyseliny:



Nitrosylový kation se aduje na dusík aminoskupiny za vzniku aduktu, který odštěpením protonu dává nitrosamin. Nitrosaminy odvozené od primárních aminů se podobně jako C-nitrosolátky (str. 421) izomerují na stálejší diazohydroxidy. Alifatické diazohydroxidy se účinkem minerálních kyselin štěpí na dusík a primární alkylový kation. Ten zčásti izomeruje na kation sekundární, načež oba tyto alkylové kationty v reakčním prostředí podléhají jednak substituční, jednak eliminační reakci. Výsledkem je směs alkenů, primárního a sekundárního alkoholu a při použití halogenovodíkové kyseliny ještě vznikají oba alkyhalogenidy:



Uvedené reakce alifatických aminů s kyselinou dusitou nemají, na rozdíl od reakcí sekundárních a aromatických aminů preparativní význam. Přesto je reakce primárních aminů s dusitou kyselinou důležitá z analytického hlediska. Používá se totiž jako tzv. van Slykeova metoda ke stanovení primárních aminů a hlavně aminokyselin (str. 651). Při reakci primárních aminů i aminokyselin s dusitou kyselinou se totiž uvolněný dusík přesně volumetricky stanoví, a jelikož reakce je kvantitativní, hodí se pro analytické účely:

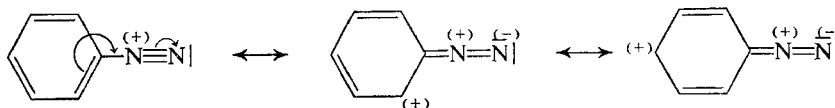




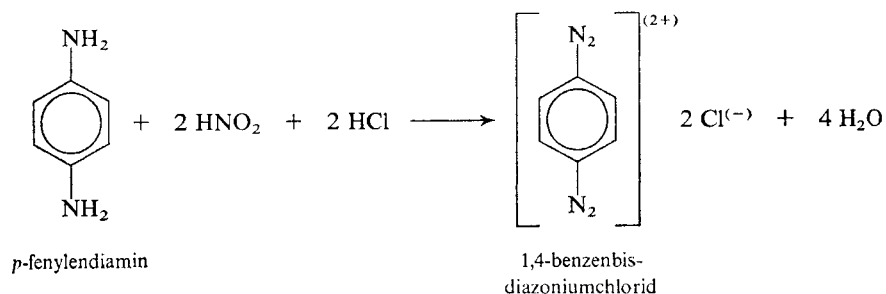
Při reakci aromatického primárního aminu s dusitou kyselinou se vzniklý diazohydroxid přeměňuje působením minerální kyseliny na diazoniovou sůl, která je poměrně stálá:



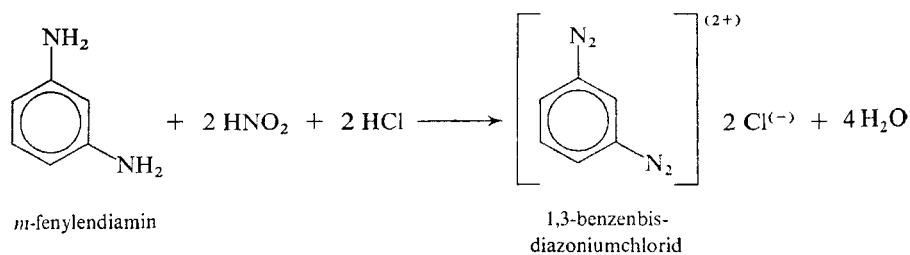
Příčinou stálosti diazoniových solí je konjugační účinek aromatického jádra, který diazoniovou sůl stabilizuje.



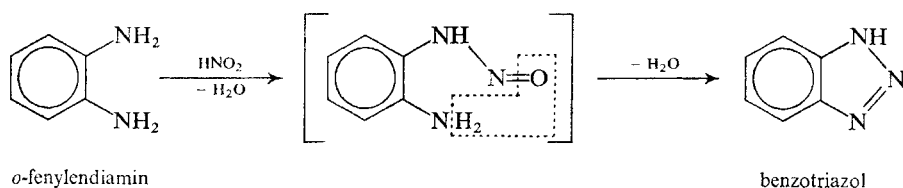
Primární aromatické diaminy, pokud mají aminoskupiny ve vzájemné poloze *meta* nebo *para*, vytvářejí přebytkem dusité kyseliny v přítomnosti minerální kyseliny dvojnásobné diazoniové soli:



K přeměně *m*-fenylendiaminu na bisdiazoniovou sůl se musí použít velký přebytek alkalického dusitanu v nadbytku chlorovodíkové kyseliny (jinak probíhá kopulace vzniklé diazoniové soli s původním *m*-fenylendiaminem):



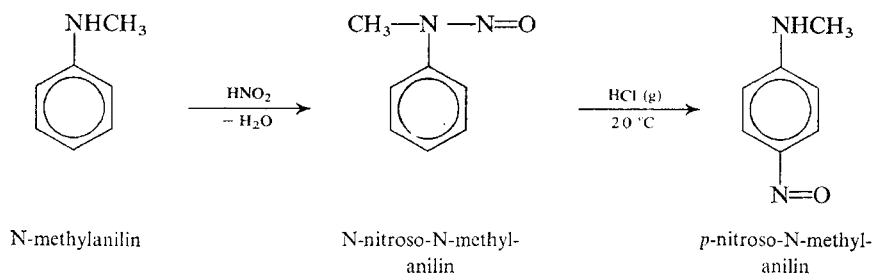
Zcela jinak působí kyselina dusitá na *o*-diaminy. Výsledkem reakce není diazoniová sůl, nýbrž benzotriazol z primárně vzniklého nitrosaminu intramolekulární kondenzací:



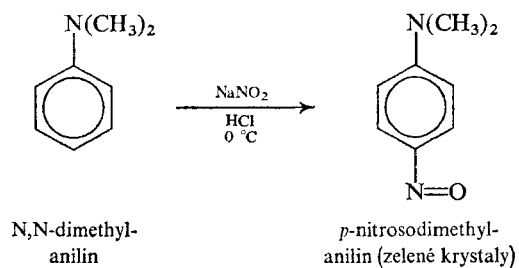
Působením směsi alkalického dusitanu a minerální kyseliny na sekundární alifatické aminy se získají většinou olejovité nitrosaminy:



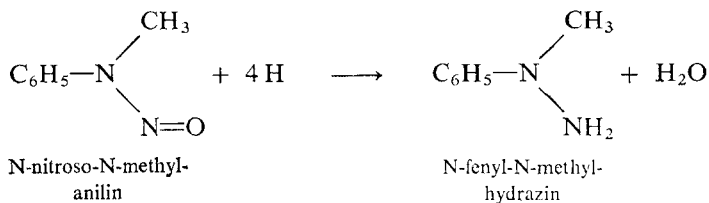
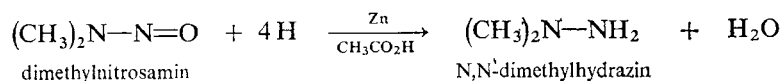
Alkyl-arylaminy přecházejí účinkem kyseliny dusité rovněž na alkyl-arylnitrosaminy, ty však snadno přesmykují na *p*-nitrosoalkylaniliny:



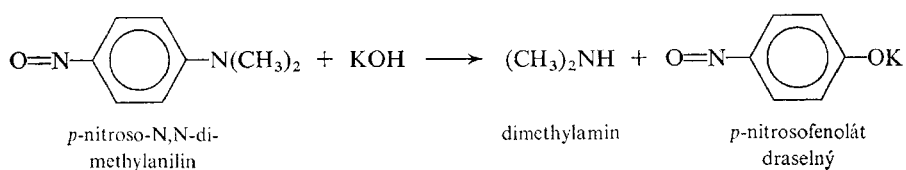
Konečně dialkylarylaminy dávají reakci s dusitou kyselinou *p*-nitrosodialkylaniliny:



Uvedené nitrosolátky jsou důležité průmyslové suroviny. Mírnou redukcí (např. zinkovým prachem v octové kyselině) přecházejí dialkylnitrosaminy i alkyl-arylnitrosaminy v dialkylhydraziny resp. alkyl-arylhydraziny:



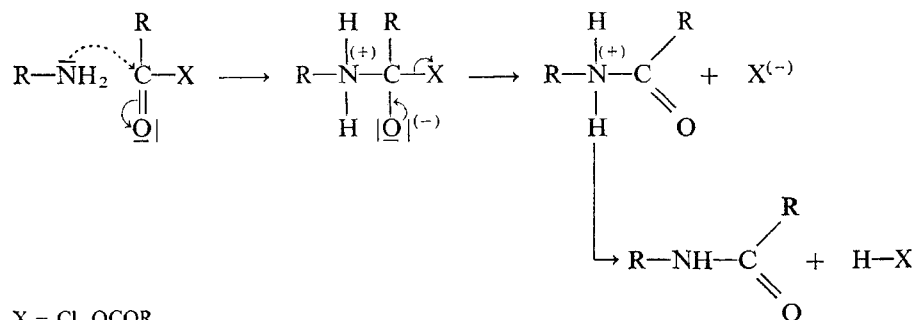
*p*-Nitroso-N,N-dialkylaniliny se zahříváním s roztokem alkalického hydroxidu štěpí na dialkylamin a alkalický *p*-nitrosofenolát:

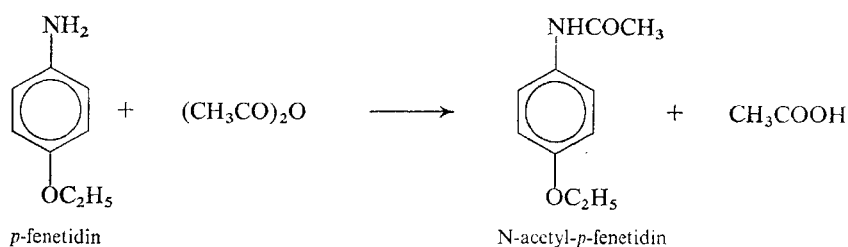


Tato reakce je důležitá pro přípravu některých sekundárních aminů.

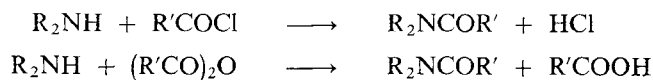
### 10.3.2.2 Reakce aminů s deriváty organických kyselin

Primární a sekundární aminy reagují s deriváty organických kyselin, zvláště s jejich chloridy a anhydridy. Při reakci primárního aminu se zpravidla jen jeden vodík aminoskupiny nahrazuje acylovou skupinou za vzniku alkylamidů nebo arylamidů kyselin:





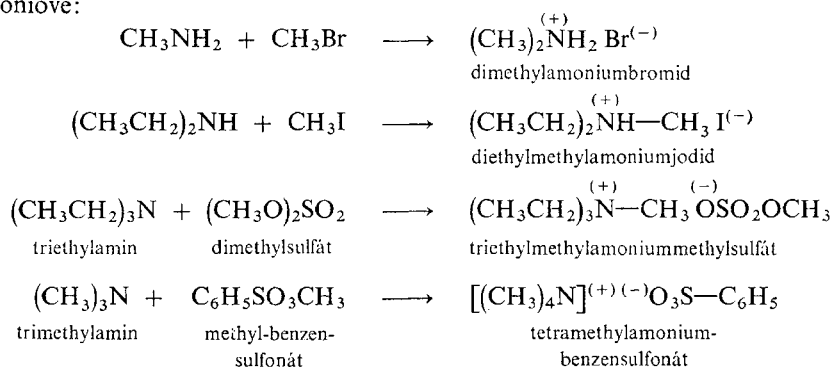
Sekundární aminy dávají s chloridy a s anhydridy kyselin dialkylamidy kyselin:



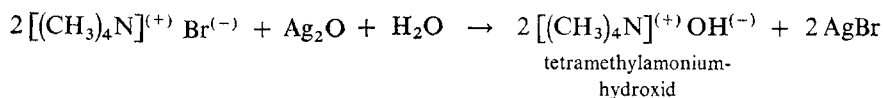
Podobně jako acylchloridy reagují s primárními a sekundárními aminy také sulfonylchloridy za vzniku substituovaných sulfonamidů (str. 395). Všechny uvedené reakce se používá k přípravě substituovaných amidů a sulfonamidů a mimo to slouží tvorba těchto derivátů, z nichž mnohé jsou krystalické a mají charakteristický bod tání, k identifikaci primárních nebo sekundárních aminů.

### 10.3.2.3 Reakce aminů s estery minerálních a sulfonových kyselin

Účinkem alkyhalogenidů, esterů kyseliny sírové nebo esterů arensulfonových kyselin vznikají z primárních aminů soli sekundárních aminů. Podobně se tvoří ze sekundárních aminů soli terciárních aminů a z aminů terciárních kvartérní soli tetraalkylamoniové:

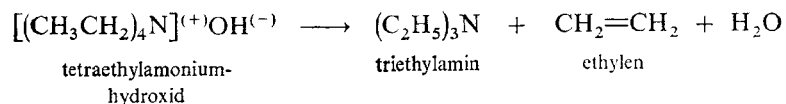


Působením alkalických hydroxidů nebo vodné suspenze kysličníku stříbrného na kvartérní amoniové soli vznikají kvartérní zásady:

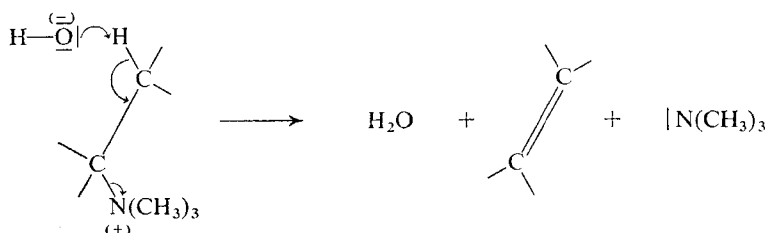


### 10.3.2.4 Hofmannovo methylační štěpení

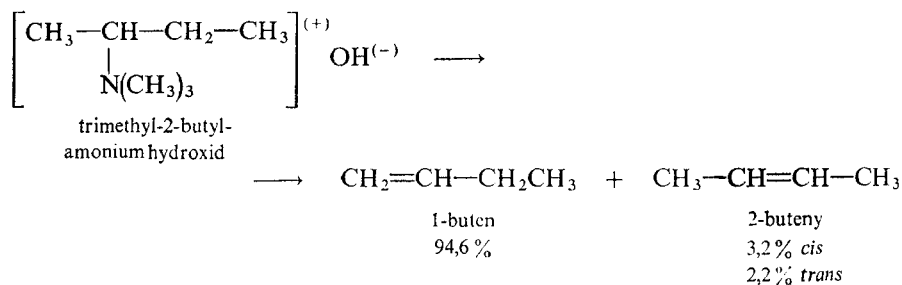
Kvartérní amoniové zásady se při zahřívání štěpí na terciární amin a většinou ještě na olefin a vodu. Reakce se nazývá Hofmannovo methylační štěpení, neboť většinou se postupuje tak, že se připraví trimethylalkylamoniová sůl, převede se na kvartérní zásadu a ta se pak podrobí tepelnému rozkladu. Tetraethylamoniumhydroxid se zahříváním štěpí na triethylamin, ethylen a vodu:



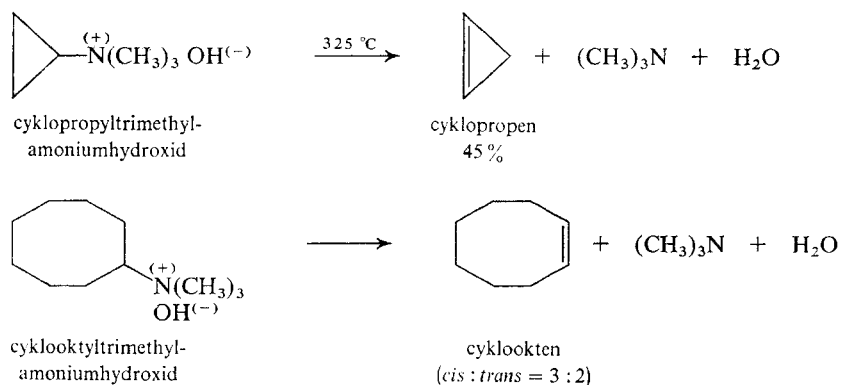
O teoretických základech methylačního štěpení jsme pojednali v kapitole o eliminačních reakcích (str. 186). Jde většinou o bimolekulární *anti*-eliminaci ( $E_2$ ). Hydroxylový anion odštěpuje proton z polohy  $\beta$  k trialkylamoniové skupině. Současně nastává posun elektronových párů, čímž se vytváří dvojná vazba a odštěpí se trialkylamin:



Při tepelném štěpení trimethylalkylamoniových zásad, které mají kvalitativně rozdílné vodíky  $\beta$ , může eliminace probíhat dvojím způsobem, podle toho, který z vodíků  $\beta$  je kyselější. Ten se pak snáze odštěpí a vytvoří se dvojná vazba tím směrem, kde se odštěpil tento proton. To je případ štěpení trimethyl-2-butylamoniumhydroxidu. Zde jsou vodíky  $\beta$  na skupině methylové a methylenové. Methylenové vodíky jsou ovlivněny sousední methylovou skupinou, která svým pozitivním indukčním efektem snižuje kyselost vodíků v methylenové skupině. Vodíky v methylové skupině tak ovlivněny nejsou, a proto se odštěpí proton z methylové skupiny. Výsledkem je převaha 1-buteny nad 2-butenem:

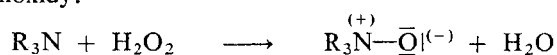


Preparativní význam má štěpení trimethylcykloalkylamoniumhydroxidů, neboť slouží k přípravě některých cykloalkenů. Tak byl připraven cyklopropen a cyklobuten a zejména některé vyšší cykloalkeny:



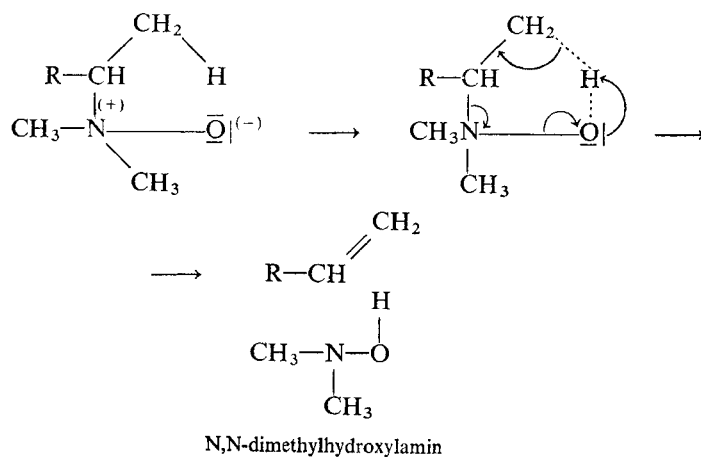
### 10.3.2.5 Tepelné štěpení aminoroxidů

Terciární aminy se snadno oxidují účinkem peroxidu vodíku v přítomnosti octové kyseliny na aminoroxidy:

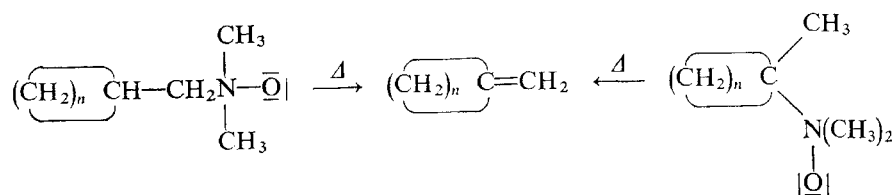


U trialkylaminoxidů s třemi různými uhlovodíkovými zbytky jsme poznali optickou izomerii, jejíž příčinou je asymetrický atom dusíku (str. 426).

Zahříváním se aminoroxidy rozkládají na olefin a N,N-dialkylhydroxylamin. Tato reakce, nazývaná Copeho štěpení, má cyklický mechanismus; celý děj se odehrává uvnitř molekuly přesunem elektronů přes tranzitní stav s pětičlenným kruhem:

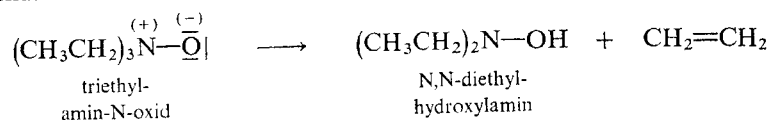


Copeho štěpení aminoroxidů je vhodné k přípravě různých methylderivátů cyklických uhlovodíků:



Této metodě ovšem v poslední době úspěšně konkuruje Wittigova syntéza (str. 515).

Copeho štěpení aminoroxidů může sloužit také k přípravě N,N-dialkylhydroxylaminů. To je případ tepelného rozkladu triethylaminoxidu, z něhož se získává N,N-diethylhydroxylamin, ceněný jako inhibitor polymerace např. 1,3-butadienu a styrenu.

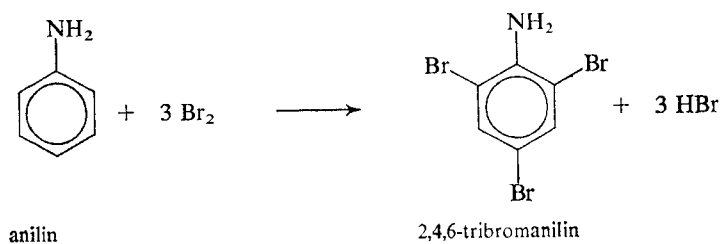


### 10.3.2.6 Substituční reakce aromatických aminů

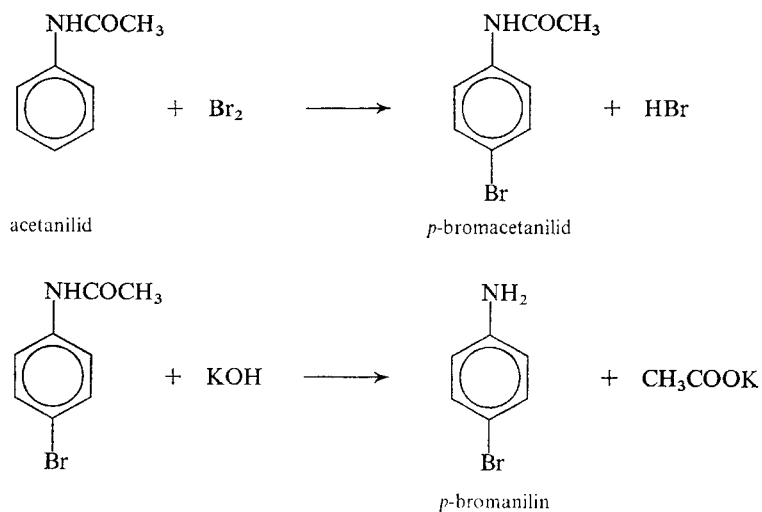
Aminoskupina jako jeden z nejsilnějších substituentů první třídy značně usnadňuje elektrofilní substituční reakce na aromatickém kruhu. Aktivace vlivem aminoskupiny je tak veliká, že např. anilin lze na rozdíl od benzenu a většiny jeho derivátů přímo jodovat reakcí s jodem:



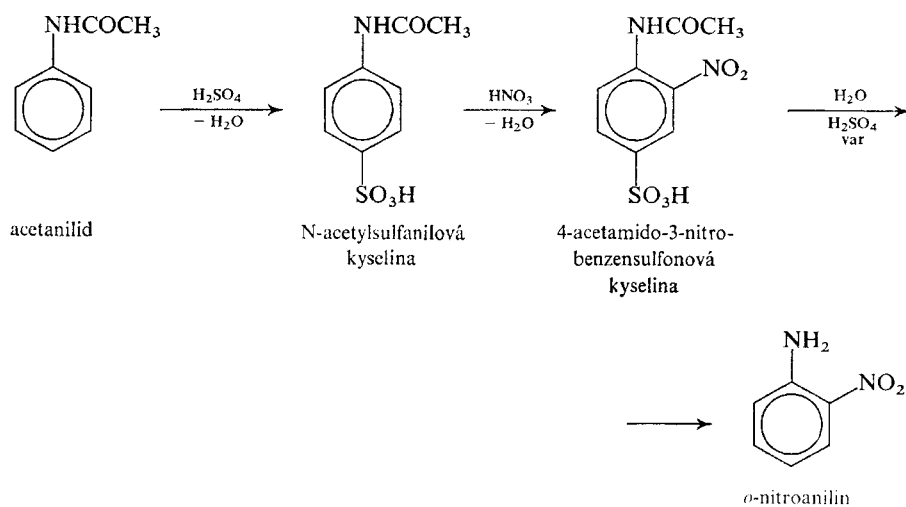
Ještě snazší je reakce anilinu s bromem; probíhá už s bromovou vodou za vzniku 2,4,6-tribromanilinu:



Snižíme-li reaktivitu anilinu jeho převedením na acetanilid, pak za mírných podmínek vstupuje jen jeden atom bromu, a to ze sterických důvodů, do polohy *para*, za vzniku *p*-bromacetanilidu. Jeho hydrolyzou vzniká *p*-bromanilin:

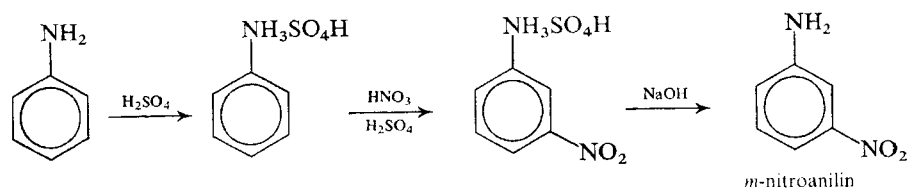


Podobně jako bromace probíhá i nitrace acetanilidu, produktem je *p*-nitroacetanilid, ze kterého lze hydrolyzou získat *p*-nitroanilin. *o*-Nitroanilin se získá z acetanilidu tak, že se sulfonací obsadí poloha *para*, načež vzniklá acetylsulfanilová kyselina poskytuje nitrací 4-acetamido-3-nitrobenzensulfonovou kyselinu. Ta pak desulfonací (str. 402) zahříváním se zředěnou sírovou kyselinou poskytne *o*-nitroanilin:

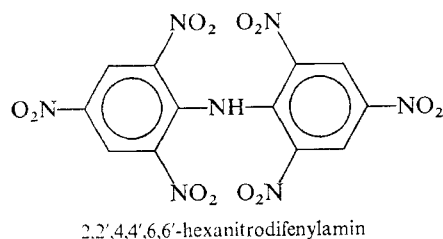




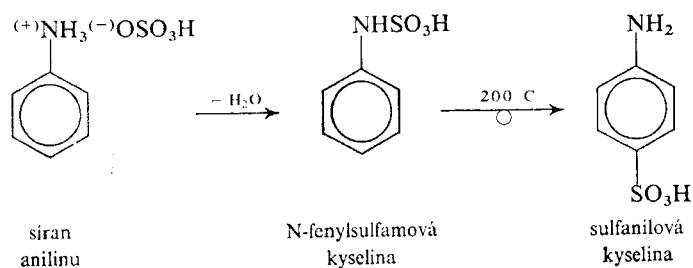
Nitrace volných aromatických aminů je vždy provázena nebezpečím oxidace aminoskupiny, a proto se prakticky nikdy neprovádí. Při nitraci anilinu ve velkém přebytku koncentrované kyseliny sírové získáme jako hlavní produkt *m*-nitroanilin. Sírová kyselina v tomto případě chrání aminoskupinu před oxidací a také uděluje aminoskupině charakter substituentu II. třídy vytvořením silného kladného náboje na atomu dusíku, který odčerpává z benzenového jádra elektrony.



Nitroskupiny snižují zásaditost aromatických aminů. Nejvíce se projevuje účinek nitroskupiny v polohách *ortho* a *para*. Zvýšená kyselost *o*-nitroderivátů a *p*-nitroderivátů aromatických aminů má podobné příčiny jako u nitrofenolů (viz str. 436). Nitroskupiny svým indukčním účinkem oslabují vazbu mezi vodíkem a dusíkem v aminoskupině tak, že v optimálním případě se odštěpí vodík jako proton, čímž polynitramin nabývá kyselých vlastností. Příkladem je 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylamin, který se dokonce rozpouští v roztoku alkalických hydroxidů.

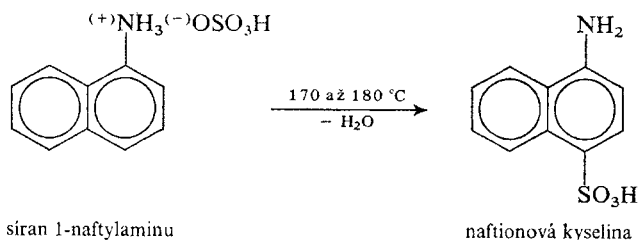


Nakonec je třeba zmínit se o reakci aromatických aminů s koncentrovanou sírovou kyselinou. Působením koncentrované kyseliny sírové na anilin za studena vzniká síran anilinu a ten pak při teplotě kolem 200 °C přechází na sulfanilovou kyselinu. Nejobvyklejším výkladem tohoto tzv. vypékacího procesu je dehydratace síranu anilinu na fenylsulfamovou kyselinu a její přesmyk na sulfanilovou kyselinu.



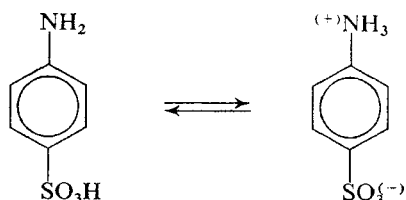
Tento přesmyk je podobného druhu jako přeměna fenyhydroxylaminu na *p*-amino-fenol (str. 431).

Podobně probíhá vypékání síranu 1-naftylaminu na 1-naftylamin-4-sulfonovou (naftionovou) kyselinu:



Obě tyto aminosulfokyseliny se vyrábějí průmyslově a slouží jako meziproducty pro výrobu azobarviv (str. 480).

Aminoarensulfonové kyseliny jsou krystalické látky vysokého bodu tání. Sulfanilová kyselina obsahuje dvě molekuly krystalové vody, taje za rozkladu až při 280 °C a je poměrně málo rozpustná ve vodě. Ostatní aminoarensulfonové kyseliny mají podobné vlastnosti. Tomuto chování nejlépe odpovídá dipólová formulace, podle níž např. sulfanilová kyselina je vnitřní sůl:



### 10.3.3 Získávání aminů

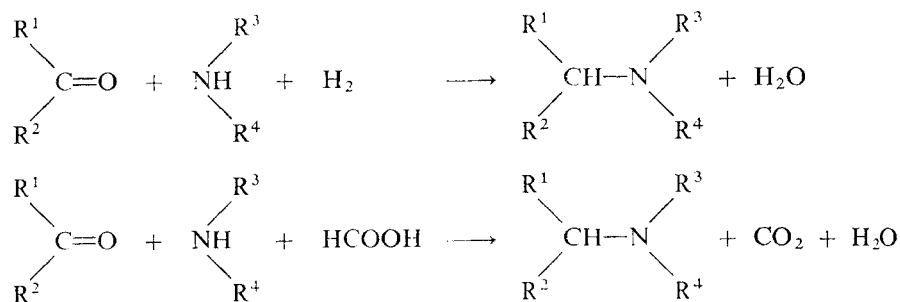
Aminy jako jedny z nejdůležitějších organických sloučenin lze připravovat nejrůznějšími postupy. Kromě toho se řada aminů vyrábí ve velkém. Volba vhodného postupu pro přípravu aminů se řídí podle různých hledisek. Při práci v laboratorním měřítku většinou dáváme přednost postupu, kterým lze získat produkt v co největší čistotě. Otázka ceny surovin nebývá v těchto případech nejdůležitější, spíše rozhoduje dostupnost. Poněvadž velkou cenu má čas pracovníka, volíme zpravidla také co nejkratší postup. Jde-li o přípravu vzácného produktu z drahých surovin, je třeba volit metodu, která dává produkty co nejčistší a v co největším výtěžku. Proto byly pro každý typ aminu vypracovány speciální postupy. Také při výrobě ve velkém musíme respektovat všechny uvedené faktory, ale z vyhovujících způsobů dáme většinou přednost tomu, který je nejvýhodnější z hlediska přístupnosti surovin a jednoduchosti prove-

dení. Stále více se prosazují postupy katalytické, které dovolují mimo jiné kontinuální výrobu, schopnou vysoké automatizace. Technologické postupy ovšem nedávají tak čisté produkty jako speciální preparativní syntézy

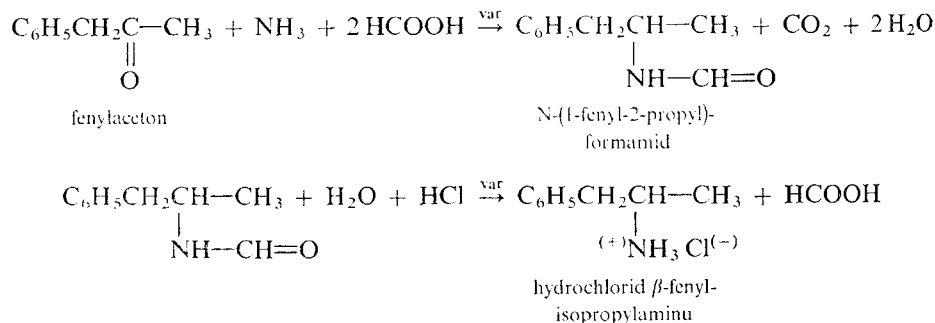
### 10.3.3.1 Obecné způsoby přípravy aminů

#### Redukční aminace

Metoda, použitelná k přípravě téměř všech typů aminů spočívá v redukcí směsi aldehydu nebo ketonu s amoniakem, primárním nebo sekundárním aminem. Redukuje se buď katalytickou hydrogenací (na platinovém katalyzátoru nebo Raneyově niklu), nebo pomocí mravenčí kyseliny (metoda Leuckartova–Wallachova):



Podle toho, zda pracujeme s amoniakem, nebo s primárním či sekundárním aminem, můžeme redukční aminací získat aminy primární, sekundární nebo i terciární. Leuckartova–Wallachova reakce se provádí vařením aldehydu nebo ketonu s přebytkem mravenčí kyseliny a amoniakem nebo příslušným aminem. Jelikož pracujeme s velkým nadbytkem mravenčí kyseliny, převádí se při použití amoniaku nebo primárního aminu získaný primární či sekundární amin na formylderivát, který se musí nakonec hydrolyzovat:



Ze získané soli se amin uvolní roztokem alkalického hydroxidu.

Při zahřívání přebytku formaldehydu s primárním aminem a mravenčí kyselinou můžeme získat dimethylalkylamin:

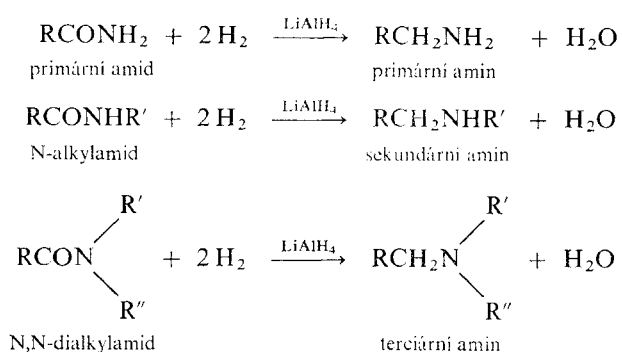


Katalytickou hydrogenací některých nižších aldehydů, popř. ketonů, s amoniakem (většinou na Raneyově niklu) se vyrábějí některé primární aminy (methylamin, ethylamin, isopropylamin atd.).

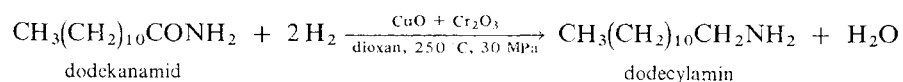
#### Redukce amidů karboxylových kyselin

Druhá metoda, která slouží k přípravě řady primárních, sekundárních i terciárních aminů spočívá v redukcí amidů kyselin a jejich monoalkylderivátů nebo dialkylderivátů. Redukcí primárních amidů vznikají primární aminy, z N-alkylamidů se získají aminy sekundární a z N,N-dialkyamidů aminy terciární.

Obecně lze amidy zredukovat na aminy lithiualuminiumhydridem. Primární a sekundární amidy však spotřebovávají část redukčního činidla na tvorbu soli, která se pak dále redukuje, a proto je většinou zapotřebí delší reakční doby.



Redukce se dosahuje dlouhodobým varem amidu s lithiualuminiumhydridem v roztoku diethyletheru nebo tetrahydrofuranu. Na redukcí karbonylové skupiny amidu je zapotřebí  $\frac{1}{2}$  mol lithiualuminiumhydridu. Při redukcí primárního amidu nebo N-alkylamidu bereme o  $\frac{1}{2}$  mol resp. o  $\frac{1}{4}$  mol činidla více (aktivní vodík). K redukcí amidů na aminy lze použít i katalytické hydrogenace za energických podmínek na Adkinsově katalyzátoru:

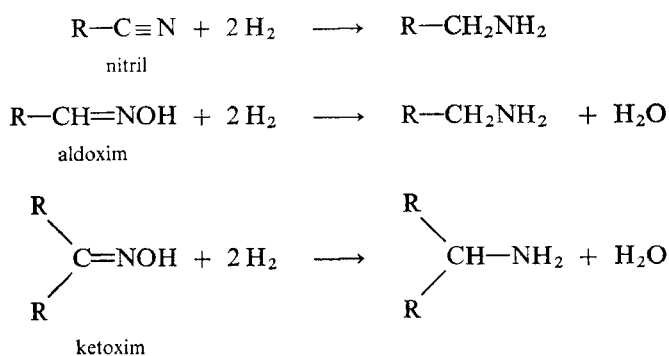


Obecně lze říci, že redukce amidů kyselin na aminy lze provádět za stejných podmínek, za jakých probíhá redukce esterů kyselin na primární alkoholy (str. 345). Totéž platí i pro redukcí nitrilů na primární aminy (viz dále). Je jen třeba mít na paměti, že redukcí

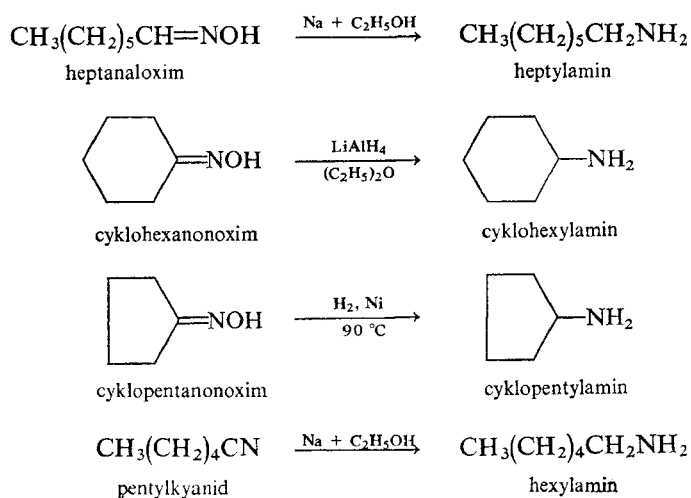
amidů se získají aminy, jejichž aminoskupina (primární, sekundární nebo terciární) je vždy vázána na primárním uhlíkovém atomu. Především metoda redukční aminace je použitelná nejen k přípravě uvedeného typu aminů, ale i k syntézám aminů s aminoskupinou na sekundárním uhlíkovém atomu. V tom je tedy redukční aminace univerzálnější. Redukce amidů, zvláště lithiualuminiumhydridem, je pohodlná metoda osvědčující se zejména při práci v malém měřítku.

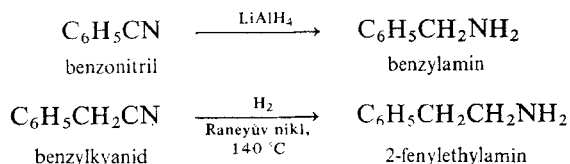
### 10.3.3.2 Příprava primárních aminů

Kromě uvedené redukční aminace a redukce primárních amidů kyselin lze k přípravě primárních aminů použít redukce nitrilů a oximů aldehydů nebo ketonů:

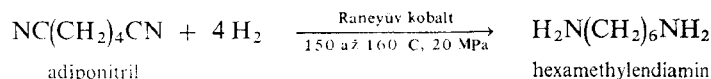


Tyto redukce lze provést sodíkem ve vroucím ethanolu, katalyticky (na platinovém katalyzátoru, přičemž nitrily se hydrogenují na Raneyově niklu nebo ještě lépe na Raneyově kobaltu) nebo nejvýhodněji lithiualuminiumhydridem.





Praktický význam pro výrobu Nylonu má redukce adiponitrilu na hexamethyldiamin katalytickou hydrogenací na Raneyově kobaltu:

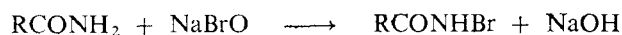


#### Hofmannovo odbourání amidů

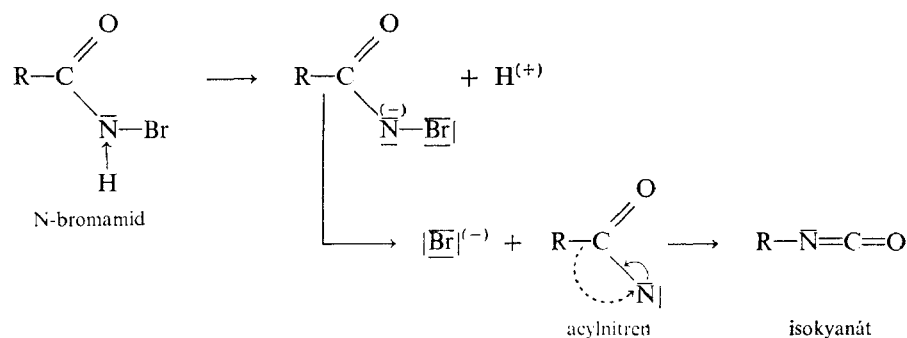
K přípravě primárních alifatických aminů se často používá Hofmannovo odbourání primárních amidů kyselin, které se zahřívají s roztokem alkalického bromnanu nebo chlornanu:



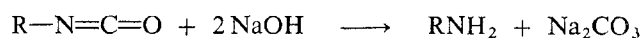
Prvním stadiem Hofmannovy reakce je tvorba halogenamidu reakcí amidu s chlornanem nebo bromnanem:



Ve vzniklém halogenamidu se vlivem silného tahu elektronů směrem k halogenu uvolňuje vodík jako proton. Tím se vytvoří nabitý útvar, z něhož se v důsledku elektrostatického odpuzování uvolní brom jako anion. Takto vzniklé nestálé seskupení atomů (tzv. acylnitren) se stabilizuje přesmyknutím na isokyanát:

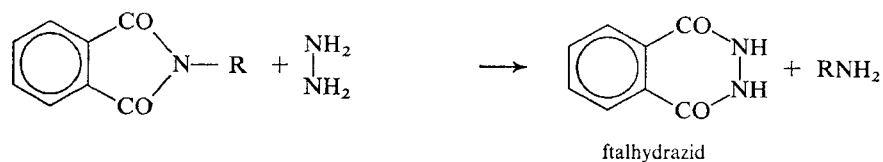
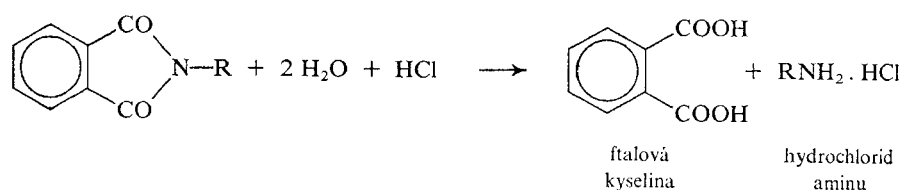
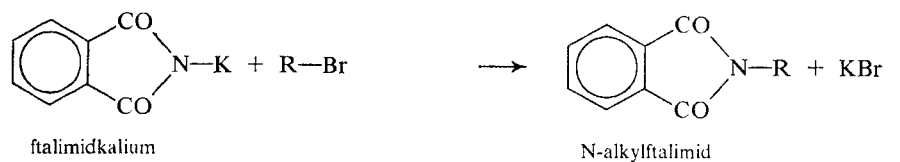


Isokyanát se pak rozkládá roztokem alkalického hydroxidu na primární amin a alkalický uhličitán:



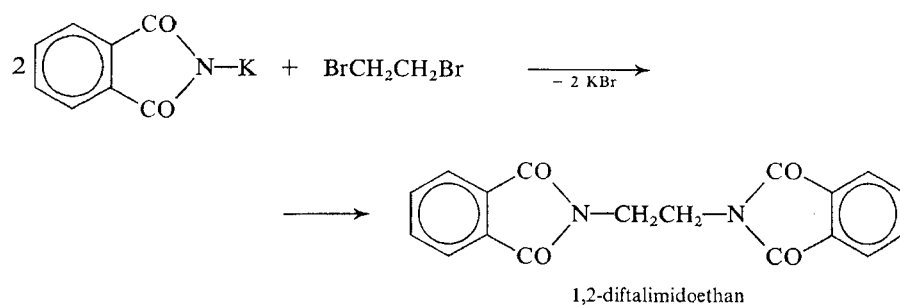
### Gabrielova metoda přípravy primárních aminů

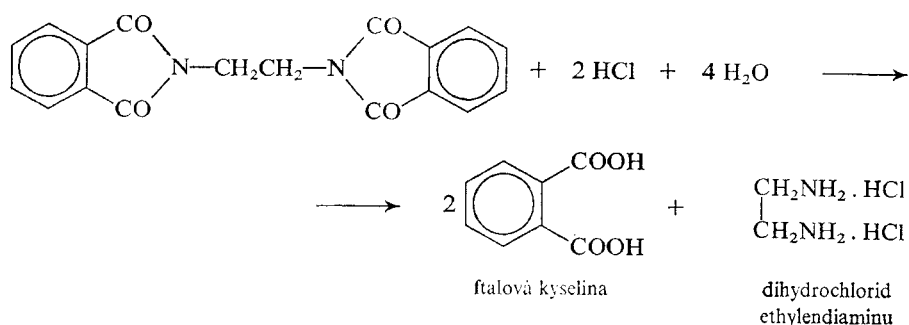
Jednou z nejstarších metod přípravy aminů byla alkylace amoniaku pomocí alkylhalogenidů. Jelikož však při ní vzniká směs primárních, sekundárních a terciárních aminů a tetraalkylamoniových solí, doporučil S. Gabriel používat místo amoniaku ftalimidkalium, derivát amoniaku, ve kterém jsou dva atomy vodíku obsazeny zbytkem kyseliny ftalové. Tím se vyloučí nežádoucí alkylace do vyšších stupňů. Získaný N-alkylftalimid se rozkládá zahříváním s chlorovodíkovou kyselinou nebo pohodlněji s hydrazinem:



Při rozkladu alkylftalimidu chlorovodíkovou kyselinou vznikne ovšem hydrochlorid primárního aminu a z něho se amin uvolní hydroxidem sodným.

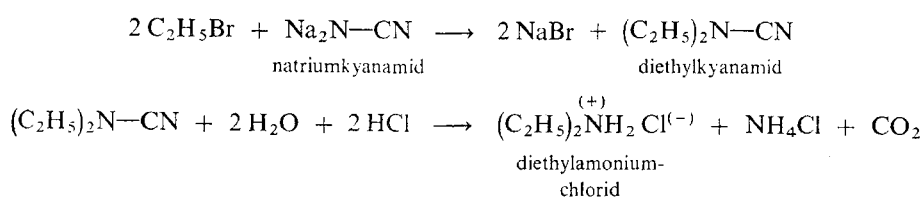
Gabrielova metoda je vhodná i pro přípravu primárních diaminů:



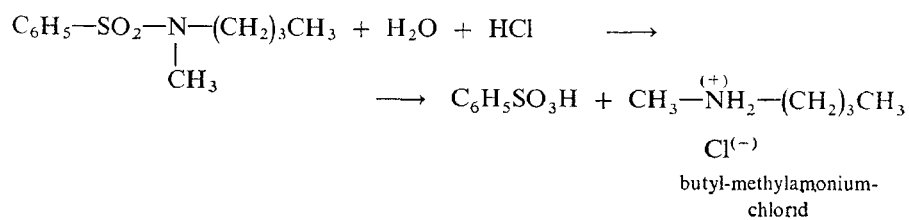
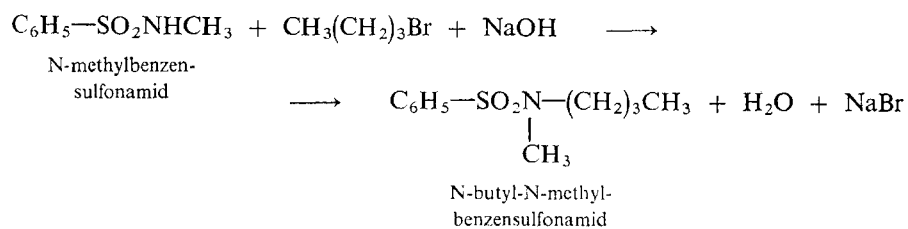


### 10.3.3.3 Příprava sekundárních aminů

Kromě redukční aminace aldehydů nebo ketonů za použití primárních aminů a redukce sekundárních amidů lze dialkylaminy připravovat reakcí natriumkyanamidu s alkyhalogenidy a hydrolyzou vzniklého dialkylkyanamidu (zahříváním se zředěnou chlorovodíkovou kyselinou):



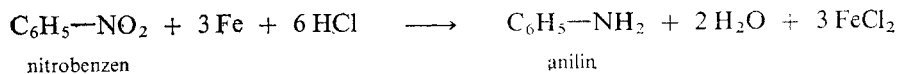
Sekundární aminy s různými alkyly můžeme kromě obecnými metodami připravit alkylací sodných solí amidů arensulfonových kyselin a zahříváním získaného N,N-dialkylarensulfonamidu se zředěnou chlorovodíkovou kyselinou:





### 10.3.3.4 Příprava a výroba aromatických aminů

Pro získání aromatických primárních aminů je nejdůležitější metodou redukce nitrolátek, neboť jsou většinou nejnázne přístupnými aromatickými dusíkatými sloučeninami. Ve velkém se např. anilin vyrábí redukcí nitrobenzenu podle Béchampovy metody. Postup spočívá v redukcí nitrobenzenu železem a kyselinou chlorovodíkovou:

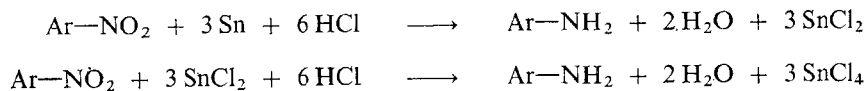


Tato redukce nitrobenzenu na anilin byla postupně propracována natolik, že stačí malé množství kyseliny. Proto redukce nitrobenzenu probíhá za použití železa a vody:

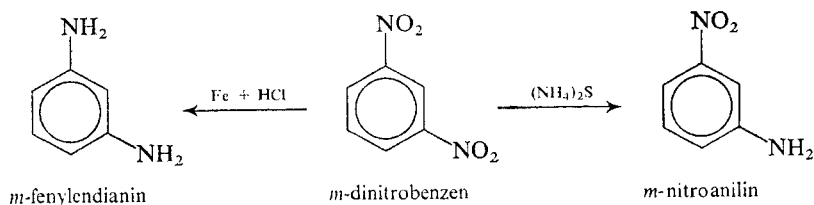


Dnes stále více převažuje výroba anilinu z nitrobenzenu katalytickou hydrogenací (na měděném kontaktu při 1 MPa a 200 až 350 °C).

K redukcí aromatických nitrolátek na aminy se v laboratoři používá cín nebo chlorid cínatý v roztoku kyseliny chlorovodíkové:

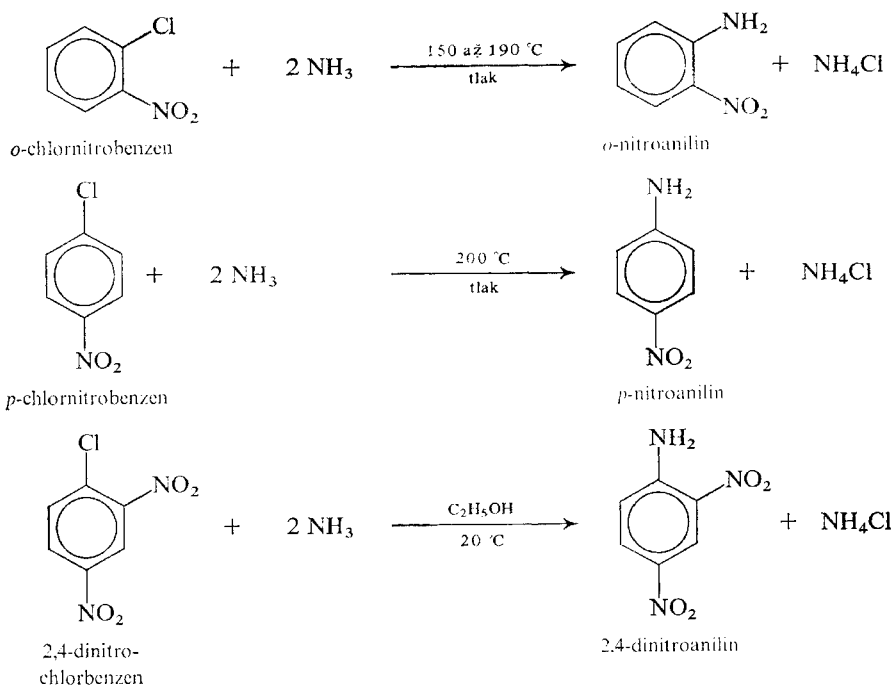


Stejně dobře jako mononitroderiváty lze redukovat i dinitroderiváty. U *m*-dinitrobenzenu můžeme podle použitého činidla redukovat buď obě nitroskupiny (Béchampovým způsobem nebo chloridem cínatým a kyselinou chlorovodíkovou), nebo jen jednu nitroskupinu. Parciální redukce jedné ze dvou nitroskupin se dosáhne podle N. N. Zinina sírníkem amonným:

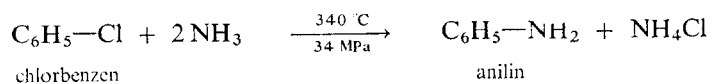


#### Získávání nitranilinů z halogennitrobenzenů

Z předchozího výkladu víme, že halogennitroslooučeniny s halogenem v poloze *ortho* nebo *para* k nitroskupině snadno reagují s nukleofilními činidly. Takto se připravují některé nitraniliny:



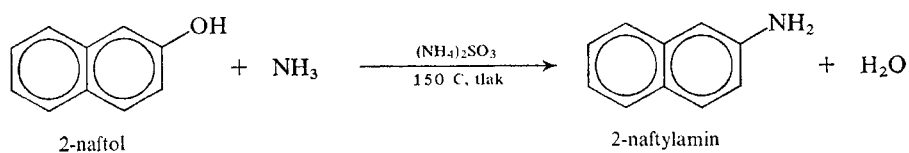
Tyto reakce probíhají při zahřívání halogennitrobenzenu s amoniakem a k přeměně 2,4-dinitrochlorbenzenu na 2,4-nitranilin dokonce dochází už stáním s alkoholickým amoniakem za normální teploty. V chlorbenzenu, kde chybí aktivační vliv nitroskupiny, je chlor málo reaktivní, a proto jsou k jeho převedení na anilin nutné velmi energické podmínky:



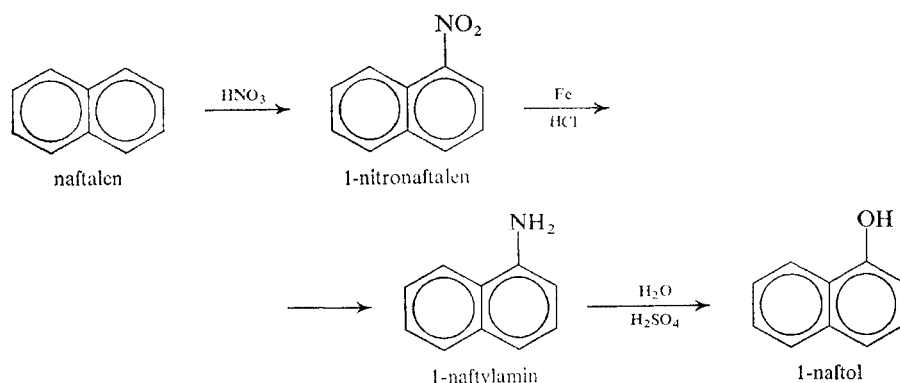
Tato reakce ovšem nemůže konkurovat redukcí nitrobenzenu (str. 468).

#### Buchererova reakce

K získávání některých aminů naftalenové řady slouží Buchererova reakce, kdy se zahřívá naftol s amoniakem a siřičitanem amonným nebo siřičitanem sodným v autoklávu na teplotu asi 150 °C. Tak se získává 2-naftylamin z 2-naftolu:

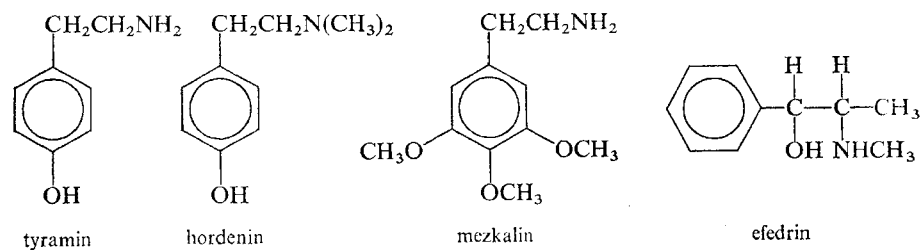


Poněvadž aminy lze převádět na nejrůznější aromatické deriváty, umožňuje Buchererova reakce získávat mnohé  $\beta$ -deriváty naftalenu, které jinak by byly těžko přístupné (str. 476). Buchererovu reakci lze také provádět v opačném směru, tj. připravit hydroxyderiváty naftalenu z aminoderivátů. Tak se získá čistý 1-naftol z 1-naftylaminu, jehož příprava je snadná, a produkt je prostý izomeru v poloze 2.



### 10.3.4 Přírodní aminy, aplikace aminů

Řada aminů je obsažena v přírodních zdrojích, hlavně v rostlinách. Mezi aminy patří početná skupina rostlinných alkaloidů (str. 752). Tyto sloučeniny patří většinou mezi sloučeniny heterocyklické, ale přesto existuje určitý počet alkaloidů, které nejsou heterocyklické povahy. Jedním z jednoduchých aminů obsažených v rostlinách je 2-fenylethylamin (např. ve jmelí bílém) a jeho deriváty jako *p*-hydroxyderivát, zvaný tyramin (v námělu), *N,N*-dimethylderivát, tzv. hordenin (v ječmeni), 2-(3,4,5-trimethoxyfenyl)ethylamin-mezkalin (v mexických kaktusech) a efedrin (z rostlin druhu *Ephedra*):



Stejného typu je i hormon nadledvin, adrenalin. Mezi aminoalkoholy můžeme zařadit též antibiotikum chloramfenikol (str. 428). Efedrin, adrenalin a chloramfenikol se vyrábějí pro farmaceutické účely synteticky.



Aminy jsou surovinami pro výrobu dalších produktů jako barviv, prostředků pro ochranu kulturních rostlin, urychlovačů vulkanizace kaučuku, antikoročních prostředků apod. Tak např. produkce anilinu dosahuje u nás několika tisíc tun ročně.

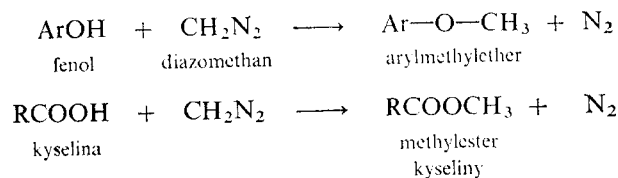
Některé aminy, jako třeba anilin, jsou toxické. Proto jsou zaměstnanci v provozech, které zpracovávají anilin, pod stálou lékařskou kontrolou. Mezi aminy nechybí ani látky s karcinogenními účinky (např. 2-naftylamin a benzidin).

Konečně je třeba zmínit se o sloučeninách, které se sice vyrábějí v poměrně malých množstvích, ale jsou velmi významné. Jsou to např. *p*-methylaminofenol (metol), vývojka pro černobílou fotografii, a *p*-diethylaminoanilin, jedna z vývojek barevné fotografie. Metol se získává methylací *p*-aminofenolu, *p*-diethylaminoanilin redukcí *p*-nitroso-*N,N*-diethylanilinu.

## 10.4 Diazolátky a diazoniové soli

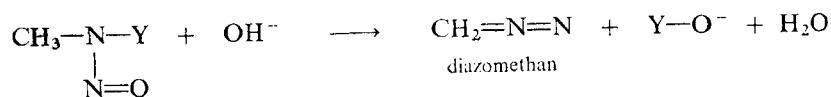
### 10.4.1 Alifatické diazolátky

Z alifatických diazosloučenin  $R-\overset{(+)}{C}H=\overset{(-)}{N}=\overset{+}{N}$  je nejdůležitější diazomethan  $CH_2N_2$ . Je to žlutý jedovatý plyn, rozpustný v diethyletheru a jiných organických rozpouštědlech. Diazomethan je přes své nevýhody (jedovatost a sklon k explozivnímu rozkladu) velmi ceněn jako jedna z nejreaktivnějších organických sloučenin. Dusík, který se při jeho reakci uvolňuje, uniká, takže reakce diazomethanu vedou k čistému produktu, jehož izolace nečiní obtíže. V tomto směru je diazomethan ojedinělým činidlem. Používá se např. k přípravě methyletherů fenolů a k převedení kyselin na jejich methylestery:



Dále se diazomethan využívá např. k prodlužování řetězce ketonů (str. 504) nebo kyselin (str. 604).

Diazomethan se připravuje rozkladem *N*-nitroso-*N*-methylamidů nebo *N*-nitroso-*N*-methylsulfonamidů alkalickými činidly:

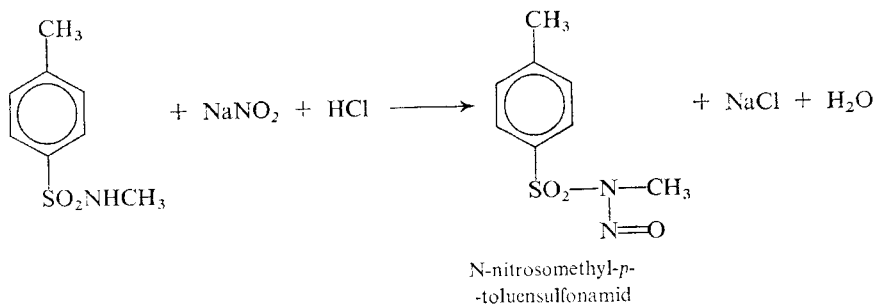


$\text{Y} = -\text{CONH}_2$ , *N*-nitroso-*N*-methylmočovina

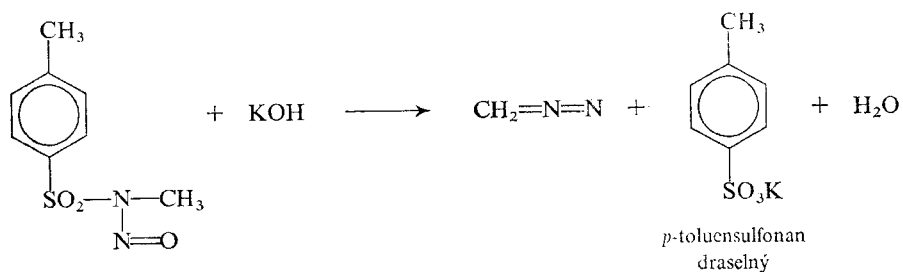
$\text{X} = -\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ , *N*-nitroso-*N*-methyl-*p*-toluensulfonamid

Až do nedávna se k přípravě diazomethanu používalo rozkladu N-nitroso-N-methylmočoviny hydroxidem draselným v ethyletheru, který vznikající diazomethan rozpouští. Tento kanárkově žlutý roztok diazomethanu se vysuší a pak se přímo použije.

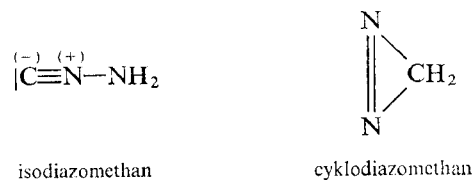
Jelikož některé nitrososloučeniny jsou karcinogenní a nitrosomethylmočovina je nestálá, dává se přednost stabilnějšímu N-nitroso-N-methyl-*p*-toluensulfonamidu. Tato sloučenina se připravuje z *p*-toluensulfonmethylamidu účinkem alkalického dusitanu a minerální kyseliny:



Diazomethan se pak získá rozkladem pomocí roztoku KOH:



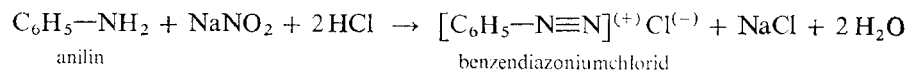
Kromě diazomethanu jsou známy i jeho dva izomery, málo stálý isodiazomethan a cyklodiazomethan:



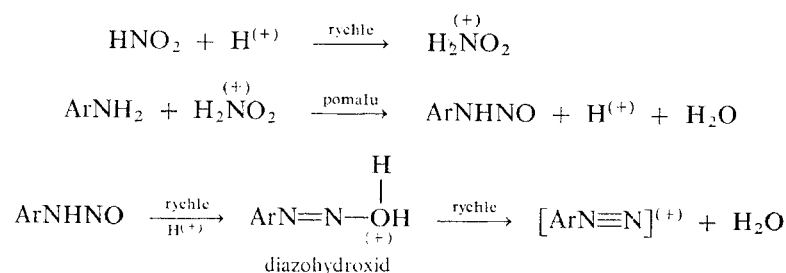
## 10.4.2 Arendiazoniové soli

### 10.4.2.1 Diazotace

Jak jsme již uvedli (str. 452), diazoniové soli vznikají z aromatických primárních aminů účinkem směsi alkalického dusitanu v přebytku minerální kyseliny (chlorovodíkové nebo sírové). Těto reakci říkáme diazotace:



Mechanismus této přes sto let známé reakce byl uspokojivě vysvětlen teprve nedávno. Provádí-li se diazotace při velké koncentraci minerální kyseliny, závisí reakční rychlost na koncentraci minerální kyseliny, kyseliny dusité a aminu, a jde tedy o reakci III. řádu. V prvním, rychle probíhajícímu stupni nastává protonizace kyseliny dusité. Pak následuje pomalá reakce tohoto činidla s primárním aminem za vzniku nitrosaminu. Další stupně probíhají rychle až na diazoniovou sůl:



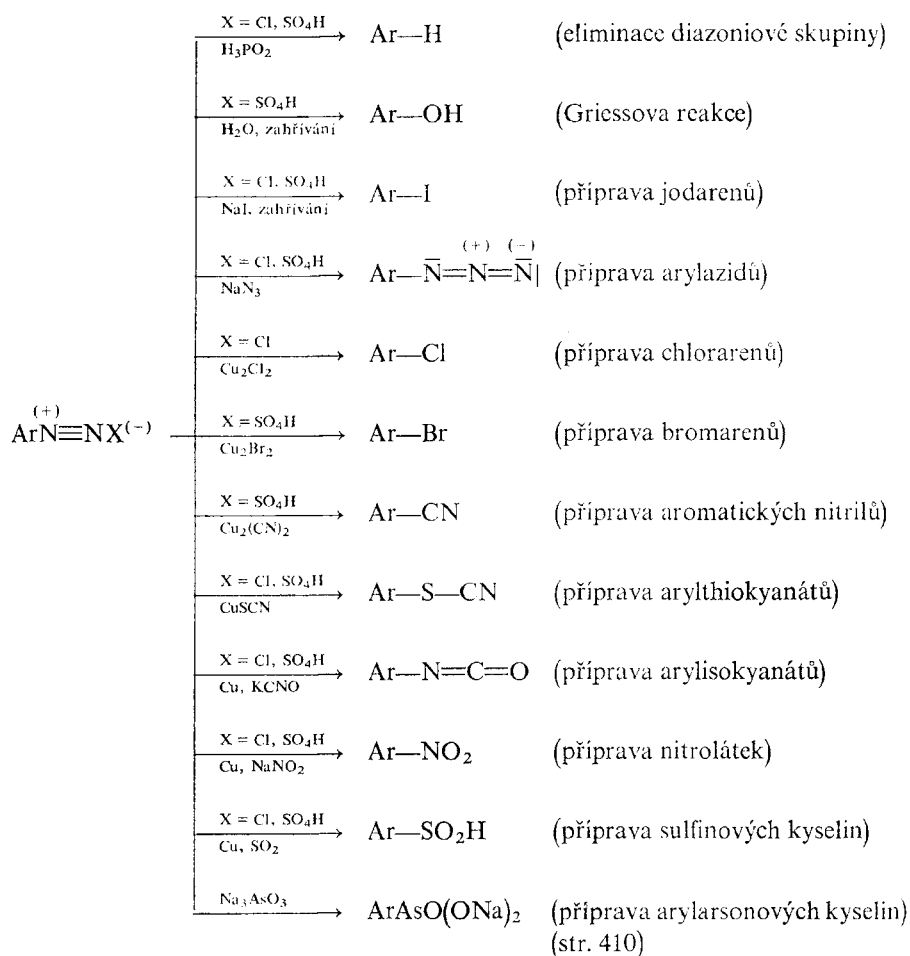
Při diazotaci se většinou postupuje tak, že amin se rozpustí ve třech molech zředěné kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové, získaný roztok nebo suspenze se ochladí a za míchání se po kapkách přidává roztok dusitanu sodného nebo dusitanu draselného. Přitom se teplota udržuje chlazením přibližně na nule. Diazotace se považuje za skončenou, když reakční směs obsahuje volnou kyselinu dusitou, tj. když vzorek diazotovaného roztoku barví jodoškrobový papírek modře. Diazoniové soli běžných kyselin jsou rozpustné ve vodě. Poněvadž diazoniové soli jsou vždy výchozími sloučeninami pro další práci, stačí zpravidla jejich vodný roztok.

### 10.4.2.2 Reakce diazoniových soli

#### 10.4.2.2.1 Substituce diazoniové skupiny

Diazoniové soli, ačkoliv jsou většinou málo stálé, jeví velkou reaktivitu a mají v aromatické chemii asi stejnou funkci jako alkyhalogenidy v řadě alifatické. Většina reakcí arendiazoniových solí představuje nahrazení diazoniové skupiny nejrůznějšími substituenty včetně vodíku. Hlavní typy chemických přeměn arendiazoniových solí vystihuje schéma na str. 475.

## Hlavní typy chemických přeměn arendiazoniových solí

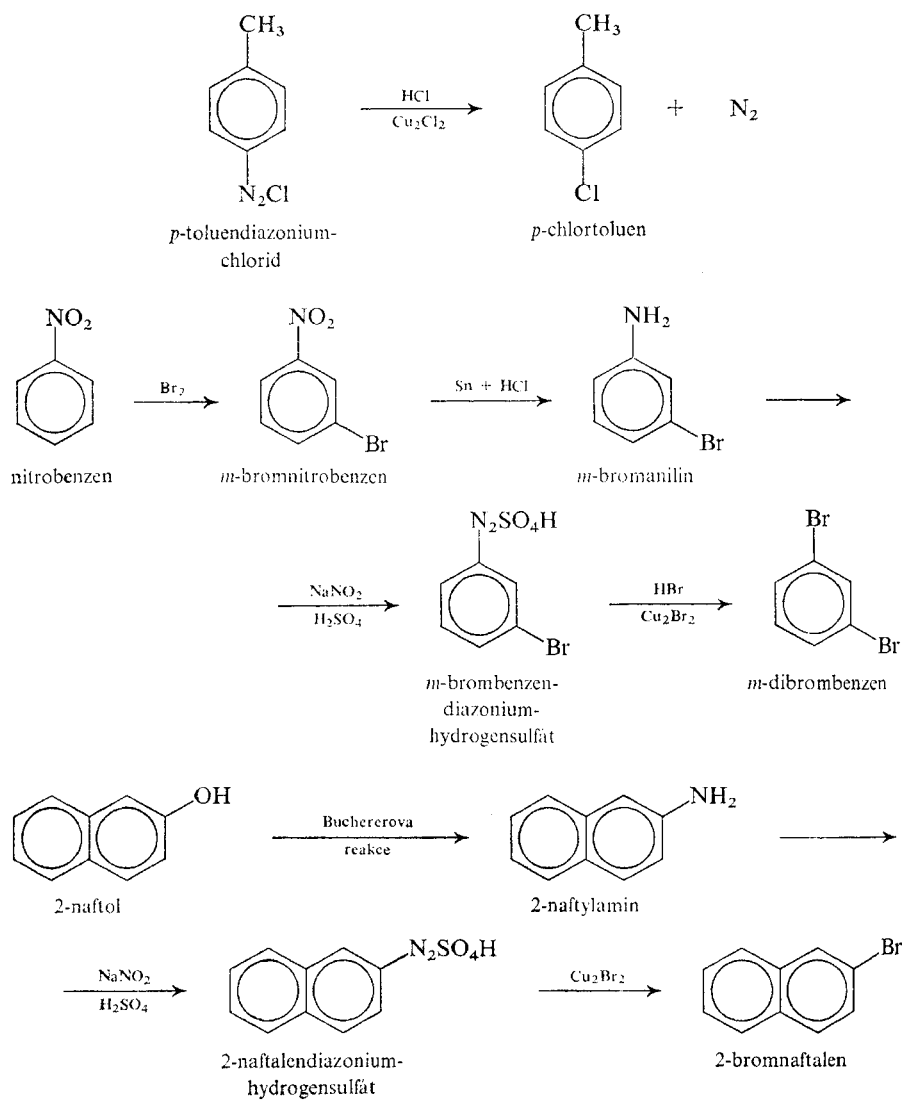


Tyto reakce se zpravidla provádějí tak, že vodný roztok diazoniové soli se zahřívá s příslušným činidlem. Jsou doprovázeny vývojem dusíku. Reakce, při kterých se používá mědných solí, se nazývají reakce Sandmeyerovy a lze jimi připravit chlorderiváty, bromderiváty a kyanderiváty aromatických uhlovodíků, jakož i arylthiokyanáty. Gattermannova reakce umožňuje přístup k arylisokyanátům a aromatickým nitrolátkám tak, že na arendiazoniumhydrogensulfát se působí alkalickým kyanatanem nebo dusitanem v přítomnosti měděného prášku. I když se při řadě reakcí používá arendiazoniumchloridů, dáváme u těch přeměn diazoniových solí, kde je nebezpečí Sand-

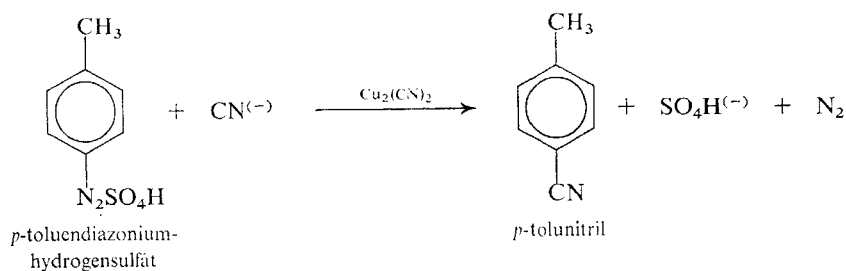


meyerovy reakce za vzniku chlorderivátu, přednost arendiazoniumhydrogensulfátům. Jsou to všechny reakce, při nichž se používají mědné soli nebo měděný prášek.

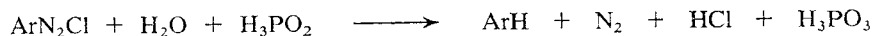
Reakce diazoniových soli volíme tehdy, když daný derivát nelze připravit běžnější cestou. Nebudeme tedy např. připravovat Sandmeyerovou reakcí chlorbenzen a brombenzen, nebo Gattermannovou reakcí nitrobenzen, ale použijeme ji v případech, kdy příprava požadovaného derivátu není tak snadná nebo je prováděna nežádoucími reakcemi. Příkladem je příprava jinak těžko dostupných sloučenin, jako je *p*-chlortoluen, *m*-dibrombenzen a 2-bromnaftalen:



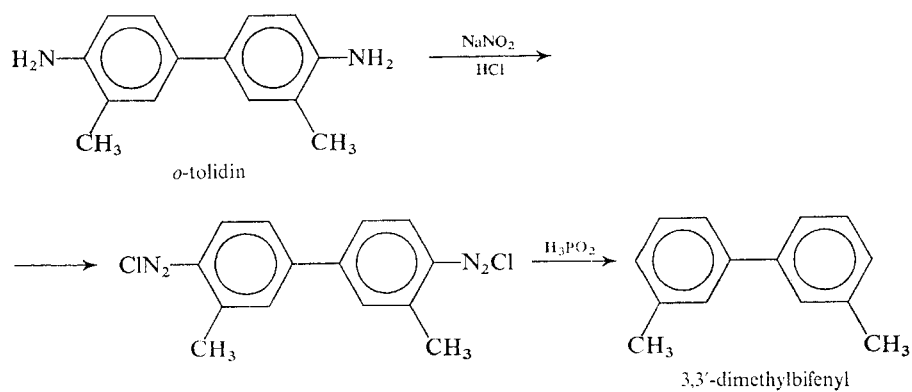
Pro přípravu aromatických nitrilů je Sandmeyerova reakce dokonce metodou první volby:



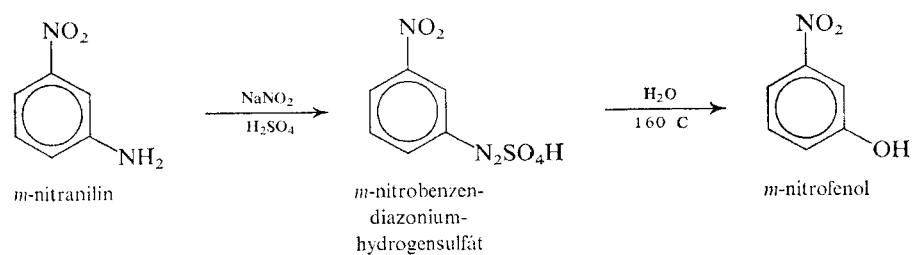
Eliminace diazoniové skupiny, které se obvykle dosahuje působením fosforné kyseliny, probíhá podle rovnice

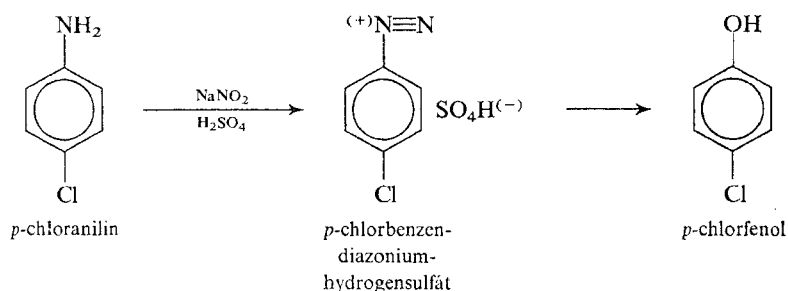


Příkladem použití tohoto způsobu eliminace je příprava 3,3'-dimethylbifenyly z *o*-tolidinu:

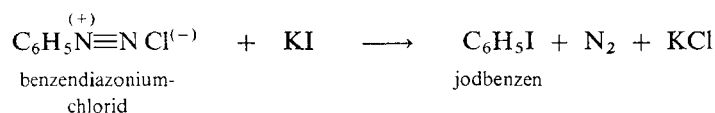


Podobně se Griessova reakce používá k přeměně diazoniových solí na fenoly v případech, kdy dotýčný fenol nelze připravit jednodušeji (např. tavením alkalických sulfonátů s roztokem alkalických hydroxidů):

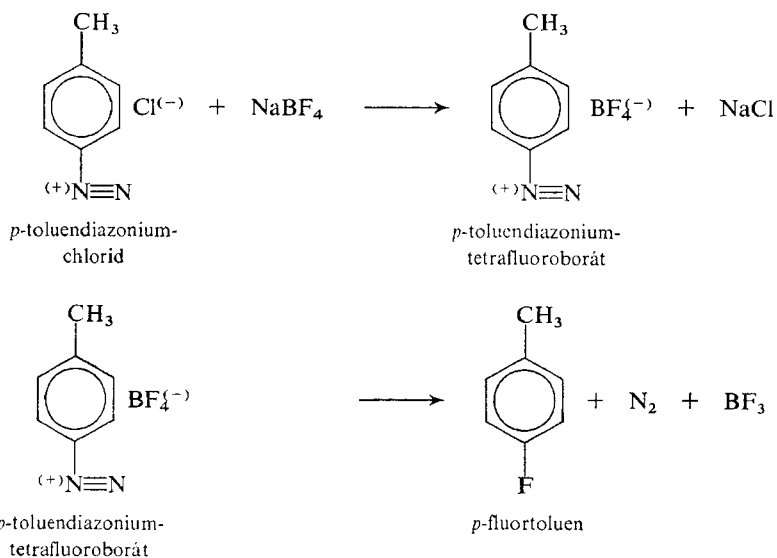




Diazoniové soli jsou běžnými výchozími sloučeninami pro přípravu jodderivátů a fluorderivátů aromatických uhlovodíků, protože tyto halogenderiváty není možné připravit přímo:

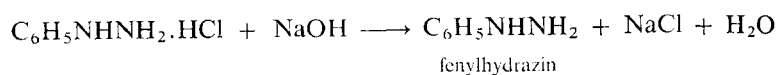
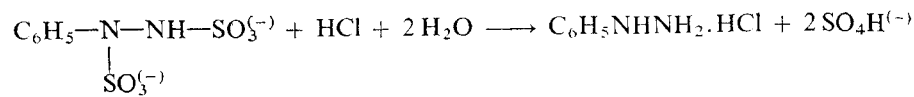


Fluorderiváty se nejčastěji připravují Schiemanovou reakcí. Přitom se k roztoku diazoniové soli přidá roztok kyseliny fluoroborité nebo fluoroboritanu sodného. Tím se vyloučí málo rozpustný arendiazoniumtetrafluorborát, odsaje se a nechá se vyschnout. Suchý arendiazoniumtetrafluorborát se pak opatrně tepelně rozloží:

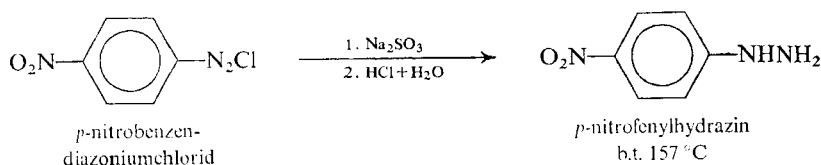


Z diazoniových solí můžeme rozkladem pomocí alkalického arsenitanu připravit soli arylarsonových kyselin (Bartova reakce, str. 410).



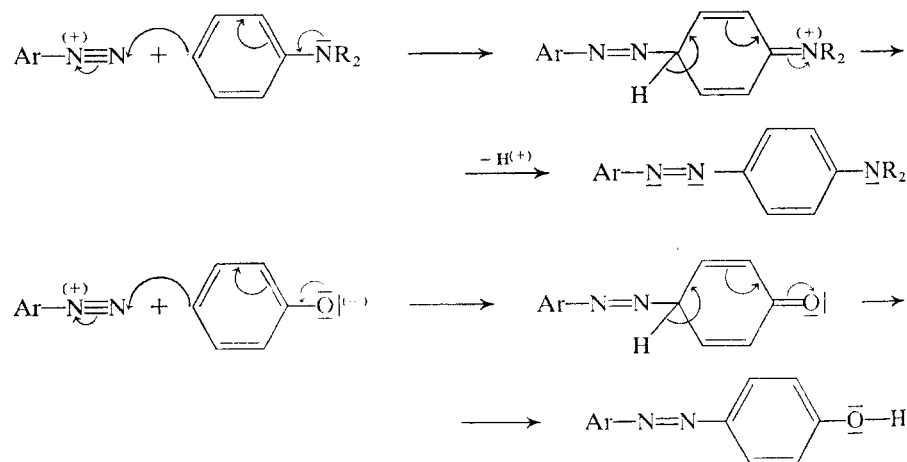


Podobně jako benzendiazoniumchlorid se redukuje i jiné diazoniové soli na arylhydraziny. Při tomto postupu nevádí ani přítomnost nitroskupiny, která se siričitanem neredukuje:

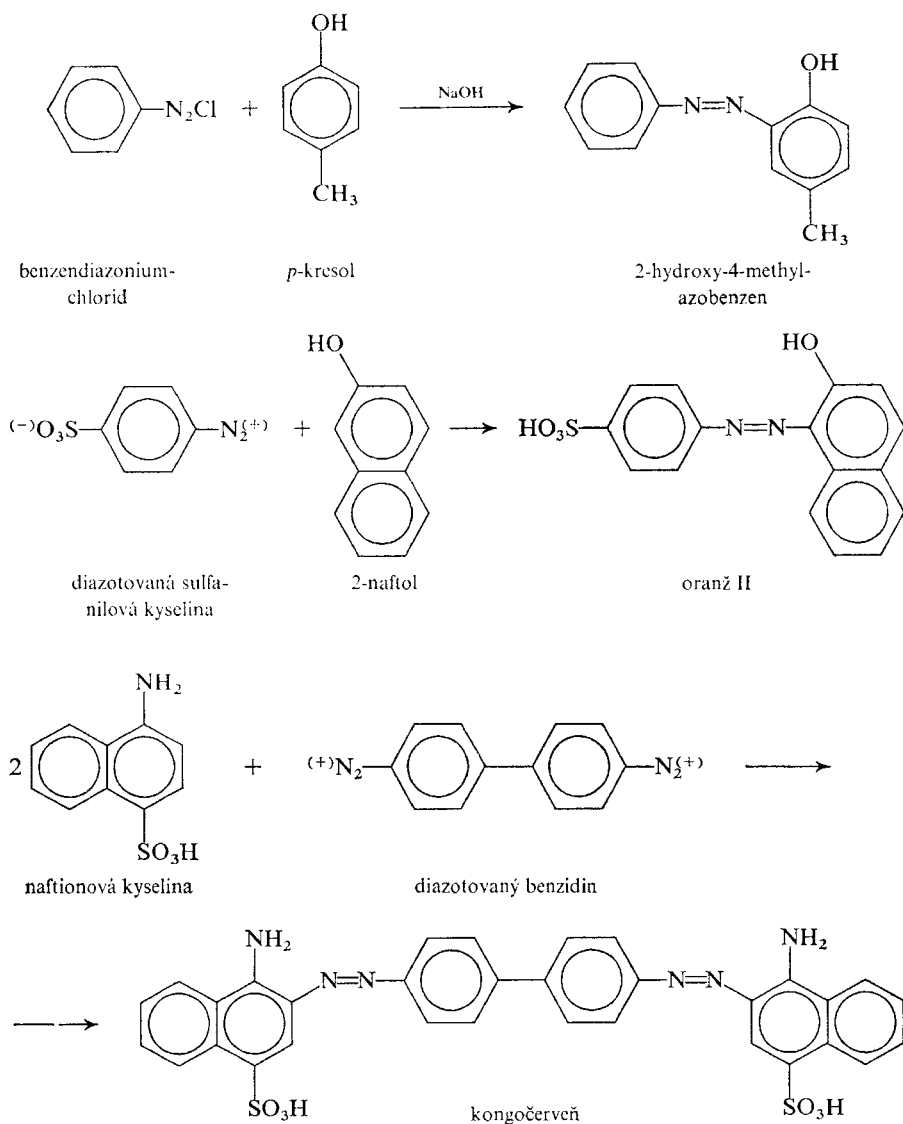


#### 10.4.2.2 Kopulace

Jednou z nejdůležitějších přeměn diazoniových soli je jejich reakce s fenoly nebo aromatickými aminy, kdy vznikají deriváty azolátek. Reakce, zvaná kopulace, patří mezi elektrofilní substituční reakce. Jelikož arendiazoniový kation je slabým elektrofilním činidlem (příčinou toho je mezomerie, str. 209), může reagovat jen s takovými deriváty aromatického uhlovodíku, které obsahují skupiny poskytující elektrony aromatickému jádru. Mezi tyto skupiny patří především dialkylaminoskupina a hydroxyskupina. Proto kopulují N,N-dialkylaniliny a fenoly, ty ovšem jen v alkalickém prostředí. Roztokem alkalického hydroxidu se z fenolu vytvoří fenolátový anion, jehož elektronový pár na kyslíku je k dispozici pro kopulační reakci. Kopulace probíhá většinou do polohy *para*:

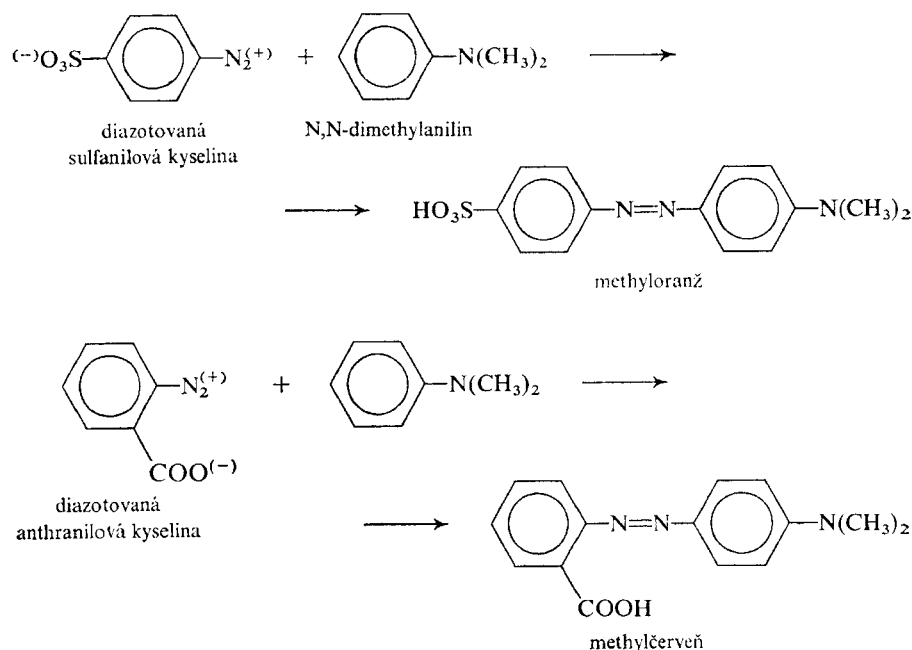


Diazoniová sůl, která poskytuje oba atomy dusíku, se nazývá aktivní, fenol nebo N,N-dialkylanilin je pasivní složkou kopulace. Je-li poloha *para* obsazena, proběhne kopulace do polohy *ortho*:

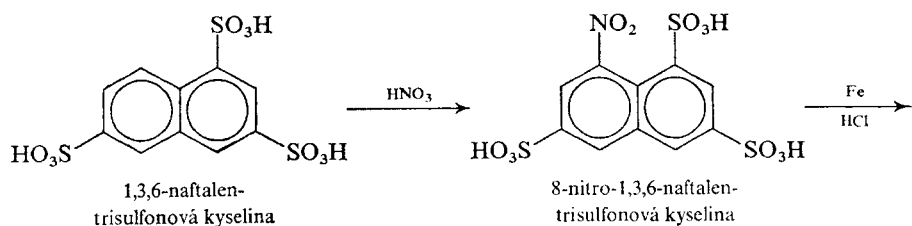


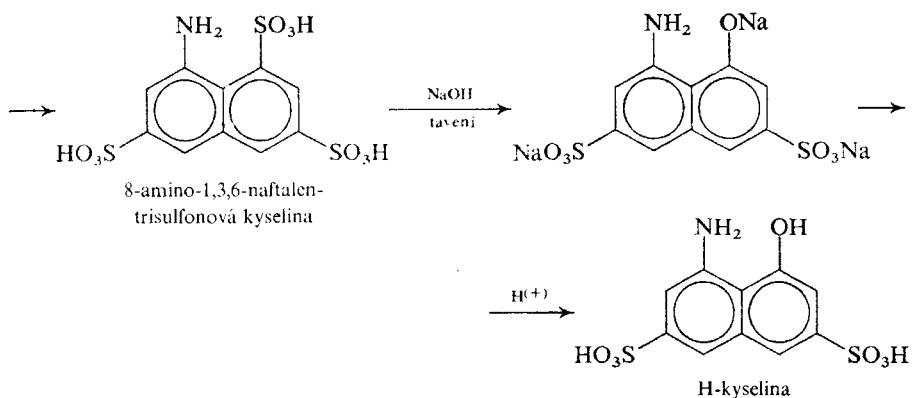
Z mechanismu kopulace plyne, že reakci usnadní přítomnost skupin, které odčerpávají elektrony (nitroskupina, karboxyskupina, sulfoskupina) v polohách *ortho* nebo *para* v aktivní komponentě. Zvláště výhodně jsou sulfoskupiny, které navíc udělají

výslednému produktu rozpustnost ve vodě. Proto se aminoarensulfonových kyselin při kopulacích velmi často používá. Příkladem je příprava acidobazických indikátorů kongočerveně (str. 481), methyloranže a methylčerveně:

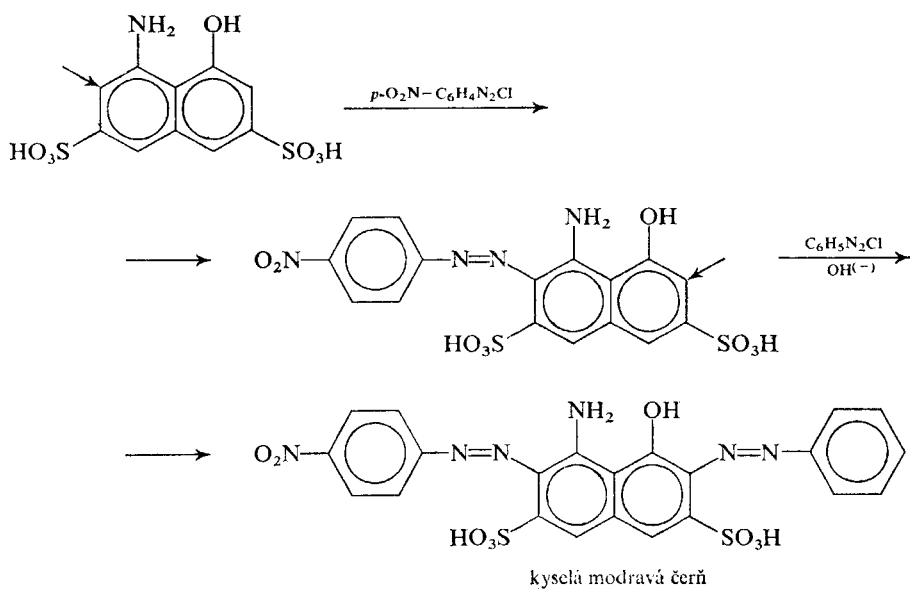


Hlavní význam kopulace spočívá v přípravě azobarviv. Zvláště ceněná jsou azobarviva, která obsahují sulfoskupiny nebo karboxyly, jimiž se vybarvuje vlna a přírodní hedvábí v kyselé lázni. Jsou to azobarviva vyráběná kopulací kyselin naftylaminsulfonových a naftolsulfonových. Tato barviva jsou žlutá až modrá. Tmavé odstíny se získají použitím dvou komponent, které obě obsahují naftalenové jádro. Z mnoha set azobarviv, uvádíme příklady modrých barviv získaných z tzv. kyseliny H (1-amino-8-hydroxy-3,6-naftalendisulfonové). Ta se vyrábí z 1,3,6-naftalendisulfonové kyseliny postupně nitrací, redukcí produktu a převedením získané naftylamintrisulfonové kyseliny na sodnou sůl, která při alkalickém tavení vymění sulfoskupinu vázanou v poloze  $\alpha$ :

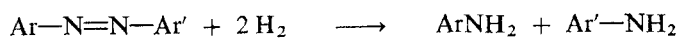




Kyselina H kopuluje jako fenol v alkalickém prostředí do polohy sousedící s hydroxyskupinou a jako aromatický amin může potom kopulovat v kyselém prostředí do polohy sousedící s aminoskupinou. Kromě toho se může kyselina H použít jako aktivní komponenta po její předchozí diazotaci. Tak lze z kyseliny H získat azobarviva černých, modrých, ba i zelených odstínů.

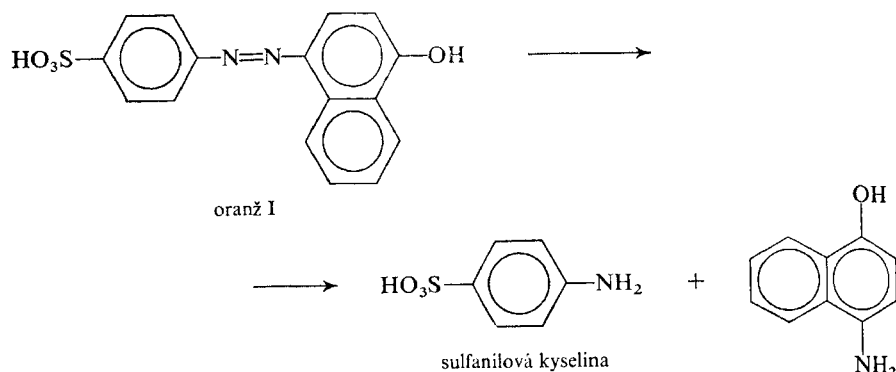


Redukcí v kyselém prostředí (chloridem cínatým) nebo dithioničtanem se azosloučeniny štěpí mezi dusíkovými atomy azoskupiny na dvě molekuly arylaminu:





Této redukce se využívá ke zjištění konstituce azobarviv (výrobci barviv totiž na rozdíl od producentů léčiv nejsou povinni udávat chemické složení) a často i k přípravě některých aminoderivátů:



### SOUHRN

Základními a nejdůležitějšími dusíkatými deriváty jsou nitrolátky a aminy.

Nitrolátky se získávají nitrací, alifatické nitroslooučeniny se také připravují alkyací dusitanů alkalických. Aromatické nitrolátky jsou surovinami k získávání arylaminů (redukcí kovy v kyselině nebo katalytickou hydrogenací), arylhydroxylaminů (zinkem v roztoku chloridu amonného) anebo hydrazolátek (zinkem a roztokem alkalického hydroxidu). Hydrazolátky podléhají účinkem kyselin benzidinovému přesmyku. Halogennitroareny s halogenem a nitroskupinou v poloze *ortho* nebo *para* snadno podléhají nukleofilním substitucím. Tímto způsobem se získávají příslušné nitrofenoly, nitraniliny, alkyl-nitrofenylethery atd.

Aminy lze obecně získat redukcí animací aldehydů nebo ketonů a dále redukcí amidů kyselin katalytickou hydrogenací nebo lithiualuminiumhydridem. Primární aromatické aminy se získávají redukcí nitrolátek. Primární alifatické a alicyklické aminy lze kromě již uvedenými obecnými způsoby připravit redukcí některých dusíkatých derivátů: nitrilů, oximů aldehydů nebo ketonů, dále Hofmannovým odbouráním amidů a Gabrielovou reakcí. Sekundární aminy se stejnými alkyly se mohou získávat alkyací kyanamidu sodného a následující kyselou hydrolyzou. Sekundární aminy s různými alkyly se připraví alkyací N-arylarensulfonamidů a následující hydrolyzou.

Primární aromatické aminy jsou základem k přípravě řady dalších aromatických derivátů. Prostředníkem k těmto přeměnám jsou arendiazoniové soli, ze kterých lze získat fenoly, halogenareny, nitrily, sírné deriváty atd. Redukcí diazoniových solí se získávají arylhydraziny. Diazoniové soli jsou aktivními komponentami při kopulacích na azobarviva. Alifatické a alicyklické aminy jsou základem k přípravě některých nenasycených sloučenin (Hofmannovo methylační štěpení a Copeho štěpení).

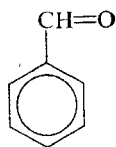
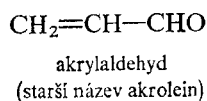
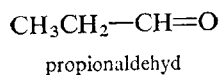
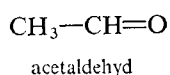
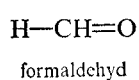
## 11. ALDEHYDY A KETONY

### 11.1 Názvosloví a struktura

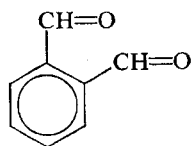
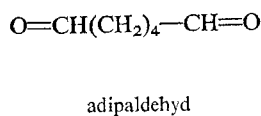
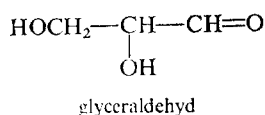
Aldehydy a ketony tvoří důležitou skupinu organických látek, které obsahují v molekule velmi reaktivní karbonylovou skupinu  $\text{>C=O}$ . S mnoha sloučeninami tohoto druhu se setkáváme v přírodě. Jsou často vonnou součástí rostlinných silic, jiné mají důležitou úlohu při biochemických pochodech. Poněvadž jsou značně reaktivní, značná část se jich připravuje synteticky a stávají se tak cennými výchozími látkami, popř. meziproducty chemického průmyslu.

#### 11.1.1 Základní typy aldehydů, ketonů a chinonů a jejich názvosloví

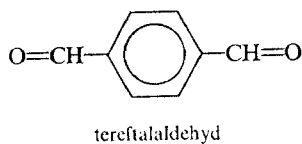
Aldehydy se vyznačují tím, že ve své molekule obsahují skupinu  $\text{—CH=O}$ . Vlivem genetické souvislosti s karboxylovými kyselinami vyskytují se v této řadě hojně triviální názvy. Tvoří se zpravidla z kmene mezinárodního triviálního názvu kyseliny a ze zakončení -aldehyd.



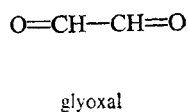
benzaldehyd



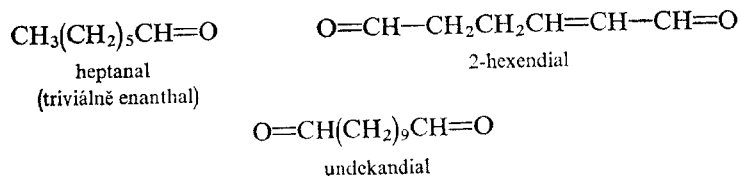
ftalaldehyd



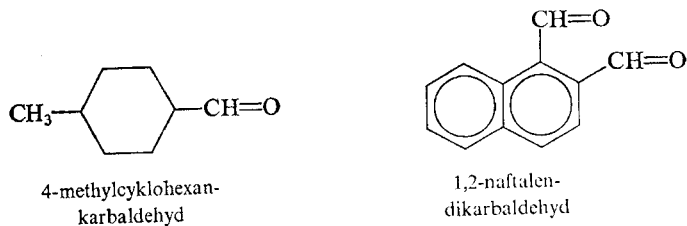
tereftalaldehyd



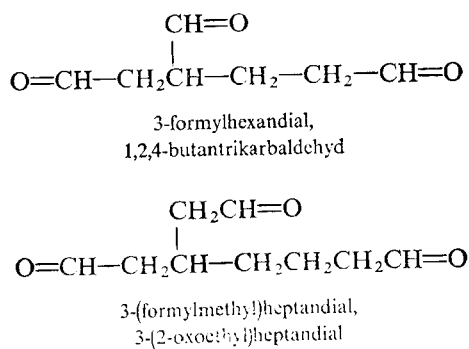
Názvoslovným znakem pro aldehydovou skupinu je přípona -al, která se připojuje ke jménu uhlovodíku se stejným počtem uhlíkových atomů, jaký má aldehyd:



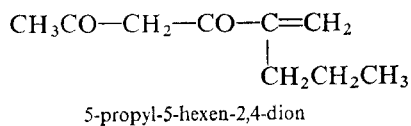
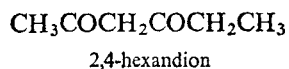
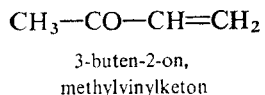
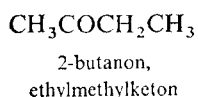
Podobně jako u kyselin (str. 585) existuje i alternativní způsob tvorby názvů, vhodný pro cyklické aldehydy a alifatické aldehydy se třemi a více aldehydovými skupinami. V těchto případech se místo zakončení -al používá zakončení -karbaldehyd.



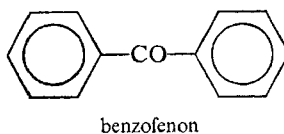
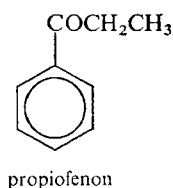
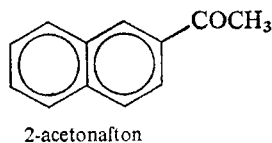
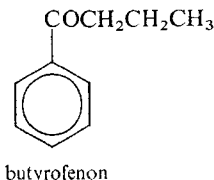
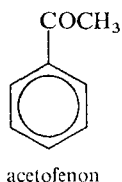
Je-li nutná předpona, může to být pro aldehydovou skupinu předpona formyl-, popř. oxo- (pokud je koncovou skupinou uhlíkového řetězce):



Název alifatického ketonu se skládá z názvu příslušného uhlovodíku a ze zakončení vyznačující oxoskupinu, tj. -on, -dion apod. (substituční nomenklaturní princip). Nejjednodušší keton,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ , má běžný triviální název aceton. Podle radikálového názvoslovného principu se názvy ketonů tvoří předsazením jmen příslušných radikálů před zakončení -keton, označující funkční skupinové jméno. Podle toho mohou názvy některých ketonů znít např. takto:



Aromatické ketony typu  $\text{Ar—CO—R}$ , pokud je aromatický zbytek fenyl nebo naftyl, mají zakončení -ofenon nebo -onafton, která se připojuje ke kmenu acylu vázaného na tento uhlovodíkový zbytek.

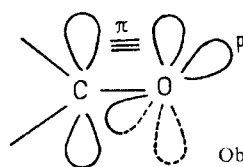


Do zvláštní skupiny patří nenasyčené diketony, odvozené od aromatických systémů. Jejich názvy se tvoří přidáním zakončení -chinon k modifikovanému názvu aromatické sloučeniny (str. 530). Je-li třeba, můžeme vyjádřit oxoskupinu i pomocí předpony oxo-.

### 11.1.2 Elektronová struktura karbonylu, elektronové efekty, acidobazické vlastnosti karbonylu, oxo-enol-tautomerie

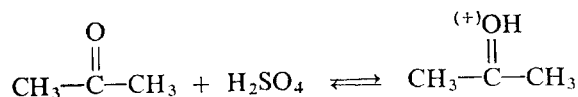
Elektrony  $\pi$  karbonylové skupiny  $\text{>C=O}$  jsou více posunuty ke kyslíkovému atomu vlivem jeho větší afinity k elektronům. Proto je dvojná vazba karbonylové skupiny mnohem polárnější než vazba mezi atomy uhlíku ( $\text{C=C}$ ). To je zásadní rozdíl v povaze adičních reakcí sloučenin, které tato seskupení obsahují. U téměř nepolárních vazeb  $\text{C=C}$  alkenů jsme poznali řadu radikálových a elektrofilních iontových adicí. Pro adiční reakce na karbonylové skupině je naopak typická adice nukleofilních činidel a radikálové reakce jsou vlivem silně polárního charakteru vazby  $\text{C=O}$  potlačeny na minimum.

Uhlík karbonylové skupiny je  $sp^2$ -hybridizován, jeho orbital p se překrývá s orbitalem p atomu kyslíku, kterému ještě zbývají dva volné elektronové páry (obr. 70).

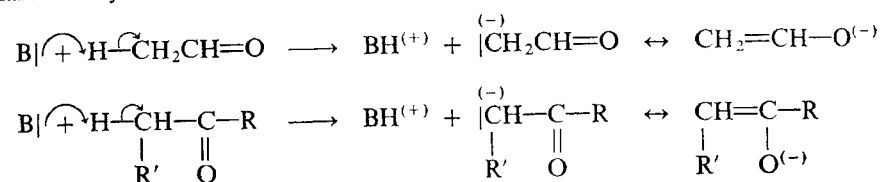


Obr. 70. Karbonylová skupina

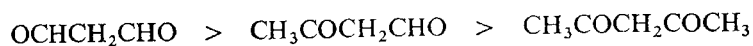
Aldehydy a ketony jsou v důsledku přítomnosti volných elektronových párů na kyslíku slabými zásadami. Jsou sice méně zásadité než alkoholy, ale při rozpuštění v koncentrované kyselině sírové jsou zcela protonovány.



Získaný protonovaný produkt se nazývá konjugovaná kyselina acetonu. (Konjugované kyseliny jsou protonované formy příslušných zásad, konjugované báze jsou deprotonované formy kyselin.) Na druhé straně přítomná karbonylová skupina jako skupina přitahující elektrony silně acidifikuje vodíky na uhlíku sousedícím s karbonylovou skupinou. Účinkem zásad dochází k jejich odtržení a vznikají velmi reaktivní karbanionty:



Zvláště snadné bude odštěpení protonu z uhlíku, kde jsou vodíky acidifikovány přítomností dvou nebo více karbonylových skupin. Snadnost odštěpení protonu vystihuje tato řada:



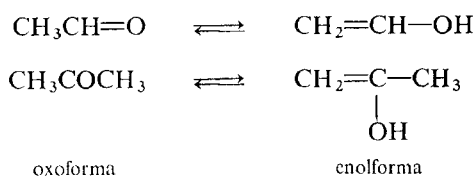
Tabulka-50. Hodnoty  $pK_a$  některých organických C-kyselin

$\text{CH}_3-\overset{(-)}{\text{C}}\text{H}$	$\overset{(-)}{\text{C}}\text{H}_3$	ca 40
$\text{H}-\overset{(-)}{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_3$	$\overset{(-)}{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_3$	ca 20
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\overset{(-)}{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	9,0
$\text{OCHCH}_2\text{CHC}$	$\overset{(-)}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CHO}$	5,0

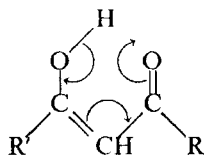
Pro srovnání jsou v tab. 50 uvedeny hodnoty  $pK_a$  některých organických C-kyselin.

Sloučeniny s methylovou nebo methylenovou skupinou v sousedství karbonylové nebo jiné skupiny přitahující elektrony jsou důležitými reaktivními složkami v organické syntéze.

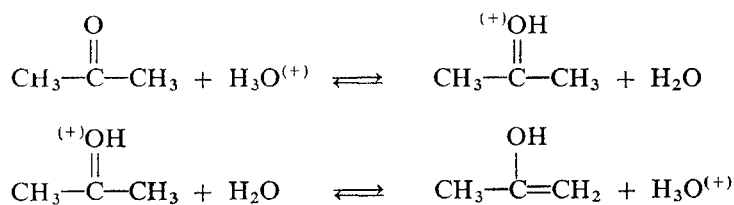
Odštěpení vodíku z uhlíku v poloze  $\alpha$  ke karbonylové skupině a jeho readice na kyslík mezomerní formy karbaniontu nastává v aldehydech a ketonech samých nebo v jejich roztocích a vede k rovnovážnému stavu mezi oxoformou a enolformou. Této důležité izomeraci se říká enolizace. Obecně se pochod, při němž jsou spolu v rovnováze dva izomery, lišící se od sebe pouze polohou vodíkových atomů (str. 526), nazývá tautomerie.



Za normální teploty je rovnováha u jednoduchých aldehydů a ketonů posunuta téměř zcela na levou stranu. Jsou-li vodíky methylenové skupiny aktivovány dvěma karbonylovými skupinami, jako je tomu u  $\beta$ -dikarbonylových sloučenin, je odštěpení vodíku zvláště snadné. Například kapalný 2,4-pentandion je za normální teploty z 85 % v enolformě. Naproti tomu aceton obsahuje za stejných podmínek necelých 0,001 % enolformy. Hlavní příčinou této rozdílnosti je velmi silná vodíková vazba v enolformě diketonu:

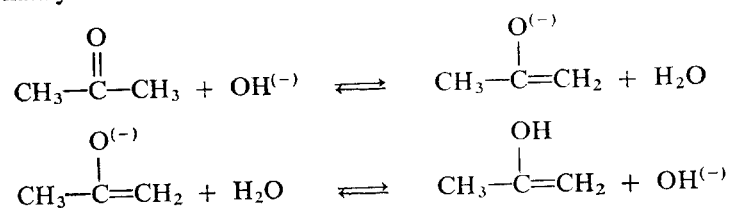


Přechod oxoformy v enolformu je katalyzován jak kyselinami, tak i zásadami. Kyselé katalyzovaná enolizace:



Přenos protonu mezi kyslíkovými atomy je mnohem rychlejší než mezi atomem uhlíku a atomem kyslíku, takže první z uvedených reakcí dosáhne rovnováhy mnohem dříve než druhá.

Bazicky katalyzovaná enolizace:



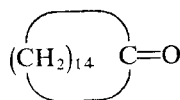
K přesunu protonu z uhlíku na kyslík je při tomto pochodu stejně jako u kyselě katalyzované enolizace zapotřebí zásady i kyseliny.

## 11.2 Fyzikální a spektrální vlastnosti

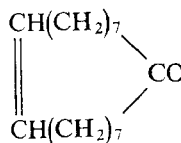
Přítomnost karbonylové skupiny v aldehydech a ketonech má velký vliv na jejich vlastnosti. Aldehydy a ketony s výjimkou formaldehydu jsou kapalné nebo pevné látky, které mají vyšší bod varu než příslušné nenasycené uhlovodíky. Ve srovnání s alkoholy je však bod varu aldehydů a ketonů podstatně nižší. Je tomu tak proto, že aldehydy ani ketony nemohou vytvářet větší shluky molekul pomocí vodíkových můstků (str. 304). Ve srovnání s ethery stejně relativní molekulové hmotnosti leží bodý varu aldehydů a ketonů výše. Příčinou je polárnost vazby  $\text{C}=\text{O}$ , která způsobuje, že na mezimolekulových soudrých silách se podílejí také přitažlivé síly mezi dipóly.

Prvé členy homologických řad jsou rozpustné ve vodě, od  $\text{C}_5$  jsou s vodou omezeně mísitelné až nerozpustné.

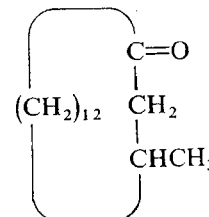
Zápach formaldehydu, acetaldehydu a akrylaldehydu je štiplavý a dráždí k slzení, vyšší aldehydy a některé ketony (exalton) se naopak vyznačují příjemnou vůní. Například cyklické ketony civeton a muskon jsou součástí různých druhů pízma.



exalton

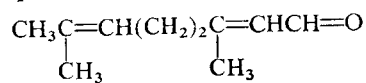


civeton

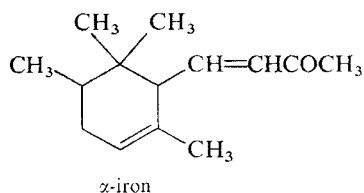
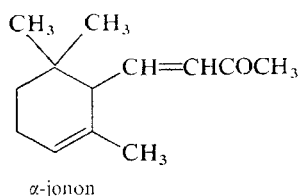


muskon

Z terpenických aldehydů je obsažen v silici citronové geranialčili citral. Jonony a irony vynikají intenzivní fialkovou vůní. Tyto sloučeniny se uplatňují jako výborné fixátory v moderní jemné parfumerii a vyrábějí se pro tyto účely synteticky.



citral



Sloučeniny, které mají v molekule karbonylovou skupinu, vykazují v infračerveném spektru výrazná maxima v oblasti vlnočtu od  $1650$  do  $1750\text{ cm}^{-1}$ , odpovídající valenčním vibracím této skupiny. Pokud je karbonylová skupina v konjugaci s násobnými vazbami, posunuje se absorpční maximum skupiny CO k nižším hodnotám. U cyklických ketonů je absorpce značně závislá na velikosti kruhu.

Zvláště charakteristická je absorpce  $\alpha,\beta$ -nenasycených aldehydů a ketonů v ultrafialové oblasti. Absorpční maximum leží vesměs nad  $\lambda = 225\text{ nm}$  a závisí na substituci, což značně usnadňuje zjišťování struktury látek, které tato seskupení obsahují.

Tabulka 51. Vlnočty karbonylové skupiny aldehydů a ketonů ( $\text{v cm}^{-1}$ )

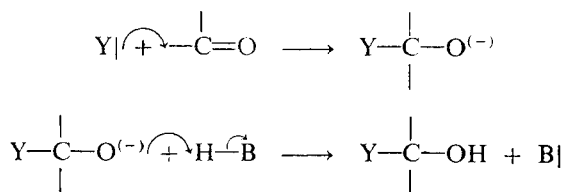
Aldehydy		Ketony	
nasycené alifatické	1740 až 1720	nasycené alifatické	1725 až 1705
$\alpha,\beta$ -nenasycené	1705 až 1680	$\alpha,\beta$ -nenasycené	1685 až 1665
aromatické	1715 až 1695	aromatické	1700 až 1680

## 11.3 Reaktivita

### 11.3.1 Mechanismus a stereochemie adičních reakcí

na skupině

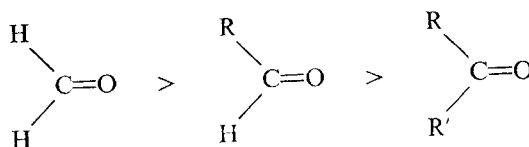
Aldehydy i ketony jsou velmi reaktivní sloučeniny. Uhlík karbonylové skupiny snadno reaguje s nukleofilními činidly, a to tím ochotněji, čím menší je hustota elektronů na tomto uhlíku. Adici lze rozdělit na dva stupně. Prvý spočívá v adici nukleofilní částice na uhlík karbonylové skupiny aldehydu nebo ketonu a jako nejpomalejší krok určuje rychlost celé adice. Druhý stupeň je reakce s elektrofilní částicí, nejčastěji s protonem.





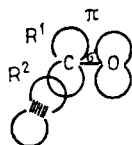
Adukt vzniklý reakcí nukleofilní částice s polarizovanou dvojnou vazbou skupiny  $\text{C}=\text{O}$  může být více či méně stálý; může se rozpadnout na výchozí produkty, nebo může reagovat tak, že se odštěpí hydroxyskupina a vytvoří se nová dvojná vazba mezi uhlíkem a nukleofilním činidlem. Rozhodujícím faktorem je zde zpravidla počet vodíků na reagujícím atomu nukleofilní částice. Rychlost adice na karbonylovou skupinu závisí na těchto faktorech:

a) Alkylly připojené na uhlík karbonylové skupiny zvyšují svým kladným indukčním efektem hustotu elektronů na uhlíku karbonylové skupiny a snižují tak jeho reaktivitu k nukleofilním činidlům. Proto klesá reaktivita v řadě formaldehyd > acetaldehyd > vyšší aldehydy, aceton, methylalkylketony > ostatní ketony:



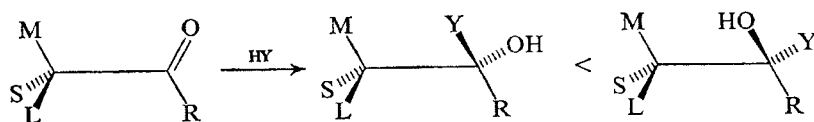
Zavedením elektronegativní skupiny na  $\alpha$ -uhlík ke karbonylové skupině (halogenatomu, skupin s násobnými vazbami, arylu, CO, CN, NO<sub>2</sub>) se podstatně zmenší hustota elektronů na uhlíku karbonylové skupiny.  $\alpha$ -Halogenaldehydy a ketony, glyoxal a  $\alpha$ -diketony reagují velmi snadno s nukleofilními činidly.

b) Reaktivitu karbonylové skupiny ovlivňují i vlivy sterické. Čím je alkyl připojený ke karbonylové skupině objemnější, tím více brání přístupu nukleofilního činidla, a snižuje tím reaktivitu karbonylové skupiny. Diisopropylketon a diterc.butylketon patří k nejméně reaktivním alifatickým ketonům.



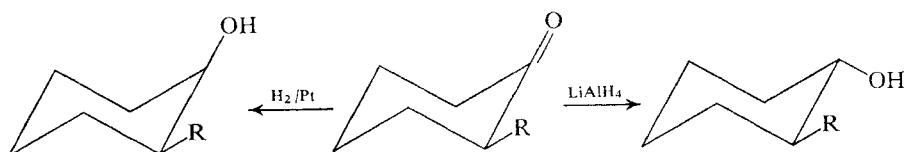
Obr. 71. Schéma geometrického uspořádání nukleofilní adice. Nukleofilní činidlo atakuje uhlík skupiny  $\text{C}=\text{O}$  ve směru téměř kolmém na osu vazby  $\sigma$

Pokud je vedle karbonylové skupiny přítomen asymetrický uhlík, uplatňuje se při adici nukleofilních činidel tzv. asymetrická indukce, tj. ovlivnění vzniku nového asymetrického uhlíku asymetrickým uhlíkem přítomným již v molekule. Cram a Elhfez vyslovili velmi užitečné pravidlo sterického řízení asymetrické indukce, které v upřesněné formě zní: Výchozí keton reaguje v takové konformaci, v níž je středně velký substituent na přítomném asymetrickém uhlíku v synperiplanární konformaci s kyslíkem karbonylové skupiny. Nukleofilní skupina přistupuje k uhlíku karbonylové skupiny z méně bráněné strany, tj. ze strany, kde je umístěn nejmenší substituent asymetrického uhlíku. Výsledkem reakce je, že v reakční směsi převažuje jedna ze dvou možných diastereoisomerních sloučenin.

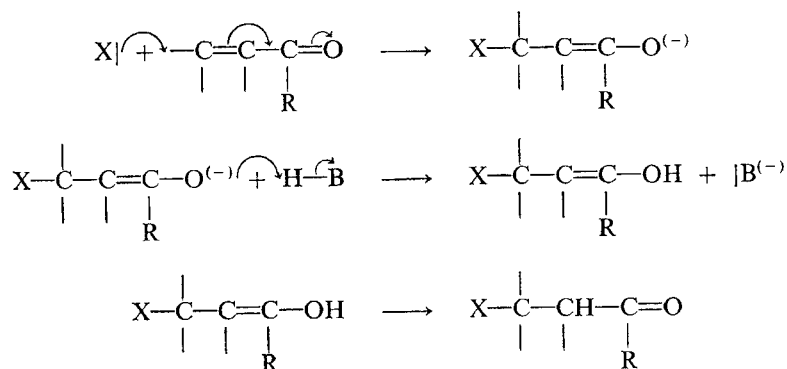


L je velký (large), M – středně velký (medium), S – malý (small) substituent

Snadnost adice nukleofilních činidel na cyklické ketony je závislá na jejich konformaci. Zvýšená reaktivita cyklopropanonu a cyklobutanonu je dána deformací vazebných uhlů, která je u ketonu větší než u produktu adice. Cyklopentanon a cyklohexanon mají přibližně stejnou reaktivitu. Adiční reakce na karbonylové skupině cyklohexanonu probíhají stereospecificky. Při většině reakcí, které jsou řízeny kineticky, přistupuje nukleofilní činidlo do výhodnější, ekvatoriální polohy a získá se axiální alkohol. U reakcí, kde sterické nároky nukleofilního činidla jsou malé, vzniká termodynamicky stálejší derivát s ekvatoriální hydroxyskupinou:



Dvojná vazba, která je v konjugaci s karbonylovou skupinou ( $\alpha,\beta$ -nenasyčené aldehydy a ketony), je aktivována přítomnou karbonylovou skupinou tak, že může docházet též k 1,4-adici nukleofilní částice. Výsledkem je adice nukleofilního činidla až na uhlík přítomného konjugovaného systému.



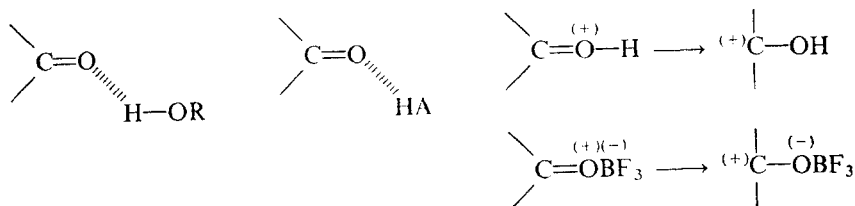
c) Reaktivita atakující částice je dána její nukleofilitou. Rychlost adice klesá v řadě  $\text{H}^{(-)} > \text{R}^{(-)} > \text{RO}^{(-)} > \text{HO}^{(-)} > \text{RS}^{(-)} > \text{RNH}_2 > \text{RSH} > \text{H}_2\text{O} > \text{ROH}$ . Reaktivní jsou sloučeniny, které mají vedle reagujícího atomu další atom s volným elektronovým párem ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ )

Je pochopitelné, že záleží na struktuře sloučeniny, která nukleofilní částice posky-

tuje. Např. hydrid hlinito-lithný poskytuje hydridové ionty snáze než jiné komplexní hydridy nebo alkoholát hlinitý při Meerweinově-Ponndorfově-Verleyově redukcí (str. 513). Reaktivní činidla mají zpravidla záporný náboj na reagujícím atomu nukleofilního činidla. U méně reaktivních nukleofilních činidel můžeme reakci urychlit buď kyselou katalýzou, kterou se zvýší polarita vazby  $\text{>C=O}$ , nebo bazickou katalýzou, kterou se zvýší reaktivita atakujícího činidla.

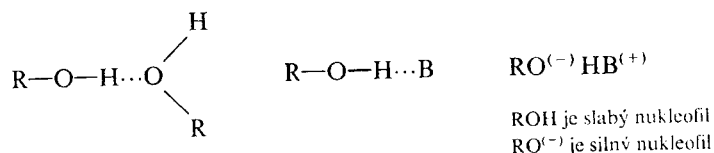
Při kyselé katalýze vzroste polarita vazby  $\text{>C=O}$  v protických rozpouštědlech tvorbou vodíkové vazby s rozpouštědlem nebo ještě pevnější vazbou se silnější kyselinou, než je rozpouštědlo, kdy může dojít až k úplné protonaci.

Elektrofilní katalýza



Nukleofilitu činidla lze zvýšit tvorbou vodíkové vazby s rozpouštědlem nebo účinněji s přídáním zásady, a pokud je nukleofilní částice vázána na proton (např.  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ), je nejvyšší při úplném odštěpení protonu.

Nukleofilní katalýza



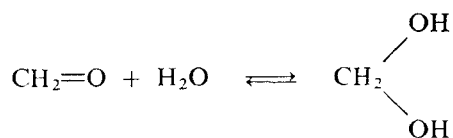
### 11.3.2 Adice nukleofilních činidel s kyslíkem, sírou, dusíkem

Karbonylová skupina aldehydů a ketonů reaguje s řadou různých sloučenin. Produkty reakce slouží k chránění karbonylové skupiny, k charakterizaci aldehydů a ketonů anebo jako výchozí materiál pro další syntézy.

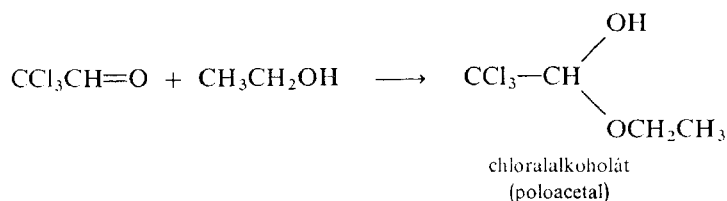
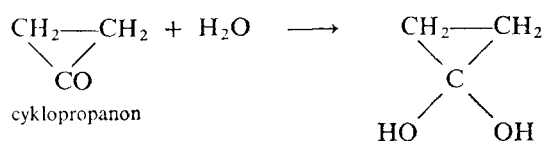
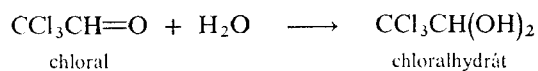
#### Adice vody a alkoholů

Adicí vody na karbonylovou skupinu aldehydů by měly vzniknout monotopické dihydroxysloučeniny, adicí alkoholů poloacetalu. Tyto sloučeniny počínaje jednoduchými aldehydy a ketony však nejsou schopny existence, neboť se ihned rozkládají

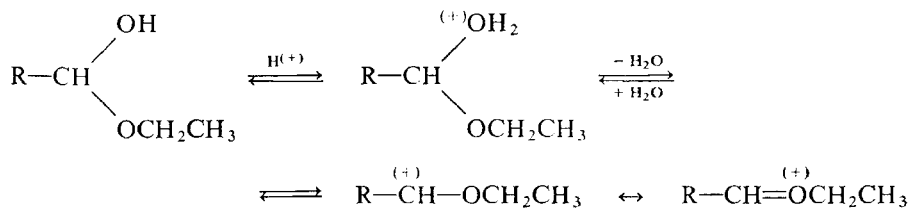
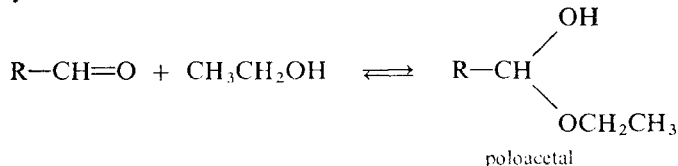
na molekulu vody, alkoholu a aldehyd nebo keton. Jejich přítomnost však můžeme dokázat ve vodných roztocích aldehydů a ketonů. Ve zředěných vodných roztocích při 20 °C je např. formaldehyd hydratován téměř úplně:

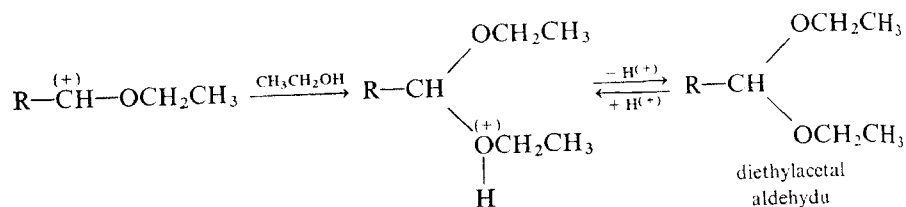


Vznik stálých hydrátů nebo poloacetalů můžeme očekávat v případech, kdy jsou na karbonylovou skupinu vázány skupiny silně přitahující elektrony, anebo v případě cyklopropanonu a cyklobutanonu, kde vnitřní pnutí, vyvolané deformací valenčních úhlů je menší než u volných ketonů. Ze sterických důvodů jsou stále poloacetalu cukrů (str. 554).



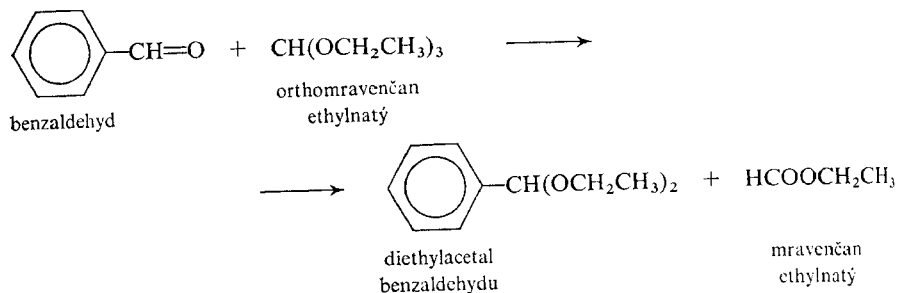
Poloacetalu přecházejí dalším působením alkoholů v přítomnosti stopy kyselin na stálé acetalu.



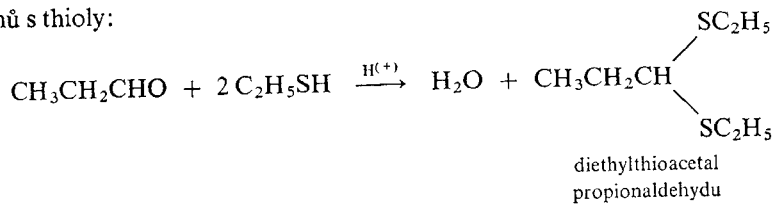


Acetaly jsou stálé v alkalickém prostředí, kyseliny katalyzují jejich zpětný rozklad. Těto vlastnosti acetalů se využívá k ochraně karbonylové skupiny aldehydů a ketonů před oxidací a k zabránění nežádoucích reakcí, kterým volná aldehydicke skupina v alkalickém prostředí podléhá.

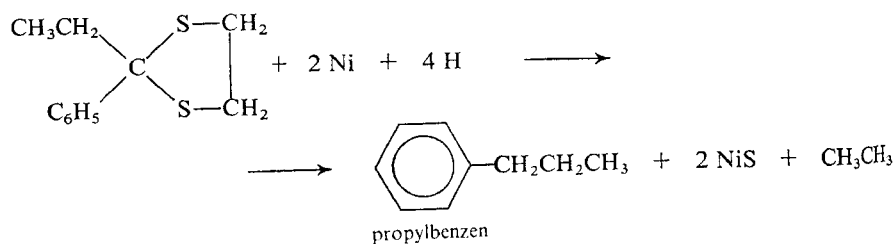
Acetaly aromatických aldehydů a acetaly ketonů vznikají uvedeným způsobem obtížně nebo vůbec ne. Připravujeme je působením orthoesterů.



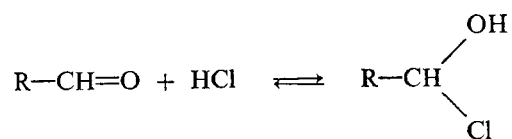
Mnohem důležitější jsou thioacetaly, které vznikají kondenzací aldehydů nebo ketonů s thioley:



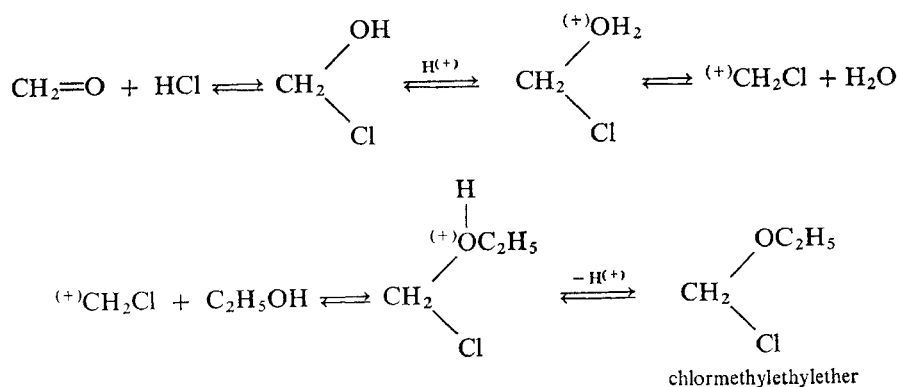
Tyto sloučeniny se účinkem Raneyova niklu desulfurují v matečné uhlovodíky. Sira se přitom váže na nikl; vodík potřebný k redukci není třeba dodávat, neboť je v dostatečném množství adsorbován na Raneyově niklu.



Desulfurace thioacetalů je vedle Clemmensenovy a Wolffovy–Kižněrovy redukce (str. 124) nejpoužívanějším způsobem převádění oxoskupiny na skupinu methylenovou. Stejně nestálé jsou i sloučeniny vzniklé adicí halogenovodíků:

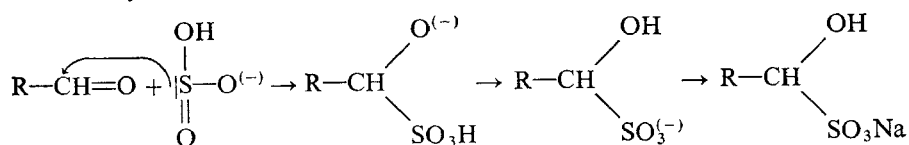


Stále jsou naopak alkylderiváty těchto sloučenin, tzv.  $\alpha$ -halogenethery, které vznikají působením halogenovodíků na směs aldehydu a alkoholu:



#### Adice hydrogensířičitanu sodného a kyanovodíku

Aldehydy a některé ketony reagují s nasyceným roztokem hydrogensířičitanu sodného. Vznikající soli kyselin  $\alpha$ -hydroxysulfonových se nazývají aldehyd-bisulfity a keton-bisulfity:

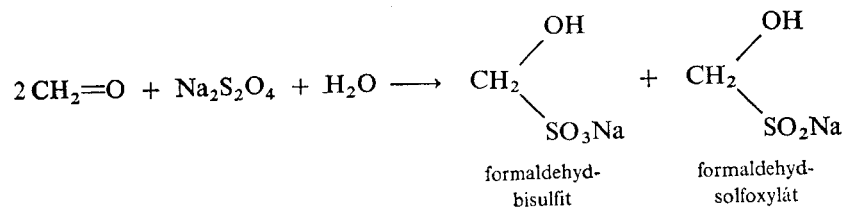


Tvorba bisulfitových adičních sloučenin je vratnou reakcí. Působením sody nebo zředěných minerálních kyselin se rozkládají v původní složky. Proto se jich využívá k oddělování aldehydů nebo ketonů od jiných sloučenin.

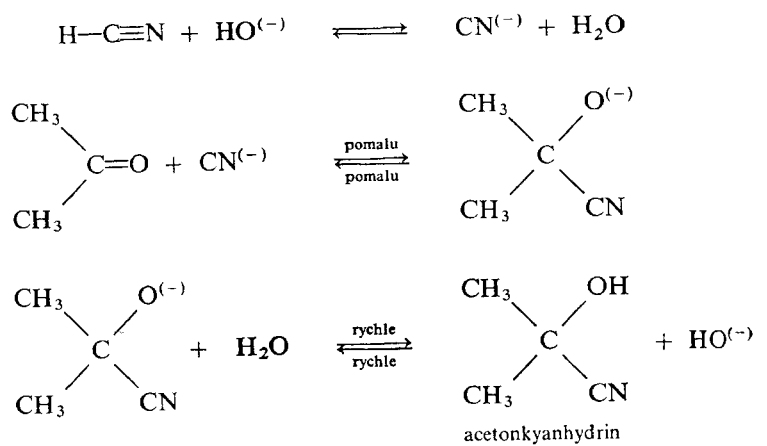
S bisulfitem reagují všechny aldehydy, z ketonů pouze methylalkylketony a některé cyklické ketony (cyklopentanon a cyklohexanon).

Na uvedené reakci je založena kvalitativní reakce na aldehydy. Přidáním Schiffova činidla (roztoku červeného barviva fuchsinu, odbarveného kyslíčkem sířičitým) k aldehydu vzniká červené zbarvení.

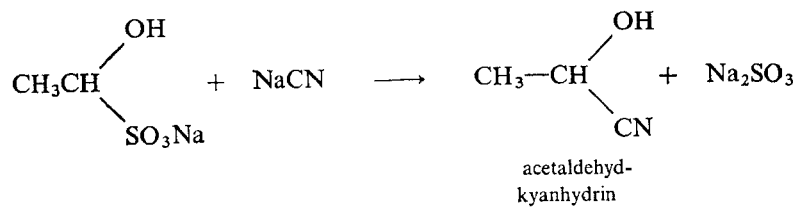
Technický význam má reakce formaldehydu s dithioničtanem sodným. Vzniká při ní vedle formaldehydbisulfitu i formaldehydsulfoxylát, jehož se pro jeho redukční vlastnosti používá v barvářském průmyslu.



Reakci kyanovodíku s karbonylovou skupinou aldehydů a ketonů získáme nitrily  $\alpha$ -hydroxykyselin, zvané kyanhydriny. Vznik kyanhydrinů je příkladem bazické katalýzy:



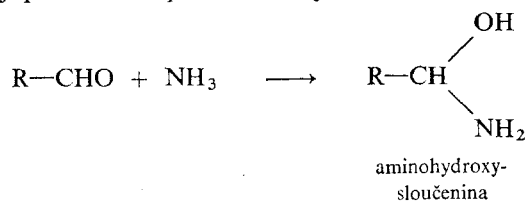
Práci s nebezpečným kyanovodíkem obcházíme buď jeho uvolněním přímo v reakční směsi z alkalického kyanidu nebo tak, že působíme na bisulfitovou adiční sloučeninu aldehydu nebo ketonu alkalickým kyanidem:



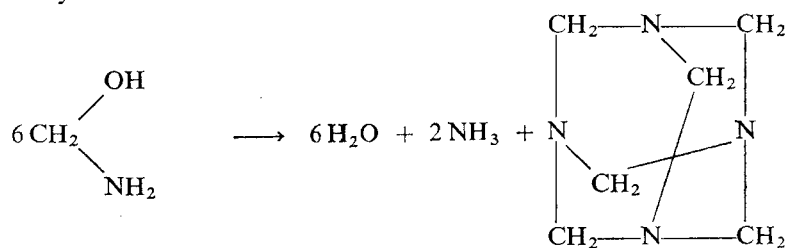
Kyanhydriny se tvoří ze všech aldehydů a ketonů, které reagují s kyselým siřičitanem sodným.

### Reakce s amoniakem a aminy

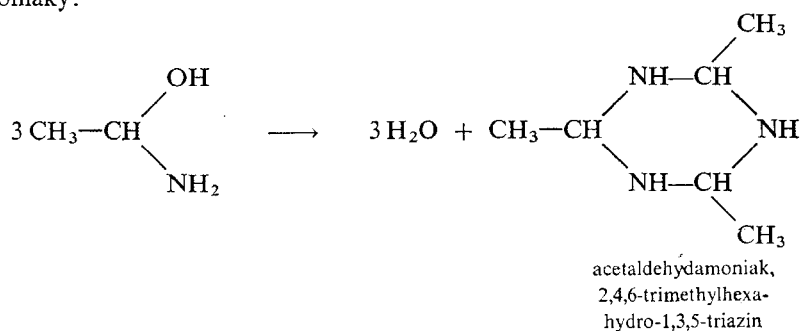
S karbonylovou skupinou aldehydů a ketonů reaguje též amoniak a primární i sekundární aminy. Primárními produkty adice jsou nestálé aminohydroxysloučeniny, které se stabilizují podle druhu použité zásady.



Z formaldehydu a amoniaku vzniká až hexamethylentetramin čili urotropin. Tato sloučenina je zajímavá svou symetrií, blízkou symetrii diamantu, a můžeme ji proto považovat za tetraazaadamantan. Získáme ji nejnáze odpařením vodného roztoku formaldehydu s amoniakem:



Homologické aldehydy poskytují s amoniakem hlavně trimery, zvané aldehyd-amoniaky:

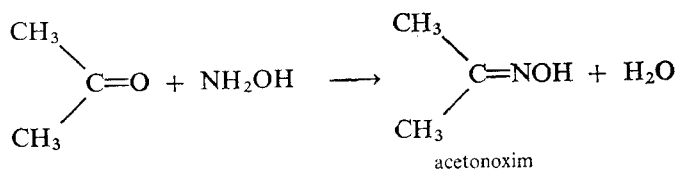
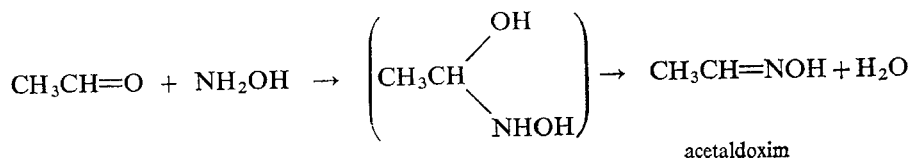


Z aromatických aldehydů a alifatických nebo aromatických primárních aminů vznikají tzv. Schiffovy zásady:

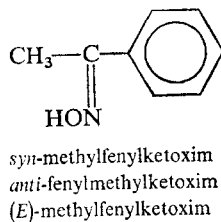
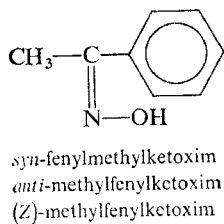
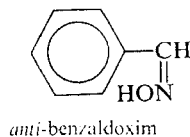
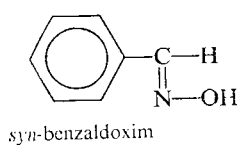








Oximy aldehydů a ketonů se mohou vyskytovat ve dvou geometrických izomerech, které se od sebe liší prostorovým uspořádáním kolem vazby C=N. Podobně jako u izomerů *cis-trans* liší se dva možné izomery (*syn*-oxim má vodík a hydroxyskupinu na téže straně dvojné vazby, *anti*-oxim na stranách opačných) od sebe svými fyzikálními vlastnostmi. Označení *syn-anti* je jednoznačné u aldoximů, u nesymetrických ketoximů je třeba v názvu uvést, které skupiny jsou v uvedené poloze. Tyto nesnáze odstranilo zavedení symbolů *E* a *Z* podobně jako u izomerie *cis-trans* (str. 135):



Energetický rozdíl mezi oběma izomery je mnohdy malý (zvláště u derivátů alifatických nesymetrických ketonů), takže je můžeme jen zřídka izolovat.

Preparativně významným přesmykem je Beckmannův přesmyk ketoximů, vedoucí k substituovaným amidům kyselin. Přesmyk vyvolávají silné bezvodé minerální kyseliny a některá kyselá reagující činidla (kyseliny chlorovodíková, fluorovodíková a sírová, chlorid fosforečný).

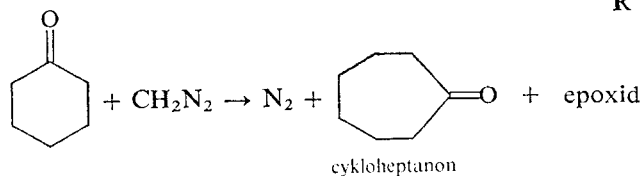
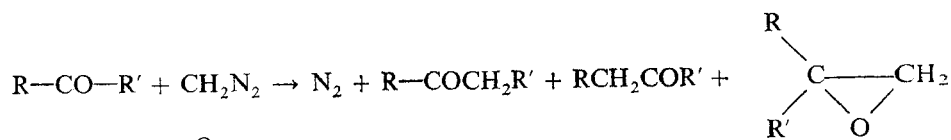
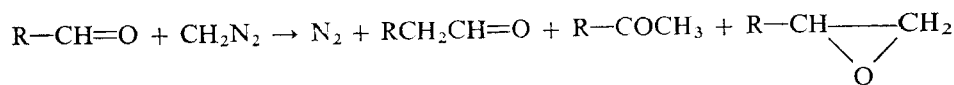
Kyselina protonizuje kyslík hydroxyskupiny a usnadňuje tím odštěpení vody ze vzniklého oxoniového kationtu. Odštěpení vody je spojeno se současným přesunem jedné z obou skupin spolu s jejich vazebnými elektrony na dusík. Reakce končí adicí



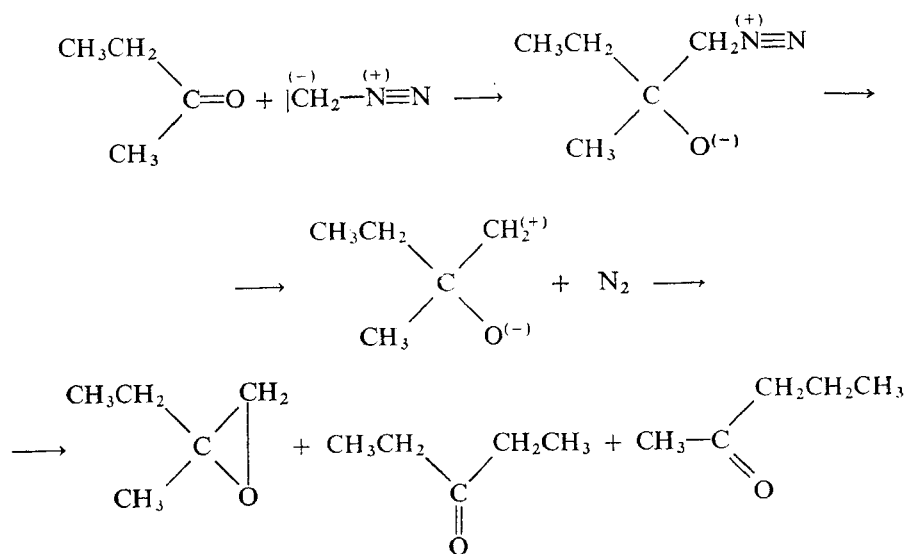


### Reakce aldehydů a ketonů s diazomethanem

Důležitá je reakce aldehydů a ketonů s diazomethanem. Vzniká směs homologických sloučenin, u cyklických ketonů přitom dochází k rozšíření kruhu a získá se keton bohatší o jednu skupinu  $-\text{CH}_2-$ :



V první fázi se aduje diazomethan na karbonylovou skupinu, adiční produkt odštěpuje molekulu dusíku a vzniklé torzo se stabilizuje přesmykem jednoho alkyly, vázaného původně na karbonylovou skupinu (u aldehydů též vodík) do mezery po odštěpení elementárního dusíku. Epoxid vzniká reakcí elektronového páru na kyslíku s elektronovou mezerou. Tvorbu epoxidu lze potlačit přidáním látek, které se mohou vázat na elektronový pár kyslíku (např. fluorid boritý):



### 11.3.3 Adice karbaniontů, aldolová kondenzace

Karbonylová skupina snadno reaguje s řadou karbaniontů.

Nejdůležitější jsou tyto reakce:

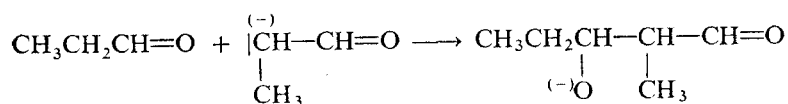
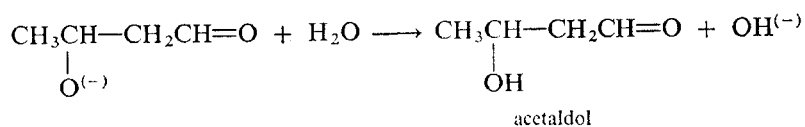
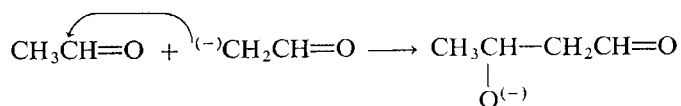
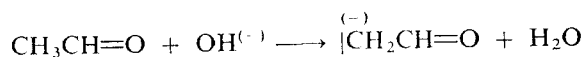
a) Reakce karbonylové skupiny s organokovovými činidly. Jejím produktem jsou alkoholy (str. 348).

b) Aldolizace, při níž karbanion vzniká z řady různých organických látek, v nichž je vazba C—H zeslabena přítomností skupin silně přitahujících elektrony.

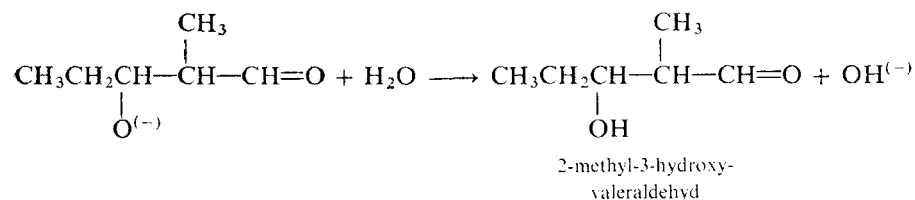
Nejtypičtější je vzájemná reakce mezi aldehydy a ketony vedoucí k  $\beta$ -hydroxykarbonylovým sloučeninám. Reakci karbaniontů aldehydů nebo ketonů s estery kyselin vznikají  $\beta$ -ketoaldehydy nebo  $\beta$ -diketony (str. 525).

#### Aldolizace

Dosud jsme se zabývali reakcemi aldehydů a ketonů, které probíhaly výlučně na jejich karbonylové skupině. Přítomnost elektronegativní karbonylové skupiny má značný vliv i na sousední atomy, zvláště na vodíky na sousedním atomu uhlíku, které se mohou odštěpit jako proton. Účinkem zásad dochází u aldehydů nebo ketonů, které mají na uhlíku  $\alpha$  ke karbonylové skupině alespoň jeden vodík, k aldolizaci. Při aldolizaci katalyzované zásadami přejímá funkci nukleofilní částice anion, který vznikne oddisociováním protonu z uhlíku  $\alpha$  ke karbonylové skupině jedné molekuly aldehydu nebo ketonu. Tento karbanion reaguje dále s karbonylovou skupinou druhé molekuly aldehydu nebo ketonu. Produkty reakce jsou vždy  $\beta$ -hydroxykarbonylové sloučeniny (aldoly), ať již  $\beta$ -hydroxyaldehydy, nebo  $\beta$ -hydroxyketony:

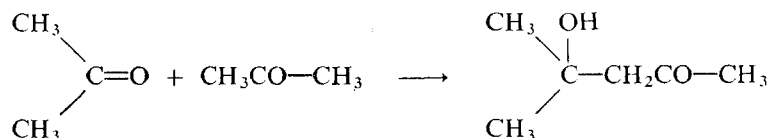


propionaldehyd

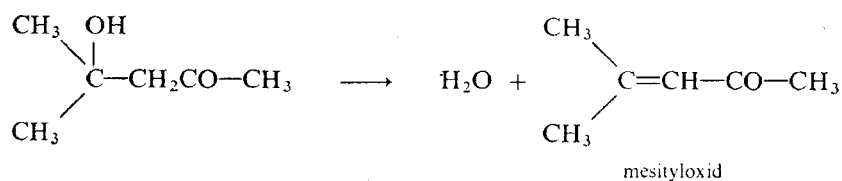
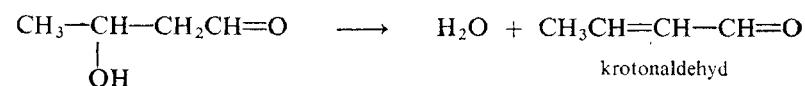


Podobně probíhá i aldolizace vyšších aldehydů.

Aceton aldolizuje účinkem hydroxidu barnatého na diacetonalkohol:



Při aldolizaci za vyšších teplot nebo při zahřívání produktů aldolizace se stopou minerální kyseliny ztrácejí velmi snadno molekulu vody a přecházejí v  $\alpha,\beta$ -nenasyčené aldehydy nebo ketony. Tato dehydratace, zajímavá tím, že nastává již v alkalickém prostředí, je usnadňována vznikajícím systémem konjugovaných dvojných vazeb:

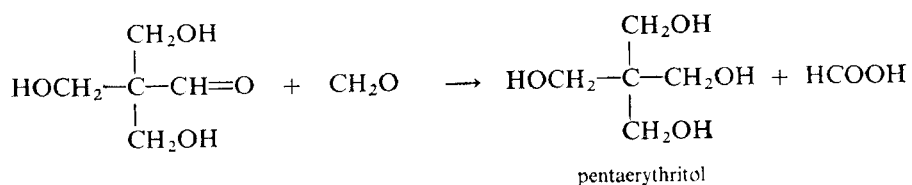
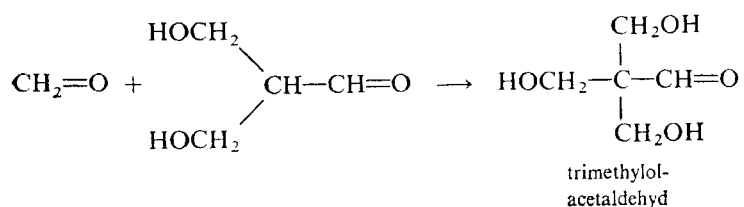
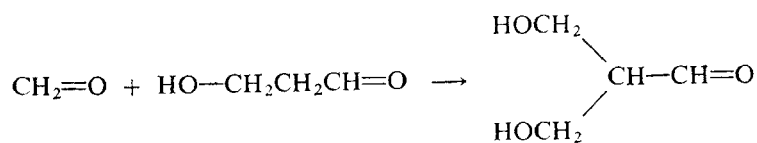
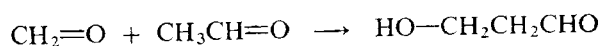


Smišená aldolizace dvou různých aldehydů vede vždy ke směsi produktů. Poznali jsme, že karbonylová skupina aldehydů je reaktivnější než karbonylová skupina ketonů. Toho se využívá při smíšené aldolizaci aldehydů a ketonů, kdy anion vzniklý z ketonu reaguje přednostně s karbonylovou skupinou aldehydu:

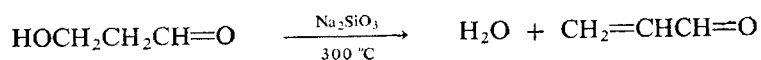


Formaldehyd jako nejreaktivnější aldehyd může reagovat s jinými aldehydy nebo ketony, které mají k dispozici alespoň jeden atom vodíku na uhlíku  $\alpha$  ke karbonylové skupině. Velká reaktivnost formaldehydu se projeví tím, že zpravidla aldolizuje tolik molekul formaldehydu, kolik vodíků  $\alpha$  má k dispozici druhá použitá sloučenina.

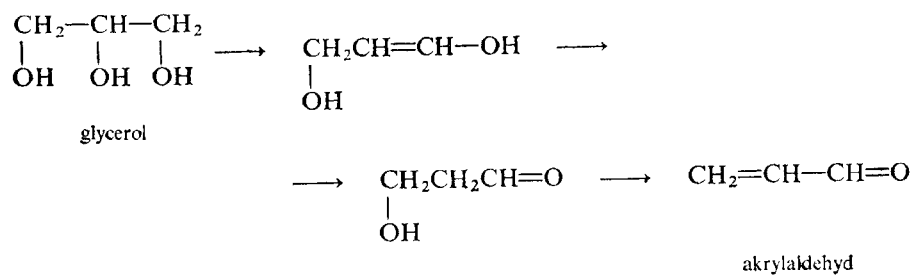
Z acetaldehydu se reakcí s formaldehydem získá až trimethylolacetaldehyd, který jako aldehyd nemající vodík  $\alpha$  zreaguje s formaldehydem ještě dále ve smyslu Cannizzarovy reakce. Produktem je tzv. pentaerythritol:



Vhodným uspořádáním reakčních podmínek lze zachytit stadium vzniku  $\beta$ -hydroxypropionaldehydu, jehož dehydratací se technicky připravuje akrylaldehyd (akrolein):

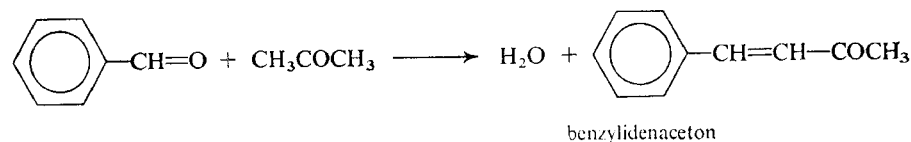
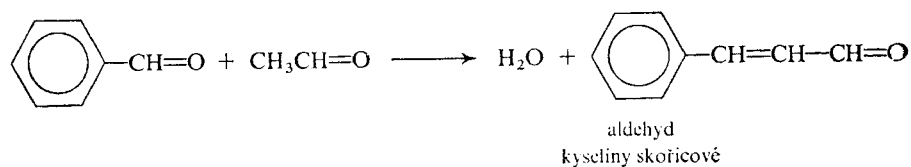


Akrylaldehyd vzniká také dehydratací glycerolu pomocí hydrogensíranu draselného:

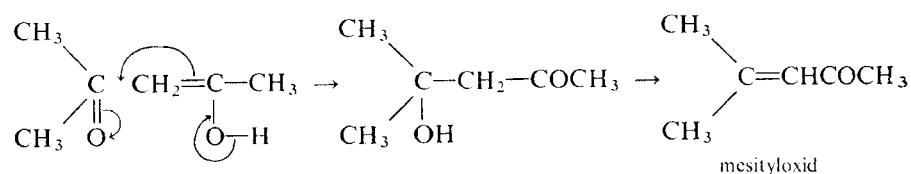




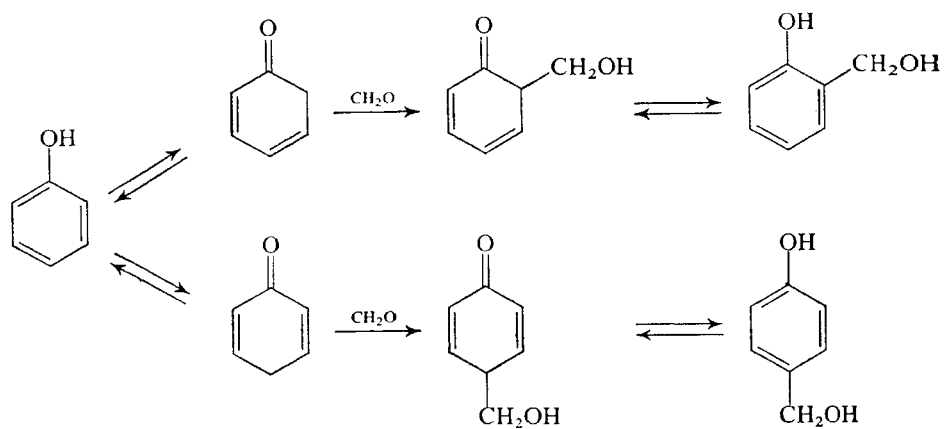
Aromatické aldehydy můžeme aldolizovat s jinými aldehydy nebo ketony. Stadium aldolu nelze v těchto případech zachytit (konjugace je příčinou snadné dehydratace), produktem reakce je přímo  $\alpha,\beta$ -nenasyčená sloučenina:

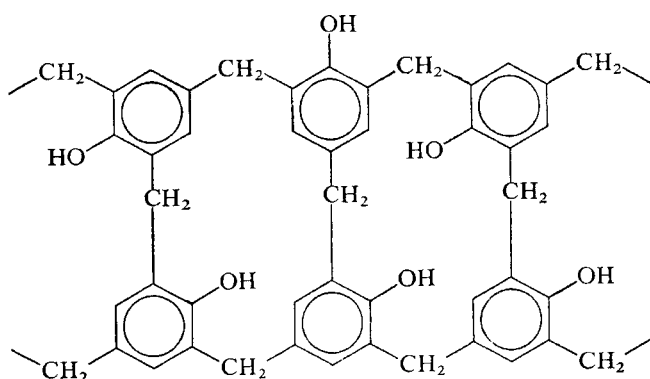


Známe i případy kysele katalyzované aldolizace:

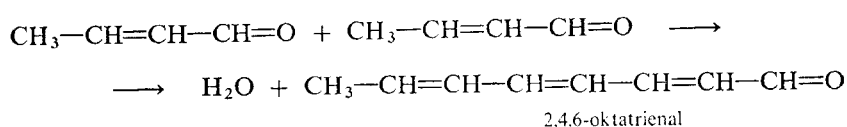


K aldolizaci patří i reakce formaldehydu s fenoly. Použijeme-li k reakci jednoduchého fenolu, reaguje primárně vzniklý *o*-hydroxybenzylalkohol a *p*-hydroxybenzylalkohol s formaldehydem dále do všech volných poloh *ortho* a *para* a získají se až prostorově vysokomolekulární fenolformaldehydové pryskyřice známé pod jménem bakelit.

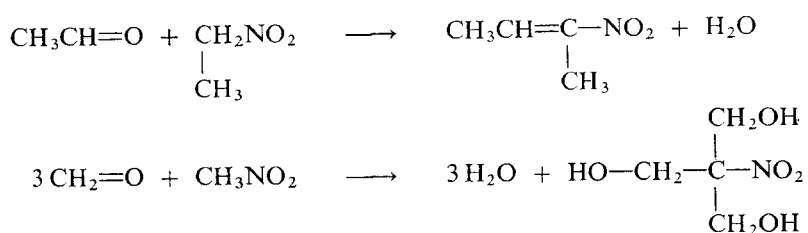




Některé  $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy můžeme rovněž aldolizovat. Schopnost vodíku odštěpit se jako proton se zde přenáší konjugovaným systémem dvojných vazeb:



Aldehydy a ketony reagují s řadou sloučenin, které mají v molekule reaktivní vodík. Z velkého počtu reakcí, z nichž mnohé poznáme později, uvádíme zatím alespoň reakci s nitrolátkami. Reakce nastává vždy na uhlíku nesoucím nitroskupinu, který musí mít k dispozici nejméně jeden atom vodíku. Formaldehyd reaguje velmi energeticky a obsadí zpravidla všechny reaktivní vodíky nitrolátky:

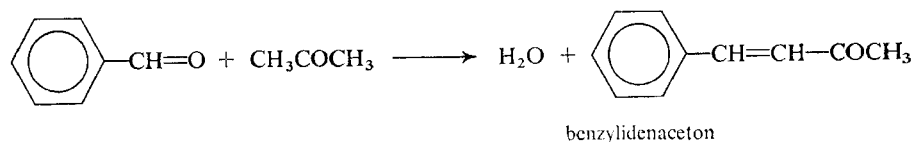
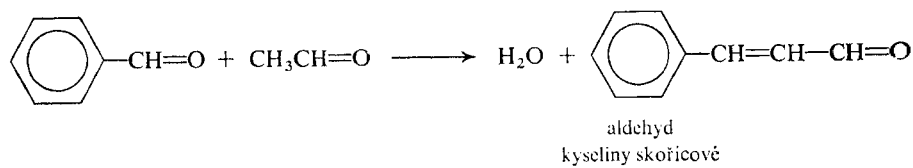


### 11.3.4 Oxidace a redukce

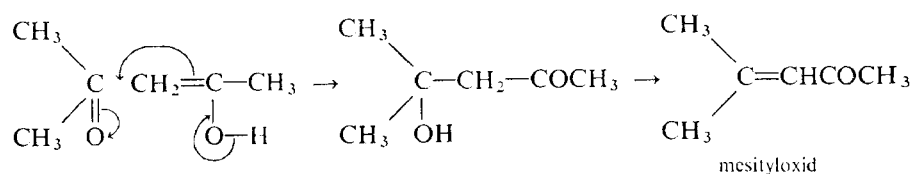
#### 11.3.4.1 Oxidace

Aldehydy se na rozdíl od ketonů snadno oxidují na karboxylové kyseliny. Na snadné oxidaci aldehydů jsou založeny četné kvalitativní reakce sloužící k jejich důkazu a k jejich odlišení od ketonů. Aldehydy vylučují kovové stříbro, často ve formě zrcadla, z Tollensova roztoku (což je roztok kysličníku stříbrného v přebytku vodného

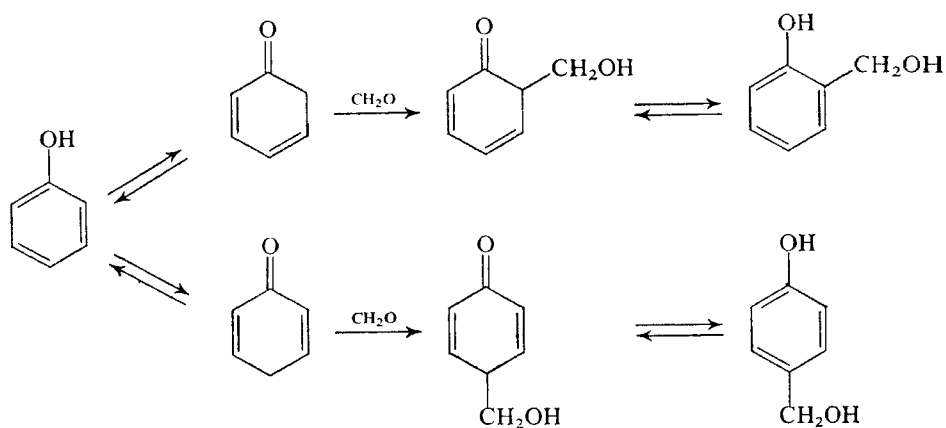
Aromatické aldehydy můžeme aldolizovat s jinými aldehydy nebo ketony. Stadium aldolu nelze v těchto případech zachytit (konjugace je příčinou snadné dehydratace), produktem reakce je přímo  $\alpha,\beta$ -nenasyčená sloučenina:

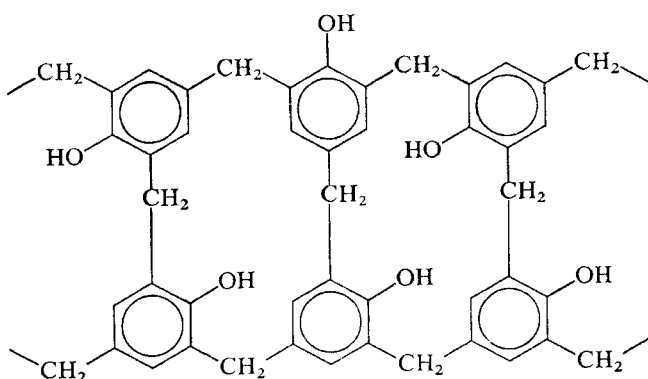


Známe i případy kyselě katalyzované aldolizace:

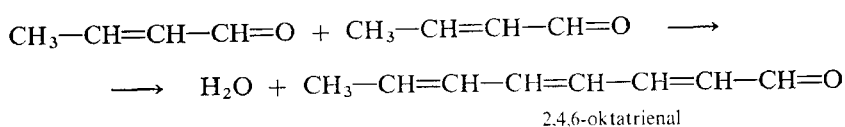


K aldolizaci patří i reakce formaldehydu s fenoly. Použijeme-li k reakci jednoduchého fenolu, reaguje primárně vzniklý *o*-hydroxybenzylalkohol a *p*-hydroxybenzylalkohol s formaldehydem dále do všech volných poloh *ortho* a *para* a získají se až prostorově vysokomolekulární fenolformaldehydové pryskyřice známé pod jménem bakelit.

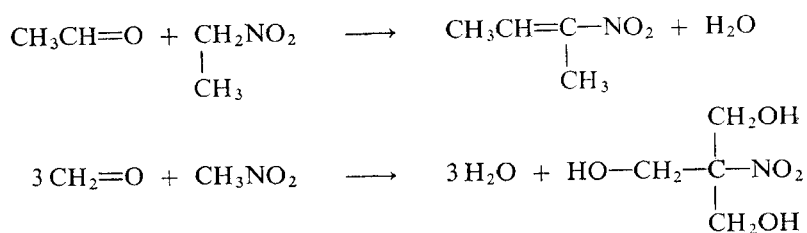




Některé  $\alpha,\beta$ -nenasyčené aldehydy můžeme rovněž aldolizovat. Schopnost vodíku odštěpit se jako proton se zde přenáší konjugovaným systémem dvojných vazeb:



Aldehydy a ketony reagují s řadou sloučenin, které mají v molekule reaktivní vodík. Z velkého počtu reakcí, z nichž mnohé poznáme později, uvádíme zatím alespoň reakci s nitrolátkami. Reakce nastává vždy na uhlíku nesoucím nitroskupinu, který musí mít k dispozici nejméně jeden atom vodíku. Formaldehyd reaguje velmi energeticky a obsadí zpravidla všechny reaktivní vodíky nitrolátky:

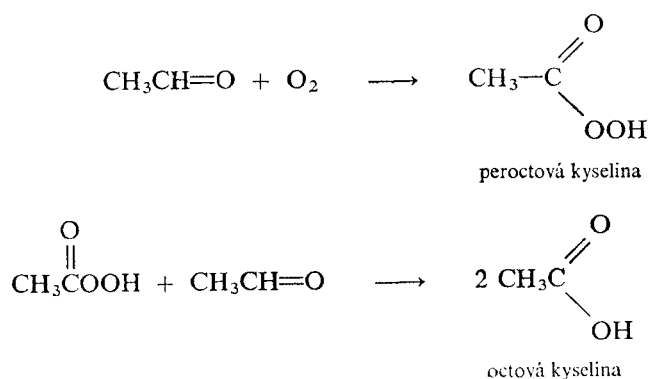


### 11.3.4 Oxidace a redukce

#### 11.3.4.1 Oxidace

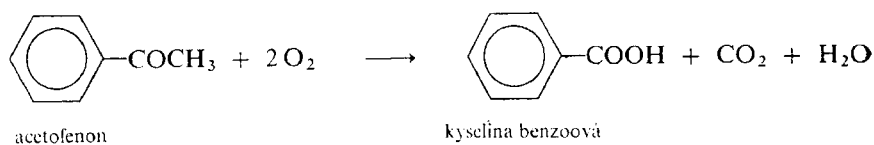
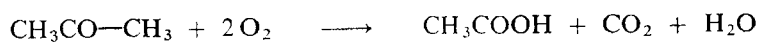
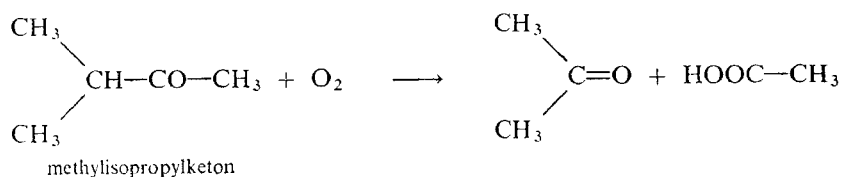
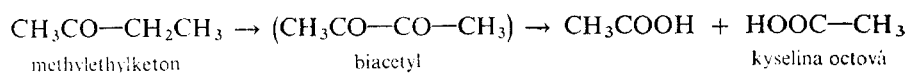
Aldehydy se na rozdíl od ketonů snadno oxidují na karboxylové kyseliny. Na snadné oxidaci aldehydů jsou založeny četné kvalitativní reakce sloužící k jejich důkazu a k jejich odlišení od ketonů. Aldehydy vylučují kovové stříbro, často ve formě zrcadla, z Tollensova roztoku (což je roztok kysličníku stříbrného v přebytku vodného

amoniaku) nebo kysličník mědný z roztoku Fehlingova (tj, roztoku hydroxidu mědnatého v roztoku alkalických solí kyseliny vinné). Aldehydy se oxidují již vzdušným kyslíkem v přítomnosti některých kovů. Toho se využívá k výrobě kyseliny octové. Acetaldehyd se primárně oxiduje na kyselinu peroctovou a ta oxiduje další molekulu acetaldehydu za vzniku dvou molekul kyseliny octové:

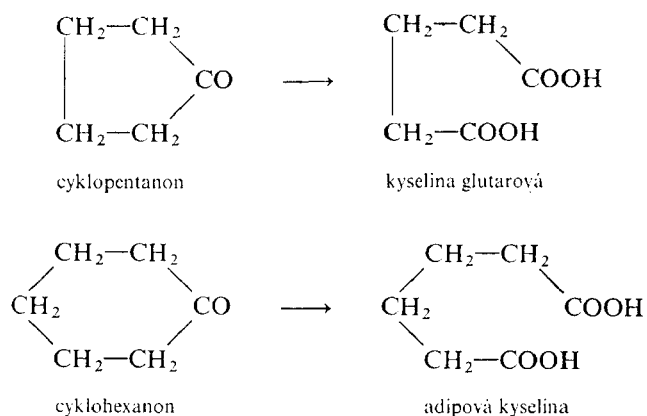


Dále se k oxidaci aldehydů na kyseliny používá manganistan draselný nebo kysličník chromový.

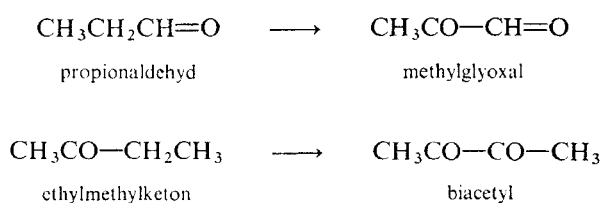
Ketony jsou k uvedeným oxidačním činidlům stálé. Energetická oxidace kyselinou dusičnou vede ke štěpení celé molekuly. U nesymetrických ketonů se zpravidla dříve oxiduje vyšší alkyl. Meziproductem oxidace jsou diketony, které se dále oxidují za štěpení celé molekuly až na kyseliny. Ketony s alkylem větveným v poloze  $\alpha$  se oxidují nejprve v místě rozvětvení. Je-li připojený zbytek nesnadno oxidovatelný (jako např. aryl), podrží si přitom karbonylovou skupinu:



Oxidací cyklického ketonu se získá kyselina dikarboxylová.

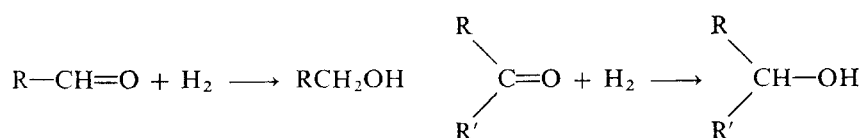


Některá specifická činidla, např. kysličník seleničitý, oxidují aldehydy nebo ketony na uhlíku  $\alpha$  ke karbonylové skupině. Oxidace se zastaví ve stadiu aldehydo-ketonů nebo diketonů.



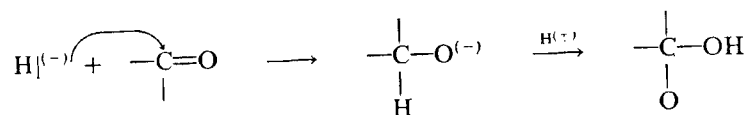
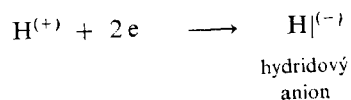
#### 11.3.4.2 Redukce

Z reakcí aldehydů a ketonů je mimo jiné jak z preparativního, tak i teoretického hlediska důležitá jejich redukce. Redukcí aldehydů vznikají primární alkoholy, redukci ketonů alkoholy sekundární.

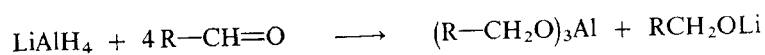


Aldehydy a ketony můžeme redukovat buď katalyticky (např. na platině nebo na Raneyově niklu), nebo na rozdíl od alkenů i kovy. Redukovat kovy můžeme v pro-

středí jak kyselém (např. zinkem a minerální kyselinou), tak i alkalickém (sodík ve vlhkém etheru, sodíkový nebo hliníkový amalgám). Redukce těmito činidly předpokládá nukleofilní atak hydridovými anionty, vzniklými z protonu a dvou elektronů, a následující adici protonu z použitého prostředí:

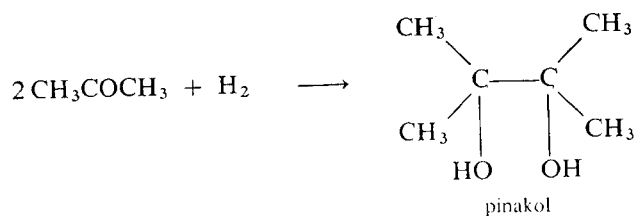


Redukce karbonylové skupiny aldehydů i ketonů komplexními hydridy, hydridem lithnohlinitým  $\text{LiAlH}_4$  i borohydridem sodným  $\text{NaBH}_4$  (str. 343) se pro svou jednoduchoost, mírné reakční podmínky a snadnou izolaci produktu začíná používat ve všech odvětvích organické chemie. (Redukce se obvykle provádí při bodu varu etheru, v případě borohydridu sodného v alkoholu, popř. i ve vodě.)

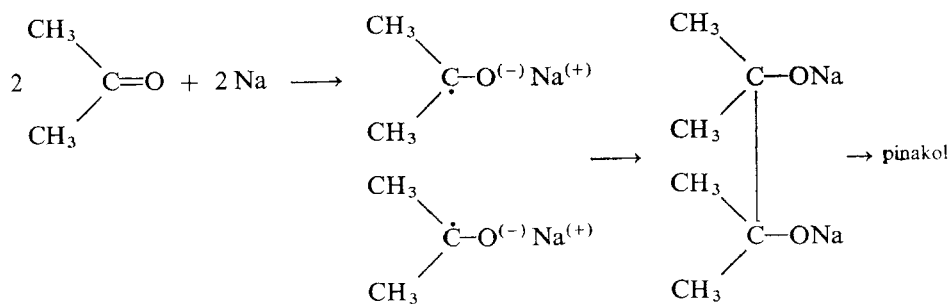


Malá polarita vazeb  $\text{>C=C<}$  ve srovnání s polaritou vazby  $\text{>C=O}$  je zřejmě příčinou, proč se tento způsob nehodí k redukci dvojně vazby olefinů.

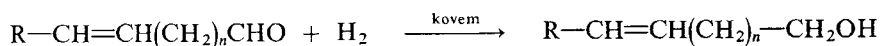
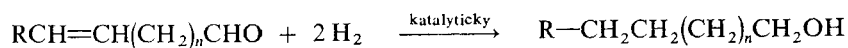
Při redukci ketonů může dojít k reduktivnímu zdvojení molekuly. Vznikají přitom diterciární  $\alpha$ -glykoly, zvané pinakoly. Název pochází od sloučeniny vznikající redukcí acetonu, nejlépe amalgámovým hořčíkem v benzenu:



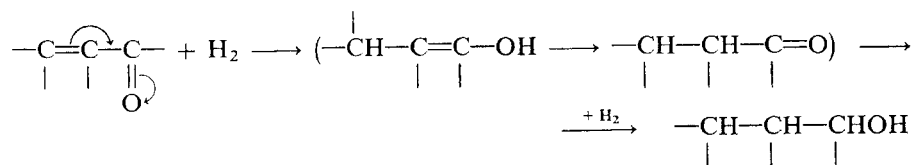
Polárnější prostředí (voda, alkohol) vždy podporuje redukci na sekundární alkohol, naproti tomu prostředí nepolární (benzen) usnadňuje zdvojení molekuly. Karbonylová skupina ketonů reaguje nejprve s kovem za vzniku radikalaniontu, který se stabilizuje zdvojením



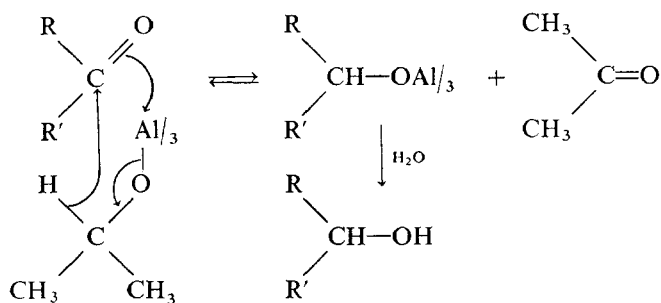
Katalytickou hydrogenací nenasycených aldehydů získáme nasycené alkoholy, redukcí kovy se připraví alkoholy nenasycené:



Zvláštní postavení mají  $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony, jejichž dvojná vazba, která je v konjugaci s karbonylovou skupinou, se redukuje i kovy. Redukce je umožněna 1,4-adicí vodíku na konjugovaný systém:

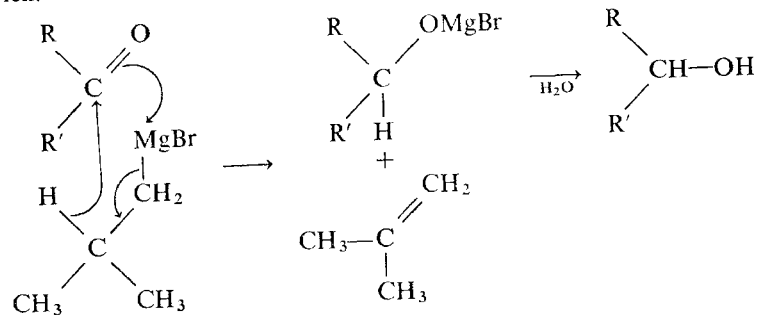


Selektivní redukci karbonylové skupiny u těchto sloučenin a u sloučenin, které obsahují v molekule jiné snadno redukovatelné skupiny, můžeme provést podle Meerweina-Ponndorfa. Aldehydy nebo ketony se zahřívají s isopropylalkoholátem hlinitým a přebytečným isopropylalkoholem, který se na újmu redukce oxiduje na aceton. Reakce je vratná a opačným pochodem je oxidace podle Oppenauera. Experimentálně se nejčastěji provádí benzofenonem v přítomnosti terc.butylátu draselného:

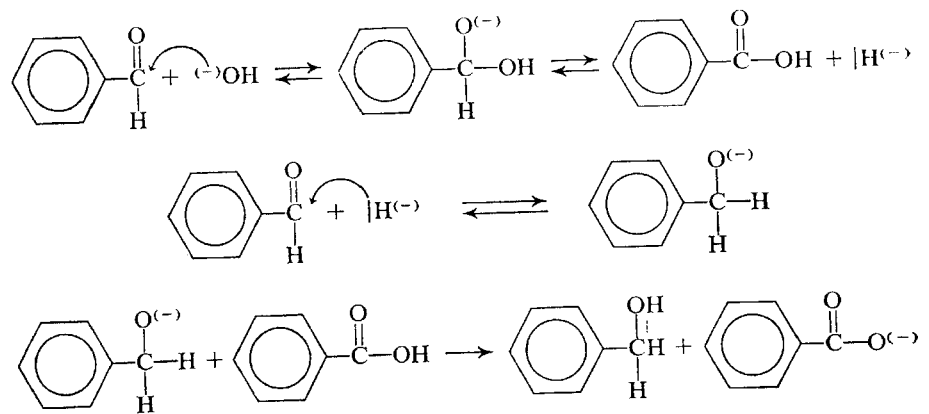




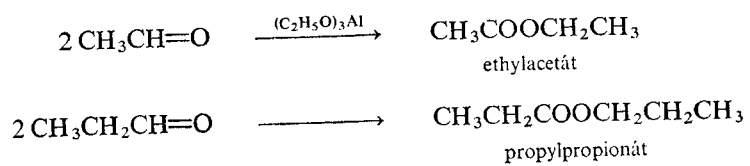
Redukčně působí i některá Grignardova činidla, větvená na uhlíku  $\beta$ . Například při reakci isobutylmagnesiumbromidu s ketony nezískáme očekávaný produkt adice; dochází pouze k redukci vodíkem  $\beta$  z Grignardova činidla, které při tom přechází na isobutylen.



Zvláštním případem oxidačně-redukční reakce je reakce Cannizzarova. Působíme-li na aldehydy, které nemají na uhlíku  $\alpha$  k aldehydické skupině žádný atom vodíku, konc. roztokem alkalického hydroxidu, oxiduje se jedna molekula aldehydu za redukce druhé molekuly. Produktem reakce je směs primárního alkoholu a kyseliny. Reakce má největší význam u aromatických aldehydů.

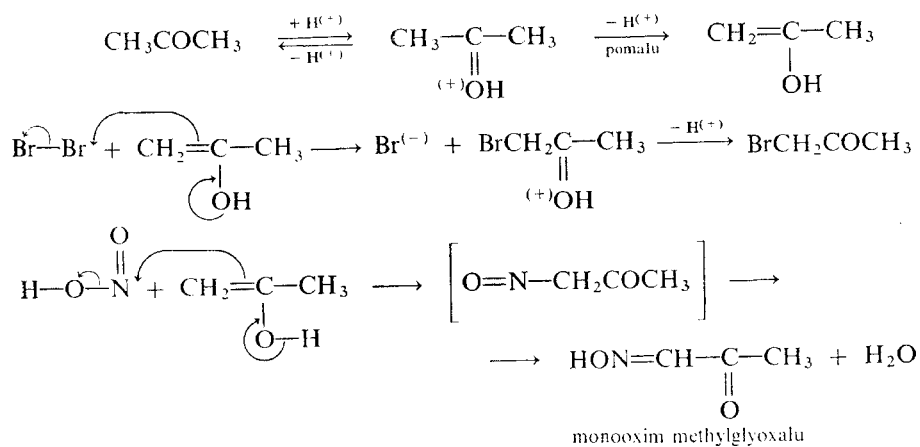


U aldehydů majících na uhlíku  $\alpha$  vodík se za týchž podmínek uplatňuje aldolizace. Nahradíme-li však zásadu alkoholátem hliníku, můžeme i z těchto aldehydů připravit disproportionační přímo ester kyseliny (tzv. Tiščenkova reakce):



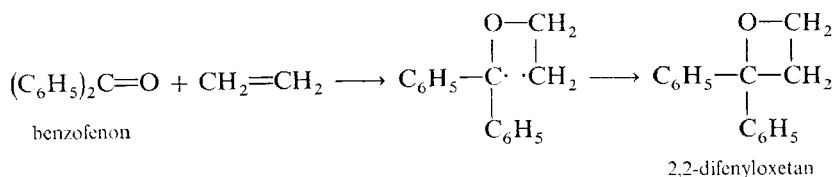
### 11.3.5 Elektrofílní substituce na $\alpha$ -uhlíku

Aldehydy a ketony můžeme halogenovat nebo nitrosovat na uhlíku  $\alpha$ . Produktem této elektrofílní substituce jsou v prvním případě  $\alpha$ -halogenaldehydy nebo ketony, ve druhém se primárně vzniklé nitrososloučeniny ihned izomerují na isonitrososloučeniny či monooximy  $\alpha$ -dikarbonylových sloučenin:

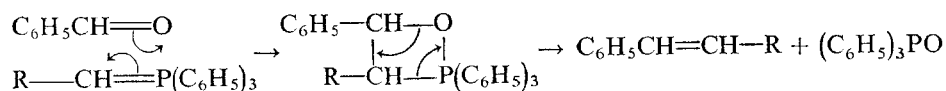
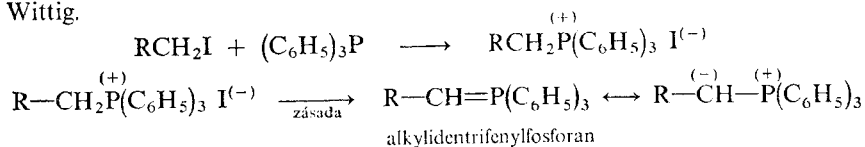


### 11.3.6 Cykloadice a polymerace

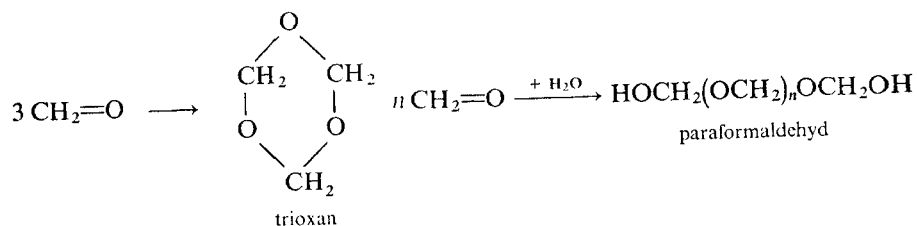
Nejběžnější cykloadiční reakcí je fotochemicky vyvolaná adice alkenů na karbonylovou skupinu aldehydů nebo ketonů, vedoucí k oxetanovému křihu:



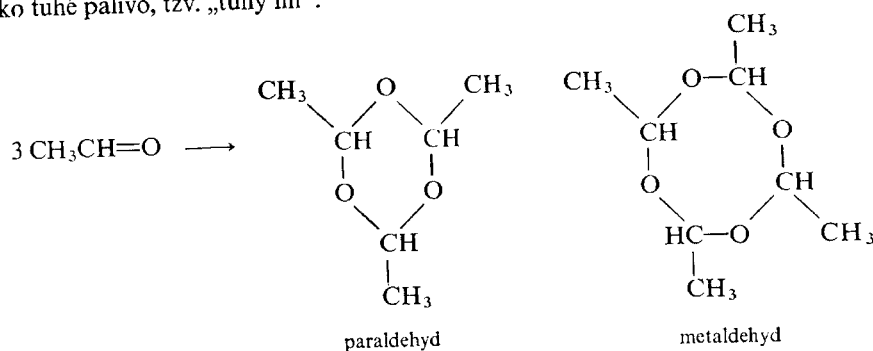
Mezi cykloadiční reakce patří i adice alkyliditriphenylfosforanu, vzniklého působením silných zásad na alkyltrifenylylfosfoniumhalogenid. Při této reakci se odštěpí trifenylylfosfinoxid a vznikne příslušně substituovaný olefin. Tuto reakci objevil G. Wittig.



Destilací vodného roztoku formaldehydu do zředěné kyseliny chlorovodíkové vzniká krystalický trimer zvaný trioxan. Ani vodné roztoky formaldehydu nejsou stále a časem vylučují lineární polymer paraformaldehyd:



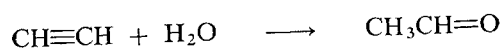
Z polymerů acetaldehydu jsou nejdůležitější dva – paraldehyd a metaldehyd. Působením kyselých činidel na acetaldehyd za normální teploty vzniká trimerní paraldehyd. Při teplotách kolem  $-10^\circ\text{C}$  získáme metaldehyd, obsahující osmičlenný kruh. Technický metaldehyd je směsí tetrameru, pentameru a hexameru a nalezl použití jako tuhé palivo, tzv. „tuhý lih“:



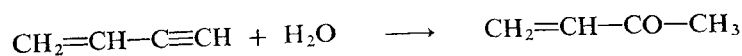
## 11.4 Syntézy aldehydů a ketonů

### 11.4.1 Syntéza aldehydů a ketonů z uhlovodíků

Acetaldehyd nebo ketony vznikají adicí vody na acetylen nebo jeho homology v přítomnosti zředěné kyseliny sírové, za katalýzy rtuťnatými solemi (Kučerovova reakce, str. 200). Adice vody na acetylen je základem průmyslové přípravy acetaldehydu:



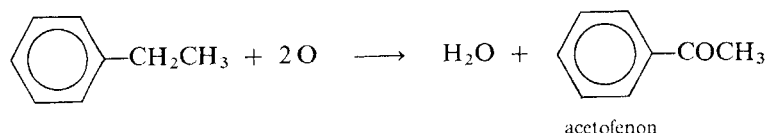
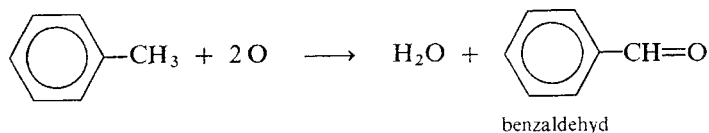
Podobně se hydratací vinylacetyleny získává methylvinylketon:



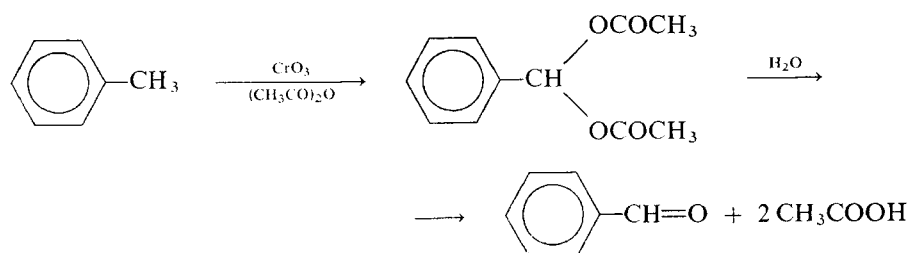
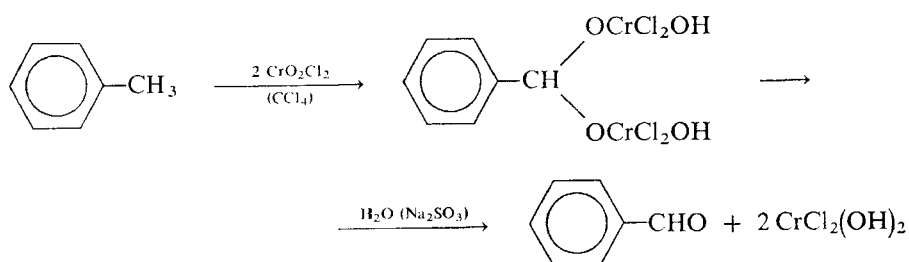
Hydratace ostatních homologů acetylenů, při níž vznikají ketony, nemá dosud technický význam.



Přímá oxidace uhlovodíků na aldehydy i ketony má význam pouze v aromatické řadě. Methylovou skupinu vázanou na aromatické jádro lze oxidovat na skupinu aldehydickou. Je-li postranní řetězec delší, vzniká keton s oxoskupinou vázanou přímo na aromatické jádro.

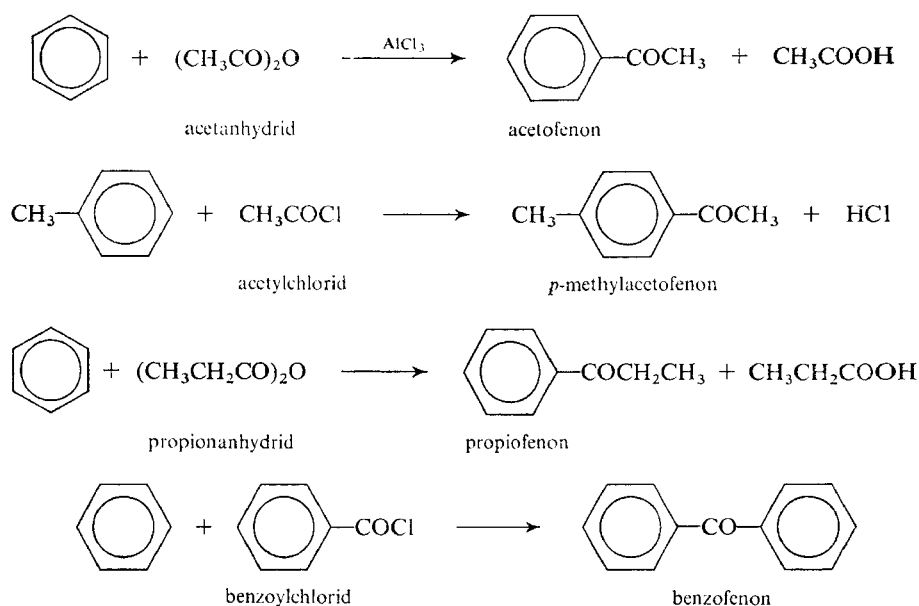


Jelikož snadno nastává další oxidace aldehydické skupiny až na karboxyl, musíme buď pracovat za mírných podmínek, nebo chránit vznikající aldehyd jinak před další oxidací. K oxidaci se používá kysličník manganický nebo kysličník olovičitý v prostředí kyseliny sírové. Methyl lze oxidovat na aldehydickou skupinu chromylchloridem (Étardova reakce) nebo kysličníkem chromovým v roztoku acetahydridu, který acetyluje vznikající aldehyd a chrání jej tak před další oxidací.



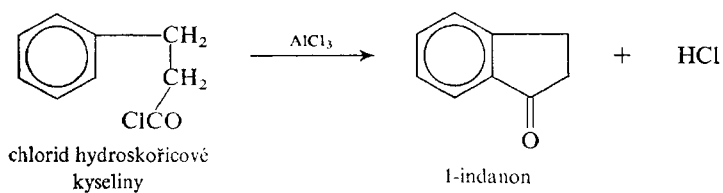
Uvedené oxidační reakce mají význam hlavně při přípravě substituovaných derivátů aromatických aldehydů.

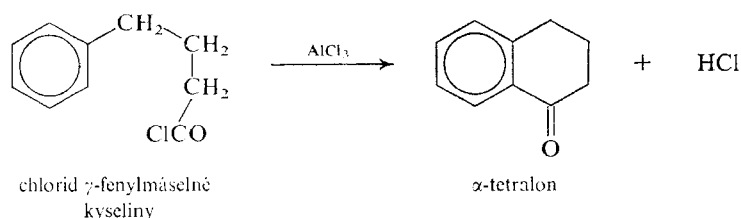
Aromatické ketony připravíme nejnázvem Friedelovou–Craftsovou reakcí (str. 220). Acylovou skupinu zavedeme na aromatické jádro působením chloridů nebo anhydridů kyselin v přítomnosti chloridu hlinitého.



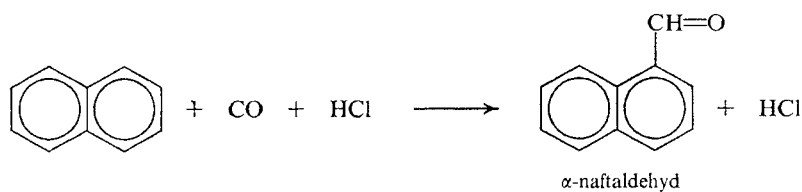
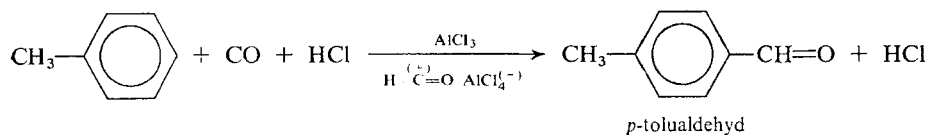
Reakce vede k jednotným produktům, neboť zavedená acylová skupina deaktivuje aromatické jádro tak, že další reakce s anhydridem nebo chloridem kyseliny již neprobíhá. Z téhož důvodu nelze provést Friedelovu–Craftsovou reakci s žádnými deriváty aromatických uhlovodíků, které obsahují nějakou skupinu přitahující elektrony (substituenty II. třídy), vázanou přímo na aromatické jádro (aldehydy, ketony, nitrily, nitrosloučeniny, estery apod.).

Je-li přítomna reaktivní skupina v postranním řetězci aromatické sloučeniny, získají se Friedelovou–Craftsovou reakcí cyklické ketony. Cyklizace probíhá nejnázvem tehdy, když vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh. K reakci lze použít i volné kyseliny a cyklizaci uskutečnit bezvoľ m fluorovodíkem nebo kyselinou polyfosforečnou.

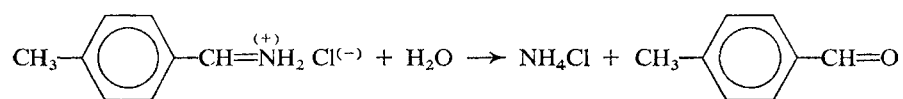
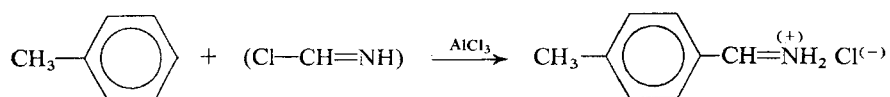
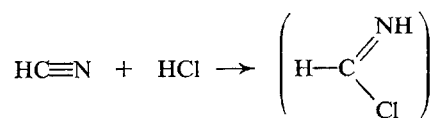




Aromatické aldehydy formálně není možné Friedelovou–Craftsovou reakcí připravit, neboť chlorid ani anhydrid kyseliny mravenčí nejsou za normální teploty schopné existence. Gattermann a Koch zjistili, že podobně reaguje směs kysličníku uhelnatého a suchého plynného chlorovodíku v přítomnosti chloridu hlinitého. Předpokládá se, že v reakčním prostředí vzniká chlorid kyseliny mravenčí, který, aniž jej lze izolovat, reaguje dále.

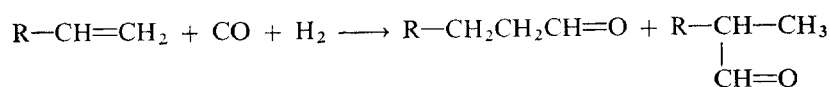


Podle Gattermanna se používá směs kyanovodíku a suchého chlorovodíku. Přechodně vznikající imidchlorid kyseliny mravenčí reaguje s aromatickým uhlovodíkem a získaný aldimin lze hydrolyzovat na aldehyd.



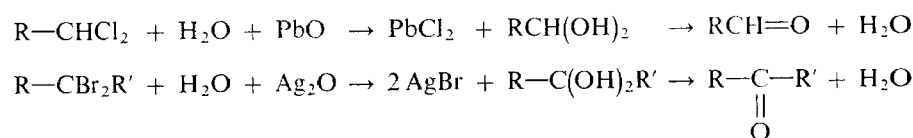
Gattermannova a Kochova reakce je použitelná hlavně u homologů benzenu a naftalenu, Gattermannova reakce i u fenolů a jejich etherů.

Průmyslový význam má adice kyslíčnicku uhelnatého a vodíku na alkeny, tzv. hydroformylace alkenů. Reakce je katalyzována karbonyly kovů [nikltetrakarbonylem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a dikobaltoktakarbonylem  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ] a vzniká směs aldehydů, ve které převládá nerozvětvený izomer.

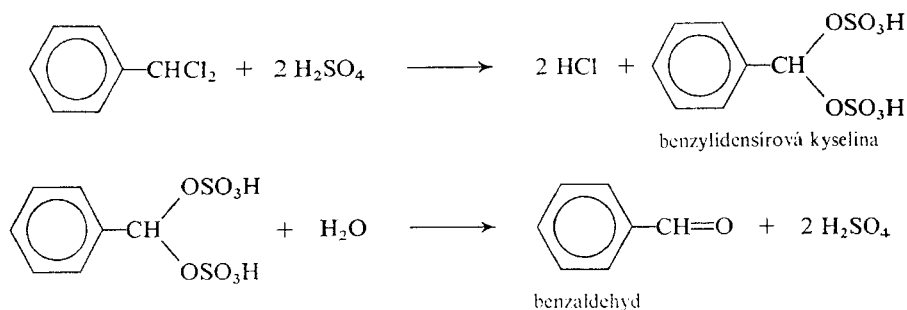


### 11.4.2 Syntéza aldehydů a ketonů z halogenderivátů

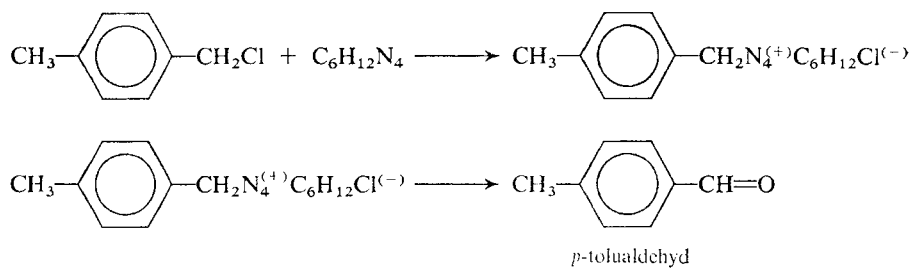
Poznali jsme, že mírnou hydrolyzou alkylhalogenidů vznikají alkoholy. Aldehydy a ketony se získají podobně hydrolyzou monotopických dihalogenderivátů (str. 290). Jelikož silné zásady z nich odštěpují dvě molekuly halogenovodíku za vzniku acetylenických uhlovodíků (str. 206), používají se k jejich hydrolyze slabé zásady (např. vlhký kysličník stříbrný nebo kysličník olovnatý). Primárně vznikající monotopický dihydroxyderivát odštěpuje zpravidla ihned vodu a přechází na aldehyd nebo keton:



Tato hydrolyza dihalogenderivátů má význam pro přípravu aromatických aldehydů. Jelikož odštěpení halogenovodíku není možné, používá se k hydrolyze koncentrovaná kyselina sírová, jejímž zbytkem se za uvolnění chlorovodíku nejprve nahradí oba atomy chloru. Takto vzniklá kyselina benzylidensírová se potom hydrolyzuje na benzaldehyd. Reakce se stala základem průmyslové výroby benzaldehydu:

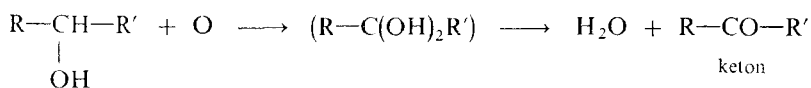
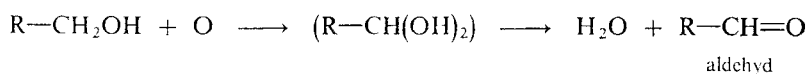


Podobně lze použít Sommeletovy reakce, při níž se zahřívá substituovaný benzylchlorid s alkoholickým roztokem hexamethylentetraminu (urotropinu):



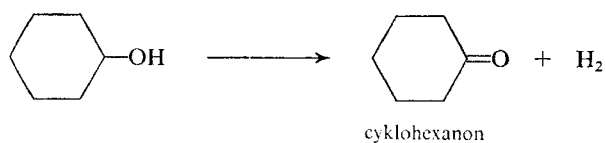
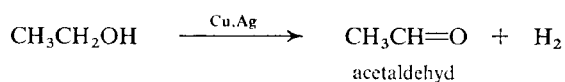
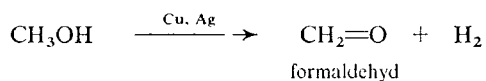
### 11.4.3 Syntéza aldehydů a ketonů z alkoholů

K aldehydům i ketonům vede oxidace nebo dehydrogenace alkoholů. Z primárních alkoholů vznikají aldehydy, ze sekundárních ketony. Oxiduje se při tom vždy atom uhlíku, který nese alkoholickou hydroxyskupinu. Oxidačním činidlem bývá nejčastěji chromová směs anebo vzdušný kyslík v přítomnosti vhodných katalyzátorů:



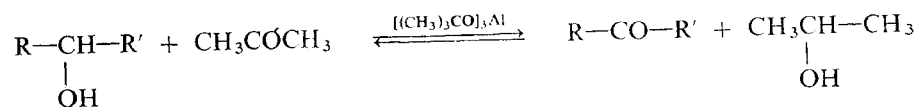
Aldehydy vznikající oxidací primárních alkoholů se snadno oxidují dále až na kyseliny, takže přímá oxidace primárních alkoholů na aldehydy má pouze omezené použití – nejspíše tam, kde se vznikající aldehyd odstraňuje z reakčního prostředí např. vydestilováním, pokud je těkavější, a zabraňuje se tak jeho další oxidaci.

Vedeme-li páry alkoholů přes rozptýlenou měď nebo stříbro při teplotách 200 až 300 °C, nastává dehydrogenace na aldehydy nebo ketony. Dehydrogenace primárních alkoholů není komplikována vedlejšími reakcemi, a proto se stala základem průmyslové výroby formaldehydu a acetaldehydu.



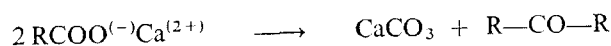


Při oxidaci alkoholů, které mají v molekule dvojnou vazbu nebo jinou snadno oxidovatelnou skupinu, se postupuje podle Oppenauera. Zahřívá se alkohol s terc.butyl-alkoholátem hlinitým a přebytkem ketonem (acetonem nebo lépe benzofenonem). Při této vratné reakci se na úkor redukce přidaného ketonu oxiduje přítomný alkohol

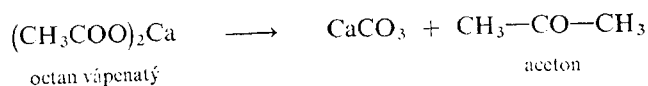


#### 11.4.4 Syntéza aldehydů a ketonů z kyselin a jejich derivátů

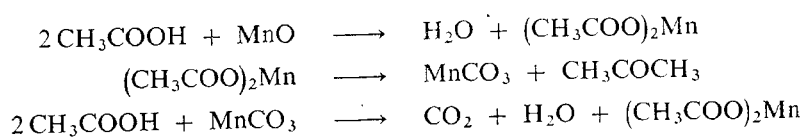
Obecnou metodou pro přípravu symetrických ketonů je suchá destilace vápenatých nebo barnatých solí kyselin:



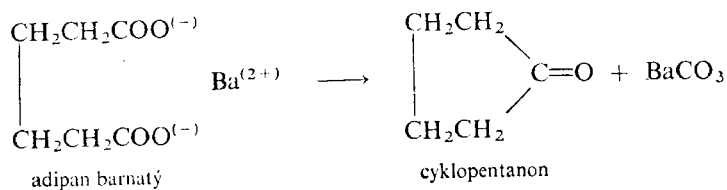
Suchou destilací octanu vápenatého se průmyslově vyrábí aceton:



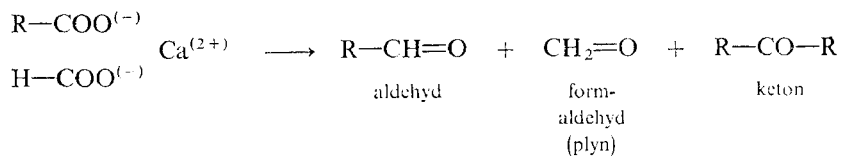
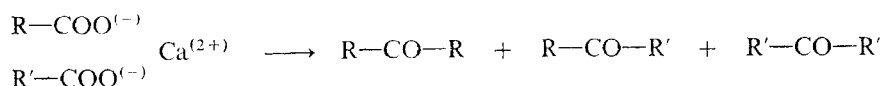
Reakci lze uskutečnit v plynné fázi vedením par kyseliny přes vhodný katalyzátor (kysličníky manganatý nebo thoričitý). Přechodně vznikající sůl kyseliny se štěpí na keton a uhličitán kovu, který reaguje obdobně jako kysličník.



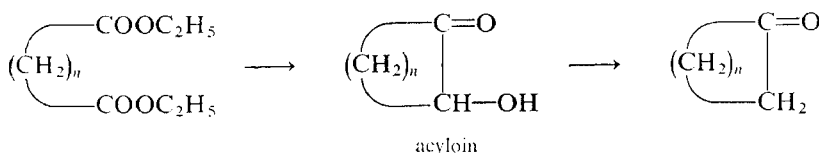
Použijeme-li k reakci barnaté nebo vápenaté soli vhodné dvojsytné kyseliny, získáme cyklické ketony. Reakce probíhá nejnázve tehdy, vzniká-li keton s pětičlenným nebo šestičlenným kruhem. Jelikož vznikající keton je většinou tékavější než použitá dikarboxylová kyselina, vystačí se obvykle s katalytickým množstvím hydroxidu nebo uhličitánu barnatého, popř. vápenatého.



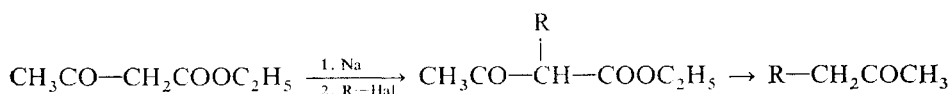
Destilací směsi vápenatých solí dvou různých kyselin získáme zpravidla směs tří možných izomerů. Použijeme-li jako jedné soli mravenčanu vápenatého, dostaneme směs aldehydu a ketonu, kterou můžeme již snadněji oddělit.



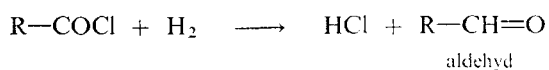
Při destilaci vápenatých nebo barnatých solí vznikají ketony s větším než šestičlenným kruhem jen v malém výtěžku. Zvláště malé jsou výtěžky tehdy, když vzniká keton s kruhem devítičlenným až dvanáctičlenným. Izolace makrocyclických ketonů z přírodního materiálu vedla k vypracování nových způsobů jejich přípravy. Nejpoužívanější metodou k přípravě ketonů s většími kruhy je intramolekulární acyloinová kondenzace. Mechanismus této reakce probereme později (str. 543), schematicky ji můžeme znázornit takto:



Homology acetonu jsou nejnáze přístupné alkylací acetoctanu ethylnatého (str. 665):

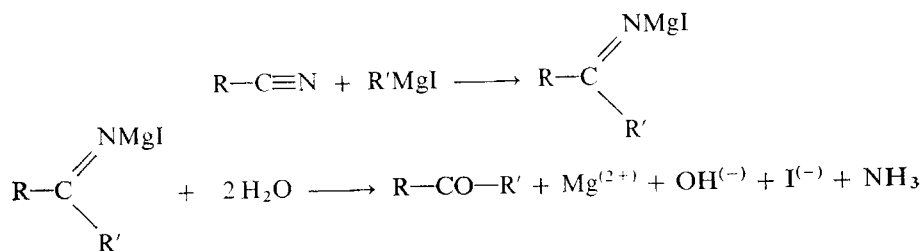


Aldehydy vznikají též redukcí některých derivátů kyselin. Chloridy kyselin můžeme hydrogenovat na aldehydy podle Rosenmunda v přítomnosti palladia na síranu barnatém deaktivovaném organickou sirtou sloučeninou:

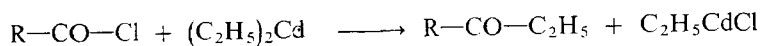


Ostatní známé redukční metody jsou většinou použitelné pouze u derivátů aromatických kyselin.

Ketony lze připravit reakcí Grignardova činidla s nitrily kyselin:



Preparativně důležitá je i reakce chloridů kyselin s dialkyldkadmíem:



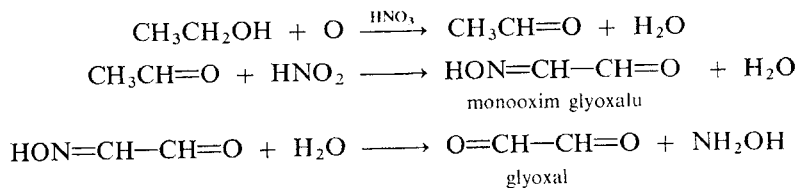
## 11.5 Substituované deriváty aldehydů a ketonů

### 11.5.1 Dialdehydy a diketony

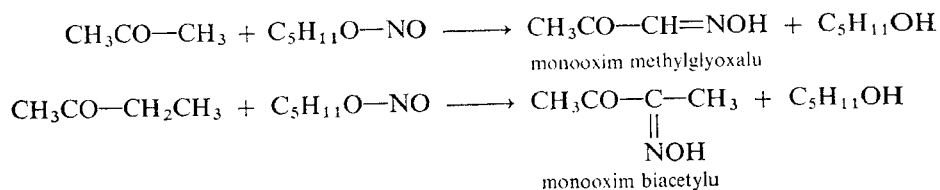
Sloučeniny tohoto druhu, jak vyplývá z jejich názvu, obsahují dvě karbonylové skupiny, které mohou být v uhlíkatém řetězci od sebe různě vzdáleny.

#### 11.5.1.1 Glyoxal a $\alpha$ -diketony

Nejjednodušším dialdehydem je glyoxal, který se nejnázve připraví opatrnou oxidací ethanolu kyselinou dusičnou. Předpokládáme, že nejprve se oxiduje alkohol na acetaldehyd a ten se pak nitrosuje kyselinou dusitou, vznikající redukcí kyseliny dusičné. Primárně vzniklý monooxim glyoxalu se potom hydrolyzuje na volný dialdehyd:

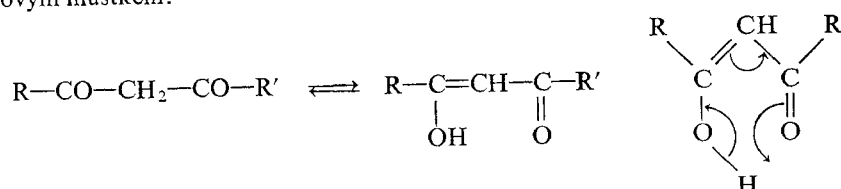


Z acetonu získáme působením dusitanu amylnatého monooxim nejjednoduššího ketoaldehydu methylglyoxalu. Vyjdeme-li z ethylmethylketonu, připravíme stejným způsobem monooxim diketonu zvaného biacetyl:

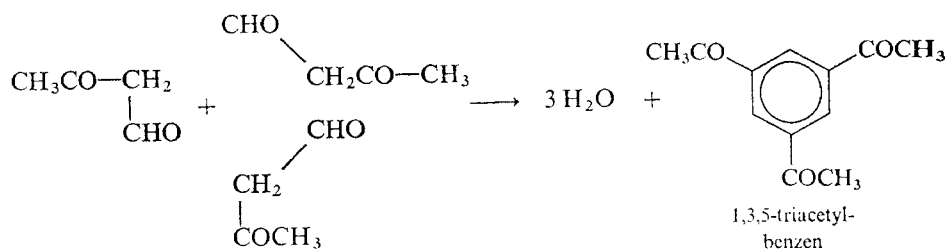
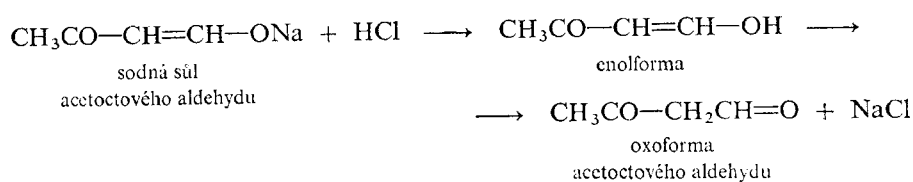
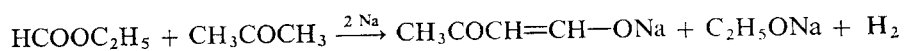




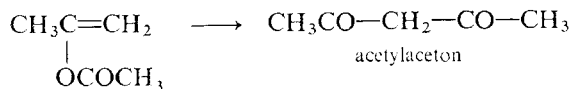
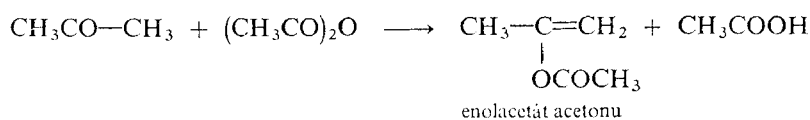
reakce musí být posunuta na pravou stranu. Kyselost  $\beta$ -diketonu tedy příznivě ovlivňuje rovnovážnou konstantu reakce. Dokladem toho je, že estery, které mají pouze jeden vodík na uhlíku (např. isomáselnan ethylnatý), nereagují v přítomnosti ethylátu sodného za podmínek Claisenovy reakce vůbec, neboť vznikající  $\beta$ -diketon není dostatečně kyselý, aby se převedl na konjugovanou zásadu. Rovnováha posledního stupně lze posunout doprava, a tím reakci umožnit, použijí-li se silnější zásady, jako je trifenylmethylnatrium nebo natriumamid. Odštěpení vodíku z methylenové skupiny seskupení  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ , přítomného v  $\beta$ -diketonech, je snadné, a proto po uvolnění  $\beta$ -dikarbonylové sloučeniny ze soli okyselením vzniká vždy rovnovážná směs enolformy a oxoformy. Enolformy bývá v těchto případech zpravidla více, neboť je stabilizována vznikajícím konjugovaným systémem dvojných vazeb a vodíkovým můstkem:



Kondenzací acetonu s mravenčanem ethylnatým vzniká aldehyd acetooctový, který je pro svou velkou reaktivitu znám pouze ve formě solí a některých derivátů (acetalů apod.). Uvolněním ze soli nebo z derivátů aldolizují mezi sebou tři molekuly aldehydu acetooctového a vzniká symetrický triacetylbenzen:

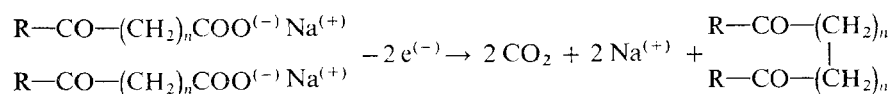


Acetylaceton získáme též kondenzací acetonu s acetanhydridem v přítomnosti fluoridu boritého:

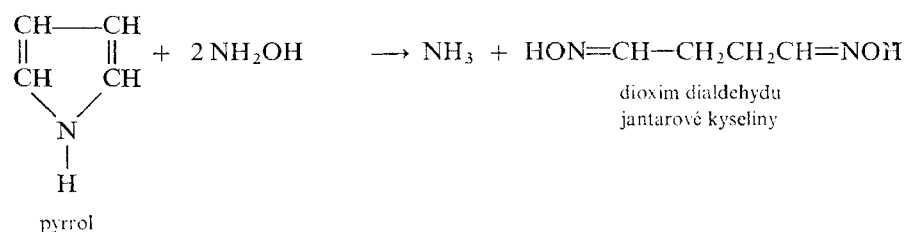
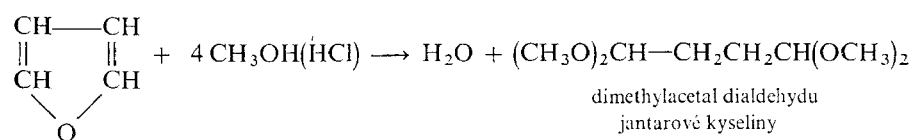


### 11.5.1.3 Vyšší dialdehydy a diketony

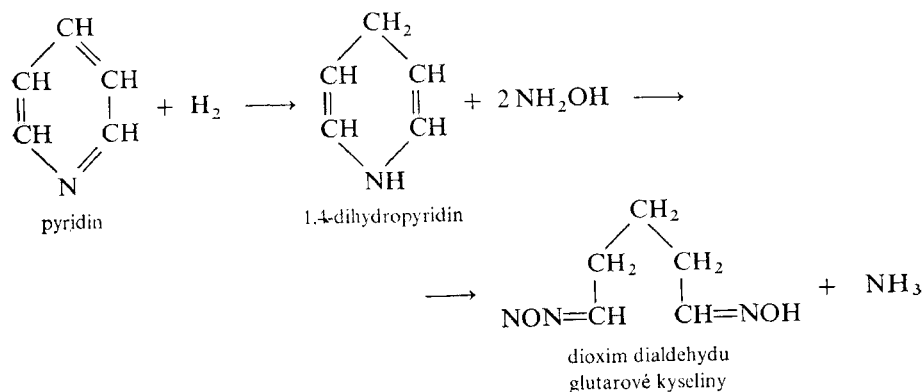
Vyšší diketony se připravují acetocyanovou syntézou (str. 665) nebo Kolbeho elektro-syntézou ze solí vyšších ketokyselin. Při jejich elektrolýze se na anodě odštěpuje kyslíčník uhličitý za současného zdvojení molekul:



Dialdehydy nejnáze získáme z heterocyklických sloučenin. Dialdehyd kyseliny jantarové vzniká ve formě acetalu z furanu zahříváním s methanolem v přítomnosti stopy plynného chlorovodíku nebo ve formě dioximu reakcí pyrrolu s hydroxylaminem. Hydrolyzou těchto derivátů se získá volný dialdehyd:



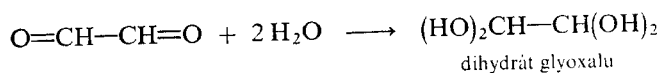
Dialdehyd kyseliny glutarové je snadno přístupný ve formě dioximu částečnou redukci pyridinu a následující reakcí vzniklého 1,4-dihydropyridinu s hydroxylaminem:



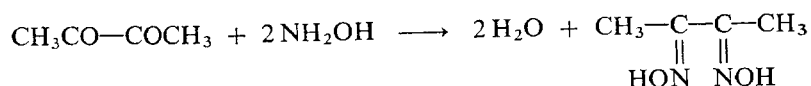
#### 11.5.1.4 Reakce dialdehydů a diketonů

Glyoxal,  $\alpha$ -ketoaldehydy a  $\alpha$ -diketony jsou žlutě zbarvené látky. Glyoxal a  $\alpha$ -ketoaldehydy snadno polymerují (polyglyoxal, polymethylglyoxal); depolymeraci lze provést destilací s kyslíčnickem fosforečným.

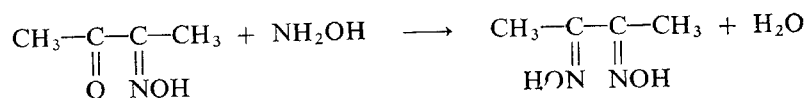
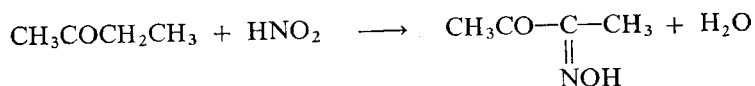
$\alpha$ -Ketoaldehydy a glyoxal snadno tvoří hydráty, jejichž vznik je usnadněn přítomností karbonylové skupiny, přitahující elektrony (str. 495).



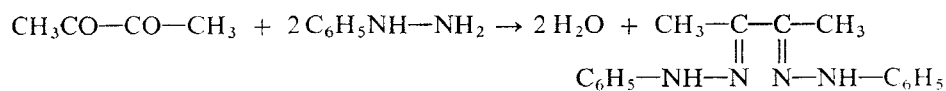
S hydroxylaminem vznikají dioximy, z nichž nejdůležitější je dioxim biacetylu (dimethylglyoxim), známý jako Čugajevovo činidlo používané ke stanovení niklu:



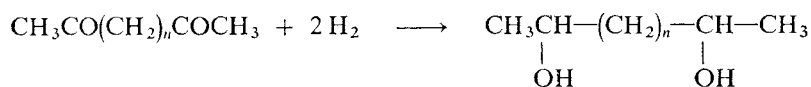
Dimethylglyoxim se připravuje z methylethylketonu přes monooxim biacetylu:



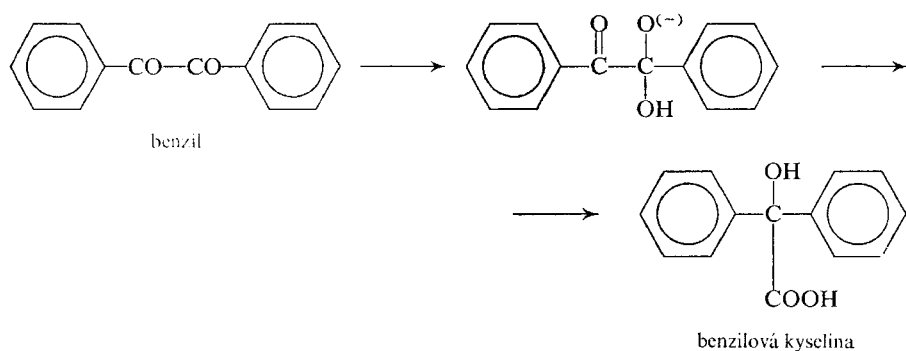
S fenyldiazinem vznikají bisfenylhydrazony čili osazony, které jsou identické se sloučeninami, které se získají z  $\alpha$ -hydroxyketonů účinkem přebytečného fenyldiazinu (viz str. 544):



Redukcí diketonů se získají glykoly:

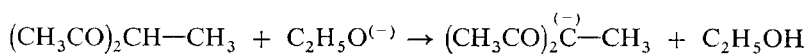
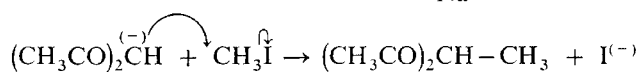
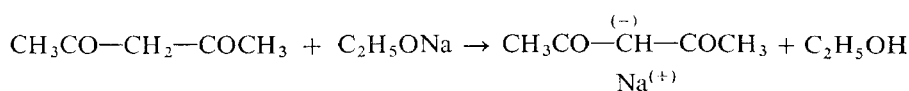


Aromatické  $\alpha$ -diketony se účinkem alkálií přesmykují. Podle benzilu, z něhož vzniká kyselina benzilová, hovoříme o benzilovém přesmykování. Hydroxylový anion, který se aduje na jednu karbonylovou skupinu, vyvolá přesun fenylu na druhou karbonylovou skupinu. Reakce je dokončena přesunem protonu:

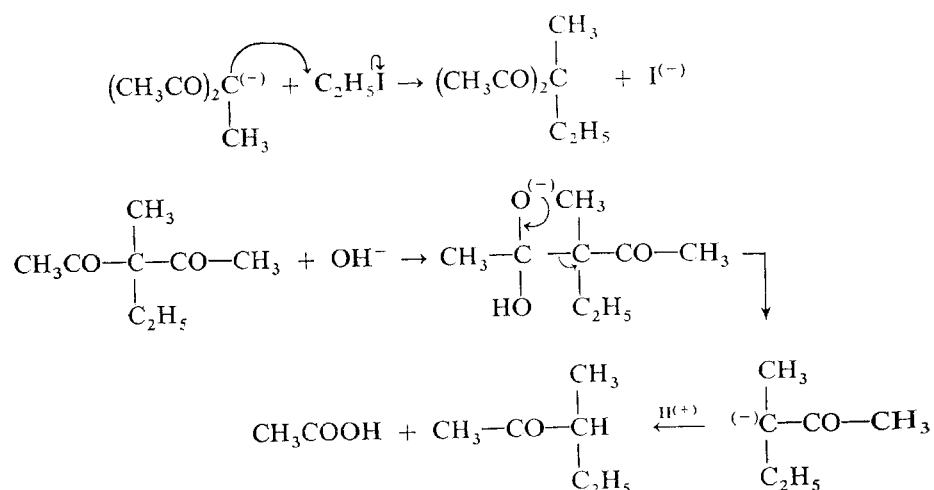


Sloučeniny, které mají dvě karbonylové skupiny v poloze  $\beta$ , reagují s hydroxylaminem, hydrazinem a jeho deriváty za vzniku heterocyklických sloučenin s pětičlenným kruhem (str. 700). Reakce na karbonylových skupinách vyšších diketonů jsou podobné jako u jednoduchých ketonů.

Vodíky methylenové skupiny mají kyselé vlastnosti a lze je nahradit kovem. Vzniklé karbanionty, podobně jako jiná nukleofilní činidla, reagují s alkylačními činidly za vzniku alkylovaných  $\beta$ -diketonů. Získané alkylované  $\beta$ -diketony se hydrolyticky štěpí, čehož lze využít k syntéze vyšších ketonů:





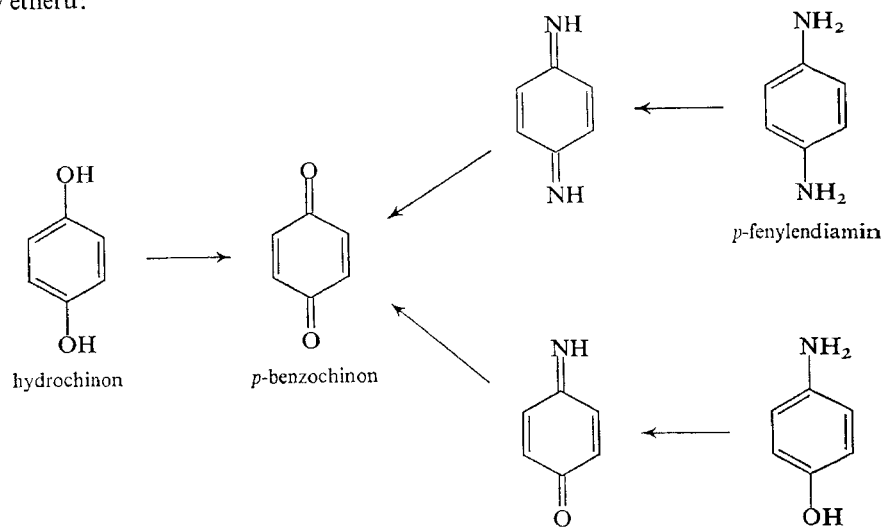


## 11.5.2 Chinony

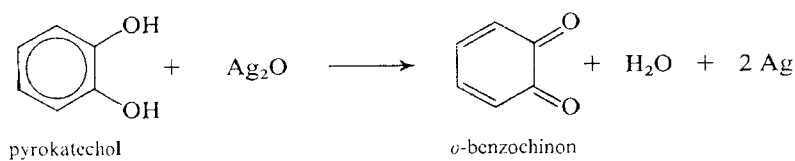
Chinony odvozujeme od dihydroaromatických sloučenin nahrazením methylenových skupin skupinami karbonylovými.

### 11.5.2.1 Syntéza chinonů

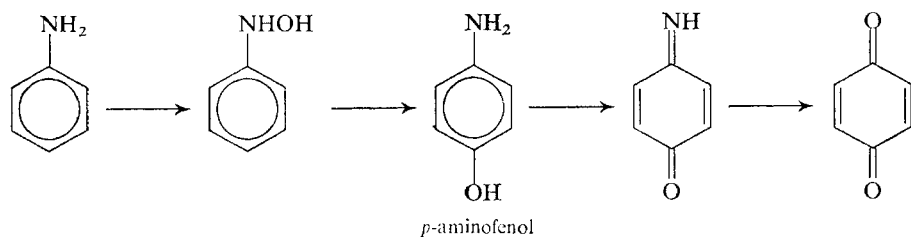
Obecnou metodou přípravy chinonů je oxidace dvojsytných fenolů, diaminů a aminofenolů. Meziprodukty oxidace diaminů a aminofenolů jsou snadno se hydrolyzující chinondiiminy a chinoniminy, které lze izolovat oxidací kyslíčkem stříbrným v etheru:



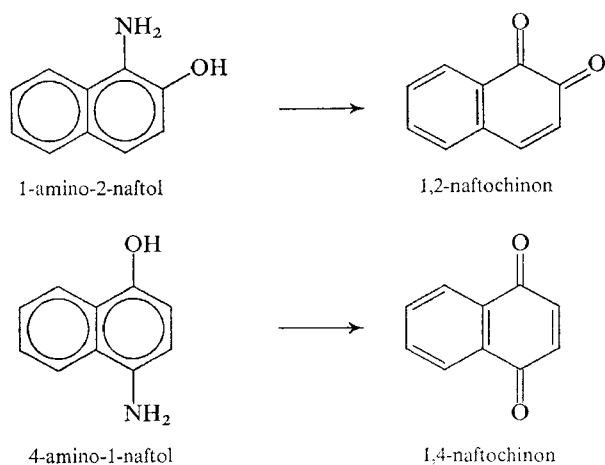
Od benzeny známé dva benzochinony, *ortho* a *para*. *o*-Benzochinon se připravuje oxidací pyrokatecholu kysličníkem stříbrným v etheru:



*p*-Benzochinon se technicky získává oxidací anilinu chromovou směsí. Přechodně přitom vzniká fenyhydroxylamin, který se za podmínek reakce nejprve přesmykuje na *p*-aminofenol, a ten se oxiduje na chinonimin, jehož hydrolyzou vznikne *p*-benzochinon:



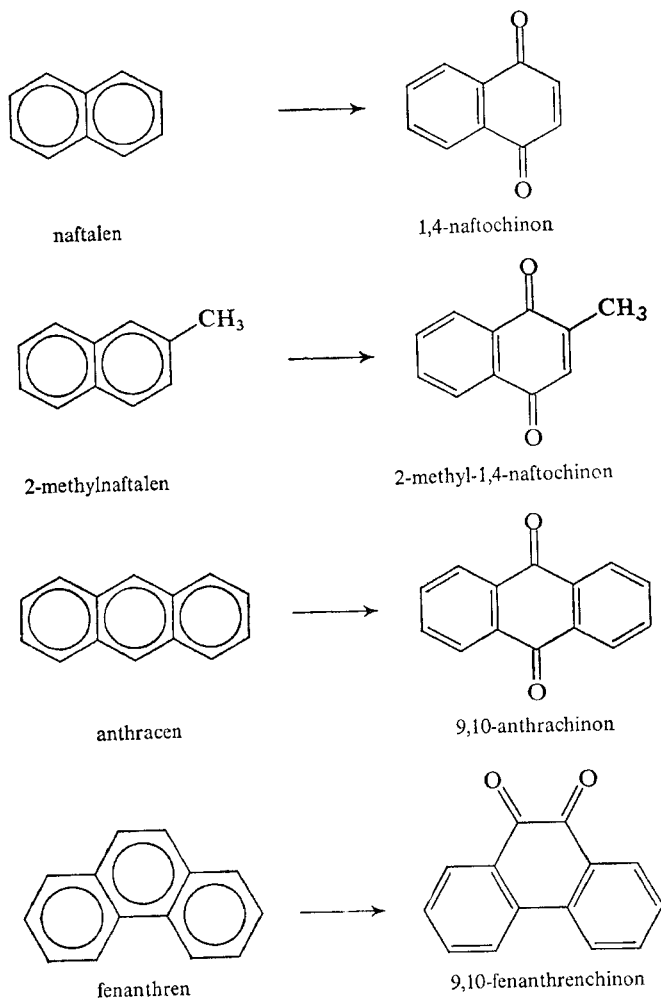
Naftochinony, kterých můžeme teoreticky odvodit šest, se připravují oxidací aminonaftolů:



Chinony vznikají též přímou oxidací aromatických uhlovodíků. Oxidace benzeny probíhá obtížně. Oxidací naftalenu vzdušným kyslíkem za katalýzy  $V_2O_5$  se získá 1,4-naftochinon, účinkem chromové směsi nebo vzduchu na anthracen se vyrábí technicky důležitý anthrachinon, z fenanthrenu fenanthrenchinon. Zajímavá je oxi-

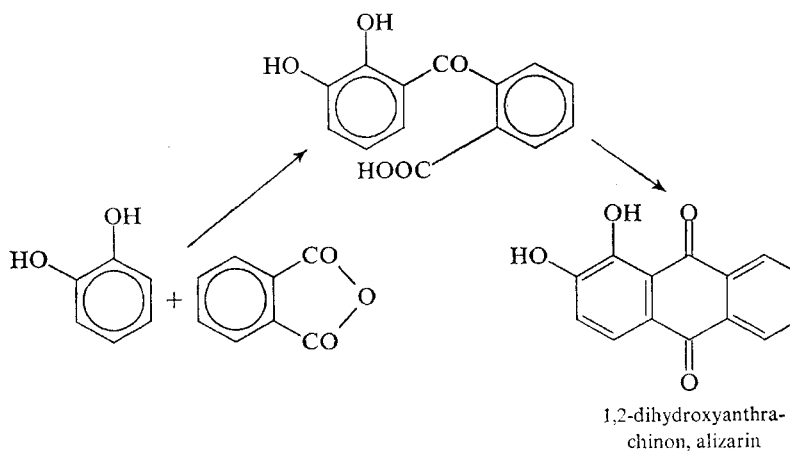
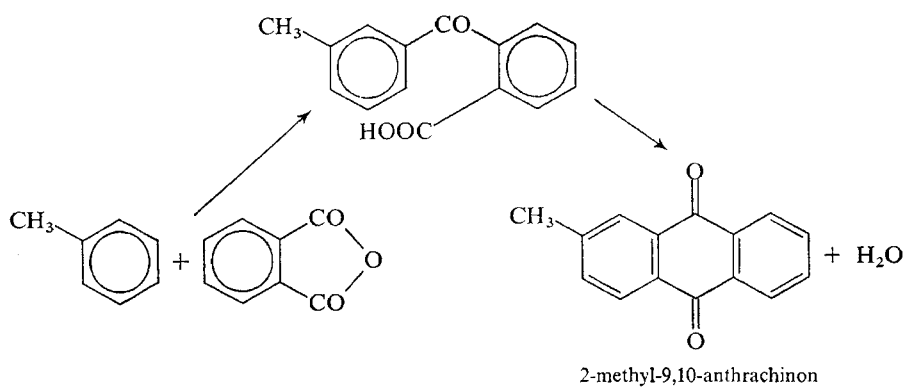
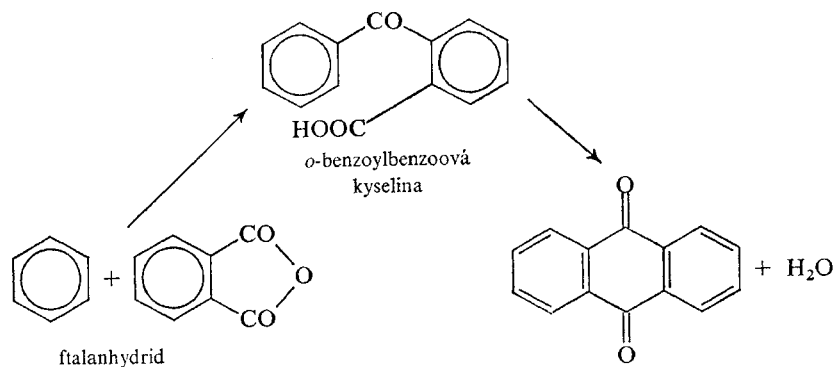
dace 2-methylnaftalenu na 2-methyl-1,4-naftochinon. Oxidace na chinon je zde snažší než oxidace methylové skupiny.

Vitamin K<sub>1</sub> (fylochinon) a vitamin K<sub>2</sub> jsou deriváty 2-methyl-1,4-naftochinonu. Nedostatek vitamínu K způsobuje pomalejší srážení krve a projevuje se častým krvácením, které se obtížně zastavuje. Průmyslově se vitaminy skupiny K nevyrábějí, neboť bylo zjištěno, že velmi podobné účinky mají některé jednoduché deriváty 1,4-naftochinonu. 2-Methyl-1,4-naftochinon je dokonce účinnější než přirozené vitaminy K.



Anthrachinon a jeho substituované deriváty jako výchozí látky pro přípravu alizarinových barviv se též připravují Friedelovou–Craftsovou reakcí. Kondenzací benzenu nebo jeho derivátů s anhydridem kyseliny fталové se nejprve připraví kyselina

*o*-benzoylbenzoová nebo její substituční derivát, který se pak cyklizuje nejčastěji pomocí kyseliny sírové na derivát anthrachinonu:

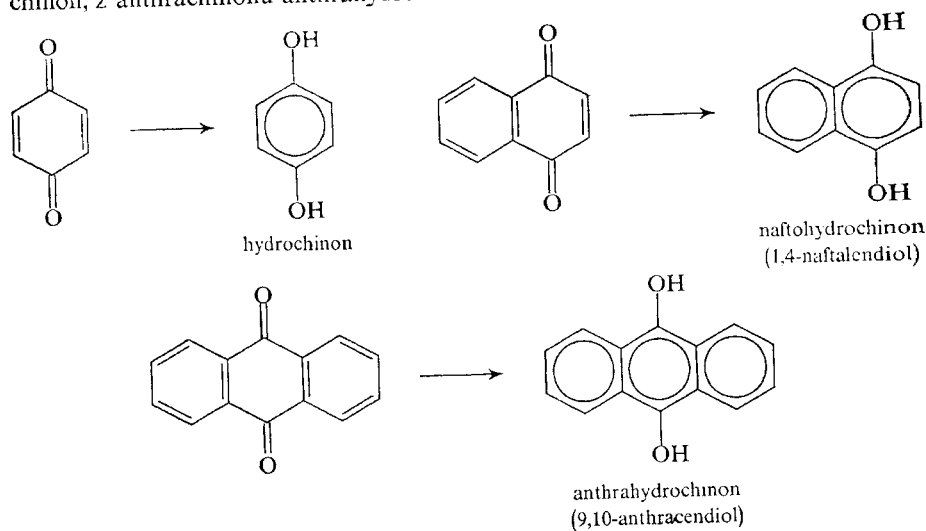


### 11.5.2.2 Reakce chinonů

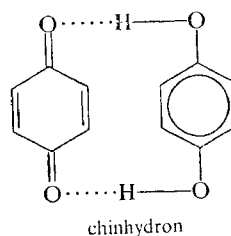
Chinony jsou velmi reaktivní sloučeniny. Jsou to látky barevné. Obsahují-li *p*-chinoidní uspořádání, jsou zpravidla zbarveny žlutě, při *o*-chinoidním uspořádání jsou zbarveny červeně.

#### 11.5.2.2.1 Adiční reakce chinonů

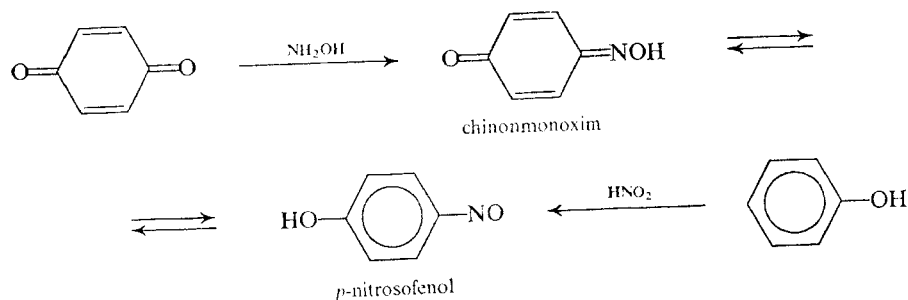
Chinony se snadno redukují na hydrochinony. Redukce *p*-benzochinonu je základem průmyslové výroby hydrochinonu. Redukci 1,4-naftochinonu se získá naftohydrochinon, z anthrachinonu anthrahydrochinon:



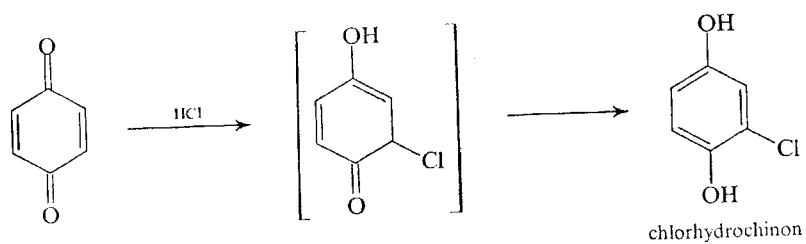
Chinony tvoří podvojně molekulární sloučeniny s jednou nebo dvěma molekulami fenolů. Nejdůležitější z nich je sloučenina ekvimolekulárního množství chinonu a hydrochinonu, zvaná chinhydron. Platinový drát ponořený do vodné suspenze chinhydronu tvoří chinhydronovou elektrodu s přesně definovaným potenciálem:



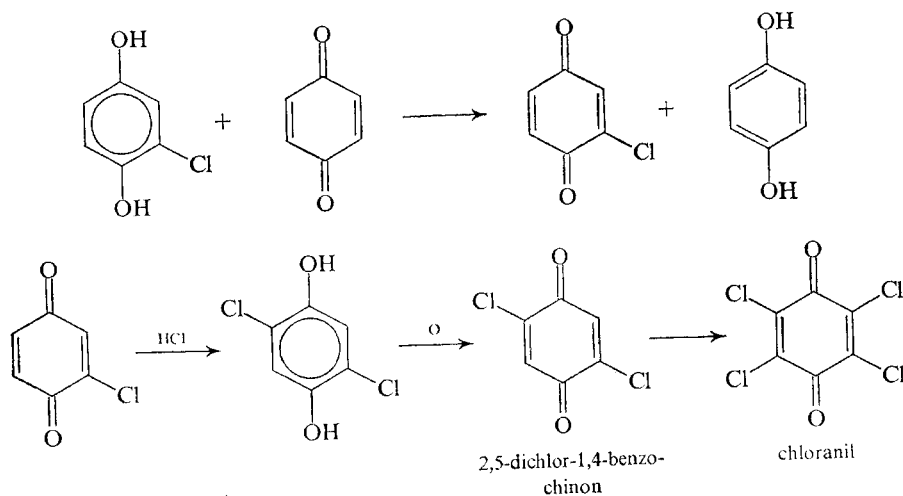
S hydrochloridem hydroxylaminu poskytují chinony monooximy, které jsou tautomerní s nitrosofenoly. Dalším působením hydroxylaminu z nich lze připravit až chindioximy.



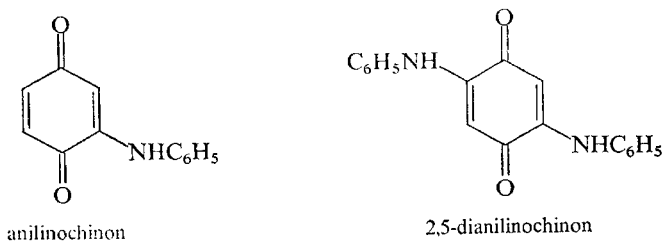
Volný hydroxylamin a podobně i fenyldrazin se účinkem chinonů oxidují.  
 Nejdůležitějšími reakcemi chinonů jsou 1,4-adice na nenasycený systém vazeb  
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$   
 Adicí chlorovodíku v etheru na *p*-benzochinon se získá chlorhydrochinon:



Provedeme-li však reakci ve vodném nebo alkoholickém prostředí, oxiduje se získaný chlorhydrochinon na úkor redukce výchozího chinonu. Reakce může probíhat dále, až vznikne perchlorovaný chinon zvaný chloranil. Připravíme jej nejnázne chlorační oxidací fenolu nebo anilinu lučavkou královskou.

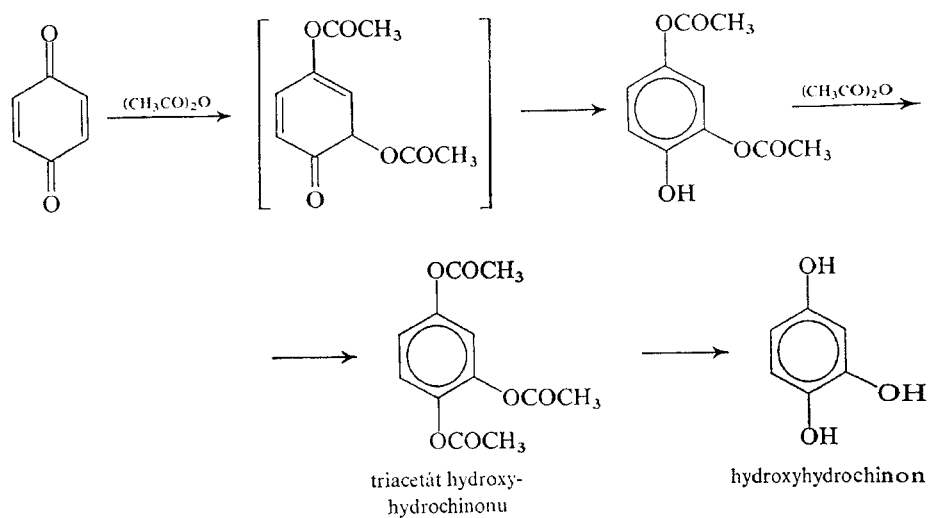


Adicí anilinu na *p*-benzochinon se podobným mechanismem získá podle poměru látek buď anilinochinon, nebo 2,5-dianilinochinon:

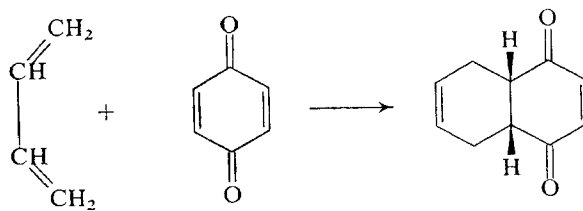


Stejně jako benzochinon reagují i ostatní chinony. Na chinony lze adovat kyanovodík, merkaptany a jiná činidla s aktivním vodíkem do polohy 1,4.

Adicí acethanhydridu na *p*-benzochinon se získá triacetát a jeho hydrolyzou volný hydroxyhydrochinon:

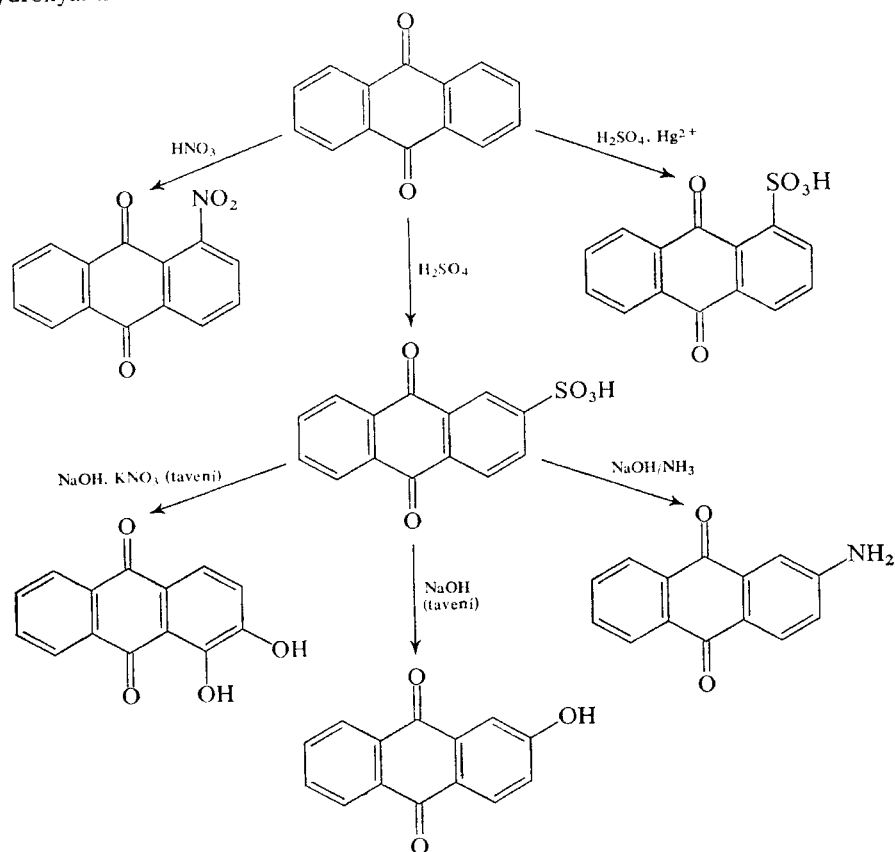


1,3-Dieny reagují s dvojnou vazbou chinonů podle dienové adice (str. 165):



### 11.5.2.2 Substituční reakce chinonů

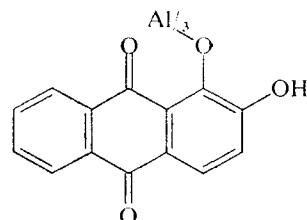
Substituční reakce mají největší význam u anthrachinonu. Nitrací anthrachinonu vzniká jako hlavní produkt  $\alpha$ -nitroanthrachinon. Zajímavá je sulfonace anthrachinonu. V přítomnosti rtuťnatých solí se získá převážně kyselina  $\alpha$ -anthrachinonsulfonová, sulfonací bez katalyzátoru kyselina  $\beta$ -anthrachinonsulfonová, důležitá k výrobě barviva alizarínu. Sulfoskupina v poloze  $\beta$  je velmi labilní. Zahříváním sodné soli kyseliny  $\beta$ -anthrachinonsulfonové s vodným roztokem amoniaku se technicky vyrábí  $\beta$ -aminoanthrachinon, který má upotřebení při výrobě indanthrenových barviv. Alkalickým tavením sodné soli kyseliny anthrachinon-2-sulfonové získáme 2-hydroxyanthrachinon.



Dihydroxyanthrachinonovým barvivem je alizarin. Původně se získával z kořenů mořeny barvířské (*Rubia tinctorum*), kde je obsažen jako glukosid, hydrolyzující se varem na alizarin (1,2-dihydroxy-9,10-anthrachinon) a glukosu. Dnes se vyrábí synteticky tavením sodné soli kyseliny 9,10-anthrachinon-2-sulfonové (stříbrné soli)

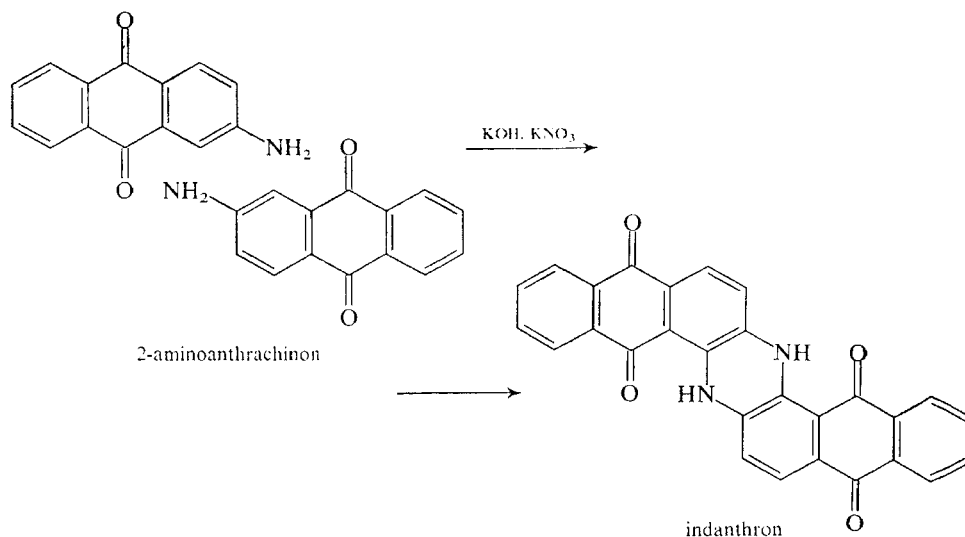


s roztokem NaOH v přítomnosti dusičnanu draselného. Alizarin a jeho analogy jsou mořidlová barviva. Při vybarvování se postupuje tak, že se vlákno napustí roztokem soli trojmocného kovu (Al, Fe, Cr) nebo čtyřmocného cínu. Sůl kovu přechází na vláknu na hydroxid poskytující s barvivem nerozpustný lak, tzv. komplexní sůl barviva a kovu. Nejznámější je hliníkový lak získaný na bavlně mořené kamencem hliníto-draselným v přítomnosti esterů kyseliny sírové, izolovaných z ricinového oleje. Lak je jasně červený a je znám jako turecká červen.



turecká červen

Polycyklické chinony jsou ve vodě nerozpustné barevné látky, které přecházejí redukcí (nejčastěji dithioničtanem) v rozpustnou leukosloučeninu. Z alkalického roztoku tzv. kypy je leukosloučenina zachycena vláknem a zpětnou oxidací se na vlákne vyvolá barvivo nerozpustné ve vodě. Kypovým barvivem anthrachinonové řady je např. modré barvivo indanthron (N,N'-dihydro-1,2,1',2'-bis(anthrachinon)-1,4-diazin) vznikající oxidačním tavením 2-aminoanthrachinonu:



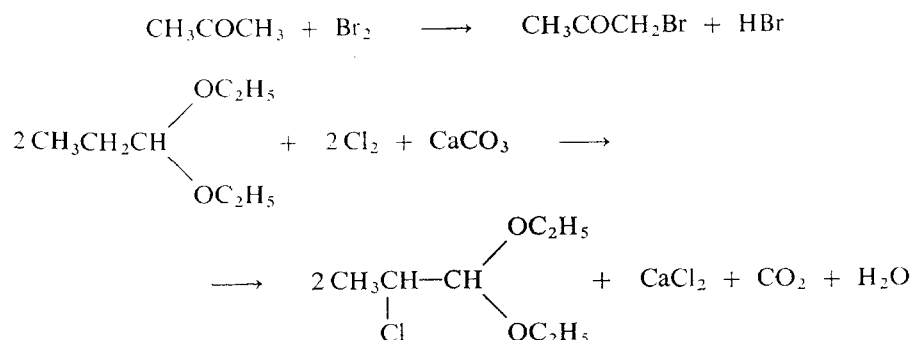
Deriváty chinonu jsou v přírodě rozšířeny jako pigmenty mající funkci růstových faktorů; mnohé z nich jsou antibiotiky.

### 11.5.3 Halogenaldehydy, hydroxyaldehydy, aminoaldehydy

Od aldehydů a ketonů odvozujeme řadu substituovaných derivátů, které obsahují v molekule vedle aldehydické nebo oxoskupiny halogen, hydroxyskupinu, aminoskupinu apod. Charakteristická reakce uvedených skupin, které jsme poznali u jednodušších látek, se opakují i u těchto sloučenin.

#### 11.5.3.1 Halogenaldehydy a halogenketony

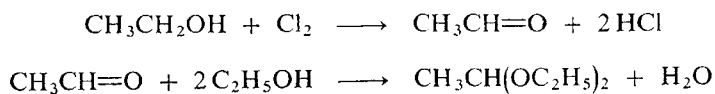
Aldehydy a ketony reagují snadno s chlorem a bromem, přičemž halogen vstupuje vždy na uhlík  $\alpha$  ke karbonylové skupině. Při další halogenaci monohalogenaldehydů nebo monohalogenketonů nastává substituce převážně na tom uhlíkovém atomu, na němž halogen již je. Ketony můžeme halogenovat přímo, aldehydy lze halogenovat ve formě acetalů a vázat vznikající halogenovodík uhličitánem vápenatým nebo uhličitánem barnatým (str. 496):



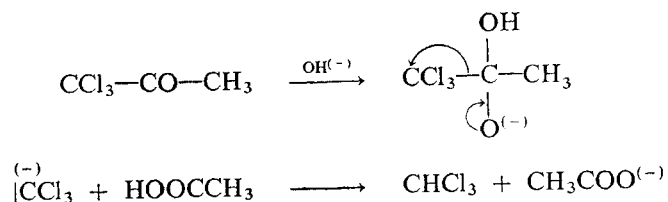
Jódderiváty aldehydů nebo ketonů připravujeme obvykle nepřímo z chlorderivátů nebo bromderivátů účinkem jodidu sodného:



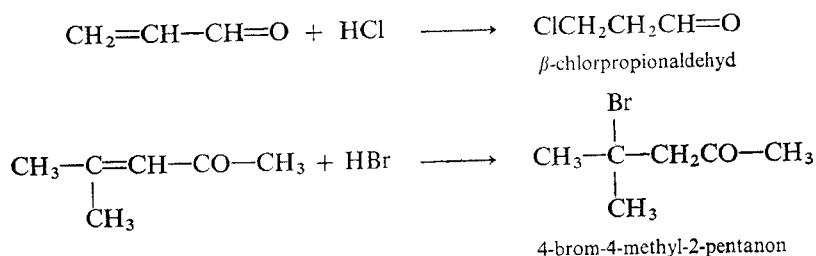
Průmyslově se připravuje trichloracetaldehyd chlorací ethanolu. Alkoholická skupina se během reakce nejprve oxiduje na acetaldehyd, který s přítomným ethanolom poskytuje acetal, a ten se dále chloruje. Konečným produktem je trichloracetaldehyd zvaný chloral, který se vylučuje z reakční směsi ve formě chloralalkoholátu. Z chloralalkoholátu se uvolní chloral nejlépe působením kyseliny sírové:



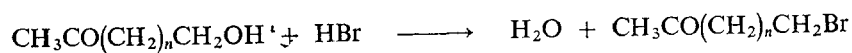




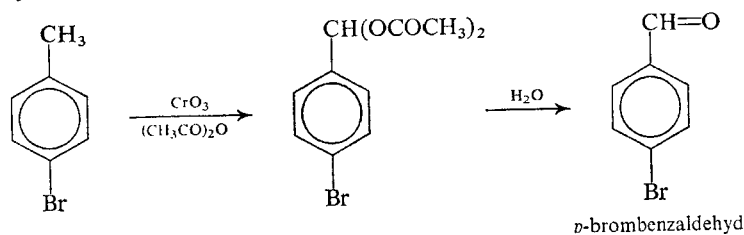
$\beta$ -Halogenované deriváty získáme nejnázce adicí halogenovodíku na  $\alpha,\beta$ -nenasycené aldehydy a ketony:



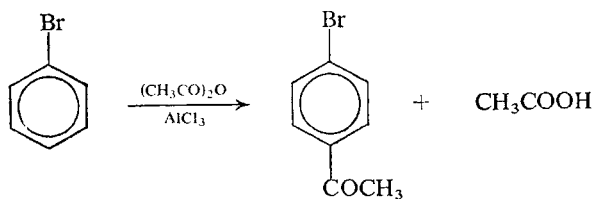
Hydroxyaldehydy a hydroxyketony jsou nejnázce dostupným materiálem k přípravě ostatních halogenaldehydů a halogenketonů:



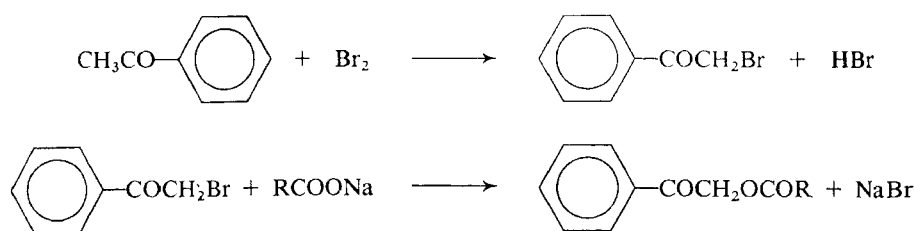
Halogenované aromatické aldehydy *o*-brombenzaldehyd a *p*-brombenzaldehyd se nejlépe připraví oxidací příslušného bromtoluenu kyslíčnickem chromovým v prostředí acetanhydridu:



Z halogenovaných derivátů acetofenonu je důležitý *p*-bromacetofenon, přístupný Friedelovou-Craftsovou reakcí z brombenzenu:



Halogenujeme-li acetofenon za nízké teploty v přítomnosti chloridu hlinitého, vstupuje halogen do postranního řetězce. Bromací připravený *o*-bromacetofenon (fenacylbromid) dává s kapalnými kyselinami v alkalickém roztoku dobře krystalující estery. Těchto výhodných vlastností fenacylesterů se využívá k charakterizaci a identifikaci organických kyselin.

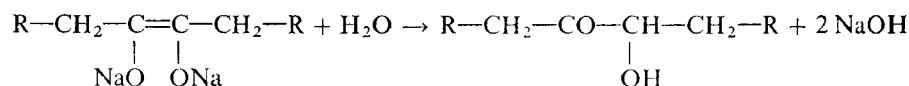
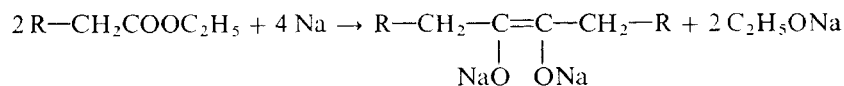


### 11.5.3.2 Hydroxyaldehydy a hydroxyketony

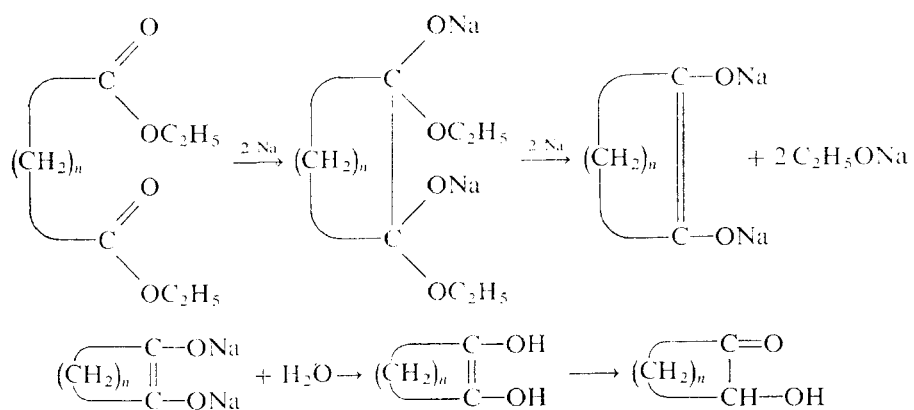
Halogen vázaný na  $\alpha$ -uhlíku aldehydů nebo ketonů je velmi reaktivní. Opatrnou hydrolyzou můžeme nahradit halogen hydroxyskupinou a dospějeme tak k hydroxyaldehydům a hydroxyketonům. Poznali jsme, že aldehydy jsou velmi citlivé k alkáliím i kyselinám; proto musíme při hydrolyze vznikající halogenovodík otupovat a pracovat s acetalem halogenovaného aldehydu, který je v alkalickém prostředí stálý.



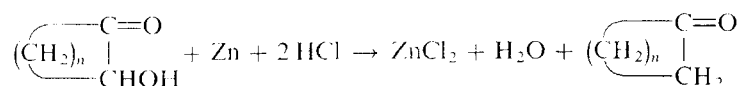
Běžnou metodou přípravy  $\alpha$ -hydroxyketonů je acyloinová kondenzace. Působí se při ní sodíkem ve vroucím toluenu na estery kyselin:



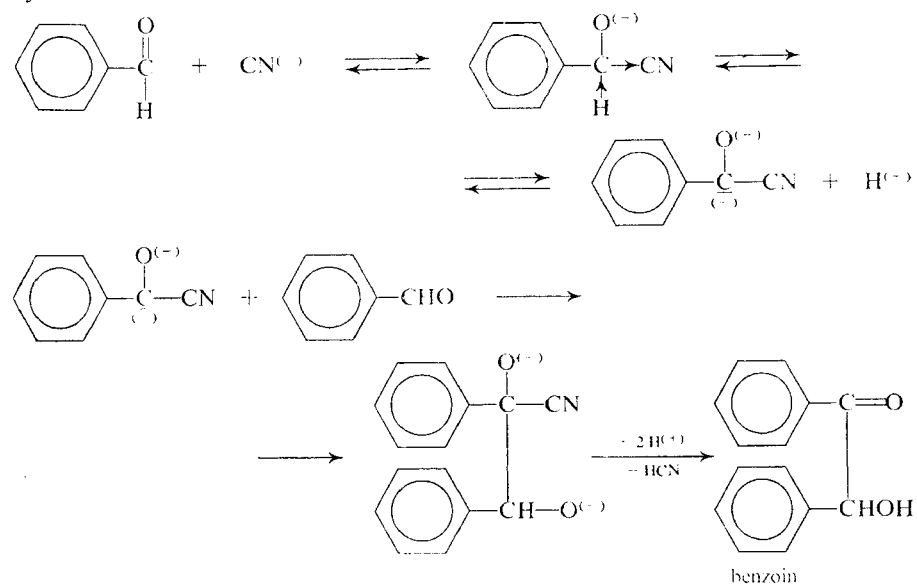
Použijeme-li esteru dikarboxylové kyseliny a pracujeme ve velkém zředění, čímž potlačíme nežádoucí reakce mezi dvěma a více molekulami esteru, nastává na povrchu sodíku reakce mezi karbonylovými skupinami téže molekuly, čímž se získají cyklické acyloiny. Tak byly připraveny i sloučeniny s devítičlenným až dvanáctičlenným kruhem, které se jinými metodami získávají jen velmi obtížně.



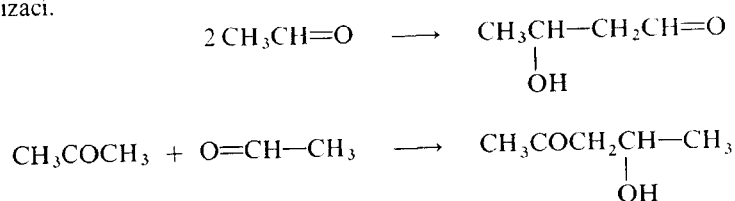
Redukcí acyloinů zinkem a kyselinou chlorovodíkovou vznikají ketony. Reakce má význam hlavně při přípravě cyklických ketonů s velkými kruhy.



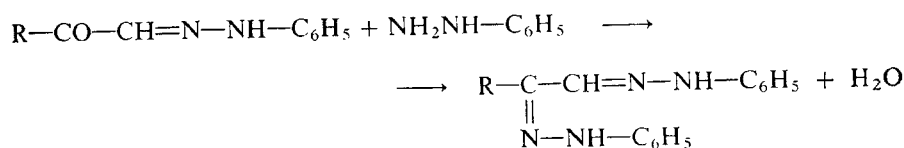
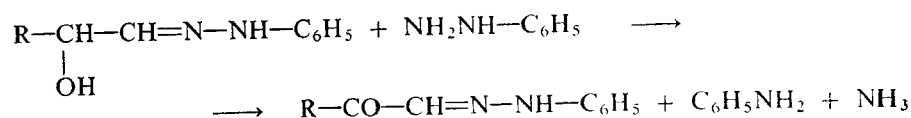
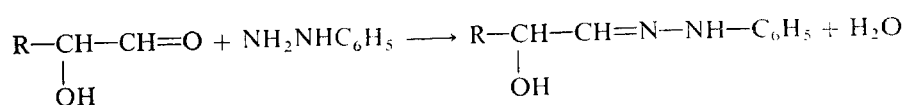
Aromatické aldehydy a obecně všechny aldehydy, které nemají na uhlíku  $\alpha$  ke karbonylové skupině žádný vodík, podléhají účinkem alkalických kyanidů tzv. acyloinové kondenzaci. Z benzaldehydu vzniká tímto způsobem benzoin. Nenasycená skupina  $\text{C}\equiv\text{N}$  přitahuje tak silně elektrony, že aktivuje vodík aldehydické skupiny do té míry, že se odštěpí jako proton. Vzniklý karbanion pak reaguje s druhou molekulou aldehydu.



Z vyšších hydroxyaldehydů a hydroxyketonů jsou nejdůležitější sloučeniny, které mají hydroxyskupinu v poloze  $\beta$  ke skupině karbonylové. Připravují se obecně aldolizací.

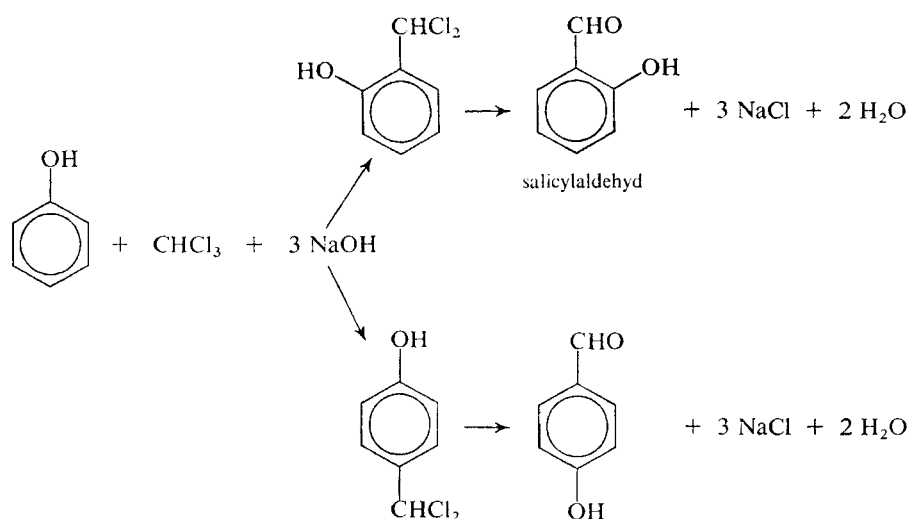


$\alpha$ -Hydroxyaldehydy a  $\alpha$ -hydroxyketony reagují s fenylhydrazinem trochu jinak než aldehydy a ketony. Prvým produktem reakce je normální fenylhydrazon. Působením další molekuly fenylhydrazinu se na úkor jeho redukce oxiduje přítomná hydroxylová skupina na skupinu karbonylovou. Vznikající produkt reaguje okamžitě s třetí molekulou fenylhydrazinu. Konečným produktem je bisfenylhydrazon čili osazon. Reakce je obecná pro všechny sloučeniny, které mají hydroxyskupinu v poloze  $\alpha$  ke karbonylové skupině aldehydů a ketonů.

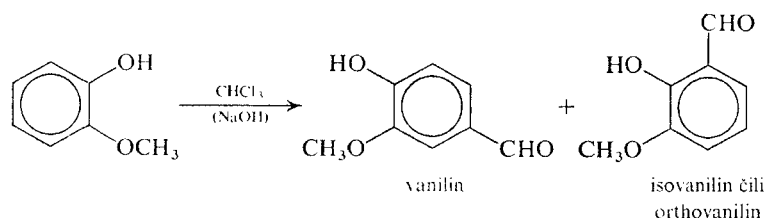


Aromatické hydroxyaldehydy a hydroxyketony mají vlastnosti aldehydů i fenolů. Některé z nich se vyskytují ve formě tzv. glykosidů v rostlinách. Připravujeme je buď odbouráním ze sloučenin izolovaných z přírodního materiálu, nebo synteticky.

Důležitou reakcí k zavedení aldehydické skupiny do molekuly fenolů je Reimera-Tiemannova reakce. Působí-li se na fenol chloroformem v alkalickém prostředí, vzniká aldehydická skupina v poloze orto nebo para k hydroxyskupině. Z fenolu se získá směs *o*-hydroxybenzaldehydu a *p*-hydroxybenzaldehydu, kterou lze rozdělit destilací s vodní párou. Izomer *ortho*, tzv. salicylaldehyd, který vytváří intramolekulární vodíkový můstek mezi aldehydickou a fenolickou skupinou, těká s vodní párou, izomer *para* nikoliv.

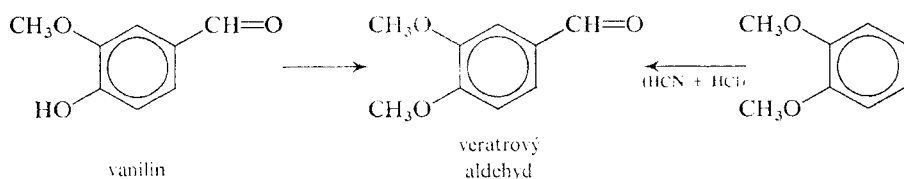


Že je přítomnost volné fenolické hydroxyskupiny nutná, vidíme u reakce chloroformu s guajakolem, při níž vzniká vedle vanilinu (3-methoxy-4-hydroxybenzaldehydu) pouze isovanilin (2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd). Aldehydická skupina vstupuje do molekuly jen do polohy *ortho* a *para* k volné fenolické hydroxyskupině.



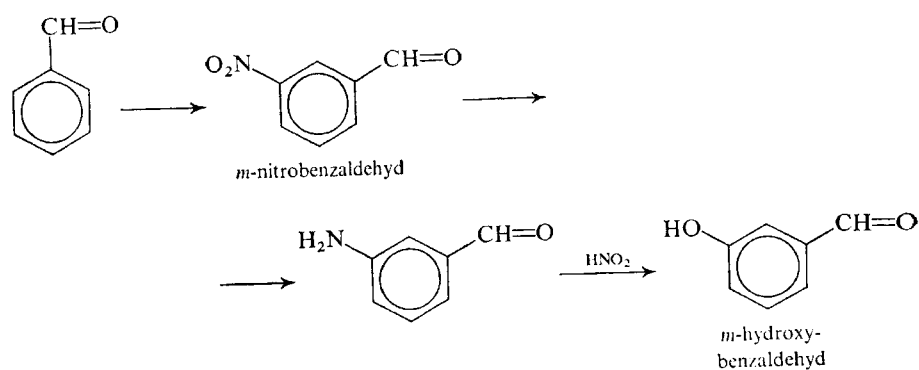
Vanilin, který je monomethyletherem protokatechového aldehydu, je obsažen v glykosidické formě v luscích vanilky. Dnes byl vanilin zcela nahrazen „ethylvanilinem“, který se vyrábí z pyrokatecholu přes 2-ethoxyfenol chlormethylací a oxidací.

Dimethyletherem protokatechového aldehydu je veratrový aldehyd, který se připravuje buď z vanilinu methylací dimethylsulfátem, nebo Gattermannovou syntézou z veratrolu (1,2-dimethoxybenzenu).

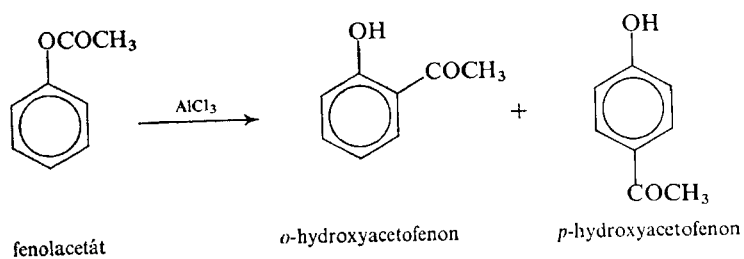




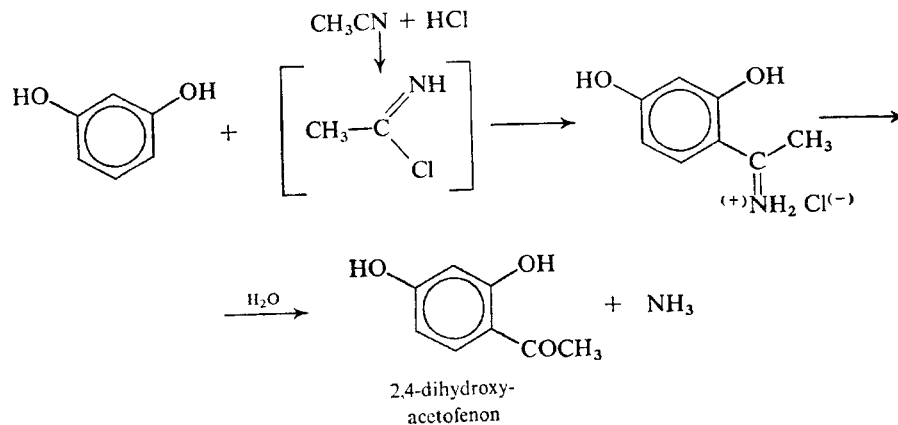
*m*-Hydroxybenzaldehyd se připravuje synteticky z *m*-nitrobenzaldehydu:



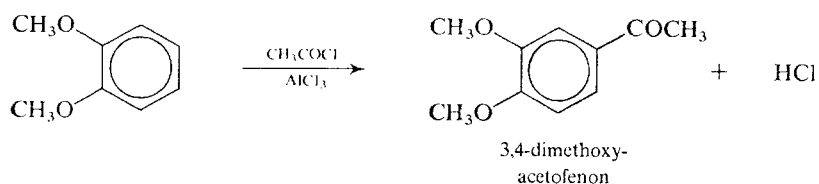
Aromatické hydroxyketony vznikají přesmykem při zahřívání esterů fenolů s chloridem hlinitým. Acyl se při této Friesově reakci přesmykuje do polohy *ortho* a *para*:



Hydroxyketony připravujeme též Hoeschovou reakcí, která je vlastně modifikací Gattermannovy reakce. Kondenzuje se při ní fenol s nitrily, např. acetonitrilem v přítomnosti chlorovodíku a chloridu hlinitého:

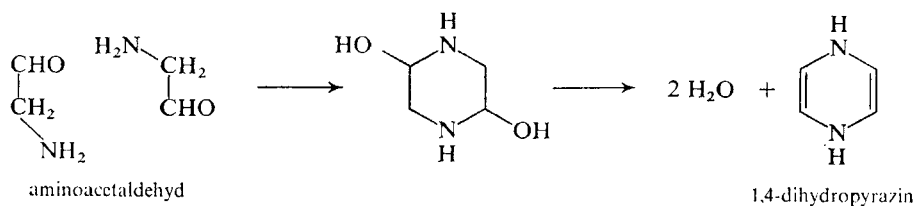


Vydeme-li od etherů fenolů, můžeme připravit deriváty aromatických hydroxyketonů pomocí Friedelovy–Craftsovy reakce:

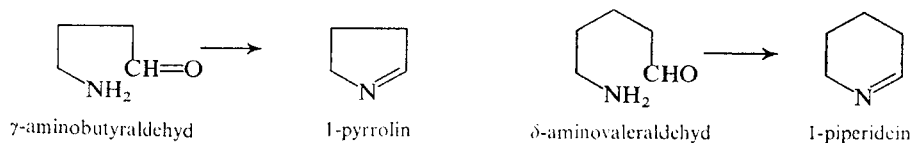


### 11.5.3.3 Aminoaldehydy a aminoketony

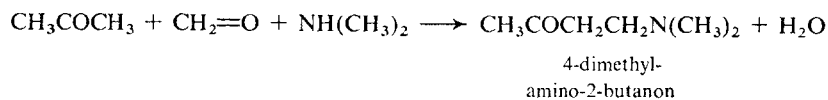
Působíme-li na halogenované aldehydy nebo ketony amoniakem nebo aminy, získáme aminoaldehydy a aminoketony. Alifatické aminoaldehydy jsou látky velmi nestálé. Například  $\alpha$ -aminoskupina reaguje snadno s aldehydickou skupinou za vzniku dimerů a polymerů:

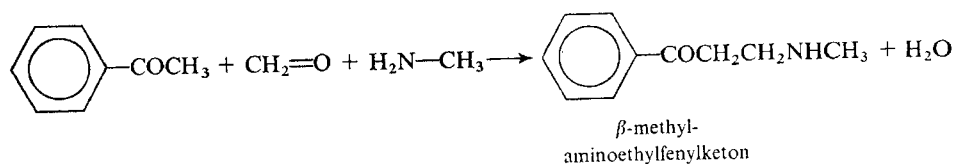


Pokud je aminoskupina v poloze  $\gamma$  nebo  $\delta$  ke skupině aldehydické, vznikají cyklizací a odštěpením vody 1-pyrrolin a 1-piperidein. Obě sloučeniny jsou nejnáze přístupné z odpovídajících nasycených heterocyklických sloučenin a jsou předpokládány meziprodukty při biogenezi alkaloidů v rostlinách.

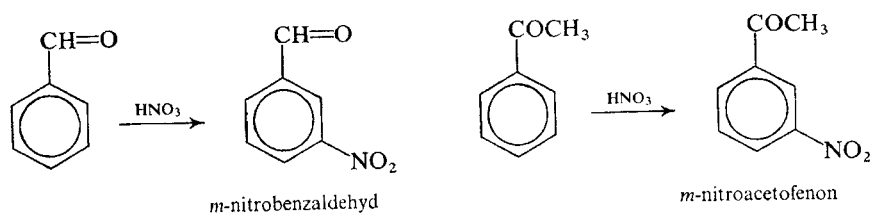


Vzhledem k menší reaktivitě karbonylové skupiny ketonů jsou aminoketony stálejší. Při aldolizaci za přítomnosti amoniaku a primárních nebo sekundárních aminů se tyto látky účastní reakce a místo aldolů se získají sloučeniny, v nichž jsou hydroxylové skupiny nahrazeny aminoskupinou. Aldolizaci formaldehydu s ketony v přítomnosti aminů vznikají velmi reaktivní Mannichovy zásady:

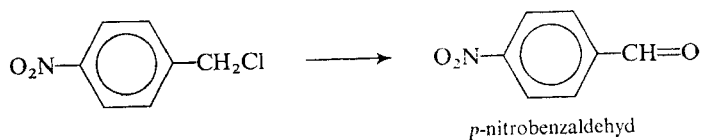




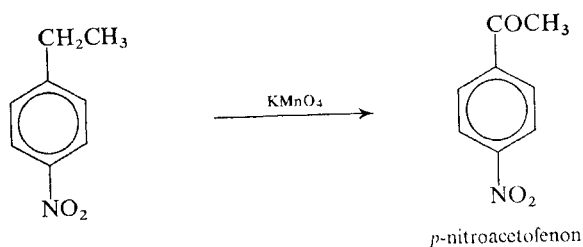
Aromatické aminoaldehydy a aminoketony jsou naproti tomu stále a jsou nejnáze přístupné redukcí nitroderivátů. Aminoskupinu v nich můžeme diazotovat a připravit tak řadu jinak obtížně dostupných derivátů. Přímou nitrací benzaldehydu vzniká *m*-nitrobenzaldehyd a podobně z acetofenonu *m*-nitroacetofenon:



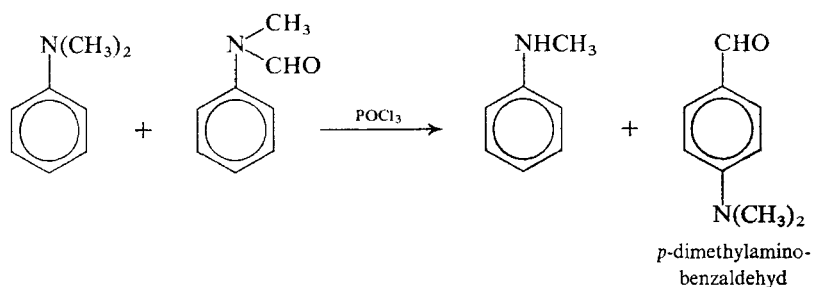
*o*-Nitrobenzaldehyd a *p*-nitrobenzaldehyd vznikají např. oxidací *o*-nitrobenzylchloridu a *p*-nitrobenzylchloridu octanem olovnatým v prostředí zředěné kyseliny dusičné:



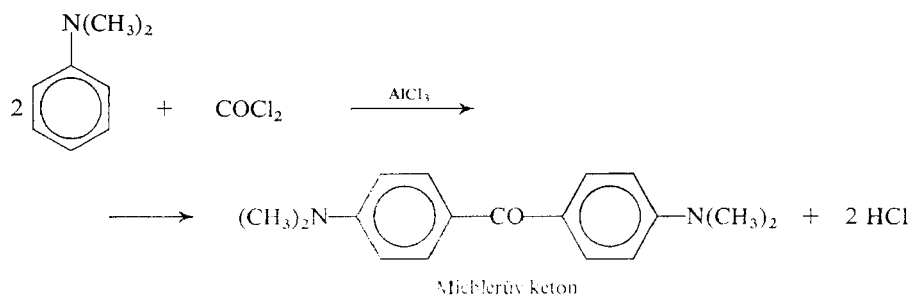
*p*-Nitroacetofenon, důležitá výchozí látka při syntéze antibiotika chloramfenikolu, se připravuje oxidací *p*-nitroethylbenzenu buď manganistanem draselným, nebo katalyticky vzduchem v přítomnosti  $\text{V}_2\text{O}_5$ :



*p*-Dimethylaminobenzaldehyd se nejnáze připraví působením *N*-methylformanilidu a fosforoxychloridu na dimethylanilin (Vielsmeierova-Haackova reakce):



Michlerův keton [*p,p'*-bis(dimethylamino)benzofenon], důležitý pro přípravu některých trifenylmethanových barviv, se vyrábí působením fosgenu na dimethylanilin:



Ostatní reakce substituovaných derivátů aldehydů a ketonů jsou podobné těm, které jsme poznali u jednoduchých sloučenin. Hydroxyaldehydy a ketony poskytují estery, ethery a halogenderiváty vesměs reakcemi, který byly probrány u alkoholů. Podobně se opakují u aminoaldehydů a aminoketonů reakce typické pro aminy.

#### SOUHRN

1. Dvojná vazba karbonylové skupiny  $\text{>C=O}$  je mnohem polárnější než dvojná vazba mezi atomy uhlíku  $\text{>C=C<}$ . Proto se na dvojnou vazbu karbonylové skupiny snadno adují nukleofilní činidla a radikálové reakce jsou vzhledem k silně polárnímu charakteru skupiny  $\text{>C=O}$  potlačeny na minimum.

2. Karbonylová skupina jako skupina přitahující elektrony silně acidifikuje vodíky na sousedním uhlíku. Účinkem zásad dochází k jejich odtržení a vznikají velmi reaktivní karbanionty.

3. Reakci na karbonylové skupině s méně reaktivními nukleofilními činidly lze urychlit buď kyselou katalýzou, kterou se zvýší polarita vazby  $\text{>C=O}$ , nebo bazickou katalýzou, kterou se zvýší reaktivita atakujícího činidla.

4. Adicí alkoholů na aldehydy a ketony vznikají acetaly, adice hydrogensířičitanu sodného vede k solím  $\alpha$ -hydroxysulfonových kyselin, čili tzv. aldehyd(keton)bisulfitům. Adicí kyanovodíku se získají nitrily  $\alpha$ -hydroxykyselin zvané kyanhydriny. Reakce s hydroxylaminem vede k oximům, s hydrazinem a jeho deriváty k hydrazonům aldehydů nebo ketonů. Důležitý je Beckmannův přesmyk oximů ketonů.

5. Karbonylová skupina reaguje snadno s řadou karbaniontů. Reakcí s organokovovými činidly vznikají alkoholy. Vzájemnou reakcí mezi aldehydy a ketony, z nichž alespoň jeden musí mít na uhlíku  $\alpha$  ke karbonylové skupině nejméně jeden vodík, získáme  $\beta$ -hydroxyaldehydy nebo ketony, které snadno dehydratují na  $\alpha,\beta$ -nenasyčené sloučeniny. Tato důležitá reakce se nazývá aldolizace.

6. Preparativně důležitá je oxidace a redukce aldehydů a ketonů.

7. Aldehydy a ketony můžeme syntetizovat z uhlovodíků, z halogenderivátů, z alkoholů a konečně z kyselin a jejich derivátů.

8. Z dialdehydů a diketonů jsou velmi důležité  $\beta$ -diketony, které připravujeme Claisenovou kondenzací esterů kyselin s aldehydy nebo ketony.

9. Chinony, přístupné oxidací dvojsytných fenolů, diaminů, aminofenolů, adují řadu různých sloučenin. Substituční reakce mají největší význam u anthrachinonu.

10. Aldehydy a ketony reagují snadno s chlorem a bromem, přičemž halogen vstupuje vždy na uhlík  $\alpha$  ke karbonylové skupině. Produktem reakce jsou velmi reaktivní  $\alpha$ -halogenaldehydy a  $\alpha$ -halogenketony.

11. Z hydroxyketonů jsou důležité  $\alpha$ -hydroxyketony, přístupné acyloinovou kondenzací z esterů kyselin.

## 11.6 Aldosy a ketosy

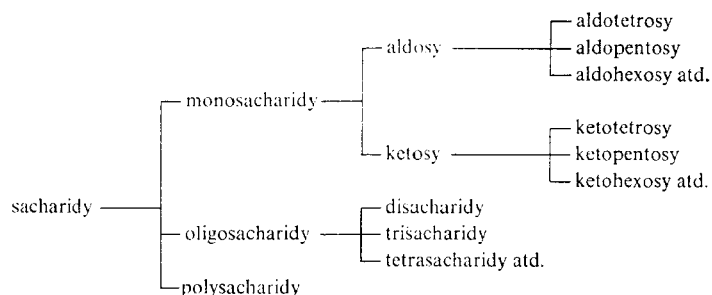
Cukry neboli sacharidy jsou vedle tuků a bílkovin nejdůležitějšími složkami organismů. Původně byly do této skupiny řazeny všechny sloučeniny sumárního vzorce  $C_nH_{2n}O_n$  (kde  $n$  bylo nejčastěji číslo 6 nebo jeho násobek), a nazývaly se proto uhlohydráty. S vývojem organické chemie však neustále přibývalo sloučenin, které uvedenému požadavku nevyhovovaly, a proto bylo od názvu uhlohydráty upuštěno. Pro skupinu těchto látek se nyní používá výhradně označení sacharidy, glycidy nebo cukry.

### 11.6.1 Názvosloví a konfigurace aldosa a ketosa

Mezi cukry se zařazují polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony nebo látky, které je hydrolýzou poskytují, a jejich názvy se vytvářejí podle skupiny přítomné v molekule. Sloučeniny s aldehydickou funkcí mají název aldosa (podle počtu atomů uhlíků přítomných v molekule může jít o triosy, tetrosy, hexosy atd.), sloučeniny s ketonickou funkcí se nazývají ketosy (např. ketotetrosa nebo ketohexosa).

Redukcí aldosa i ketosa vznikají polyhydroxyderiváty uhlovodíků označované jako

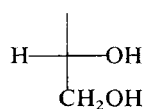
alkoholické cukry. Názvy těchto sloučenin se tvoří připojením přípony -itol ke kmeni názvu cukru, z kterého vznikají (pentitol, hexitol). Vedle jednoduchých sloučenin, zvaných monosacharidy, sem patří i složitější sloučeniny, vzniklé spojením dvou nebo více molekul stejného nebo různého monosacharidu. Látky, jež vzniknou spojením dvou molekul monosacharidů glykosidickou vazbou, označujeme jako disacharidy; ze tří molekul vznikají trisacharidy, ze čtyř tetrasacharidy atd. Cukry složené z několika monosacharidů se nazývají oligosacharidy, cukry o velké relativní molekulové hmotnosti, složené z mnoha molekul monosacharidů, jsou tzv. polysacharidy.



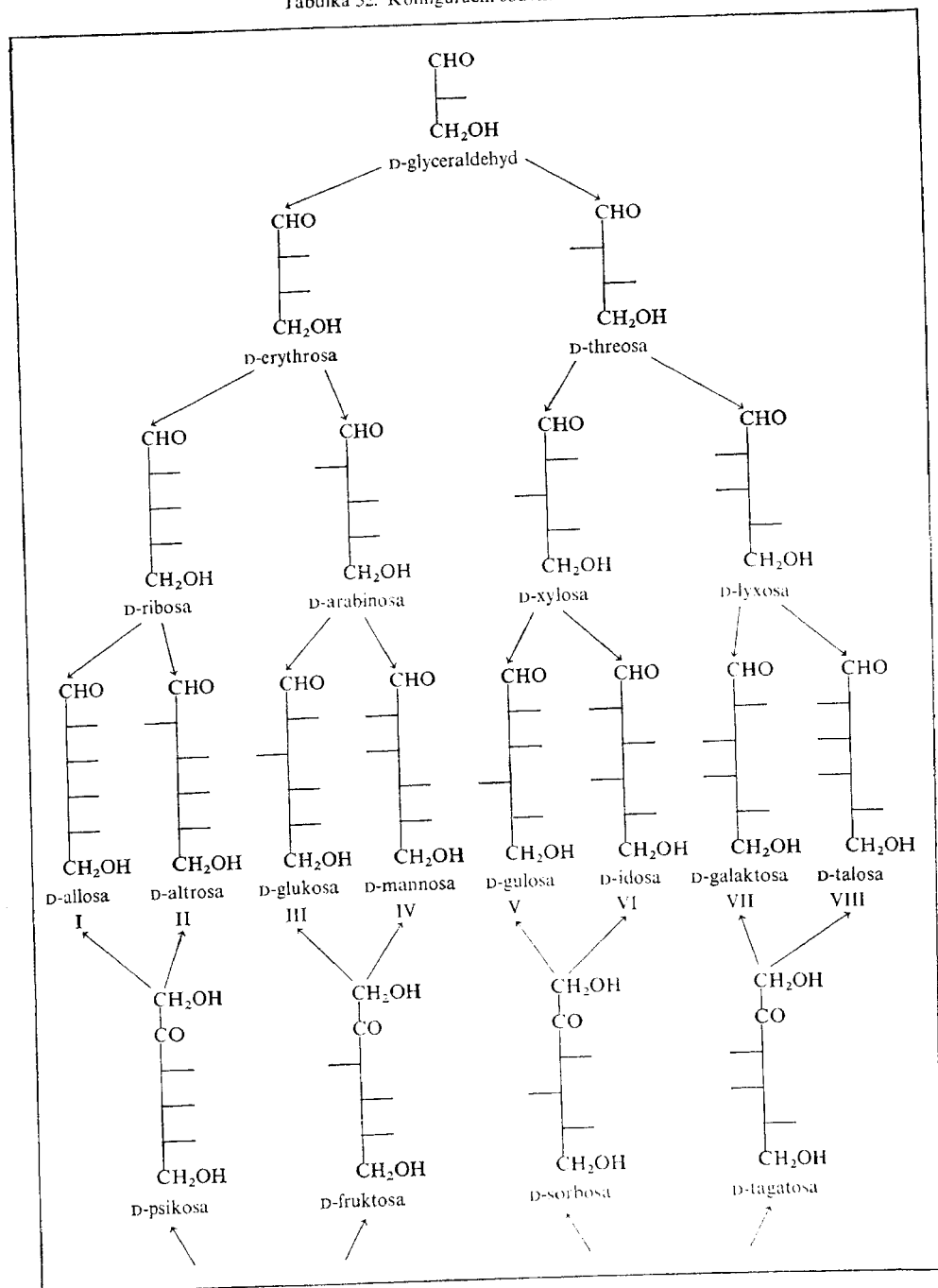
Nejjednodušší aldotriosa, glycerinaldehyd, obsahuje jeden asymetrický uhlík, takže se vyskytuje v pravotočivé i levotočivé formě. Glycerinaldehyd měl při odvozování konfigurace cukrů významnou úlohu. Od této základní sloučeniny lze totiž výstavbou odvodit genetickou řadu cukrů, a naopak víceuhlíkaté cukry lze převést odbourávacími reakcemi, při nichž se zkracuje uhlíkatý řetězec, až na glycerinaldehyd. Genetické řady budou dvě podle toho, vyjdeme-li z pravotočivého, nebo z levotočivého antipodu glycerinaldehydu. Emil Fischer odvodil konfiguraci D-glukosy a M. J. Rosanoff určil za základ klasifikace cukrů antipody glycerinaldehydu. Původní předpoklad, že pravotočivému antipodu glycerinaldehydu přísluší absolutní konfigurace znázorněná projekčním vzorcem I (se skupinou —OH na asymetrickém uhlíku vpravo) a absolutní konfiguraci levotočivého antipodu vzorce II, byl novějšími měřeními potvrzen. Konfiguraci I označujeme afixem D- a konfiguraci II afixem L-:



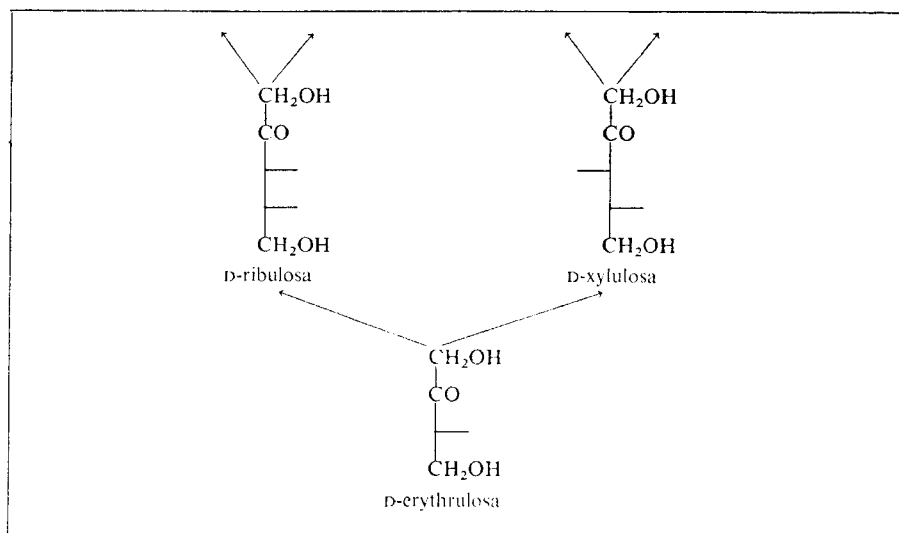
Podle toho všechny cukry, které lze odvodit myšlenou výstavbou z D-glycerinaldehydu, tj. které mají na posledním asymetrickém uhlíku řetězce konfiguraci



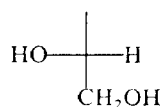
Tabulka 52. Konfigurační souvislosti cukrů



Tabulka 52. – pokračování



patří k řadě D; cukry mající konfiguraci



patří k řadě L. Vzorce aldosa a ketosa (i jejich derivátů) orientujeme při tom tak, aby nejvyšší oxidační stupeň v molekule byl nahoře.

Při výstavbě cukrů vzniká nové asymetrické centrum, a proto vznikají vždy z aldosa dvě aldosa bohatší o uhlík, lišící se konfigurací na C<sub>(2)</sub> (C<sub>(1)</sub> je vždy uhlíkový atom aldehydickej skupiny). Aldosa, které se liší od sebe pouze konfigurací na C<sub>(2)</sub>, jsou podle E. Votočka označovány názvem epimery. Z tab. 52 vidíme, že ze dvou antipodů glycerinaldehydu lze odvodit čtyři tetrosy, osm pentos a šestnáct hexos, přičemž polovina z nich patří vždy do řady D a polovina do řady L. Upozorňujeme znovu, že afix D- a L- souvisí pouze se vztahem příslušného cukru ke glycerinaldehydu a nesouvisí se znaménkem otáčivosti (např. většina pentos patřících do řady D je levotočivá). Podobným způsobem můžeme odvodit genetickou řadu ketos z dihydroxyacetonu, který je ovšem opticky inaktivní. Ve srovnání s aldosa je počet ketos poloviční.

Konfiguraci přirozené pravotočivé glukosy odvodil již roku 1891 Emil Fischer a přisoudil jí sice náhodou, ale jak se později ukázalo, správně, vzorec III (tab. 52), související s D(+)-glycerinaldehydem. Vyšel při tom ze všech šestnácti možností konfigurace aldohexos a na základě tehdy již známých reakcí postupně eliminoval jednotlivé vzorce.



1. Redukcí D-glukosy vzniká opticky aktivní hexitol – D-sorbitol a oxidací byla získána dikarboxylová kyselina – kyselina cukrová, rovněž opticky aktivní. Toto zjištění eliminuje cukry o vzorci I a VII, neboť jejich redukci nebo oxidaci vzniká souměrná molekula, takže u nich optická aktivita musí zaniknout.

2. D-glukosa a D-mannosa dávají stejný osazon. Jsou to tedy epimery, lišící se od sebe pouze konfigurací na C<sub>(2)</sub>.

3. Epimerací D-glukosy a redukcí získaného cukru vzniká opticky aktivní hexitol – mannitol, což vylučuje vzorce II a VIII.

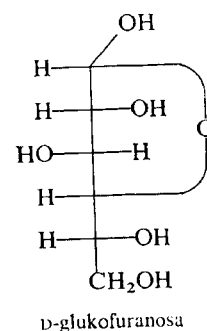
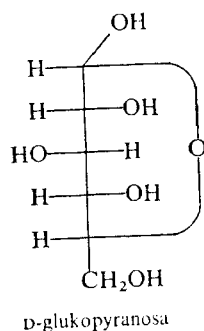
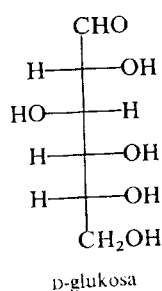
4. Oxidací sorbitolu vznikají dvě aldosity (glukosa a gulosa). To vylučuje vzorce IV a VI, neboť jejich redukcí získaný mannitol a iditol poskytují oxidaci pouze jednu hexosu.

5. Odbouráním D-glukosy vzniká pentosa, jejíž redukcí se získá opět opticky aktivní pentitol (D-arabitol). Tím je vyloučen i vzorec V.

Při odvozování ostatních hexos, pentos a dalších cukrů bylo postupováno obdobně.

### 11.6.2 Struktura, mutarotace

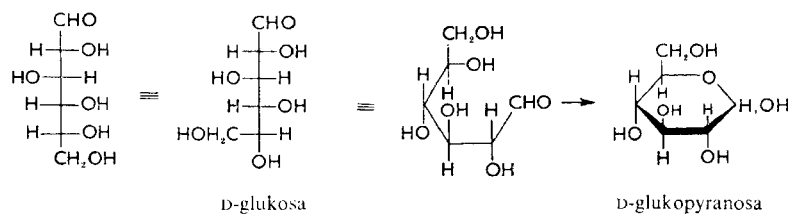
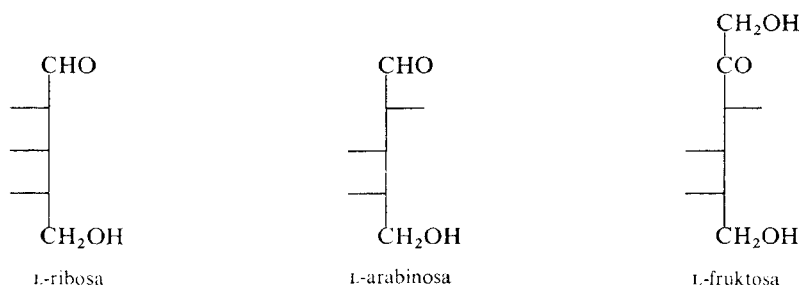
Názvy cukrů jsou vesměs triviální a dosud se jich běžně používá. Takto uvedené vzorce monosacharidů nejsou však v souladu se všemi jejich reakcemi. Proti přítomnosti volné aldehydicke skupiny svědčí řada důkazů. Aldosy neodbarvují fuchsinsířičité činidlo, nereagují s hydrogensířičitanem a netvoří acetalu s alkoholy (ale s thiohy snadno vznikají thioacetalu). Nereaktivitu k těmto činidlům vysvětlil B. Tollens předpokladem, že aldehydicke skupina je částečně acetalizována jednou z přítomných hydroxyskupin. Jeho předpoklad se ukázal správný. Vytvořením poloacetalové vazby může vznikat kruh pětičlenný (furanosový) nebo šestičlenný (pyranosový), který je nejběžnější; v této formě krystalují téměř všechny tzv. redukující cukry z roztoků.



Monosacharidy s šestičlenným kruhem se nazývají pyranosy a monosacharidy s pětičlenným kruhem mají název furanosy. Abychom v názvu vyznačili i cyklickou formu, nahradíme zakončení -sa slovem pyranosa nebo furanosa podle celkového počtu atomů vázaných v kruhu (glukopyranosa, galaktopyranosa, fruktofuranosa).

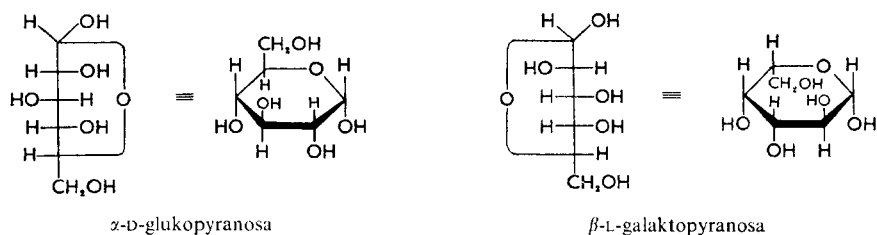
W. N. Haworth, který cyklickou formu monosacharidů dokázal, zavedl psaní přehlednějších vzorců, neboť Tollensovy vzorce, u nichž jsou jednotlivé atomy v přímce, nevystihují skutečný stav molekuly. Fischerovy vzorce převedeme na cyklické vzorce Haworthovy tak, že provedeme dvojitou výměnu substituentů na posledním asymetrickém uhlíku. Tím se nezmění jejich pořadí, a tedy ani konfigurace. Substituenty nalevo napíšeme nad rovinu kruhu a substituenty napravo pod rovinu kruhu.

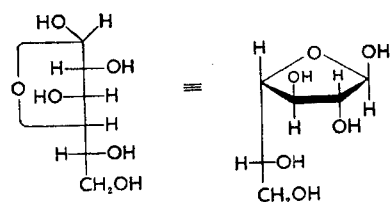
Konfigurace hydroxyskupin je pro přehlednost vyznačena pouze čárkou. Ke každému cukru řady D, znázorněnému v tabulce, přísluší ještě antipod řady L s obrácenou konfigurací na všech přítomných asymetrických uhlících, např.



Avšak takto vzniká na původně aldehydicke skupině, tedy na uhlíku č. 1, nový asymetrický uhlík, což znamená, že u každého antipodu monosacharidu existují ještě dva izomery, lišící se od sebe konfigurací na poloacetalovém uhlíku. Izomery s rozdílnou konfigurací na C<sub>(1)</sub> se nazývají anomery a označují se  $\alpha$  a  $\beta$ .

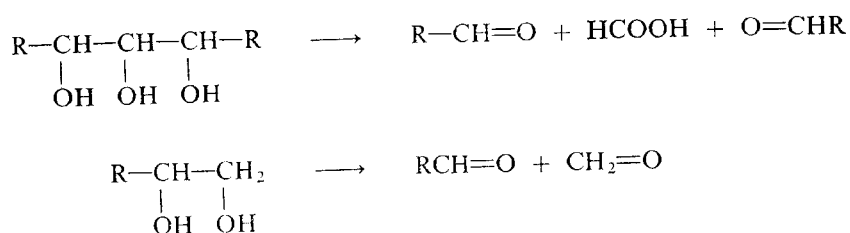
Podle Freudenbergova návrhu se monosacharidy, které mají na C<sub>(1)</sub> a na posledním asymetrickém uhlíku stejnou konfiguraci, označují symbolem  $\alpha$ . Pochod, kterým lze měnit konfiguraci na C<sub>(1)</sub>, se nazývá anomerace.





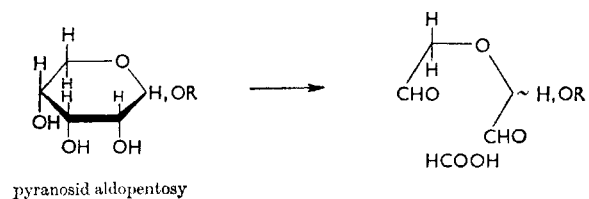
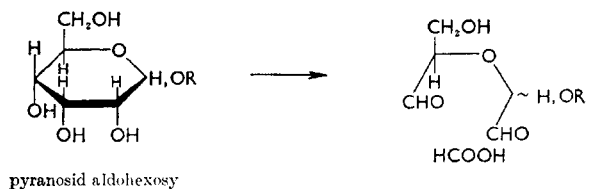
$\beta$ -D-galaktofuranosa

Ve vodných roztocích aldós je mezi oběma anomery rovnováha. Například rozpouštěním  $\alpha$ -D-glukopyranosy ve vodě klesá optická otáčivost z původních  $[\alpha]_D = +112,2^\circ$  na  $[\alpha]_D = +52^\circ$ . Tato proměnlivá otáčivost, která souvisí s ustávením rovnováhy anomeru  $\alpha$  a  $\beta$ , se nazývá mutarotace. U všech volných monosacharidů probíhá tedy anomerace samovolně a projevuje se změnou hodnoty optické otáčivosti. Vede k rovnovážnému stavu, který je pro každý monosacharid charakteristický. Nahradíme-li vodík hydroxyskupiny na  $C_{(1)}$  alkylem, získáme acetaly zvané glykosidy, známé v obou formách,  $\alpha$  i  $\beta$  (od glukosy se odvozují glukosidy, od manosy manosidy apod.). Glykosidy při rozpuštění ve vodě již mutarotaci nejeví. Přítomnost pyranosového nebo furanosového seskupení v molekule monosacharidu lze dokázat různým způsobem. Starší metody jsou založeny na identifikaci produktů získaných oxidací produktu úplně methylace cukrů. Podle novějších metod se oxidují glykosidy kyselinou jodistou nebo jejími solemi. Kyselina jodistá oxiduje vicinální glykoly za štěpení vazby C—C, přičemž se redukuje na kyselinu jodičnou (viz str. 323). Při oxidaci vicinálních polyhydroxysloučenin vzniká kyselina mravenčí ze sekundárních hydroxyskupin vázaných na uhlíku, s nímž z obou stran sousedí uhlíky nesoucí rovněž hydroxyskupiny. Primárně alkoholická skupina vedle skupiny sekundárně alkoholické se oxiduje na formaldehyd:

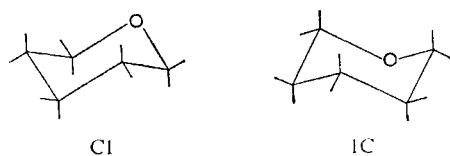


Při oxidaci kyselinou jodistou se sleduje poměr vznikající mravenčí kyseliny a formaldehydu vzhledem k použitému množství kyseliny jodisté. Použijeme-li místo kyseliny jodisté jodistan draselný, můžeme vznikající kyselinu mravenčí titračně stanovit.

Oxidace glykosidů jodistanem draselným slouží k důkazu velikosti kruhu v molekule. Furanosidy aldohexos poskytují oxidací jednu molekulu formaldehydu a žádnou kyselinu mravenčí, z pyranosidů aldopentos a aldohexos vzniká jedna molekula kyseliny mravenčí a žádný formaldehyd.



Tetrahydropyranový kruh u pyranos má konformaci podobnou konformaci cyklohexanu. R. E. Reeves prokázal, že pyranosové kruhy se vyskytují ve dvou druhých židličkové formy, které nazval C1 a 1C. Prvá převládá u aldopentos a aldohexos řady D, druhá u aldos řady L. Souvislost obou forem je dána tím, že ekvatoriální vazby v konformaci C1 se stávají axiálními vazbami v konformaci 1C, a naopak.



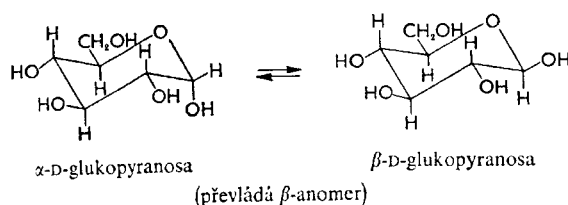
Aby se mohlo určit, která ze dvou možných forem, C1 a 1C, se u daného cukerného derivátu uplatní, sestavil Reeves pořadí faktorů, které ovlivňují stabilitu pyranosového kruhu:

1. Každý substituent nahrazující vodík v axiální poloze vnáší do konformace nestabilitu.
2. Zvlášť velký je vliv axiální hydroxylové skupiny na uhlíku C<sub>(2)</sub>, jestliže vazba C<sub>(2)</sub>—kyslík pŕlí valenční úhel obou vazeb vycházejících z atomu C<sub>(1)</sub> k atomům kyslíku na něj vázaným. Tím se dostanou tři kyslíkové atomy tak blízko k sobě, že vzájemným odpuzováním zmenší stabilitu více než dvě axiální skupiny samy o sobě.

3. Konformace je méně stabilní, je-li skupina  $\text{CH}_2\text{OH}$  na uhlíku  $\text{C}_{(5)}$ , s jinou axiální skupinou na téže straně pyranosového kruhu.

Konformace, u níž bude součet faktorů snižujících její stabilitu menší, bude energeticky výhodnější, a tedy preferovanou formou.

Konformačním rozbohem můžeme vysvětlit poměrné zastoupení anomerů při mutarotaci. Například u  $\alpha$ -D-glukopyranosy je hydroxylová skupina na uhlíku  $\text{C}_{(1)}$  v energeticky nevýhodné axiální poloze, kdežto u  $\beta$ -D-glukopyranosy je v poloze ekvatoriální. Tento rozdíl postačí k tomu, aby při rozpuštění kteréhokoliv z obou anomerů D-glukopyranosy ve vodě vznikla rovnováha, při níž bude převládat energeticky výhodnější  $\beta$ -anomer, představovaný konformací C1.



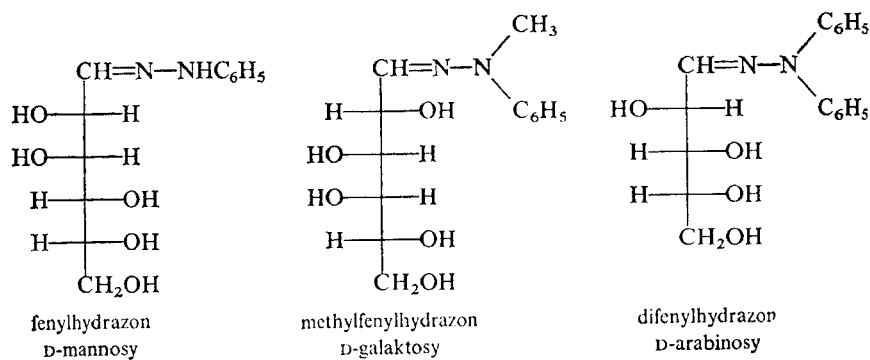
### 11.6.3 Reaktivita

Monosacharidy jsou bezbarvé látky, dobře rozpustné ve vodě. Reakce u nich probíhají buď na karbonylové skupině, nebo na hydroxyskupinách, popř. na obojích současně.

#### 11.6.3.1 Reakce karbonylu

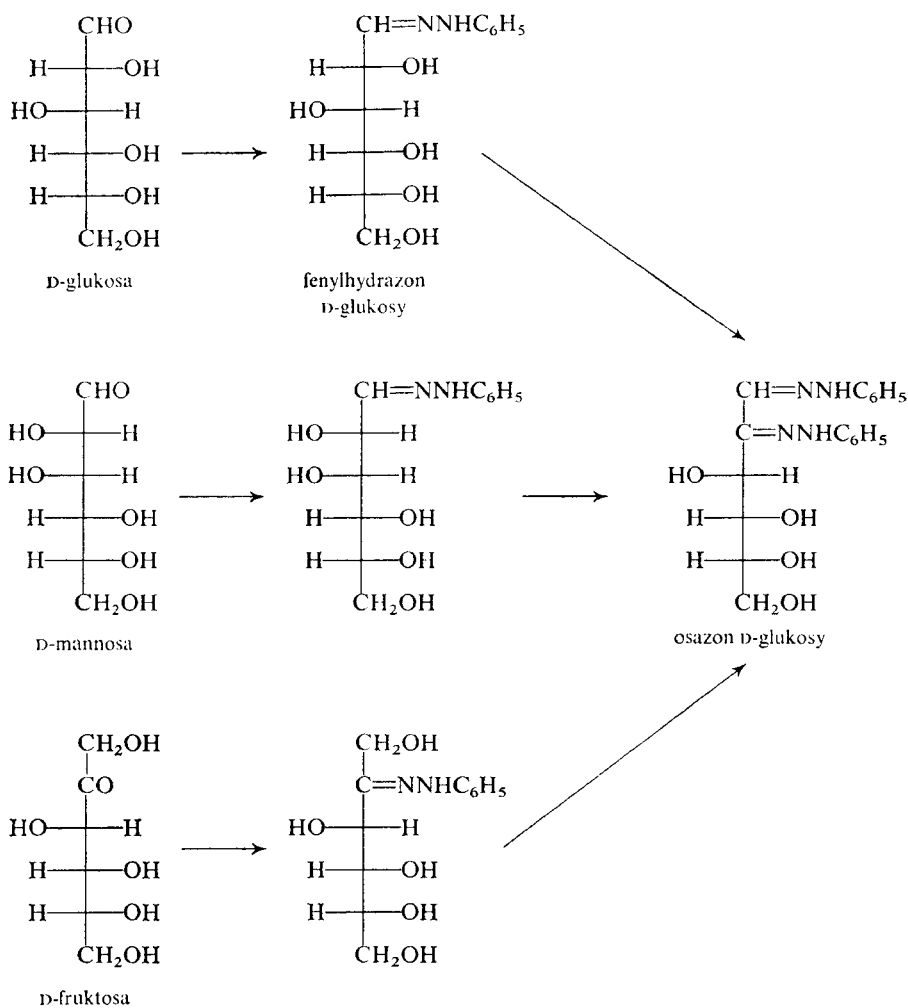
##### 11.6.3.1.1 Hydrazony, osazony a oximy monosacharidů

Reakcí monosacharidů s fenyldiazinem získáme podle reakčních podmínek buď fenyldiazony nebo osazony. Fenyldiazony monosacharidů vznikají reakcí ekvimolekulárních množství cukru s fenyldiazinem ve slabě kyselém prostředí. Tvorby diazonů můžeme využít k charakterizaci, popř. izolaci cukrů ze směsí.

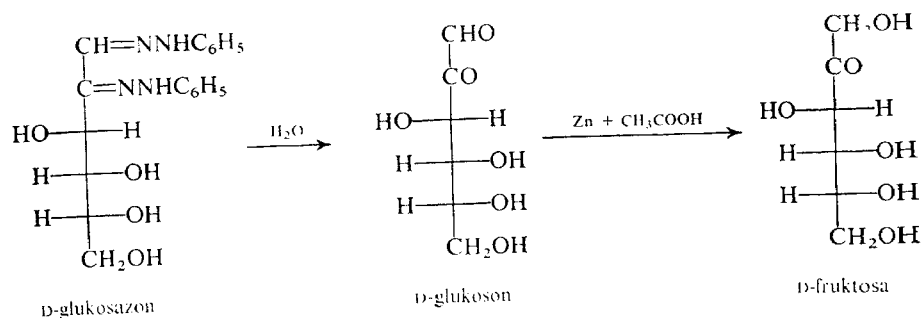


Například D-mannosa dává prakticky nerozpustný fenyldiazon, D-galaktosa methylfenyldiazon, arabinosa difenyldiazon. K charakterizaci cukrů se používá i jiných substituovaných fenyldiazonů. Z diazonů lze regenerovat původní cukr působením některých aldehydů, zvláště benzaldehydu, nebo hydrolyzou kyselinou chlorovodíkovou.

Podobně jako u  $\alpha$ -hydroxyaldehydů a  $\alpha$ -hydroxyketonů (str. 544) vzniká v slabě kyselém prostředí při přebytku fenyldiazonu z monosacharidů bisfenyldiazon čili osazon, ve vodě téměř nerozpustný. Jelikož touto reakcí zaniká u aldů asymetrický uhlík C<sub>(2)</sub>, poskytují totožné osazony epimerní aldosa i ketosa, odpovídající epimerním aldosám. Stejný osazon proto dává D-glukosa, D-mannosa i D-fruktosa.



Z osazonů nelze regenerovat původní cukr. Hydrolýzou osazonu vznikají osony, jejichž redukcí lze získat ketosy:

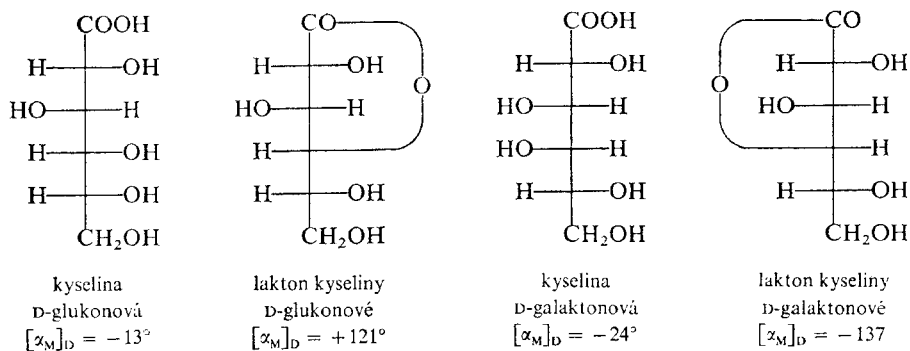


Reakcí vodného roztoku hydroxylaminu s aldosami nebo ketosami vznikají oximy monosacharidů. Největší význam mají oximy aldosa jako výchozí látky sloužící k odbourávání uhlíkatého řetězce monosacharidů.

Působením thiolů na aldosa v kyselém prostředí se tvoří thioacetaly aldosa. Na redukčních schopnostech karbonylové skupiny je založeno kvalitativní i kvantitativní stanovení monosacharidů. Aldosa a často i ketosa redukují v alkalickém prostředí měďnaté, stříbrné i bismutité soli, a proto se též nazývají redukující cukry. Z Fehlingova roztoku se vylučuje kyslík mědný, z Tollensova činidla (amoniakálního roztoku stříbrné soli) se vylučuje stříbrné zrcadlo, z alkalických roztoků bismutitých solí se vylučuje černý kovový bismut.

#### 11.6.3.1.2 Oxidace

Bromovou vodou nebo bromem v přítomnosti uhličitanu vápenatého, popř. elektrolyticky v přítomnosti bromidů se aldehydická skupina aldosa oxiduje na karboxyl a získají se aldonové kyseliny. Názvy těchto kyselin vytváříme podle matečného monosacharidu. Z D-glukosy vzniká kyselina D-glukonová, z D-mannosy kyselina D-mannonová, z D-ribosy kyseliny D-ribonová apod. Kyselina aldonová se vyloučí po oxidaci zpravidla ve formě málo rozpustné vápenaté nebo barnaté soli. Z těchto solí lze uvolnit aldonové kyseliny jen obtížně, neboť snadno přecházejí v laktony. Laktonizací zpravidla vznikají laktony s pětičlenným kruhem; laktony s šestičlenným kruhem lze připravit jen obtížně. Chemie laktonu měla velký význam při určování konfigurace cukrů. C.S. Hudson odvodil empirické, tzv. laktonové pravidlo, podle něhož lze zjistit konfiguraci na uhlíku, který se účastní tvorby laktonu. Lakton, který má kladnější rotaci než odpovídající aldonová kyselina, má na uhlíku poskytujícím skupinu —OH konfiguraci D, a naopak lakton s negativnější rotací, než má příslušná aldonová kyselina, má konfiguraci L (srovnáváme zde tzv. molekulovou otáčivost, což je součin specifické otáčivosti a relativní molekulové hmotnosti zkoumané látky, dělený stem).



Z laktonů aldonových kyselin vznikají působením hydrazinu a jeho derivátů hydrazidy aldonových kyselin, reakcí s amoniakem se tvoří amidy.

Z aldonových kyselin je významná kyselina D-glukonová, jejíž vápenatou sůl, zvanou kalciumglukonát, vyrábí farmaceutický průmysl jako zdroj vápníku pro lidský organismus.

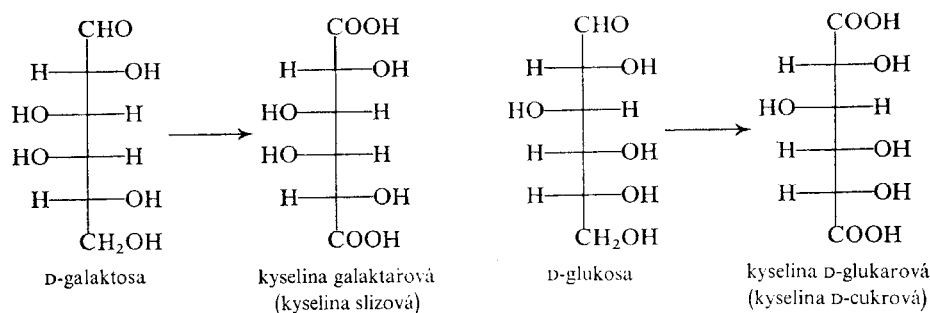
Aldonové kyseliny mají význam jako meziprodukty syntézy aldosa až již kyanhydrinovou syntézou, nebo epimerací.

Tabulka 53. Názvy některých aldarových kyselin  
(v závorce jsou uvedeny názvy triviální)

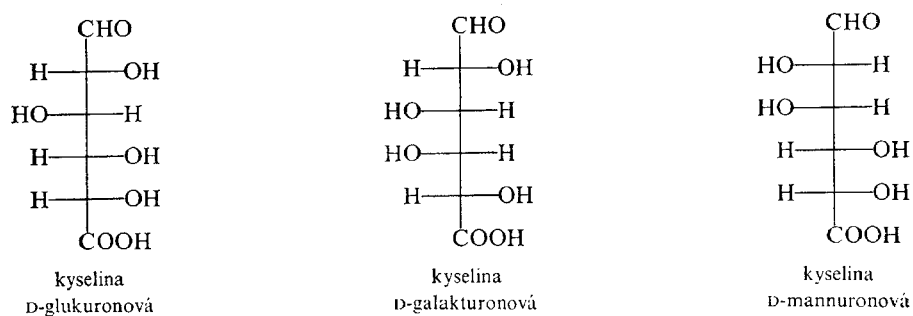
D-glukosa	kyselina D-glukarová	(kyselina D-cukrová)
D-mannosa	kyselina D-mannarová	(kyselina D-mannocukrová)
L-idosa	kyselina L-idarová	(kyselina L-idocukrová)
D- i L-galaktosa	kyselina galaktarová	(kyselina slizová)
D- i L-allosa	kyselina allarová	(kyselina alloslizová)
D-talosa	kyselina talarová	(kyselina taloslizová)

Účinkem silných oxidačních činidel, např. kyseliny dusičné, se vedle aldehydicke skupiny oxiduje i skupina primárně alkoholická a získají se kyseliny polyhydroxykarboxylové čili aldarové (starší název byl kyseliny cukrové a slizové) (tab. 53). Počet dikarboxylových kyselin je stejný jako počet alkoholických cukrů a je ve srovnání s počtem aldosa omezený. V mnoha případech zaniká nesouměrnost molekuly a získané dikarboxylové kyseliny jsou pak opticky inaktivní mesoformy. Z aldarových kyselin se pro svou nepatrnou rozpustnost ve vodě nejnáze získává kyselina galaktarová čili slizová, vznikající oxidací D-galaktosy nebo snáze dostupného disacharidu laktosy. Oxidací D-glukosy nebo škrobu vzniká kyselina D-glukarová čili cukrová:





Pro přehlednost zařadíme sem aldehydopolyhydroxykarboxylové čili tzv. alduronové kyseliny, které odvodíme z aldosa tak, že zůstane zachována aldehydická skupina a primární alkoholická skupina se nahradí skupinou karboxylovou. Názvy těchto kyselin jsou tvořeny z kmene aldosa a zakončení -uronová kyselina. Přímou oxidací aldosa alduronové kyseliny připravit nelze<sup>1)</sup>.



Některé z nich jsou součástí polysacharidů. Největší význam má kyselina D-glukuronová, která jako meziprodukt metabolismu D-glukosy je vylučována ve vázané formě močí i stolicí. Kyselina D-glukuronová byla nalezena i v kyselině hyaluronové, v různých hemicelulosách a rostlinných klovatinách, zvláště v arabské klovatině. Kyselina D-galakturonová je obsažena v pektinech, kyselina D-mannuronová je součástí slizu některých řas.

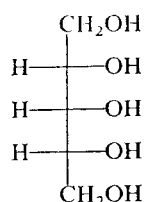
Redukcí laktonů aldonových kyselin sodíkovým amalgámem se získají aldosa, redukcí natriumborohydridem nebo katalytickou hydrogenací vznikají podle podmínek buď aldosa, nebo alkoholické cukry.

### 11.6.3.1.3 Redukce

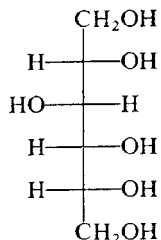
Redukční produkty monosacharidů se nazývají alkoholické cukry. Většinou byly připraveny redukcí monosacharidů a zároveň byl také určen jejich sterický vztah k aldosám již známé konfigurace. Počet alkoholických cukrů je ve srovnání s počtem

<sup>1)</sup> Pro větší názornost není v projekci karboxyl nahoře.

aldos a ketos menší, neboť redukcí některých aldolů vzniká stejný alkoholický cukr. Redukcí ketosů vzniká naopak nový asymetrický uhlík, takže produktem redukce jsou dva alkoholické cukry. Alkoholické cukry, které mají rovinu symetrie, jsou opticky inaktivní a nedají se štěpit v optické antipody. Optická aktivita vodných roztoků alkoholických cukrů je všeobecně malá a zvětšuje se obvykle přidáním boraxu. Z přirozeného materiálu byl izolován adonitol z hlavičky jarního (*Adonis vernalis*); dulcitol se vyskytuje v maně madagarské. D-Glucitol (D-sorbit) a xylitol se používají jako sladidla pro diabetiky.

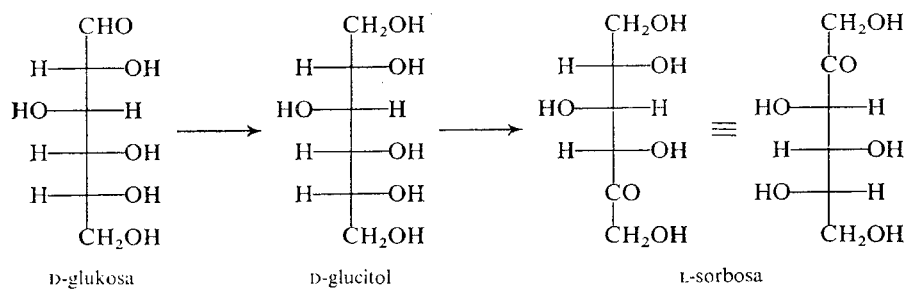


ribitol (adonit)  
(opticky inaktivní,  
redukční produkt  
D- i L-ribosy  
a D- i L-ribulosity)

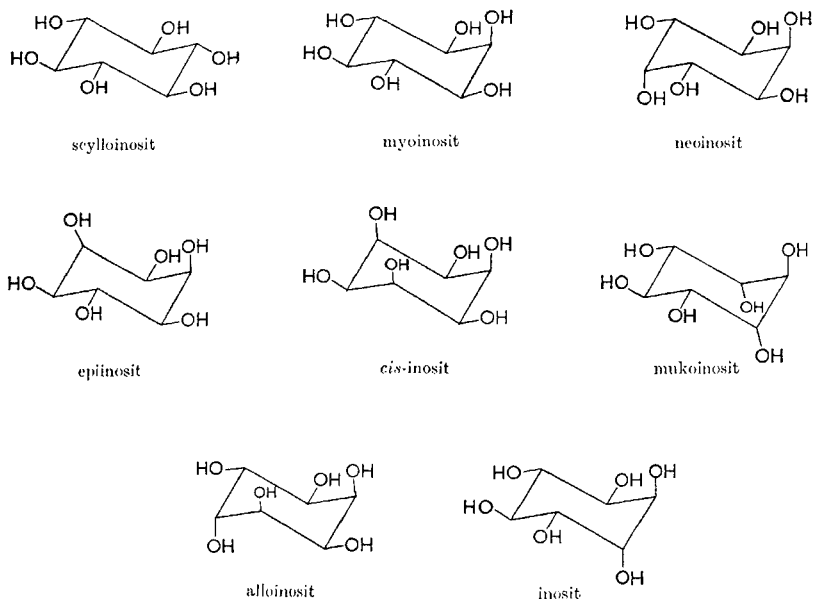


D-glucitol (D-sorbit)  
(redukční produkt  
D-glukosy, L-gulosy,  
D-fruktosy, L-sorbosy)

Chemické reakce alkoholických cukrů jsou podobné reakcím na hydroxylových skupinách monosacharidů. Lze z nich připravit estery, ethery a kondenzační produkty s aldehydy a ketony. Energickou oxidací alkoholických cukrů vznikají za přednostní oxidace primárních alkoholických skupin polyhydroxydikarboxylové kyseliny. Z oxidačních reakcí je nejdůležitější biochemická oxidace, která je značně stereospecifická. Například mikroorganismus *Acetobacter xylinum* oxiduje sekundárně alkoholickou skupinu na ketoskupinu v sousedství primárně alkoholické skupiny jen tehdy, je-li v sousedství oxidované hydroxyskupiny ještě jedna hydroxyskupina v poloze *cis*. *Acetobacter suboxidans* oxiduje sekundárně alkoholickou skupinu vedle skupiny primární pouze tehdy, má-li konfiguraci D. Na tomto druhu biochemické oxidace je založena průmyslová výroba L-sorbosy z D-sorbitolu.



K alkoholickým cukrům řadíme i alkoholické cukry cyklické (cyklitoly). Od hexahydroxyderivátů cyklohexanu, které se nazývají inositoly, lze odvodit celkem osm izomerů, z nichž sedm je opticky inaktivní neštěpitelnou mesoformou a pouze jeden je štěpitelný v optické antipody, neboť jeho molekula neobsahuje žádný prvek symetrie (str. 284).



#### 11.6.3.1.4 Odbourání a výstavba cukrů

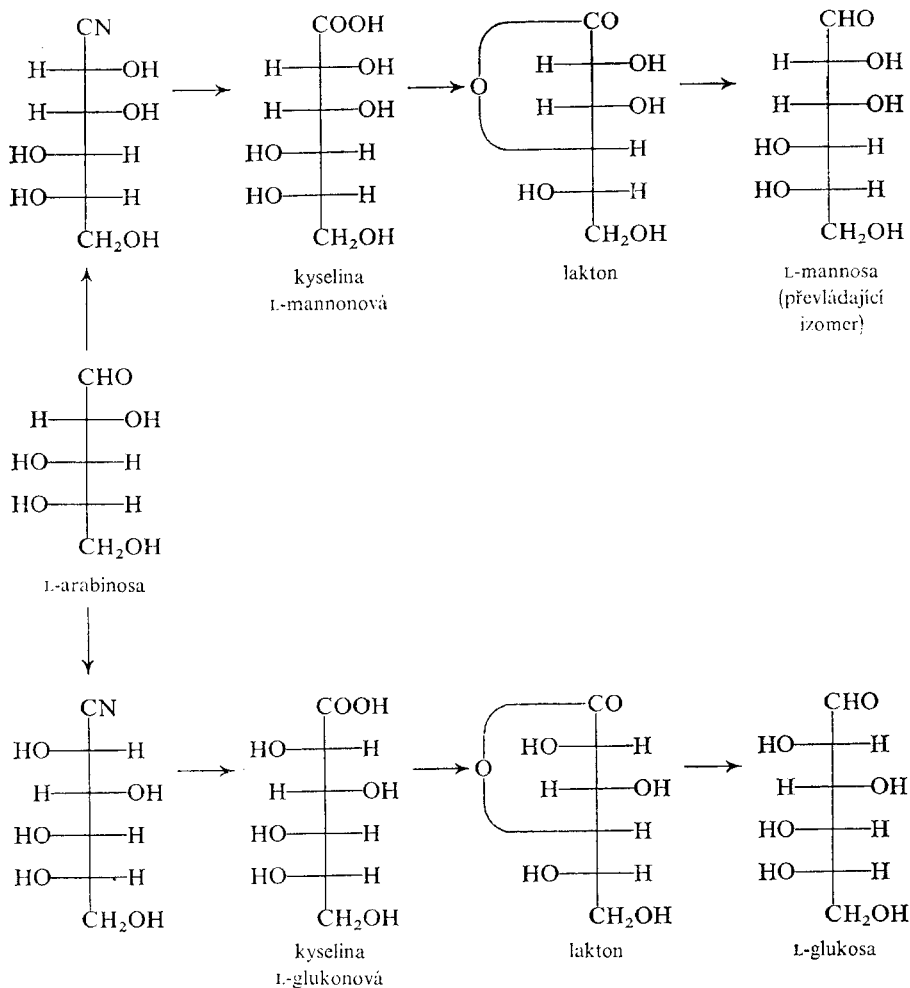
Odbourávání a výstavba monosacharidů měly při určování jejich konfigurace základní význam, a jelikož jen malá část monosacharidů se vyskytuje v přírodě, slouží i dnes přeměna jedněch monosacharidů v druhé pomocí odbourání nebo výstavby uhlíkatého řetězce k přípravě jinak nedostupných látek.

#### Výstavba cukrů

Výstavba aldosa čili prodlužování uhlíkatého řetězce umožňuje jednak přípravu monosacharidů, které v přirozeném materiálu nejsou obsaženy, jednak umožnila v poslední době získat monosacharidy s uhlíkovými atomy  $^{14}\text{C}$ , důležité při studiu biochemických a biologických pochodů.

Nejstarší a dosud nejužívanější metodou je postup podle Kilianiho a Fischera. Reakce je založena na tvorbě kyanhydrinu reakcí aldosa s kyanovodíkem. Při tvorbě kyanhydrinů vzniká směs epimerů, neboť se vytváří nový asymetrický uhlík. I když poměr vznikajících epimerů do značné míry závisí na pH prostředí, získá se podle

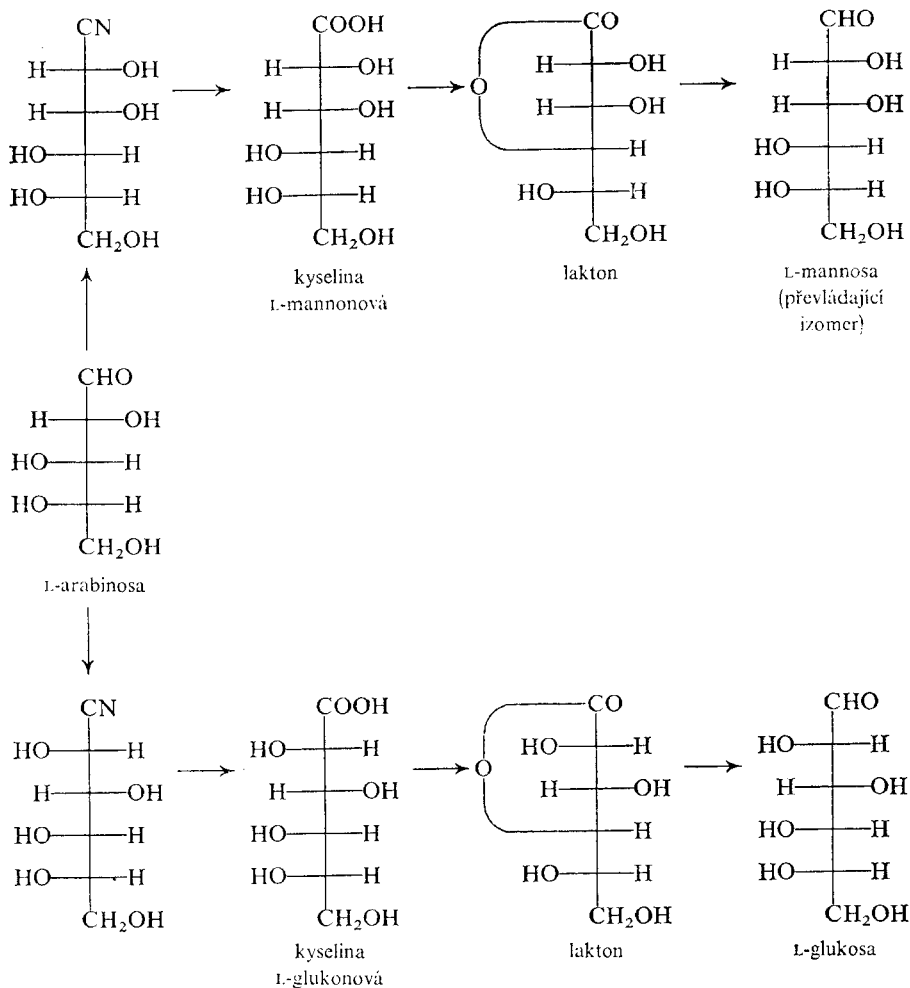
Maltbyho pravidla více toho epimeru, který má hydroxyskupinu na uhlících  $C_{(2)}$  a  $C_{(4)}$  v postavení *trans*. Kyanhydriny se obvykle neizolují, ale hydrolyzují se přímo na snadno laktonizovatelné aldonové kyseliny. Redukce laktonů na aldosu o jeden uhlík bohatší se dosahuje buď klasickým způsobem pomocí sodíkového amalgámu, nebo elektrolyticky, nověji pak i pomocí komplexních hydridů.



### Odbourávání cukrů

Je to sled reakcí vedoucích k přípravě aldoso o jeden uhlík chudších. Wohlovo odbourávání aldoso je založeno na poznatku, že kyanhydrinová reakce je reakcí vratnou. Když se na oximy aldoso působí acetanhydridem, dochází za současné dehydratace oximu na nitril k acetylaci všech hydroxyskupin. Získané acetylované nitrily odštěpují

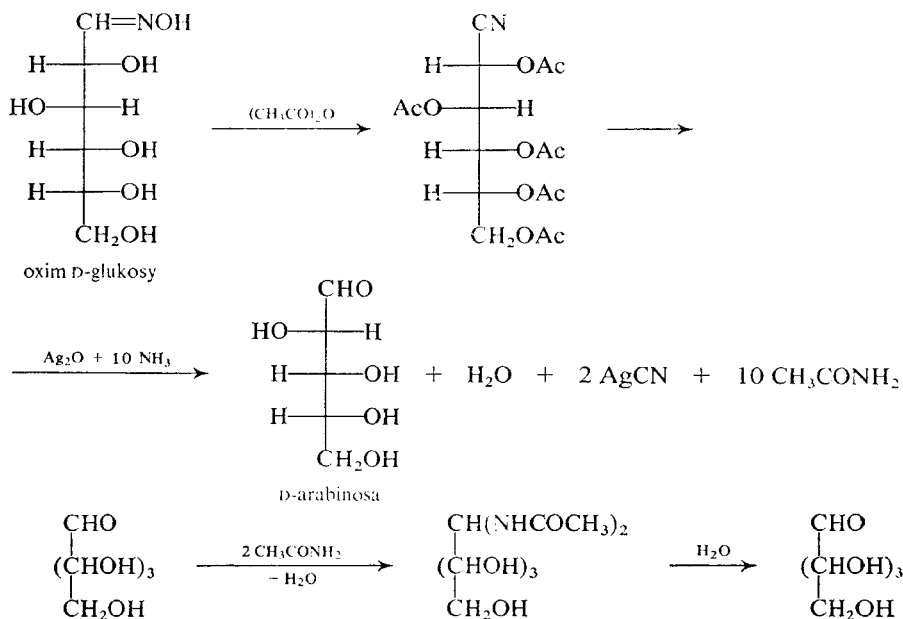
Maltbyho pravidla více toho epimeru, který má hydroxyskupinu na uhlících  $C_{(2)}$  a  $C_{(4)}$  v postavení *trans*. Kyanhydriny se obvykle neizolují, ale hydrolyzují se přímo na snadno laktonizovatelné aldonové kyseliny. Redukce laktonů na aldosu o jeden uhlík bohatší se dosahuje buď klasickým způsobem pomocí sodíkového amalgámu, nebo elektrolyticky, nověji pak i pomocí komplexních hydridů.



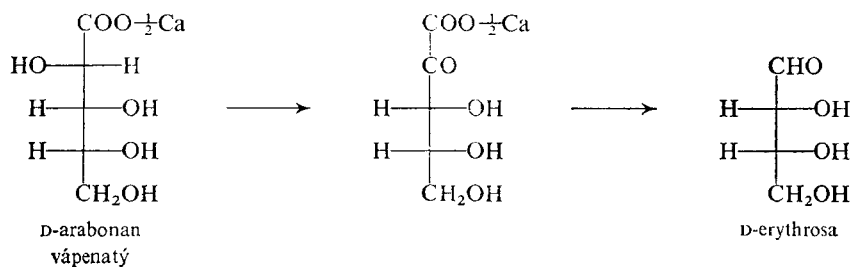
### Odbourávání cukrů

Je to sled reakcí vedoucích k přípravě aldosu o jeden uhlík chudších. Wohlovo odbourávání aldosu je založeno na poznatku, že kyanhydrinová reakce je reakcí vratnou. Když se na oximy aldosu působí acetanhydridem, dochází za současné dehydratace oximu na nitril k acetylaci všech hydroxyskupin. Získané acetylované nitrily odštěpují

amoniakálním roztokem kysličníku stříbrného za současné desacetylace (odštěpuje se acetamid) kyanovodík. Vznikající aldosa, o jeden uhlík chudší, reaguje zpravidla s přítomným acetamidem za vzniku bisacetamidderivátu, který nakonec hydrolyzuje. Podle G. Zemléna lze nahradit amoniakální roztok kysličníku stříbrného stopou alkoholátu v bezvodém alkoholu. Wohlovo odbourávání patří dosud, přestože je pracné, k nejpoužívanějším metodám zkracování uhlíkatého řetězce aldosa.

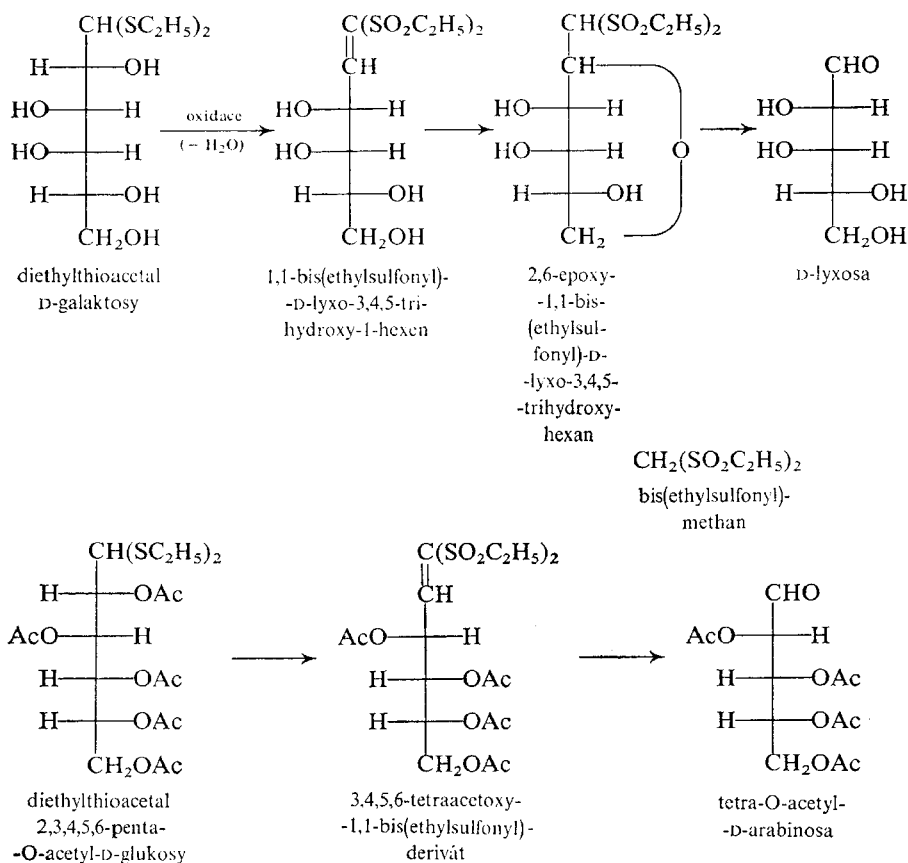


Stejným způsobem se získá např. z D-galaktosy D-lyxosa. Ruffovo odbourávání cukrů spočívá v oxidaci vápenatých solí aldonových kyselin peroxidem vodíku v přítomnosti solí trojmocného železa.



Vedle málo používaného Weermanova odbourávání cukrů, založeného na oxidaci amidů aldonových kyselin alkalickými chlornany, je v průmyslu zavedena elektrolytická oxidace D-glukosy na D-arabinozu. K uvedeným metodám přistoupila v po-

slední době oxidace thioacetalů aldós. Thioacetaly aldós se oxidují peroxidem vodíku v přítomnosti molybdenanu amonného na disulfon nebo se nejprve acetylují a potom oxidují peroxykyselinami. Disulfon ztrácí molekulu vody. Vzniká nenasycený disulfon, který se štěpí hydrazinem za vzniku hydrazonu aldósy o jeden uhlík chudší. Z tohoto hydrazonu lze uvolnit cukr působením benzaldehydu. Štěpení je též proveditelné přímo v alkalickém prostředí. Nenasycený disulfon se v některých případech stabilizuje adicí hydroxylové skupiny na C<sub>(6)</sub>, na dvojnou vazbu mezi C<sub>(1)</sub> a C<sub>(2)</sub> za vzniku cyklické 2,6-epoxysloučeniny. 2,6-Epoxysloučeniny poskytují aldósu již působením zředěného amoniaku:

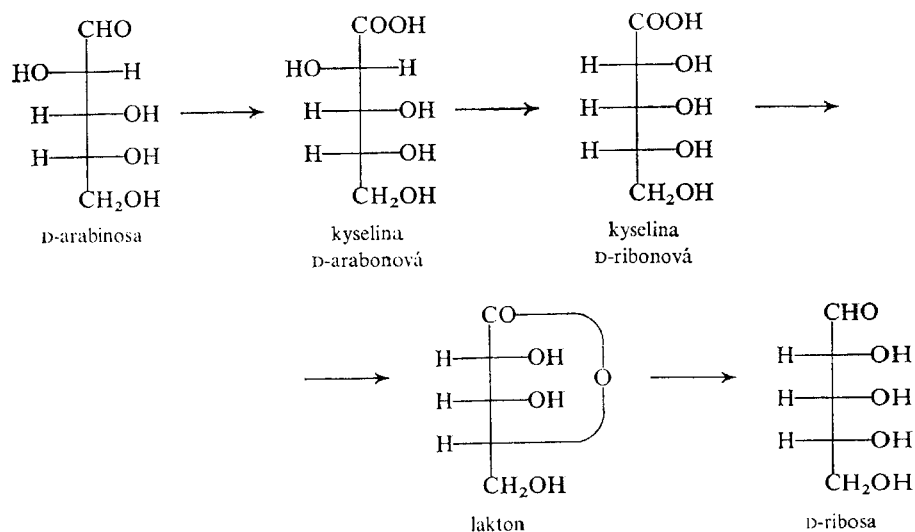


### Epimerace

Zahříváním laktónu aldónové kyseliny s organickou terciární zásadou (aby nevznikl amid), nejčastěji pyridinem, se mění konfigurace na uhlíku sousedícím s karboxylem. Podle E. Votočka se tato reakce nazývá epimerace. Má preparativní význam, neboť

oxidací lze převést aldosu na příslušnou kyselinu, jejíž epimerací a pak redukcí laktonu epimerní aldonové kyseliny se získá aldosa, jež má na druhém uhlíku vzhledem k výchozí aldose obrácenou konfiguraci. Dvě aldosity, které jsou tímto způsobem vzájemně přeměnitelné, nazýváme epimery.

Epimerací se připravuje D-ribosa z D-arabiny, získané odbouráním D-glukosy, nebo těžko přístupná D-talosa z D-galaktosy.



Varem aldosa s pyridinem lze získat ketosy. Tímto způsobem byl připraven z glycerinaldehydu dihydroxyaceton a z D-glukosy D-fruktosa. Působením alkalických hydroxidů nebo hydroxidu vápenatého na monosacharidy vznikají tzv. kyseliny sacharinové.

Ačkoliv jsou monosacharidy ke zředěným minerálním kyselinám stálé, přecházejí účinkem koncentrovaných minerálních kyselin za varu v deriváty furanu. Z aldopentosa vzniká takto furfural, z 6-desoxyaldohexosa 5-methylfurfural a z aldohexosa 5-hydroxymethylfurfural, který je však za podmínek reakce dále odbouráván až na kyselinu levulovou a kyselinu mravenčí (str. 685). Podobně se štěpí i D-fruktosa.

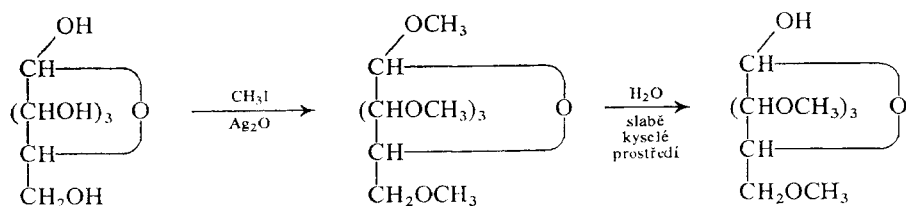
### 11.6.3.2 Reakce hydroxylových skupin

#### 11.6.3.2.1 Etery a estery monosacharidů

Při odvozování struktury monosacharidů mají významnou úlohu zejména methyletery cukrů. Připravujeme je z monosacharidů působením kyslíčnicku stříbrného a methyljodidu nebo nověji účinkem dimethylsulfátu v alkalickém prostředí. Při této reakci se vodíkové atomy všech přítomných hydroxyskupin substituují methyly. Methylová skupina v původní poloacetalové hydroxyskupině se ovšem zásadně liší od ostatních methylskupin, neboť je glykosidicky vázána (acetalovou vazbou) a lze

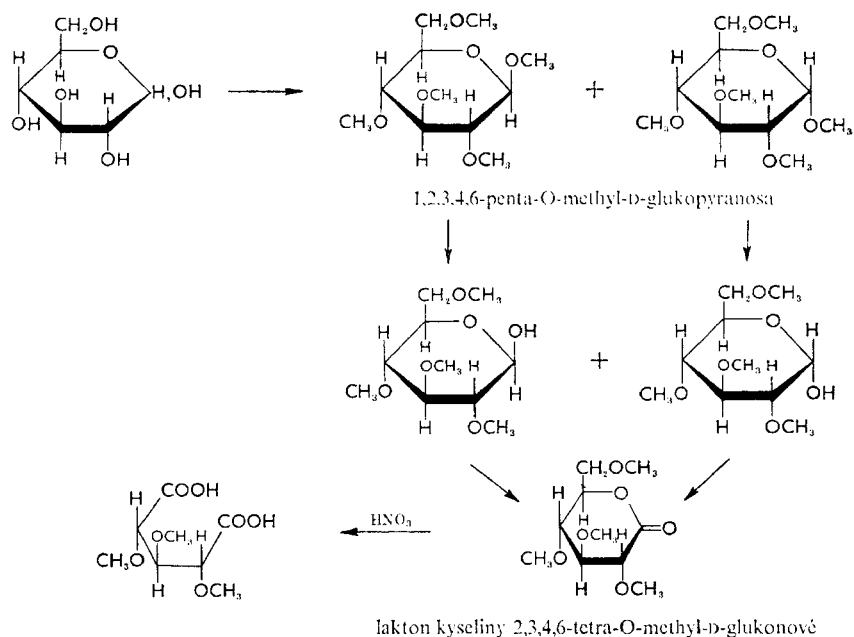


ji tedy odhydrolyzovat v kyselém prostředí. Ostatní methylové skupiny jsou vázány pravými, a tedy značně pevnými etherovými vazbami:



Pomocí úplné methylace a oxidace získaných produktů lze též podat důkaz o velikosti kruhu v cukru.

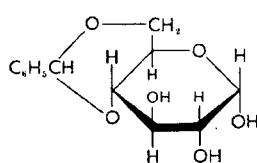
Methylací D-glukosy vzniká 1,2,3,4,6-penta-O-methyl-D-glukopyranosa. Glykosidicky vázaný methyl se může v slabě kyselém prostředí odhydrolyzovat a získaná 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glukopyranosa oxidovat na lakton kyseliny 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glukonové:



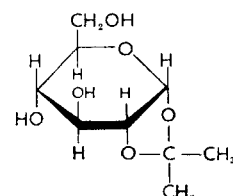
Energickou oxidací tohoto laktonu vznikne nakonec kyselina trimethoxyglutarová, což ukazuje, že výchozím cukrem byla pyranosa.

Tritylací monosacharidů (reakcí s trifenylmethylchloridem v pyridinu) reaguje přednostně primárně alkoholická skupina. Reakce slouží k chránění této skupiny, neboť tritylovou skupinu lze snadno v kyselém prostředí odštěpit.

Reakci hydroxyskupin monosacharidů s aldehydy nebo ketony vznikají sloučeniny typu acetalů. Zahříváním s formaldehydem v kyselém prostředí se získají methylenové deriváty, působením benzaldehydu se připravují benzylidenderiváty. Nejvýznamnější jsou isopropylidenové deriváty, přístupné kondenzací monosacharidů s acetonem. S aldehydy vznikají acetaly cukrů obvykle s šestičlenným kruhem, s ketony naopak vznikají ketaly s kruhem pětičlenným. Těchto reakcí se používá k ochraně hydroxylových skupin, neboť acetaly jsou všeobecně stálé v alkalickém prostředí, kdežto v kyselém prostředí se snadno štěpí.

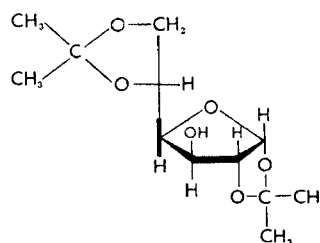


4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glukopyranosa



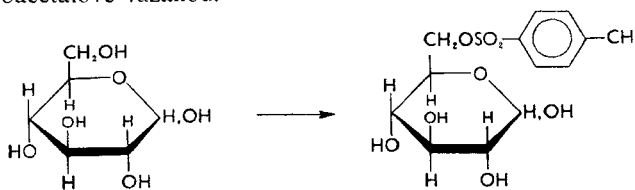
1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glukopyranosa

Z D-glukosy a acetonu v přítomnosti kyseliny sírové lze získat 1,2,5,6-di-O-isopropyliden-D-glukofuranosu (diacetonglukosu). Ta jako snadno dostupný derivát s furanovým kruhem slouží k některým syntézám.

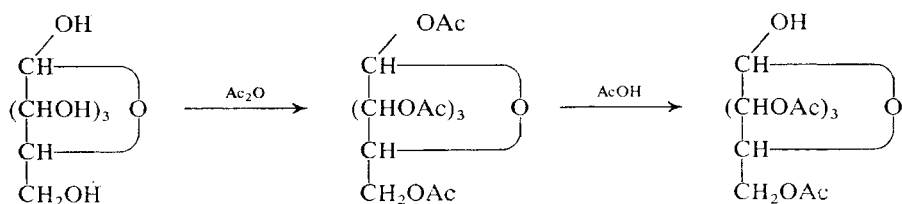


1,2,5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glukofuranosa

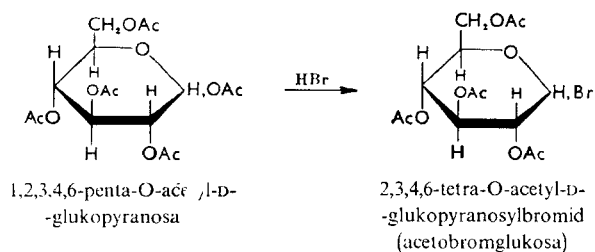
Estery monosacharidů a organických sulfokyselin, zvláště estery kyseliny *p*-toluen-sulfonové a kyseliny methansulfonové, mají v chemii cukrů velký význam. Připravují se působením sulfonylchloridů na monosacharidy v přítomnosti pyridinu. Tosylskupina vstupuje přednostně na primární alkoholickou skupinu a s přebytkem tosylchloridu lze potom esterifikovat všechny přítomné hydroxyskupiny až na hydroxyskupinu poloacetalově vázanou.



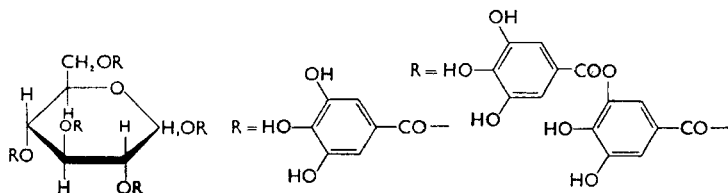
Důležitými deriváty cukrů jsou také jejich estery s octovou kyselinou. Přípravují se obvykle acetylací cukru acetanhydridem. Acetylderiváty cukrů jsou většinou krystalické látky, a proto se jich používá k identifikaci a k dalším syntézám. Na rozdíl od reakce sulfonylchloridů acyluje se acetanhydridem i hydroxyskupina na poloacetalovém uhlíku. Acetyl vázaný na poloacetalovém hydroxyly lze odhydrolyzovat již malým množstvím kyseliny octové v ethanolu (Ac = CH<sub>3</sub>CO):



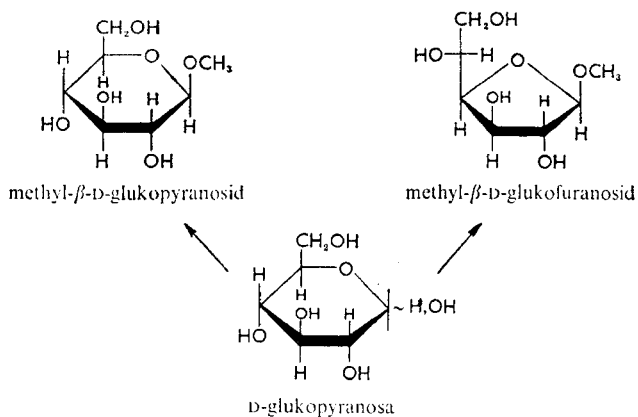
Působíme-li na takto vzniklou peracetylovanou glukosu roztokem bromovodíku v ledové kyselině octové nebo v etheru, proběhne nukleofilní substituce na uhlíku č. 1 a získá se anomerní velmi reaktivní O-acetylglukosylbromid. Alkalickou hydrolyzou z acylderivátu cukrů lze regenerovat volný monosacharid:



Některé estery monosacharidů a organických kyselin se vyskytují v přírodě. Přírodním cukerným esterem je tříslovina tanin, o kterém bylo zjištěno, že je směsí penta-galloylglukosy a penta(*m*-digalloyl)glukosy.

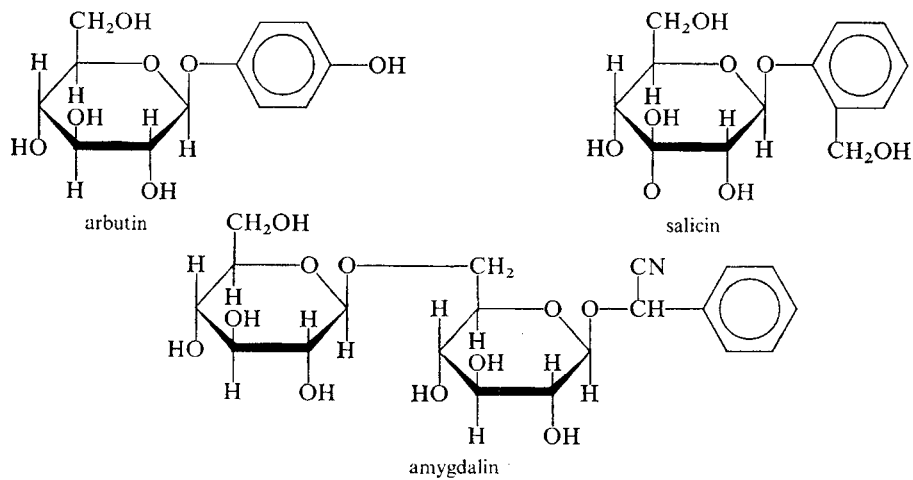


Z esterů monosacharidů s anorganickými kyselinami jsou pro svůj význam při studiu metabolismu důležité estery kyseliny fosforečné, popř. kyseliny difosforečné. Glykopyranosylfosfáty se připravují působením fosforečnanu stříbrného na glykosylhalogenidy; získané neutrální fosforečnany lze opatrně hydrolyzovat až na monofosfáty.

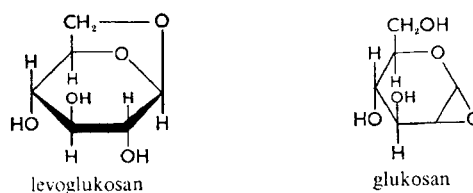


Mnohé glykosidy jsou rozšířeny v rostlinné říši. Molekula monosacharidu je v nich obvykle vázána na složitější necukernou složku, která se nazývá aglykon. Hydrolyzou glykosidů již zředěnými kyselinami lze uvolnit cukr a aglykon. Důležité je štěpení glykosidů pomocí enzymů obecně známých jako glykosidasy, které se vyznačují značnou stereospecifitou a umožňují rozlišit způsob glykosidické vazby.  $\alpha$ -Glykosidasy (např. maltasa) štěpí pouze  $\alpha$ -glykosidy, a naopak  $\beta$ -glykosidasy (např. emulsin) štěpí pouze vazbu v  $\beta$ -glykosidech. Pomocí nich lze tedy bezpečně rozhodnout, zda jde o glykosid  $\alpha$ , nebo o glykosid  $\beta$ .

Jako příklady v přírodě se vyskytujících glykosidů uvádíme arbutin (v brusinkách), který se hydrolyzuje emulsinem v glukosu a hydrochinon, dále salicin (ve vrbě), který obsahuje glykosidicky vázaný salicylalkohol, a amygdalin (v mandlích), štěpící se emulsinem v kyanovodík, benzaldehyd a dvě molekuly D-glukosy. (Glukosa vzniká štěpením redukujícího disacharidu genciobiosy složené ze dvou molekul glukosy v poloze 1,6.)



Mezi glykosidy řadíme obvykle i vnitřní glykosidy cukrů, tzv. glykosany, které mají glykosidickou vazbu mezi poloacetalovou hydroxyskupinou a jinou hydroxyskupinou téže molekuly monosacharidu. 1,6-Anhydroaldohexopyranosy vznikají zahříváním monosacharidů nebo polysacharidů za sníženého tlaku. Suchou destilací celulosy nebo lépe škrobu se připravuje 1,6-anhydro- $\beta$ -D-glukopyranosa, tzv. levoglukosan.



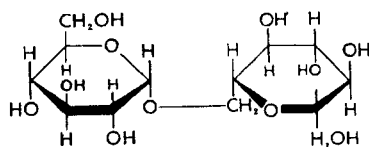
Zahříváním celulosy ve vakuu vzniká 1,2-anhydro-D-glukopyranosa čili glukosan.

Odštěpením vody ze dvou hydroxyskupin monosacharidů (s výjimkou hydroxyskupiny poloacetalově vázané) dostaneme anhydrocukry, které jsou však vnitřními ethery, takže se ve svých reakcích značně liší i od glykosanů (tvorí glykosidy, reagující s fenyldiazinem).

### 11.6.5 Oligosacharidy

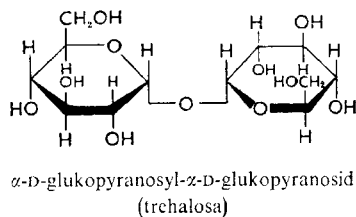
Do této skupiny zařazujeme sacharidy, u nichž je na sebe vázáno nejvýše deset molekul monosacharidů. Jednotlivé monosacharidy, nejčastěji hexosy a někdy i pentosy, jsou v nich vázány glykosidickou vazbou mezi poloacetalovou hydroxyskupinou jedné molekuly monosacharidu s jednou z hydroxyskupin z druhé molekuly téhož nebo jiného cukru. Sloučeniny tvořené dvěma molekulami monosacharidů se nazývají disacharidy, třemi trisacharidy atd.

Obecně rozlišujeme dva typy oligosacharidů: redukující a neredukující. Není-li v molekule oligosacharidu alespoň jeden z poloacetalových hydroxylů zapojen do glykosidické vazby a zůstává volný, neztrácí oligosacharid redukční schopnost a jeví rovněž mutarotaci. Je vlastně glykosylaldosou nebo glykosylketosou s  $\alpha$ -glykosidickou nebo  $\beta$ -glykosidickou vazbou a monosacharidy se v ní mohou vyskytovat ve formě pyranosy nebo furanosy. Vedle dosud užívaných triviálních názvů vzniklo nové názvosloví přihlížející k uvedeným okolnostem. U disacharidů je základem názvu jméno monosacharidu, u něhož je redukující funkce zachována. Před něj se předsune název substituujícího monosacharidu a vyznačí se příslušné anomerní konfigurace. U obou částí názvu je třeba uvést, zda jde o pyranosu, nebo o furanosu.



6-O- $\alpha$ -D-glukopyranosyl-D-glukopyranosa (isomaltosa)

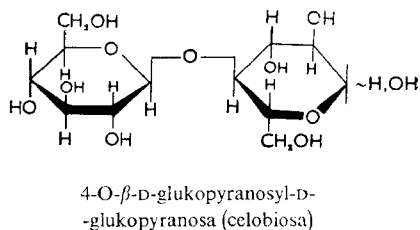
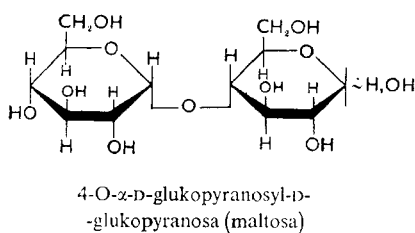
Vytvoří-li se glykosidická vazba mezi poloacetalovými hydroxyskupinami na prvních uhlících monosacharidů, ztrácí cukr redukční vlastnosti a nejeví mutarotaci. V takovém případě jde o cukry neredukující. Látky tohoto typu jsou vlastně dvojnásobné glykosidy, a proto je nazýváme glykosylaldosidy, resp. glykosylketosidy:



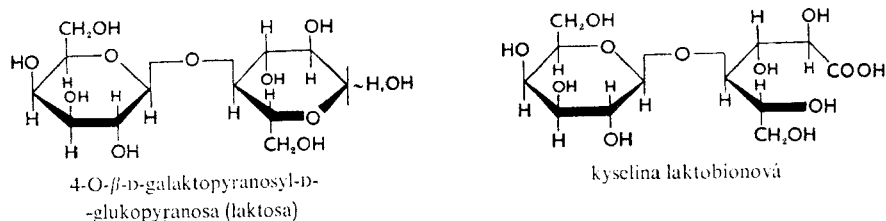
Podobně jako u jednoduchých glykosidů štěpí se  $\alpha$ -glykosidická vazba  $\alpha$ -glykosidasami (maltasou) a  $\beta$ -glykosidická vazba  $\beta$ -glykosidasami (emulsinem z hořkých mandlí). Toto specifické enzymatické štěpení bezpečně ukazuje, jakým druhem glykosidické vazby jsou na sebe vázány jednotlivé molekuly monosacharidů. Pro přehlednost používáme u oligosacharidů Haworthovy konfigurační vzorce.

### 11.6.5.1 Redukující disacharidy

Mezi nejdůležitější redukující disacharidy patří maltosa, získaná částečnou hydrolyzou škrobu, a celobiosa, vznikající obdobným pochodem z celulosy. Oba tyto disacharidy mají stejný strukturní vzorec složený ze dvou molekul D-glukosy, vázaných navzájem glykosidickou vazbou mezi prvním uhlíkem jedné a čtvrtým uhlíkem druhé molekuly. Rozdíl je v tom, že v maltose je tato vazba  $\alpha$ -glykosidická a v celobiose  $\beta$ -glykosidická.



Z ostatních redukujících disacharidů je důležitá laktosa (mléčný cukr), která je obsažena v mléce (v množství asi 5 %) a získává se odpařením syrovátky. Hydrolyzou laktosy se získá molekula D-glukosy a molekula D-galaktosy. Oxidací laktosy bromovou vodou na kyselinu laktobionovou, která se hydrolyzuje na D-galaktosu a kyselinu D-glukonovou, bylo dokázáno, že D-glukosa je redukující částí molekuly.

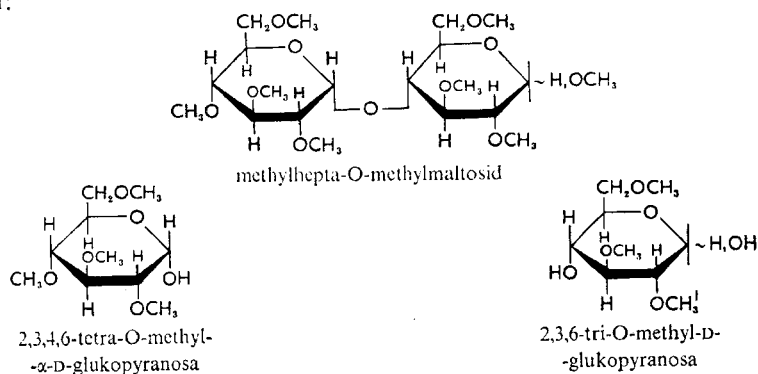


Všechny tři uvedené disacharidy redukuje Fehlingův roztok, poskytují hydrazony, osazony a oximy a lze je oxidovat na kyseliny maltobionovou, celobionovou a laktobionovou.

Konstituce uvedených monosacharidů vyplynula z konstituce produktů hydrolyzy kyselinami nebo působením enzymů. Podle produktů hydrolyzy nelze ovšem usuzovat o tom, jak jsou molekuly monosacharidů v molekule oligosacharidů vzájemně vázány. Který z monosacharidů je glykosidicky vázán, lze snadno rozhodnout, když se nejprve oxiduje redukující disacharid na příslušnou kyselinu aldobionovou a ta se pak hydrolyzuje.

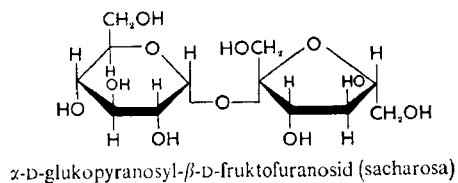
Polohu hydroxylových skupin, jimiž jsou molekuly spojeny, zjistíme nejnázne tak, že oligosacharid úplně methylováme, hydrolyzujeme získaný per-O-methylether a identifikujeme produkty hydrolyzy

Totální methylací maltosy vzniká methylhepta-O-methylmaltosid, který lze hydrolyzovat na 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glukopyranosu a 2,3,6-tri-O-methyl-D-glukopyranosu:



### 11.6.5.2 Neredukující disacharidy

Z neredukujících disacharidů je nejdůležitější sacharosa (cukr třtinový, cukr řepný):

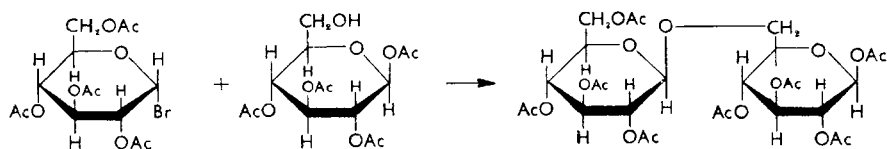


V molekule sacharosu jsou na sebe vázány glukosa a fruktosa (fruktosa ve formě furanosu). Pochodu, při němž hydrolyzou sacharosu vzniká směs D-glukosy a D-fruktosy, říkáme inverze, protože výsledná směs má na rozdíl od pravotočivé sacharosu hodnotu rotace zápornou. Hydrolyzu lze provést účinkem kyselin nebo enzymově (invertasou) a ze získané směsi, nazývané invertní cukr, se může izolovat glukosa krystalizací a fruktosa nejlépe jako fruktosát vápenatý (vápenatý alkoholát fruktosy). Sacharosa má kromě v potravinářství význam i jako chemická surovina.

Podobně jako v řadě monosacharidů mají i v řadě oligosacharidů velký význam jejich estery a ethery. Dobře krystalizujících acetylderivátů se využívá k charakterizaci a identifikaci oligosacharidů. V poslední době nabyly estery sacharosu s vyššími mastnými kyselinami význam jako detergenty, které se v odpadních vodách snadno biologicky odbourávají. Důležitost methyletherů v řadě oligosacharidů spočívá v tom, že podle produktu jejich hydrolyzy lze usuzovat na strukturu výchozího oligosacharidu.

### 11.6.5 Syntéza oligosacharidů

Jednou z nejstarších metod přípravy disacharidů je kondenzace 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-glykopyranosylbromidů s druhou molekulou monosacharidů, mající volnou hydroxyskupinu, na které má být kondenzace provedena:



Zvláště zajímavá je biochemická syntéza oligosacharidů. Mimo jiné se zdařila biosyntéza sacharosu z D-glukosy a D-fruktosy v přítomnosti mikroorganismů *Pseudomonas sacharophylla*.

### 11.6.6 Polysacharidy

Polysacharidy, jak již ukazuje jejich název, jsou složeny z mnoha molekul monosacharidů, navzájem spojených glykosidickými vazbami. Jsou to látky v přírodě velmi rozšířené. Jsou většinou nerozpustné ve vodě, pouze smíšené polysacharidy, které obsahují v molekule některou z uronových kyselin, se vlivem přítomných volných karboxylových skupin ve vodě rozpouštějí na koloidní roztoky.

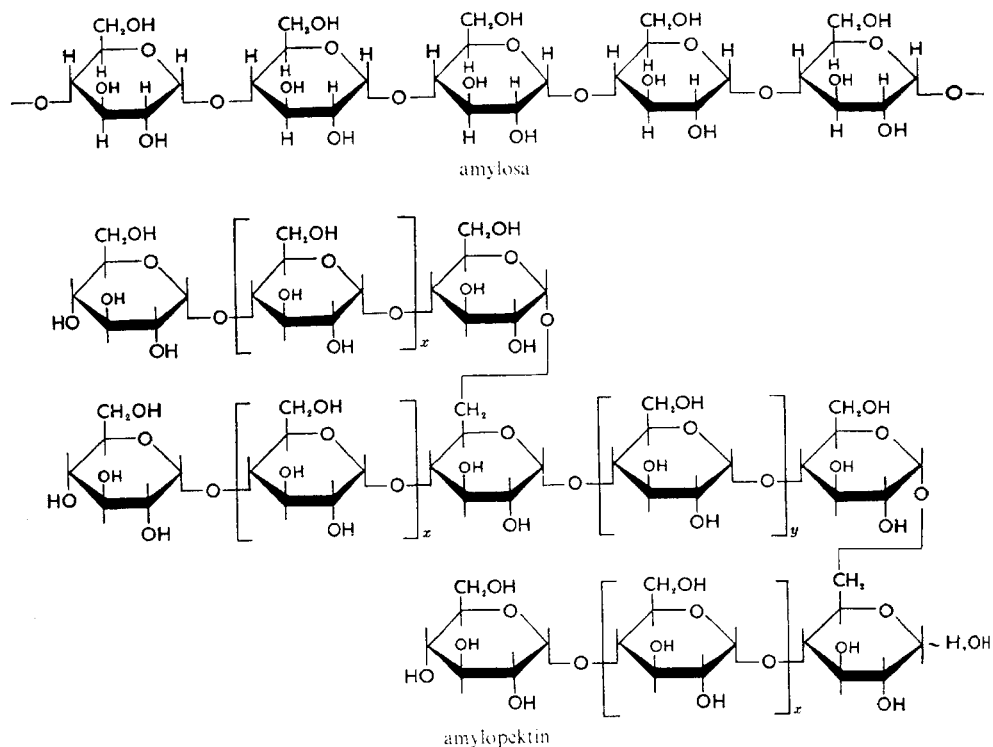
Z polysacharidů odvozených od D-glukosy jsou důležité škrob a celulóza.

Škrob je nejdůležitějším asimilačním produktem rostlin; hromadí se v některých orgánech rostlin jako rezervní látka. Těchto rostlinných částí bohatých škrobem se využívá k výrobě škrobu. Tak se např. získává škrob z brambor a z obilnin. Škrobová zrna se skládají asi z 10 až 20% amylosy rozpustné ve vodě a 80 až 90% nerozpustného amylopektinu. Relativní molekulová hmotnost amylosy, zjištěná osmotickou metodou, se pohybuje mezi 10 000 až 50 000, relativní molekulová hmotnost amylopekti-



nu je 50 000 až 1 000 000. Jak amylosa, tak i amylopektin dávají hydrolyzou jako jediný produkt D-glukosu; enzymatickou hydrolyzou v přítomnosti diastázy lze izolovat disacharid maltosu. O amylose bylo prokázáno, že má rovný řetězec, vytvářený molekulami glukosy navzájem spojenými v poloze 1,4  $\alpha$ -glykosidickou vazbou.

Z produktů hydrolyzy methylovaného amylopektinu byla izolována 2,3,4-tri-O-methylglukosa a jako vedlejší produkt 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glukosa a 2,3-dimethyl-D-glukosa. Přítomnost těchto látek ukazuje, že hlavní řetězec amylopektinu, tvořený z molekul glukosy vzájemně vázaných v polohách 1,4, obsahuje ještě postranní řetězce, které jsou napojeny v poloze 1,6:



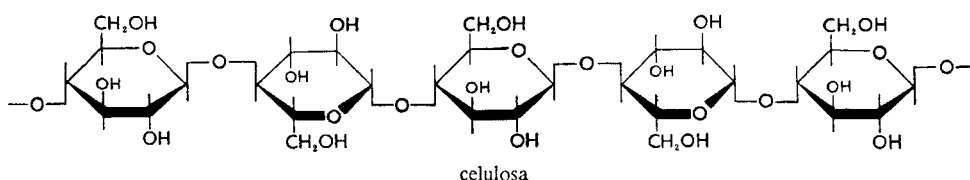
Částečnou kyselou hydrolyzou škrobu se připravuje tzv. rozpustný škrob. Technický dextrin se vyrábí pražením škrobu a slouží jako lepidlo.

Podobně jako u rostlin škrob, má u živočichů funkci rezervní látky glykogen. Svou konstitucí odpovídá struktuře amylopektinu.

Některé mikroorganismy dovedou syntetizovat z glukosy polysacharidy podobné glykogenu. Nejdůležitější z nich jsou dextransy, produkované některými druhy *Leukonostok*. Dextran o relativní molekulové hmotnosti asi 70 000, připravený jejich mírným odbouráním, je vhodný jako náhražka plazmatických bílkovin v lékařství, a proto se ve značném množství připravuje průmyslovou fermentací.

Dalším důležitým polysacharidem je celulóza, která je podstatnou částí rostlinné tkáně. Tvoří kostru vyšších rostlin a v některých je obsažena v téměř čisté formě (bavlněná vlákna). Velké množství jí obsahuje dřevo, z něhož se také průmyslově získává. Celulóza je ve dřevě spojena s látkami necelulosového charakteru, z nichž nejdůležitější je lignin, pryskyřice apod. Aby se tento necelulosový podíl ze dřeva odstranil, zahřívají se dřevěné třísky buď se zředěným roztokem NaOH, nebo hydrogensířičitanu vápenatého, čímž se převedou do roztoku. Získaná tzv. nátronová nebo sulfitová celulóza slouží především k výrobě papíru.

Cukernou složkou celulosy je opět D-glukosa. Relativní molekulová hmotnost celulosy je asi 200 000, z čehož vyplývá, že v řetězci je nejméně 1000 molekul glukosy navzájem spojených v poloze 1,4  $\beta$ -glykosidickou vazbou.



Toto uspořádání potvrzuje izolace disacharidu celobiosy z produktu hydrolyzy celulosy. Celulóza je neredukujícím polysacharidem, dává triacetát a trimethylether.

#### 11.6.6.1 Technicky důležité deriváty celulosy

Celulóza je nerozpustná ve vodě, rozpouští se však v amoniakálním roztoku hydroxidu měďnatého (tzv. Schweizerově činidle). Působením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného na celulosu vzniká alkaliceleulóza, která je základem výroby viskózy, esterů a etherů celulosy.

Technicky důležité jsou estery a ethery celulosy. Účinkem kyseliny dusičné vznikají z celulosy estery kyseliny dusičné. Trinitrát celulosy je základem výroby střelných prachů. Za mírnějších podmínek vzniká z celulosy dinitrát. Nitráty celulosy, které se rozpouštějí ve směsi ethanol-diethylether na roztok zvaný kolódium, sloužily jako základ výroby fotografických filmů a tzv. Chardonnetova hedvábí. Takto připravené filmy a hedvábí však byly pro svou značnou hořlavost téměř vytlačeny jinými sloučeninami. Plastifikací dinitrátu s polovičním množstvím kafru byla připravena prvá komerčně dostupná plastická hmota – celuloid. Jeho nevýhodou je opět snadná zápalnost, a proto je nahrazován výrobky z acetátu celulosy. Působením acetanhydridu na celulosu v přítomnosti malého množství kyseliny sírové se připravují acetáty celulosy. Zpracovávají se na nehořlavý film, acetátové hedvábí a fólie.

Ethery celulosy se získávají z alkaliceleulosy působením benzylchloridu nebo ethylchloridu.

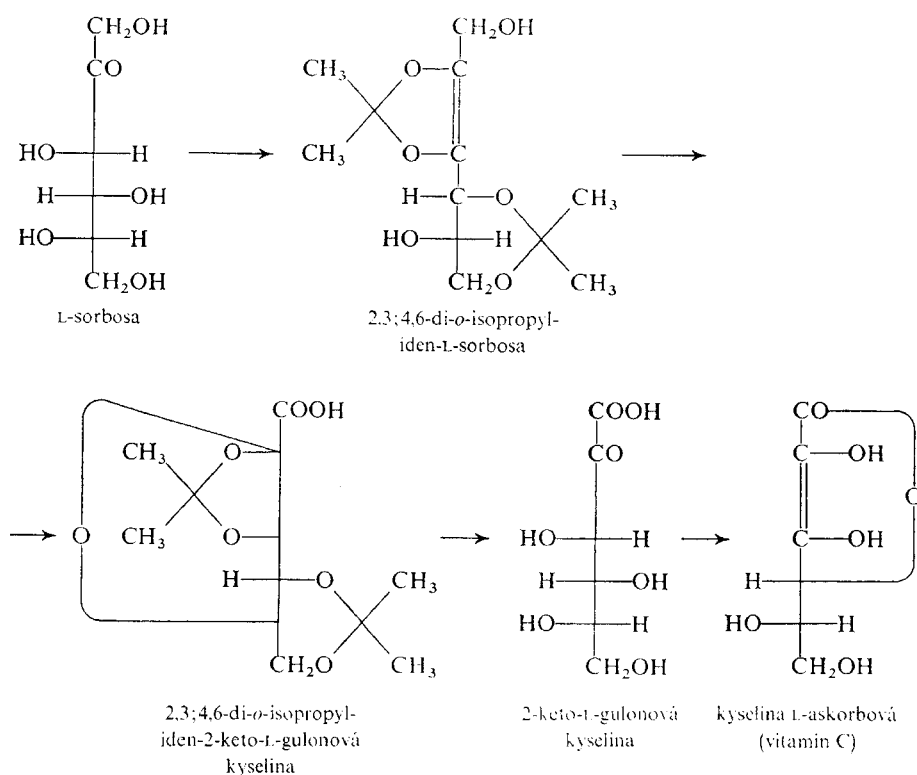
Z alkaliceleulosy se připravují účinkem sirouhlíku xanthogenáty celulosy, které jsou základem tzv. viskózy. Vodný roztok viskózy se protlačuje pod tlakem do roztoku hydrogensíranu sodného nebo síranu amonného, při čemž se odštěpí xanthogenátové



### 11.6.7 Vitamin C a biologicky významné cukry

Monosacharidy mají v živém organismu funkci především jako zdroj energie, uvolňující se jejich spalováním. Monosacharidy lze převést enzymovými pochody, hlavně kvašením, na různé průmyslové výrobky (kvašení alkoholické, str. 346, kvašení butanol-acetonové, str. 347, příprava kyseliny citronové, str. 572). Největší význam má D-glukosa; v nejjednodušší formě slouží v nemocniční praxi ke glukosovým infúzím, vápenatá sůl kyseliny D-glukonové je zdrojem vápníku, značné množství D-glukosy se průmyslově zpracovává na kyselinu askorbovou (vitamin C). Kyselina askorbová je nesporně jedním z vitaminů v přírodě nejrozšířenějších. Její nedostatek vyvolává onemocnění zvané skorbut. Byla izolována roku 1928 Szent-Györgyim a základem její průmyslové přípravy se stala Reichsteinova syntéza.

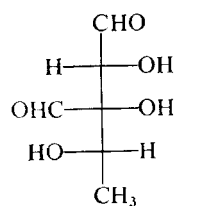
D-Glukosa se katalyticky hydrogenuje na D-sorbit, který se mikrobiologicky pomocí různých mikroorganismů, nejčastěji pomocí *Bacterium xylinum*, oxiduje na L-sorbosu (str. 563). Ta se ve formě diacetonderivátu oxiduje manganistanem draselným na 2,3,4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonovou kyselinu. Hydrolyzou získaná 2-keto-L-gulonová kyselina se cyklizuje (enolizuje a laktonizuje) na L-askorbovou kyselinu:



Přes velký počet izomerů aldů i ketů je počet monosacharidů, které lze izolovat z přírodního materiálu, poměrně malý. Ostatní se připraví z dostupných cukrů buď výstavbou, nebo odbourávacími reakcemi

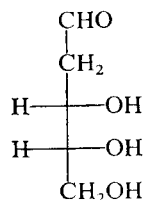
Ve velkém počtu rostlin je rozšířena D-glukosa (dextrosa, hroznový cukr), z ketů pak D-fruktosa (levulosa, ovocný cukr), zejména v ovocných šťávách. Mnohé jednoduché cukry jsou součástí polysacharidů nebo glykosidů, z nichž je lze získat hydrolyzou. D-Glukosa se obvykle připravuje hydrolyzou škrobu nebo hydrolyzou sacharosu, neboť vykřystaluje dříve než D-fruktosa. D-Fruktosa se získává hydrolyzou sacharosu nebo polysacharidu mulinu, který obsahuje téměř výlučně D-fruktosu. Z pentos je v přírodě rozšířena L-arabinosa jako součást klovatin a pektinů, D-xyloza se získává hydrolyzou xylanů obsažených ve dřevě a ve slámě. D-Galaktosa se obvykle připravuje hydrolyzou disacharidu laktosu, D-ribose vzniká hydrolyzou nukleových kyselin.

Z mnoha antibiotik byla v poslední době izolována řada monosacharidů s větveným řetězcem uhlíkových atomů. Patří k nim např. streptosa, získaná štěpením antibiotika streptomycinu.

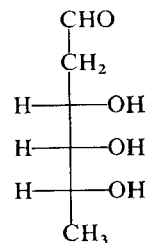


3-C-formyl-5-desoxy-  
-L-lyxosa (streptosa)

Z derivátů monosacharidů jsou důležité desoxycukry a aminocukry. Desoxycukry mají v molekule monosacharidu nahrazeno jednu nebo více hydroxyskupin vodíkovými atomy. Označujeme je jménem monosacharidu, od něhož jsou odvozeny, prefixem (předponou a číslem) označujícím uhlík, na kterém je hydroxyskupina nahrazena atomem vodíku. Z 2-desoxyaldos je významná 2-desoxy-D-ribose, která je součástí desoxyribonukleových kyselin. Desoxycukry s methylovou skupinou místo skupiny primárně alkoholické v řadě hexos (6-desoxyhexosy neboli methylpentosy) jsou hojně rozšířeny v přírodě ve formě glykosidů. Ze srdečních glykosidů byly izolovány i některé didesoxycukry (např. digitoxosa, což je 2,6-didesoxy-D-ribohexosa):

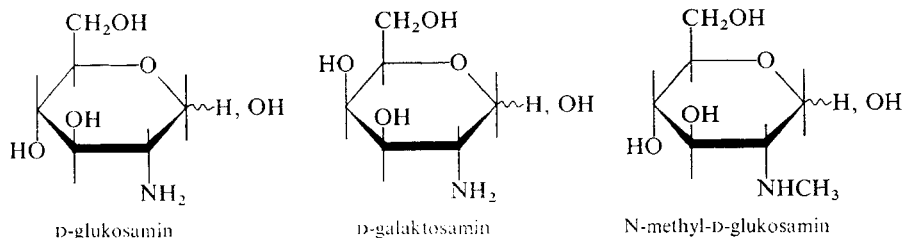


2-desoxyribose

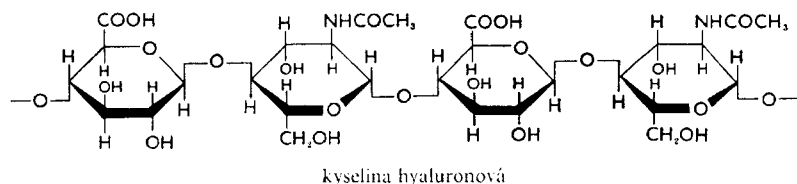


digitoxosa

Aminocukry se odvodí od cukrů tak, že kterákoliv hydroxyskupina s výjimkou té, jež je poloacetalově vázána, se nahradí aminoskupinou. D-Glukosamin (chitosamin) a D-galaktosamin (chondrosamin) jsou nejdéle známými aminocukry. D-Glukosamin vzniká hydrolýzou chitinu, který je podstatou krunýře čtených korýšů a hmyzu; D-galaktosamin vzniká hydrolýzou některých bakteriálních polysacharidů. Řada aminocukrů je součástí antibiotik:

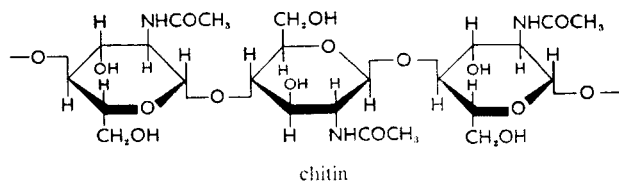


V živočišném organismu se vyskytuje v malém množství řada různých polysacharidů. Kyselina hyaluronová je polysacharid obsažený v pokožce; je základem vaziva, stěn kapilár atd. Hydrolýzou poskytuje ekvimolekulární směs kyseliny D-glukuronové a N-acetyl-D-glukosaminu.



Z kyseliny D-glukuronové a D-glukosaminu je vybudován polysacharid heparin, zabraňující srážení krve. Obsahuje v molekule kyselinu sírovou vázanou na aminoskupinu glukosaminu nebo jednu z jeho hydroxyskupin.

Hlavní částí krunýře raků a krabů je chitin, polysacharid složený z molekul N-acetyl-D-glukosaminu, vázaných v poloze 1,4  $\beta$ -glykosidickou vazbou:



V posledních letech se zjistilo, že polysacharidy, které se vyskytují v živém organismu v různých buňkách, vázány na bílkoviny, mají imunospécifické vlastnosti.

Ještě větší specifíčnosti se vyznačují polysacharidy izolované z bakterií. Tyto polysacharidy reagují specificky se sérem izolovaným z organismu imunizovaného určitými bakteriemi.

## SOUHRN

1. Mezi cukry (glycidy) řadíme monosacharidy (polyhydroxylaldehydy či aldosa a polyhydroxyketony či ketosa) a oligosacharidy (bisacharidy, trisacharidy atd.), které jsou složeny ze dvou, tří (atd.) molekul téhož nebo jiných monosacharidů, a konečně polysacharidy, složeny z mnoha molekul monosacharidů.
2. Jelikož monosacharidy obsahují větší počet asymetrických uhlíků, liší se izomerní monosacharidy se stejným počtem uhlíkových atomů pouze konfigurací na přítomných centrech chiraloty. Mezi dvěma antipodními cukry vyjadřujeme geneticou souvislost s glyceralddehydem tak, že cukru, který má na posledním asymetrickém uhlíku vodíkový atom v projekci vpravo, přisoudíme afix D a antipodu s opačnou konfigurací na témže atomu uhlíku afix L.
3. Aldosa a ketosa reagují až na určité výjimky jednak jako aldehydy nebo ketony, jednak jako alkoholy. Redukci poskytují polyhydroxyderiváty uhlovodíků, nazývané alkoholické cukry. Mírnou oxidací aldosa vznikají aldonové kyseliny, energickou oxidací aldarové kyseliny.
4. Disacharidy obsahují glykosidickou vazbu mezi aldehydicou skupinou jednoho monosacharidu s hydroxyskupinou (nejčastěji na uhlíku  $C_{(4)}$ ) téhož nebo jiného monosacharidu (cukry redukující). Pokud je glykosidická vazba vytvořena pouze mezi poloacetalovými hydroxyskupinami, ztrácí cukr redukční vlastnosti (cukry neredukující).
5. V delších oligosacharidech nebo polysacharidech jsou jednotlivé molekuly monosacharidů pospojovány glykosidickými vazbami vždy mezi poloacetalovým hydroxylem jedné molekuly a hydroxyskupinou (opět nejčastěji na uhlíku  $C_{(4)}$ ) molekuly následující.
6. Glycidy jsou především zdrojem energie pro živý organismus. Mnohé z nich našly uplatnění ve farmaceutickém průmyslu.

## 12. KARBOXYLOVÉ KYSELINY

### 12.1 Názvosloví a struktura

#### 12.1.1 Základní typy a jejich názvosloví

Organické kyseliny jsou deriváty uhlovodíků, obsahující funkční karboxylovou skupinu  $\text{—COOH}$ . Podle počtu karboxylů se organické kyseliny dělí na monokarboxylové a polykarboxylové.

#### Nomenklatura monokarboxylových a dikarboxylových kyselin

Jednoduché monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny mají triviální názvy, které většinou dostaly podle svého výskytu v přírodních zdrojích. Tyto názvy se tak vžily, že jejich znalost je pro odbornou komunikaci bezpodmínečně nutná. Triviální názvy kyselin se také staly základem triviálních názvů neméně důležitých derivátů uhlovodíků – aldehydů (str. 485).

#### Triviální názvy běžnějších karboxylových kyselin

##### Monokarboxylové kyseliny

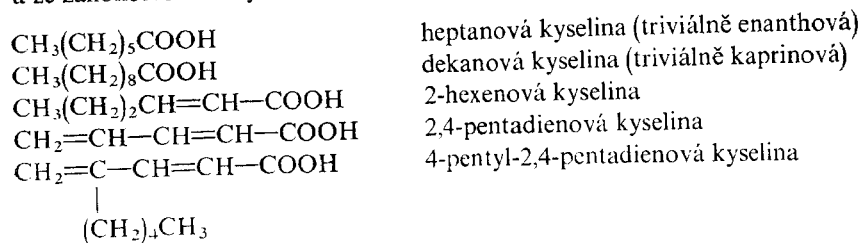
Vzorec	Název (...kyselina)
$\text{HCOOH}$	mravenčí
$\text{CH}_3\text{COOH}$	octová
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	propionová
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	máselná
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	valerová
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	kapronová
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	palmitová
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	stearová
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	akrylová
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	krotonová
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	olejová
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	benzoová



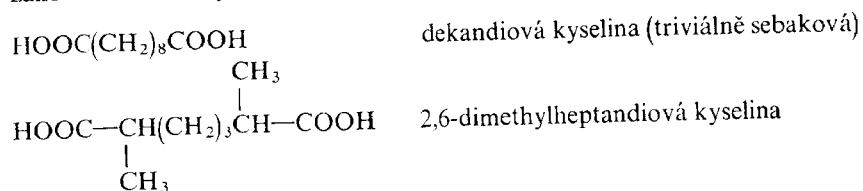
Dikarboxylové kyseliny

Vzorec	Název (... kyselina)	Vzorec	Název (... kyselina)
HOOC—COOH	šťávelová		isoftalová
HOOCCH <sub>2</sub> COOH	malonová		
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	jantarová		
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	glutarová		
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	adipová		
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	pimelová		
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	korková		
	ftalová		tereftalová

Vyšší monokarboxylové kyseliny mají sice často také triviální názvy, ale většinou se pro ně používá názvů systematických. Systematické názvy monokarboxylových kyselin se tvoří z názvu příslušného uhlovodíku, který má stejný počet atomů uhlíku, a ze zakončení -ová kyselina:

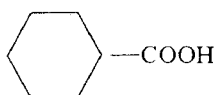


Na příkladech názvů uvedených nenasycených kyselin vidíme, že číslování začínáme vždy karboxylovou skupinou, která má tedy označení 1. Systematické názvy dikarboxylových kyselin se tvoří opět z názvu odpovídajícího uhlovodíku a k němu se přidává zakončení -diová kyselina:



Názvy monokarboxylových kyselin odvozených od cyklických uhlovodíků většinou tvoříme z názvu uhlovodíku, ke kterému připojíme zakončení -karboxylová kyselina. Názvy polykarboxylových kyselin tohoto typu se tvoří podobným způsobem:

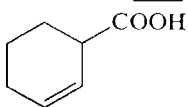
cyklohexankarboxylová kyselina



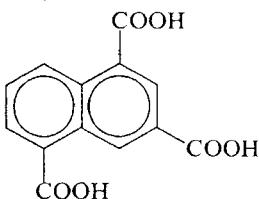
*trans*-1,4-cyklohexandikarboxylová kyselina



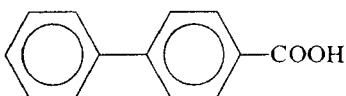
2-cyklohexenkarboxylová kyselina



1,3,5-naftalentrkarboxylová kyselina

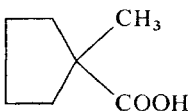


4-bifenylnkarboxylová kyselina

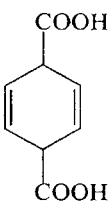


Při tomto nomenklaturním postupu dostává označení 1 uhlíkový atom, na kterém je vázána karboxylová skupina:

1-methylcyklopentankarboxylová kyselina



2,5-cyklohexadien-1,4-dikarboxylová kyselina



Tohoto nomenklaturního způsobu se používá i pro trikarboxylové a vyšší kyseliny acyklických uhlovodíků:

1,2,4-butantrkarboxylová kyselina  $\text{HOOC}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\text{COOH}$

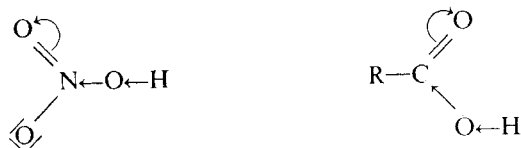
2,3,5-hexantrkarboxylová kyselina  $\overset{6}{\text{CH}_3}-\overset{5}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\overset{2}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\overset{1}{\text{CH}_3}$

## 12.1.2 Elektronová struktura karboxylu

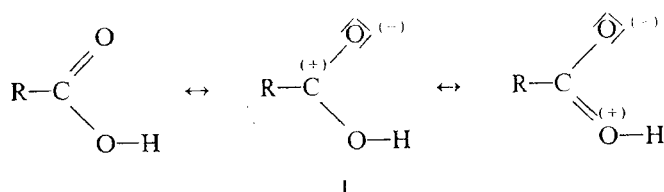
Karboxylová skupina  $\text{—C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$  formálně představuje kombinaci skupiny hydro-

xylové s karbonylovou. Přesto však karboxylové kyseliny obvykle mívají jiné vlastnosti než alkoholy a ketony. Tak např. kyselina octová je o 10 řádů kyselejší než ethylalkohol.

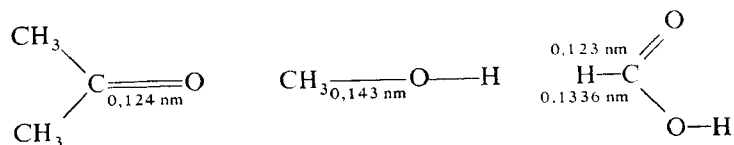
Aciditu karboxylových kyselin vykládá elektronová teorie přítomnosti karbonylové skupiny, která působí na disociaci podobně jako nitroskupina v kyselině dusičné:



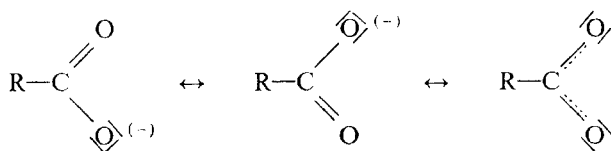
U karboxylových kyselin je kromě dipolární struktury I možná ještě další mezomerní forma, ve které je provedena výměna elektronových párů v systému atomů  $\text{O—C—OH}$ :



Proměřené délky vazeb ukazují, že mezomerie ve smyslu vzniku dipolární struktury I se uplatňuje jen v malé míře. Délka vazeb  $\text{C=O}$  a  $\text{O—H}$  totiž u mravenčí kyseliny odpovídají analogickým hodnotám v ketonech a alkoholech:



Srovnáme-li však tyto vzdálenosti s naměřenými hodnotami délky vazeb mezi atomy uhlíku a kyslíku v sodné soli mravenčí kyseliny, zjistíme, že obě vazby jsou stejně dlouhé. Naměřená hodnota (0,127 nm) leží mezi délkou jednoduché vazby a vazby dvojně mezi uhlíkem a kyslíkem. Tomu odpovídá formulace karboxylátového aniontu mezními vzorci nebo lépe jedním vzorcem s delokalizovanými elektrony  $\pi$  mezi atomy uhlíku a kyslíku:



Ve prospěch těchto představ svědčí i poměrně velká delokalizační energie karboxylátového aniontu (asi  $63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

### 12.1.3 Acidita karboxylových kyselin

Disociace karboxylových kyselin ve vodném roztoku je vyjádřena rovnicí



Sílu kyselin čili aciditu vystihuje disociační konstanta, pro náš případ vyjádřená vztahem

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^{(-)}][\text{H}_3\text{O}^{(+)}]}{[\text{RCOOH}]}$$

Hodnoty uvedené v hranatých závorkách udávají molární koncentrace. Koncentrace vody není zavedena proto, že voda je přítomna ve velkém přebytku, takže její koncentrace zůstává konstantní. Disociační konstanty jsou závislé na teplotě a na druhu rozpouštědla. Čím větší je relativní permitivita rozpouštědla, tím větší je i disociační konstanta kyseliny. Zvlášť velké hodnoty dosahují disociační konstanty kyselin ve vodě.

Monokarboxylové kyseliny mají disociační konstanty v hodnotě řádově  $10^{-4}$  až  $10^{-5}$ . Pro praktické účely se místo disociačních konstant používá jejich záporných dekadických logaritmů. Tak např. disociační konstanta octové kyseliny je  $1,75 \cdot 10^{-5}$  (při  $25^\circ\text{C}$  a ve vodě). Tuto hodnotu lze převést na  $\text{p}K_a$  podle vztahu

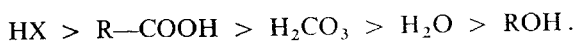
$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76$$

Hodnoty  $\text{p}K_a$  monokarboxylových kyselin se pohybují mezi 4 a 5. Je zřejmé, že čím menší je  $\text{p}K_a$ , tím je kyselina silnější. Hodnoty  $\text{p}K_a$  některých kyselin vyjadřuje tab. 54.

Tabulka 54. Přehled hodnot  $\text{p}K_a$  některých alifatických nasycených jednosytných kyselin

Kyselina	$\text{p}K_a$ (25 °C, H <sub>2</sub> O)	Kyselina	$\text{p}K_a$ (25 °C, H <sub>2</sub> O)
HCOOH	3,77	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	4,85
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,81
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,88	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	5,02
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	4,85		

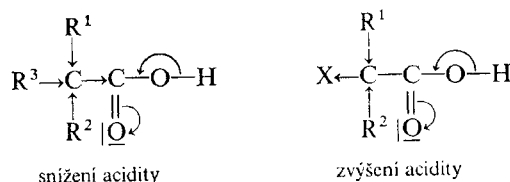
Srovnáme-li aciditu karboxylových kyselin s aciditou silných minerálních kyselin, uhličitě kyseliny, vody a alkoholů, pak karboxylové kyseliny leží mezi silnými minerálními kyselinami a uhličitou kyselinou:



Proto lze připravovat soli organických kyselin rozkladem alkalických uhličitů organickými kyselinami. Na druhé straně je možno uvolnit organické kyseliny z jejich soli silnou minerální kyselinou ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Na disociaci karboxylových kyselin má nemalý vliv okolí karboxylové skupiny. Jsou-li v sousedství karboxylu skupiny odpuzující elektrony (efekt  $+I$ , např. u alkylů), působí proti disociaci, takže kyselina je slabší (má větší hodnoty  $\text{p}K_a$ ) než odpovídající kyselina nesubstituovaná. To je jedním z důvodů, proč v řadě monokarboxylových alifatických kyselin (tab. 54) je nejsilnější kyselinou kyselina mravenčí. Kyseliny isomáselná a trimethyloctová, u nichž dochází k zvlášť silnému odpuzování elektronů, vyvolanému dvěma, resp. třemi methylovými skupinami, jsou slabší než příslušná nerozvětvená kyselina (máselná a valerová).

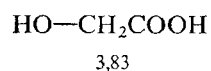
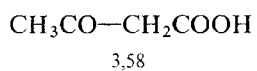
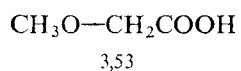
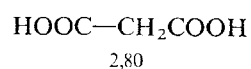
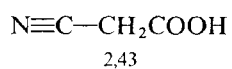
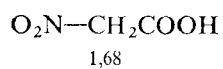
Naproti tomu elektronegativní substituenty, které pro svůj efekt  $-I$  přitahují elektrony okolních vazeb, zvyšují aciditu karboxylu, pokud jsou v jeho blízkém sousedství. Schematicky můžeme elektronové posuny ovlivňující disociaci organické kyseliny vyjádřit vzorci



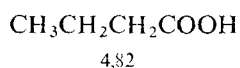
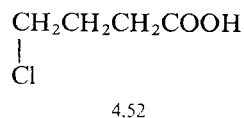
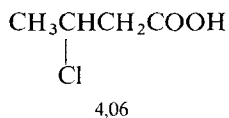
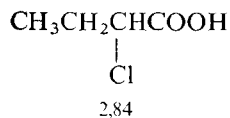
Markantní zvýšení acidity účinkem elektronegativních substituentů se projevuje především u halogenkyselin. U  $\alpha$ -halogenkyselin je kyselost přímo závislá jak na elektronegativitě přítomného halogenu, tak i na počtu halových atomů (jsou uvedeny hodnoty  $\text{p}K_a$  při 25 °C):

	$\text{ICH}_2\text{COOH}$			
	3,13			
	$\text{BrCH}_2\text{COOH}$			
	2,87			
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	
4,76	2,81	1,29	0,08	

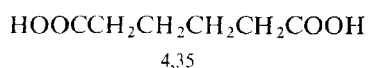
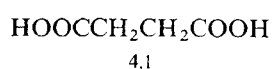
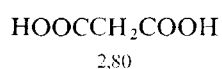
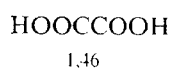
Podobně zvyšují kyselost karboxylové skupiny ostatní elektronegativní substituenty jako  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ,  $-\text{OH}$ . Důkazem toho jsou hodnoty  $\text{p}K_a$  příslušných substituovaných octových kyselin (ve vodě při 25 °C):



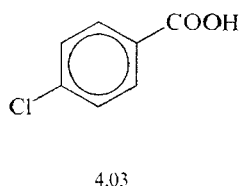
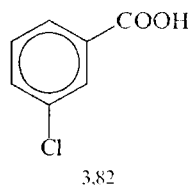
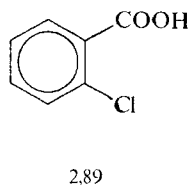
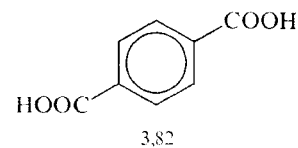
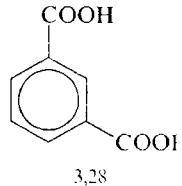
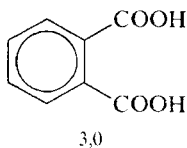
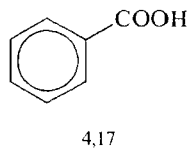
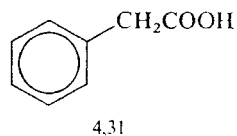
Uvedené indukční vlivy s rostoucí vzdáleností elektronegativní skupiny od karboxylu značně slábnou. Svědčí o tom hodnoty  $pK_a$  chlormáselných kyselin:



Také u dikarboxylových kyselin s rostoucí vzdáleností karboxylů klesá disociační konstanta prvního stupně, tedy  $pK_a$  rostou.



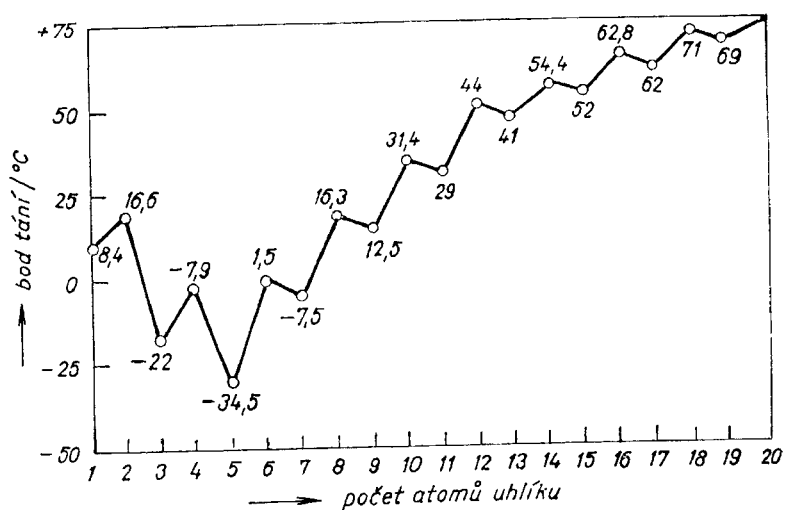
Konečně i v aromatické řadě lze prokázat ubývání vlivu indukčního efektu elektronegativní skupiny s rostoucí vzdáleností:



## 12.2 Fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin

### 12.2.1 Teploty varu a tání

Nižší alifatické monokarboxylové kyseliny jsou kapalné, vyšší jsou tuhé. Polykarboxylové alifatické kyseliny jsou krystalické, stejně jako aromatické kyseliny monokarboxylové i polykarboxylové. Alifatické monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny se sudým počtem uhlíkových atomů mají vyšší bod tání než nejbližší nižší i vyšší kyseliny s lichým počtem uhlíkových atomů (obr. 72). Příčiny jsou podobné jako u alkanů (str. 72), kde jsme poznali stejné závislosti (tab. 55).



Obr. 72. Body tání alifatických jednosytných kyselin

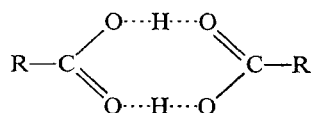
Nižší alifatické monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny jsou rozpustné ve vodě. Dikarboxylové kyseliny s lichým počtem uhlíků jsou rozpustnější než nejbližší nižší a vyšší dikarboxylové kyseliny se sudým počtem uhlíků. V obou řadách dikarboxylových kyselin (s lichým i sudým počtem uhlíkových atomů) ovšem rozpustnost ve vodě klesá s rostoucí relativní molekulovou hmotností. Aromatické kyseliny, zvláště polykarboxylové, se ve vodě rozpouštějí obtížně.

U monokarboxylových alifatických kyselin stoupá s rostoucí relativní molekulovou hmotností bod varu. Podobně jako u alkoholů činí zvýšení bodu varu na homologický inkrement  $-\text{CH}_2-$  18 °C. Porovnáme-li však body varu alkoholu a kyseliny stejné relativní molekulové hmotnosti (např. 1-propanol o bodu varu 96 °C a kyselinu octovou o bodu varu 118 °C) vidíme, že kyseliny vřou za vyšší teploty. Stanovením relativní molekulové hmotnosti a měřením tlaku nasycených par se zjistilo, že i v plynném stavu se kyseliny vlivem vodíkových můstků vyskytují jako dimery. Existence

Tabulka 55. Body tání a body varu některých kyselin

Název	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)	Název	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)
Mravenčí kyselina	8,4	100,5	Adipová kyselina	153	—
Octová kyselina	16,6	118	Pimelová kyselina	105	—
Propionová kyselina	-22	141	Benzoová kyselina	121,7	249,2
Máselná kyselina	-4,7	162,5	<i>o</i> -Toluová kyselina	104	259
Isomáselná kyselina	-47	154,3	<i>m</i> -Toluová kyselina	110	263
Valerová kyselina	-34,5	187	<i>p</i> -Toluová kyselina	180	275
Isovalerová kyselina	-37,6	176,7	Fenyloctová kyselina	76	265
Pivalová kyselina			1-Naftoová kyselina	160	—
(trimethyloctová)	35,3	163,7	2-Naftoová kyselina	184	—
Štavelová kyselina	189,5	—	Ftalová kyselina	213	—
Malonová kyselina	135,6	—	Isoftalová kyselina	300	—
Jantarová kyselina	185	—	Tereftalová kyselina	netaje do 300 °C	sublimuje
Glutarová kyselina	97,5	—			

dimerních cyklických útvarů byla prokázána i měřením infračervených spekter. Příčinou stálosti těchto dimerů je silná polarizace karboxylové skupiny, která zesiluje vodíkový můstek, což přispívá ke zvýšení bodu varu.



V homologické řadě alifatických monokarboxylových kyselin se první členy vyznačují pronikavým zápachem. Zvláště kyseliny jako máselná, valerová nebo isovalerová mají nepříjemný zápach. S rostoucí relativní molekulovou hmotností ubývá těkavosti, takže vyšší, zvláště krystalické monokarboxylové kyseliny jsou téměř bez zápachu. Podobně jsou bez zápachu dikarboxylové a aromatické kyseliny, s výjimkou např. fenyloctové kyseliny.

### 12.2.2 Spektrální vlastnosti karboxylových kyselin

U karboxylových kyselin a jejich derivátů se velmi dobře uplatňuje infračervená spektroskopie, a to jak při řešení strukturních otázek, tak i při identifikaci těchto látek.

V infračerveném spektru se projevuje přítomnost karboxylové skupiny charakteristickou polohou absorpčního pásu (str. 36). U nasycených aldehydů leží absorpční maximum karboxylové skupiny v oblasti kolem  $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ . Nasycené alifatické kyseliny absorbují zpravidla při vlnočetě o něco nižší (1705 až  $1725 \text{ cm}^{-1}$ ). Dvojná





## 12.3.1 Soli karboxylových kyselin

### 12.3.1.1 Nomenklatura solí karboxylových kyselin

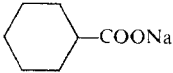
Pro pojmenování solí karboxylových kyselin jsou k dispozici tři alternativní postupy:

1. Pro soli kyselin, které mají triviální názvy českého původu (jako jsou např. kyseliny mravenčí, octová, máselná, šťavelová nebo jantarová) lze použít binární názvy. Tvoří se podobně jako názvy solí anorganických kyselin z kmene názvu kyseliny se zakončením -an a z přídavného jména vytvořeného z názvu kovu s příslušným zakončením odpovídajícím formálnímu mocenství kationtu.

2. Obecně se názvy solí karboxylových kyselin tvoří ze dvou částí: z latinizovaného názvu kationtu a aniontu (str. 612), které se podle potřeby oddělí pomlčkou.

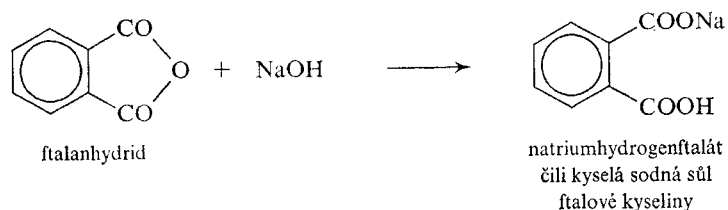
3. Názvy solí karboxylových kyselin lze též tvořit tzv. opisným způsobem: z přídavného jména odpovídajícího názvu kationtu, se zakončením vyjadřujícím mocenství kovu, ze substantiva sůl a z názvu kyseliny v druhém pádě.

Všechny uvedené alternativy jsou patrné z těchto příkladů:

HCOOK	mravenčan draselný kaliumformiát		draselná sůl mravenčí kyseliny
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOLi}$	máselnan lithný	lithiumbutyrát	lithná sůl máselné kyseliny
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	jantaran sodný	dinatriumsukcinát	sodná sůl jantarové kyseliny
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	–	natriumbenzoát	sodná sůl benzoové kyseliny
	–	natriumcyklohexankarboxylát	sodná sůl cyklohexankarboxylové kyseliny
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COONa}$	–	natriumheptanoát	sodná sůl heptanové kyseliny

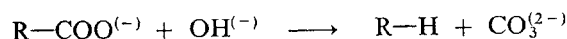
### 12.3.1.2 Vlastnosti solí karboxylových kyselin

Karboxylové kyseliny vytvářejí nejrůznější soli např. reakcí s hydroxidy nebo s uhlíčitany kovů. Soli karboxylových kyselin jsou většinou rozpustné ve vodě a jsou silně hydrolyzovány. Dikarboxylové kyseliny mohou tvořit dvě řady solí: normální soli a hydrogensoli. Zvláště snadno vznikají hydrogensoli z dikarboxylových kyselin, které tvoří cyklické anhydridy (jantarová, glutarová, ftalová kyselina), a to reakcí těchto anhydridů s jedním molekulou hydroxidu:

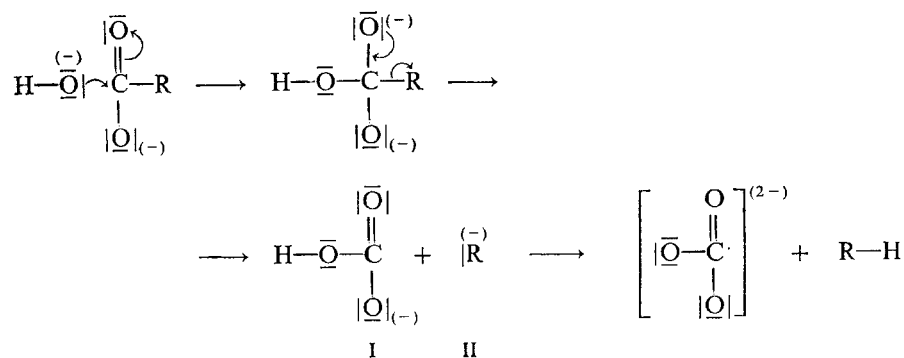


Ze solí monokarboxylových kyselin jsou důležité soli octové kyseliny. Octan sodný krystaluje jako trihydrát, octan draselný je bezvodý. Bezvodý octan sodný a octan draselný slouží jako katalyzátory při Perkinově syntéze. Trihydrát je rovněž octan olovnatý. Octan hlinitý je ve vodě silně hydrolyzován na nerozpustný zásaditý octan hlinitý. Používá se v lékařství k obkladům při otocích. Octanu olovičitého, získaného rozpouštěním minia v octové kyselině, se používá k oxidacím a zejména ke stanovení  $\alpha$ -glykolů (str. 322). Z ostatních solí jsou významné sodné soli vyšších mastných kyselin (palmitové, stearové, olejové) jako mýdla.

Při zahřívání bezvodých sodných solí karboxylových kyselin s alkáliemi (nejlépe se směsí CaO a NaOH) se odštěpuje kyslík uhlíčitý (nastává dekarboxylace) za vzniku uhlovodíku:



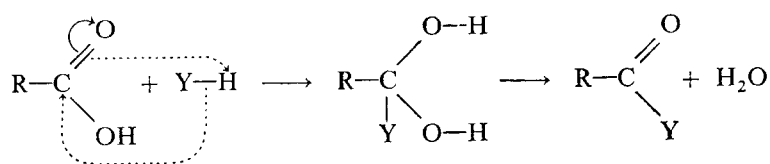
Při dekarboxylaci kyselin hydroxylový anion atakuje anion kyseliny, načež přechodný útvar přesune elektrony. Vzniklý karbanion (II) se pak neutralizuje protonem odštěpeným z aniontu (I).



### 12.3.2 Nukleofilní reakce na karbonylové skupině

Reakce na karbonylové skupině jsou ze všech přeměn karboxylových kyselin nejpočetnější a nejdůležitější. Jde o adičně-eliminační mechanismus, kdy se na uhlík karbonylové skupiny aduje nukleofilní činidlo. Pak následuje odtržení hydroxylové skupiny

a vytvoření dvojné vazby mezi kyslíkem a uhlíkem. Odštěpená hydroxylová skupina dává s protonem vodu, popř. reaguje s jiným partnerem:



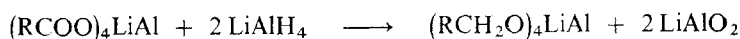
Tímto způsobem se připravuje řada funkčních derivátů kyselin, jak o tom bude pojednáno později.

### 12.3.2.1 Redukce kyselin a jejich derivátů

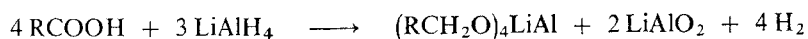
Karboxylové kyseliny se jako sloučeniny s vysokým oxidačním stupněm redukují poměrně obtížně. Nejspolehlivějším prostředkem schopným redukovat karboxylové kyseliny na primární alkoholy je tetrahydridohlinitan lithný  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ . S volnou karboxylovou kyselinou reaguje toto činidlo nejprve za vzniku hlinito-lithné soli, přičemž se uvolňuje vodík:



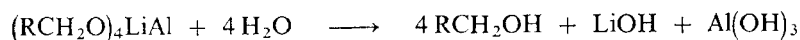
Potom následuje adice redukčního činidla na vzniklou sůl. Vytvoří se pravděpodobně aldehyd, který se redukuje dále na směs alkoholátů:



Z těchto dílčích pochodů vychází celkové vyjádření redukce kyselin tetrahydridohlinitanem lithným:



Ze získaného alkoholátu se primární alkohol uvolní rozkladem vodou:



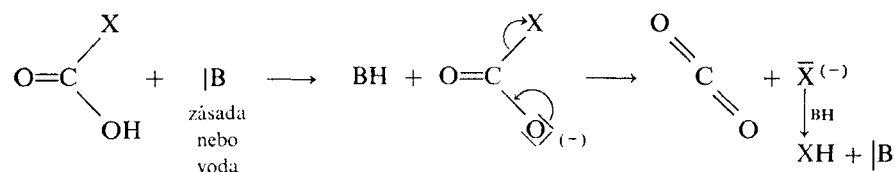
Jak rovnice ukazuje, spotřebuje se část tetrahydridohlinitanu lithného, který je poměrně drahý, první reakcí, kdy se uvolňuje vodík. Proto je výhodnější místo volných kyselin redukovat deriváty, a to hlavně estery. Pak probíhá redukce esteru hladce s množstvím tetrahydridohlinitanu lithného, které se na ni plně využije (str. 348). Tato redukce esterů kyselin na primární alkoholy má velký preparativní význam. V poslední době se tetrahydridohlinitan lithný, se kterým se pracuje v diethyletheru, což není rozpouštědlo při operacích ve větším měřítku zvláště oblíbené, nahrazuje bis(2-methoxyethoxy)-dihydridohlinitanem sodným (tzv. Synhydridem)  $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ . Ten je totiž rozpustný v benzenu nebo toluenu, které jsou sice také hořlaviny I. třídy, ale mají podstatně vyšší bod varu (zvláště toluen),

takže jsou méně nebezpečné. Synhydrid sám je také bezpečnější než tetrahydridohlinitan lithný, poněvadž nereaguje tak energicky s vlhkostí. Navíc se dodává spotřebiteli přímo v roztoku.

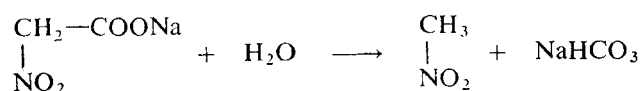
Podobný význam mají i redukce dalších funkčních derivátů kyselin komplexními hydridy. Jsou to redukce amidů a nitrilů na příslušné aminy (str. 463). Z redukci derivátů kyselin jsme rovněž už probrali redukce esterů na primární alkoholy sodíkem ve vroucím alkoholu (metoda Bouveaultova a Blancova) nebo Adkinsovou hydrogenací (str. 346). Neškodí znovu připomenout, že redukce esterů, amidů a nitrilů jako derivátů kyselin se provádějí prakticky všechny stejným způsobem.

### 12.3.3 Dekarboxylace kyselin

Rozklad karboxylových kyselin, při kterém se uvolňuje kysličník uhličitý, se nazývá dekarboxylace. Všechny kyseliny nedekarboxylují stejně snadno, některé dokonce vůbec nedekarboxylují. Podle způsobu dekarboxylace a ochoty k ní je můžeme rozdělit do tří kategorií: Alkanové a arenkarboxylové kyseliny dekarboxylují zpravidla velmi obtížně, a to až po převedení na sůl, resp. při zahřívání s alkalickým hydroxidem. Tuto dekarboxylaci už jsme poznali v souvislosti s výkladem o solích kyselin (str. 596). Druhou skupinu tvoří karboxylové kyseliny, které můžeme považovat za octovou kyselinu, substituovanou elektronegativními skupinami (jako NO<sub>2</sub>, COOR, C≡N, CCl<sub>3</sub>, COR, F). Takové kyseliny většinou dekarboxylují už zahříváním alkalických solí ve vodném roztoku. Příčinou těchto poměrně snadno probíhajících dekarboxylací je tah elektronů vyvolaný elektronegativní skupinou, který usnadňuje rozklad molekuly:



Takto se připravuje v laboratoři nitromethan zahříváním roztoku nitrooctanu sodného, který vzniká účinkem chloroctanu sodného na dusitan sodný:



Dalším typem kyselin, které dekarboxylují, jsou kyseliny malonová, alkylmalonové, dialkylmalonové a β,γ-nenasycené kyseliny. Všechny tyto látky dekarboxylují zahříváním, většinou nad bod tání. Dekarboxylace zde probíhá cyklickým mechanismem, který je možný jen u sloučenin této skupiny. Dále sem patří ještě dekarboxylace acet-

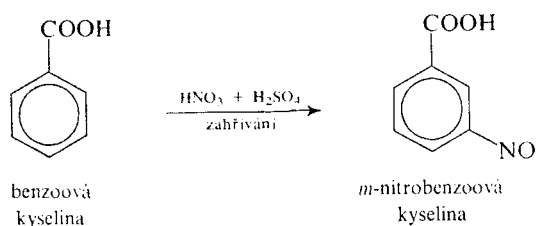


Kolbeho elektrosyntéza má význam pro přípravu nejen uhlovodíků, ale hlavně některých dikarboxylových kyselin z ester-solí dikarboxylových kyselin:



### 12.3.4 Reakce v uhlovodíkovém zbytku

Do této poslední kategorie přeměn karboxylových kyselin lze zařadit reakce alifatických kyselin s chlorem nebo bromem v přítomnosti červeného fosforu, kdy vznikají  $\alpha$ -chlorkyseliny a  $\alpha$ -bromkyseliny (str. 659), dále adice halogenů a halogenvodíků na nenasycené kyseliny (str. 660) a konečně elektrofilní substituce arenkarboxylových kyselin. Ty probíhají vzhledem k dezaktivujícím vlivům karboxylové skupiny poměrně neochotně a podle očekávání do polohy *meta*:



## 12.4 Syntézy karboxylových kyselin

### 12.4.1 Metody vycházející ze surovin o stejném počtu uhlíkových atomů

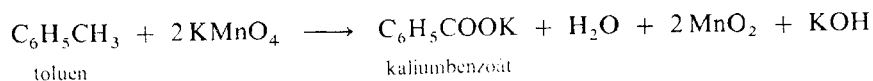
Jako výchozí látky se při těchto postupech uplatňují uhlovodíky, primární alkoholy, aldehydy a některé funkční deriváty kyselin. Metody vycházející z uhlovodíků, primárních alkoholů a aldehydů spočívají v oxidaci, jelikož tyto sloučeniny jsou nižšími oxidačními stupni kyselin. Příprava karboxylových kyselin z derivátů kyselin patří mezi způsoby hydrolytické.

#### 12.4.1.1 Oxidace uhlovodíků, primárních alkoholů a aldehydů

Oxidace alkanů na kyseliny je sice proveditelná, ale není jednoznačná, probíhá na více místech molekuly uhlovodíku, takže vzniká směs kyselin. V průmyslu se ujala katalytická oxidace směsi alkanů vzduchem. Při tom vzniká bohatá směs oxidačních produktů (alkoholy, ketony, kyseliny), ze které se kyseliny izolují převedením na sodné soli. V laboratorním měřítku se však oxidace alkanů neužívá.

## Oxidace aromatických uhlovodíků

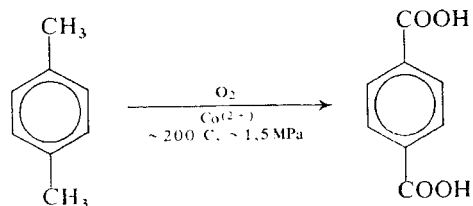
Nejširší použití pro přípravu kyselin oxidací mají aromatické uhlovodíky. Dnešná mála největší význam výroba benzoové kyseliny oxidací toluenu roztokem manganistanu draselného za tepla:



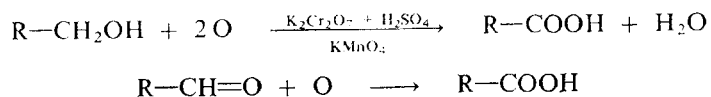
Podobně lze uskutečnit oxidaci *p*-xylynu na tereftalovou kyselinu, která je důležitou surovinou pro výrobu polyesterových vláken – Tesilu, Terylenu (str. 625).

Dnes k těmto klasickým způsobům přistupuje ještě oxidace vzduchem, která v některých případech zcela převládla.

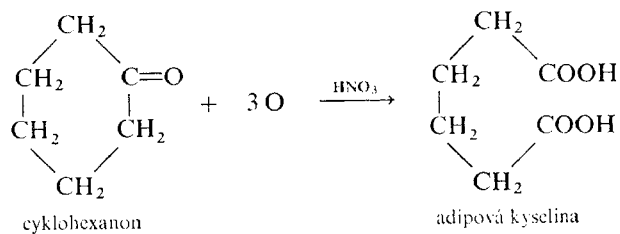
Tak se vyrábí např. tereftalová kyselina katalytickou oxidací *p*-xylynu vzduchem:



Oxidace primárních alkoholů nebo aldehydů na karboxylové kyseliny patří k běžným metodám a provádí se často. V laboratorním měřítku se k těmto účelům používá buď roztok manganistanu draselného, nebo zahřívání se směsí dvojchromanu draselného a kyseliny sírové:



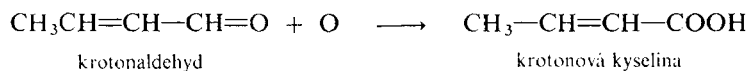
Příkladem použití oxidace ketonů k přípravě kyselin je oxidace cyklohexanonu na glutarovou kyselinu a cyklohexanonu na kyselinu adipovou. Tyto oxidace se uskutečňují zředěnou kyselinou dusičnou:



Obvykle se při přípravě adipové kyseliny vychází z cyklohexanolu, z něhož cyklohexanon jako první oxidační produkt vzniká.



Oxidace alkoholů a aldehydů na kyseliny se v technické praxi provádějí vzduchem na katalyzátorech (např. na kobaltnatých a nikelnatých solích). Tak se vyrábí např. oxidací ethanolu nebo acetaldehydu octová kyselina a oxidací krotonaldehydu krotonová kyselina:

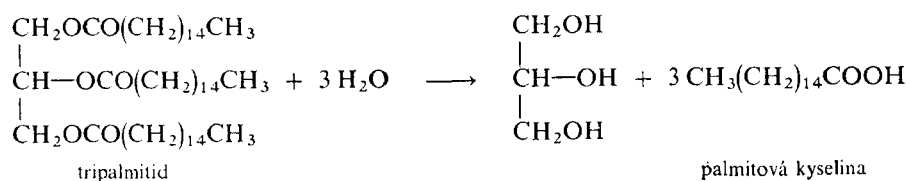


#### 12.4.1.2 Hydrolýza funkčních derivátů kyselin

Z funkčních derivátů se k získávání kyselin používá hydrolýzy esterů, amidů a nitrilů.

Pro přípravu některých vyšších mastných kyselin jsou z přírodních surovin vhodné tuky a oleje.

Z tuků a olejů se získávají příslušné kyseliny hydrolýzou. Tak např. v palmovém oleji je obsažen tripalmitid, ester palmitové kyseliny s glycerolem. Tripalmitid se varem se zředěnou minerální kyselinou hydrolyzuje na kyselinu palmitovou a glycerol:

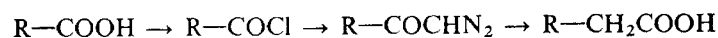
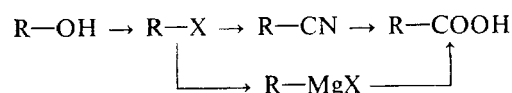


Hydrolýza nitrilů na karboxylové kyseliny obvykle navazuje na přípravu nitrilů, která z hlediska našeho rozdělení metod patří mezi způsoby syntetické. Podobně hydrolýza amidů se uplatňuje při Arndtově–Eistertově syntéze (viz dále).

#### 12.4.2 Syntézy karboxylových kyselin ze surovin obsahujících menší počet uhlíkových atomů

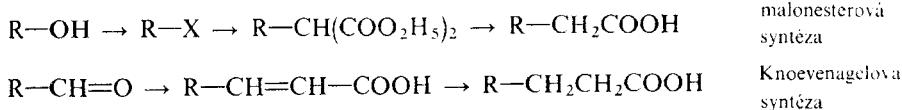
Používané postupy se různí podle toho, zda se má získat kyselina obsahující v molekule o jeden nebo o dva nebo více atomů uhlíku než výchozí surovina. Volba vhodné metody se dále řídí tím, které suroviny jsou právě k dispozici. Výklad o syntetických metodách k přípravě karboxylových kyselin začneme uvedením schémat jednotlivých postupů:

Prodloužení o jeden atom uhlíku:



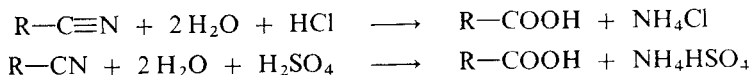
nitrilová  
syntéza  
Grignardova  
syntéza  
Arndtova–Eis-  
tertova syntéza

Prodloužení o dva atomy uhlíku:

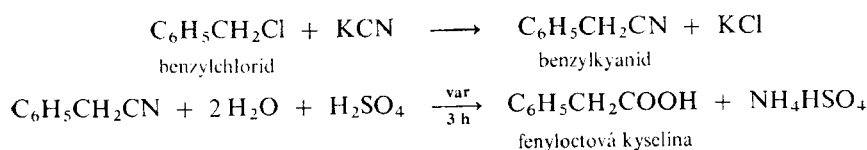


#### 12.4.2.1 Nitrilová syntéza

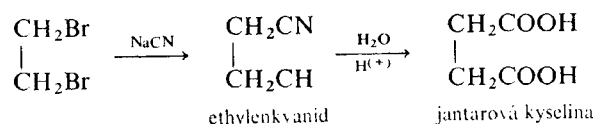
Jak ukazuje úvodní schéma, jde v konečném stadiu o hydrolyzu nitrilu na kyselinu. Tato hydrolyza se provádí vařením nitrilu se zředěnou chlorovodíkovou nebo sírovou kyselinou několik hodin pod zpětným chladičem:



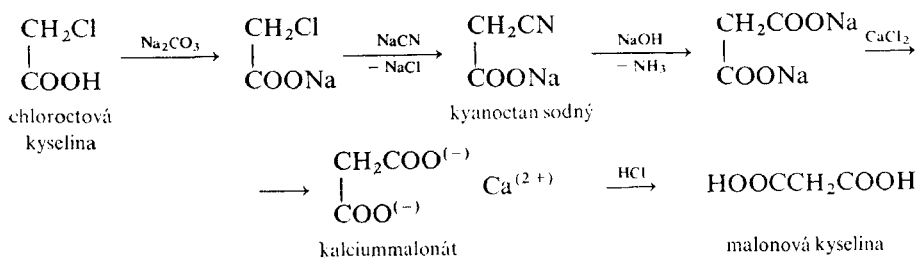
Potřebný nitril se připraví zpravidla působením alkalického kyanidu na halogenderivát. Tak např. benzylchlorid můžeme použít k syntéze fenylactové kyseliny, když jej nejprve přeměníme reakcí s alkalickým kyanidem na benzylkyanid, který pak hydrolyzujeme zahříváním se zředěnou minerální kyselinou nebo s roztokem alkalického hydroxidu:



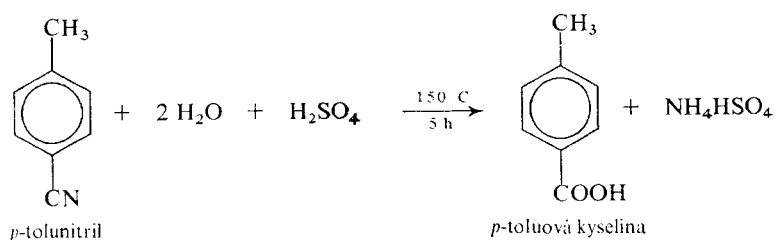
Podobně lze získat jantarovou kyselinu z ethylendibromidu:



Nitrilová syntéza je jednou z reakcí, kterých se někdy používá i v průmyslovém měřítku. To je případ syntézy malonové kyseliny z kyseliny chloroctové. Poslední operace, hydrolyza kyanoctanu sodného, vyžaduje vzhledem k citlivosti volné malonové kyseliny při zahřívání (str. 599) zvláštní podmínky, tj. zahřívání s hydroxidem sodným (dekarboxylace neprobíhá).



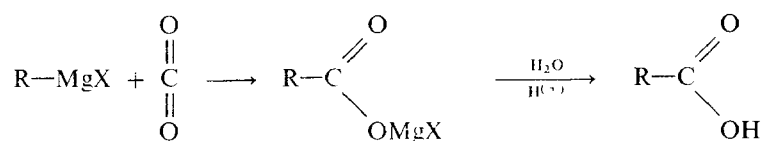
V aromatické řadě se nitrily snadno připraví Sandmeyerovou reakcí (str. 475). Jejich hydrolyzou se získají aromatické kyseliny:



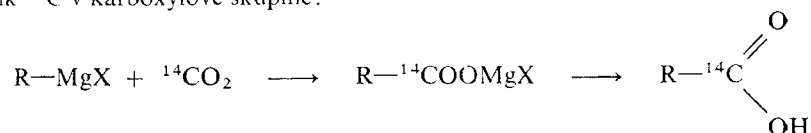
#### 12.4.2.2 Grignardova syntéza kyselin

Tento laboratorní způsob se používá tehdy, když příprava nitrilu probíhá obtížně nebo vyžaduje více operací

Nejprve se reakcí halogenderivátu s hořčíkem v etheru připraví Grignardovo činidlo (str. 274), jeho roztok v etheru se nalije na pevný kysličník uhlíčitý a získaný produkt se rozloží zředěnou minerální kyselinou.

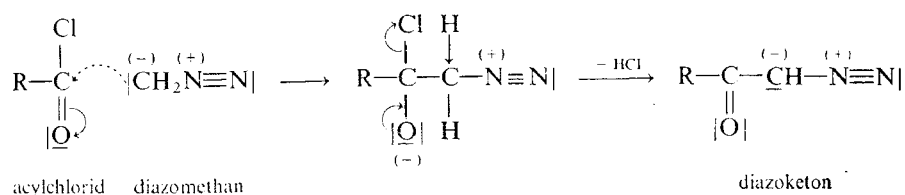


Grignardovy reakce se používá zejména k přípravě kyselin obsahujících radioaktivní uhlík  $^{14}\text{C}$  v karboxylové skupině:



#### 12.4.2.3 Arndtova–Eistertova syntéza

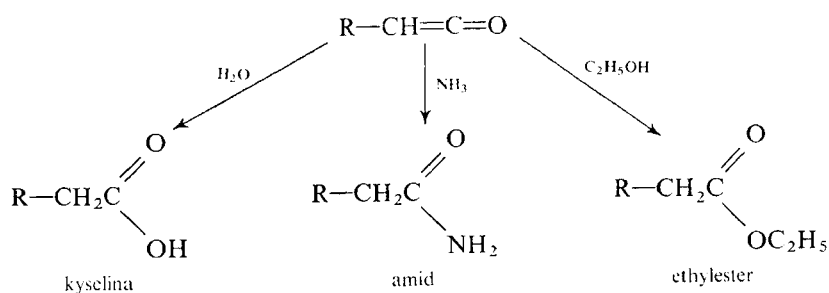
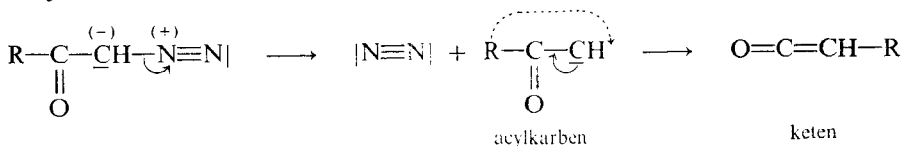
Arndtovou–Eistertovou reakcí lze získat z kyseliny její nejbližší homolog. První fáze je příprava chloridů kyselin (str. 619) a jejich reakce s přebytkem diazomethanu. Přitom se diazomethan připojuje prostřednictvím volného elektronového páru na uhlíku k atomu uhlíku karboxylové skupiny acylchloridu. Přechodný adiční útvar ihned odštěpuje chlorovodík, čímž vzniká diazoketon:



Uvolněný chlorovodík reaguje s přebytečným diazomethanem na methyldiazoniumchlorid, který se jako nestálá sloučenina (str. 451) ihned rozkládá na dusík a methylchlorid:

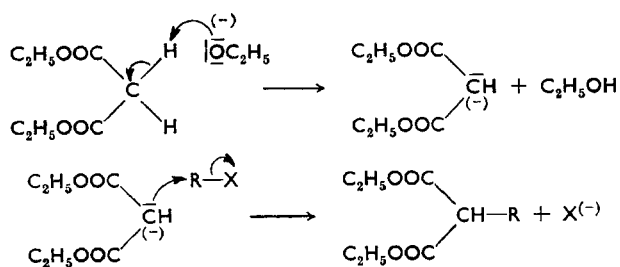


Diazoketony při zahřívání ve vodném, alkoholickém nebo amoniakálním roztoku v přítomnosti kyslíčnicku stříbrného uvolňují dusík za vzniku kyseliny, esteru nebo amidu. Přitom v diazoketonu dochází vlivem kladně nabitého dusíkového atomu k odštěpení dusíku, čímž vznikne útvar se sextetem na uhlíku (tzv. acylkarben), a proto nastává nukleofilní přesmyk uhlíkového zbytku za vzniku ketenu (str. 648), který aduje vodu, alkohol nebo amoniak:

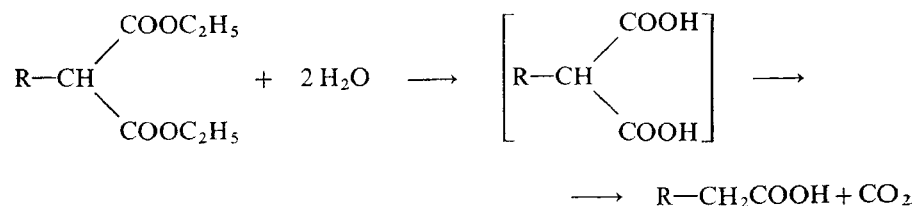


#### 12.4.2.4 Malonesterová syntéza

Při malonesterové syntéze se používá diethylester malonové kyseliny, u kterého jsou vodíky methylenové skupiny vlivem obou esterových skupin acidifikovány tak, že malonan vytváří sodnou sůl účinkem silných bezvodých zásad, jako je ethylalkoholát sodný, hydrid sodný apod. Anion této soli je silným nukleofilním činidlem a ochotně reaguje s alkyhalogenidy za vzniku diethylesteru alkylmalonové kyseliny.

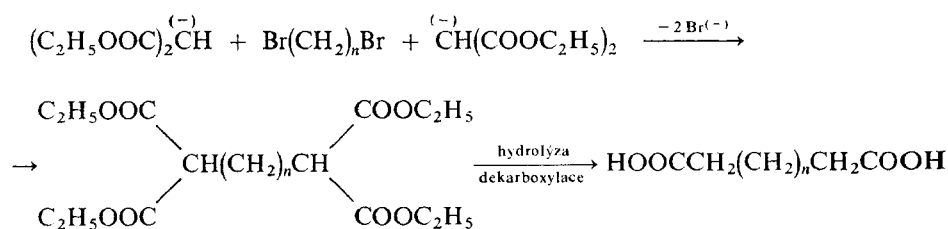


Estery alkylmalonových kyselin se zahříváním se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou hydrolyzují, přičemž přechodně vzniká alkylmalonová kyselina, která za zvýšené teploty snadno dekarboxyluje:



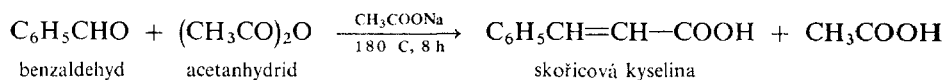
Decarboxylaci alkylmalonových kyselin vystihuje cyklický mechanismus (str. 599).

Malonesterové syntézy se také může použít k přípravě  $\alpha,\omega$ -alkandikarboxylových kyselin tak, že se alkyluje sodná sůl malonesteru  $\alpha,\omega$ -dibromalkanem:

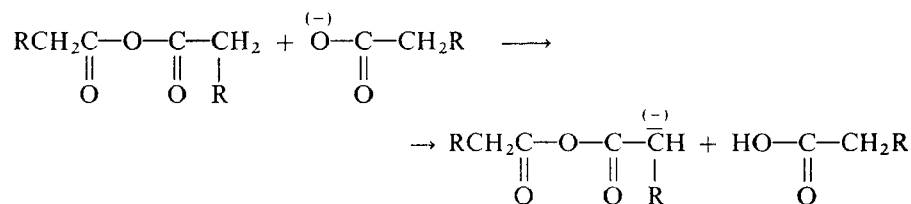


#### 12.4.2.5 Perkinova syntéza a příbuzné reakce

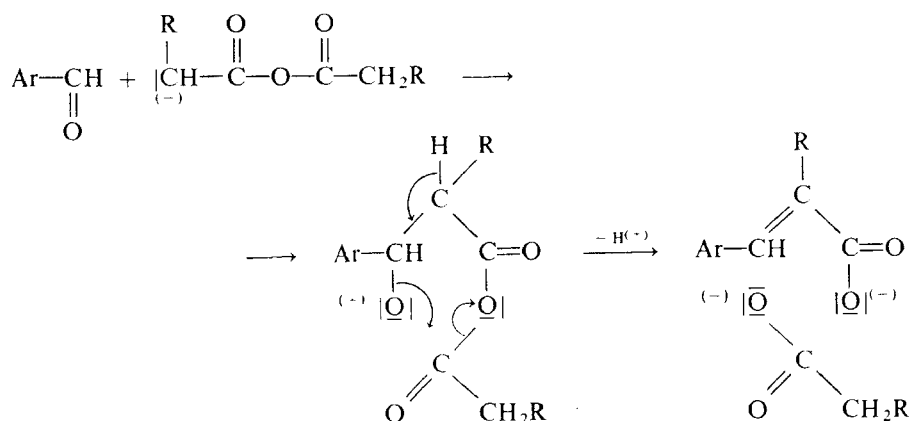
Jedna z nejstarších syntetických metod, Perkinova syntéza, spočívá v zahřívání aromatických aldehydů s anhydridem alifatické kyseliny v přítomnosti bazických katalyzátorů, většinou bezvodých alkalických solí kyseliny odpovídající použitému anhydridu. Klasickým příkladem je Perkinova syntéza *trans*-skořicové kyseliny:



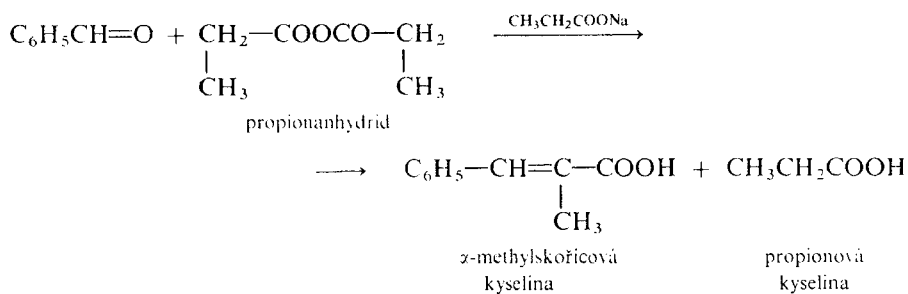
Vlivem zásaditého katalyzátoru vzniká z anhydridu kyseliny na uhlíku  $\alpha$  ke karboxylové skupině karbanion:



V další fázi reaguje karbanion jako nukleofilní činidlo s uhlíkem karbonylové skupiny aromatického aldehydu, načež se vzniklý meziprodukt cyklickým posunem elektronů rozpadne na anionty  $\beta$ -arylakrylové kyseliny, alifatické a na proton:



Podobně jako při aldolizaci je i při Perkinově syntéze prvním reakčním krokem odštěpení protonu z uhlíku  $\alpha$ , tj. v těsném sousedství elektronegativní skupiny, která svým indukčním a konjugčním efektem k odštěpení protonu napomáhá.

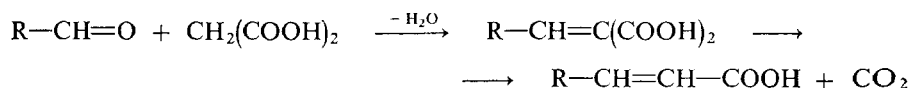


Kromě benzaldehydu reagují při Perkinově syntéze i jeho substituční deriváty.

Aromatické aldehydy dávají Perkinovu reakci proto, že ve vznikajících derivátech  $\beta$ -arylakrylových kyselin je dokonalá konjugace elektronů  $\pi$  dvojné vazby s aromatickým kruhem, a tendence dosáhnout tohoto energeticky výhodného uspořádání dvojných vazeb je hybnou silou celé syntézy. Perkinovu syntézu nelze provést s uspokojivými výtěžky ani s ketony (alifatickými i aromatickými), ani s alifatickými aldehydy.

Alifatické aldehydy vyžadují ke kondenzaci reaktivnější sloučeniny, než jsou anhydridy. Takovým derivátem je malonová kyselina. Kondenzace aldehydů s malonovou kyselinou se provádí zahříváním komponent v přítomnosti heterocyklických aminů pyridinu (str. 687) a piperidinu (str. 691). Při této Knoevenagelově syntéze pro-

běhne dekarboxylace primárního produktu kondenzace, tj. alkyldenmalonové kyseliny, na  $\alpha,\beta$ -nenasyčenou kyselinu:

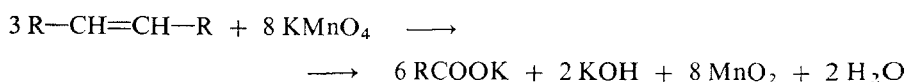


### 12.4.3 Odbourávací metody získávání karboxylových kyselin

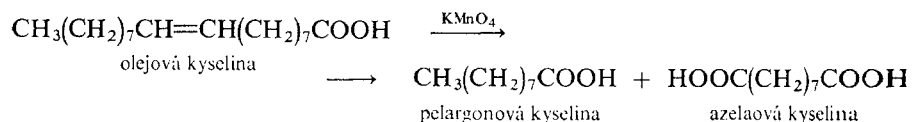
Jde většinou o oxidační postupy, při kterých dochází ke štěpení uhlíkatého řetězce v určitém požadovaném místě. Většinou jde o oxidaci nenasyčených sloučenin a ketonů.

#### 12.4.3.1 Oxidace nenasyčených sloučenin

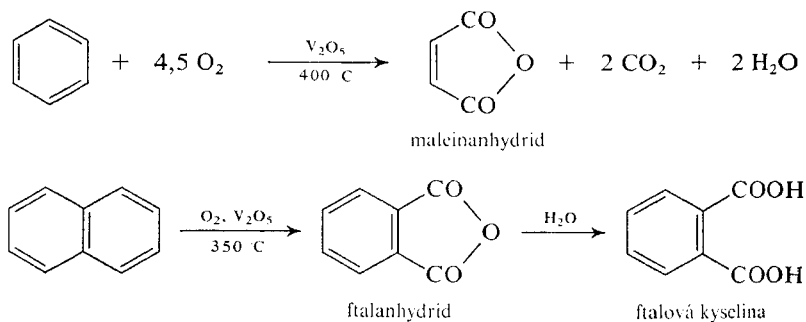
Pro preparativní účely je významná oxidace nenasyčených sloučenin, které se oxidují snáze než nasycené uhlovodíky a jednoznačně mezi uhlíky spojenými dvojnou vazbou. Oxidace se provádějí vodným roztokem manganistanu draselného zpravidla bez přídavku dalších činidel, takže vznikají draselné soli kyselin sekundárním účinkem hydroxidu draselného, který se tvoří při rozkladu manganistanu:



Do této kategorie lze zařadit přípravu pelargonové kyseliny a azelaové kyseliny oxidací olejové kyseliny manganistanem draselným:

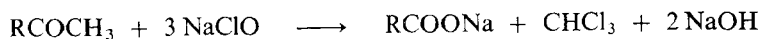


Průmyslově se provádí katalytická oxidace benzenu na maleinovou kyselinu a hlavně naftalenu na ftalovou kyselinu. Za uvedených reakčních podmínek (vysoké teploty) ovšem vznikající kyseliny dehydratují na anhydridy, ze kterých se kyseliny získají hydrolýzou:

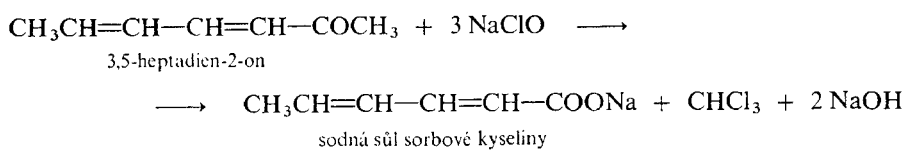
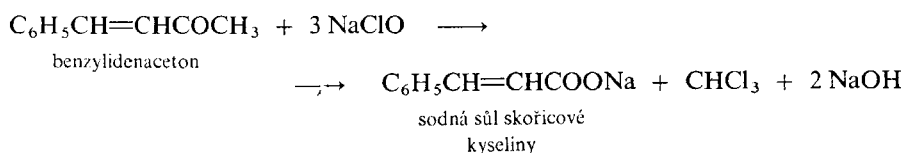
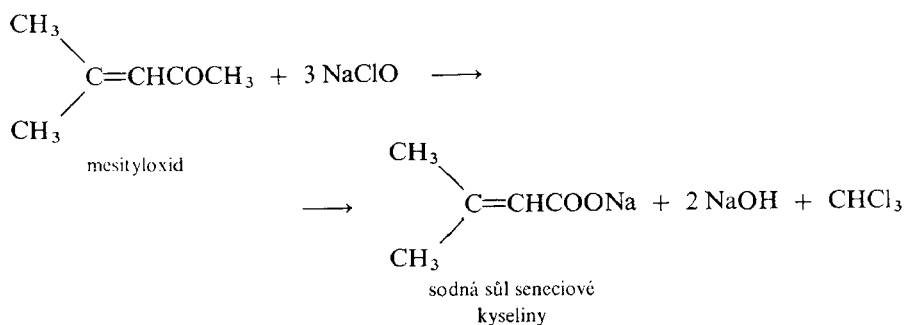


### 12.4.3.2 Oxidace ketonů

Ketony obsahující methylovou skupinu vázanou na skupinu karbonylovou lze velice mírně oxidovat na kyseliny o jeden uhlíkový atom chudší působením roztoku alkalického chlornanu nebo bromnanu (Liebenova oxidace). Jako první produkt vzniká  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trihalogenketon a ten se pak vlivem alkalického hydroxidu štěpí na sůl kyseliny a chloroform nebo bromoform (str. 291).



Poměrně mírné reakční podmínky předurčují Liebenovu reakci pro oxidaci některých  $\alpha,\beta$ -nenasycených ketonů na nenasyčené kyseliny:



### 12.4.4 Speciální metody získávání karboxylových kyselin

Zmíníme se stručně o způsobech, kterými se některé kyseliny vyrábějí ve velkém. Jsou to hlavně kyseliny mravenčí, octová, šfavelová, adipová a tereftalová. O výrobě benzoové, ftalové a maleinové kyseliny jsme se již dříve zmínili (str. 608).

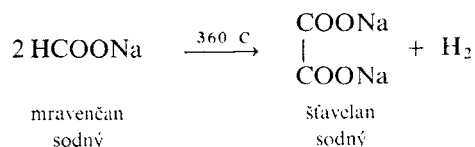
Mravenčí kyselina se vyrábí technicky reakcí kysličníku uhelnatého s hydroxidem sodným.





Vzniká mravenčan sodný, ze kterého se uvolňuje mravenčí kyselina. Kysličník uhelnatý se používá ve formě generátorového plynu; reakce se uskutečňuje za mírně zvýšeného tlaku (0,8 až 1,0 MPa) a za zvýšené teploty (120 až 130 °C). Místo hydroxidu sodného se používá levnější hydroxid vápenatý. Pak ovšem reakční teplota i tlak musí být vyšší (asi 160 °C při 5 MPa). Ze získaných solí se uvolňuje mravenčí kyselina koncentrovanou kyselinou sírovou v roztoku mravenčí kyseliny. Nakonec se destilací získává asi 80%ní mravenčí kyselina, která se odvodní vymražením.

Z mravenčí kyseliny (o bodu varu 101 °C) se vyrábí šťavelová kyselina tepelným rozkladem bezvodého mravenčanu sodného:



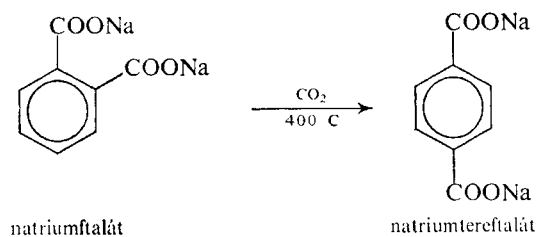
Vzniklý šťavelan sodný se převádí na nerozpustný šťavelan vápenatý a ten se rozkládá kyselinou sírovou. Po odsátí síranu vápenatého se odpařením filtrátu získá šťavelová kyselina ve formě dihydrátu o bodu tání 101,5 °C.

Nejčistší šťavelová kyselina (pro analytické účely) se vyrábí oxidací řepného cukru (sacharosy) zředěnou dusičnou kyselinou.

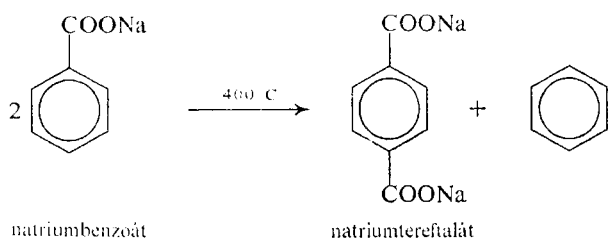
Octová kyselina se technicky získává katalytickou oxidací acetaldehydu vzduchem (str. 602). Starší výrobní způsoby buď vycházely z tzv. dřevního octa (kapalného podílu suché destilace bukového dřeva), nebo se využívalo biochemické oxidace ethylalkoholu. Tímto způsobem se dnes vyrábí vinný ocet, asi 8%ní vodný roztok octové kyseliny. Zředěný roztok ethylalkoholu stéká po bukových hoblovačkách infikovaných mikroby octového kvašení (*Mycoderma aceti*, *Bacterium aceti* aj.) a proti němu se zdola do kádě vede vzduch. Bezvodá octová kyselina vře při 118 °C a tuhne při 16,6 °C. Této kyselině se říká ledová octová kyselina.

Z dikarboxylových kyselin má značný význam adipová kyselina (pro výrobu polyamidových vláken – Nylonu 6.6). Kromě oxidace cyklohexanonu nebo cyklohexanolu (str. 601) lze k její výrobě použít katalytickou oxidaci cyklohexanu.

Velký význam má tereftalová kyselina (surovina pro výrobu polyesterových vláken – Tesilu, Terylenu). Vyrábí se oxidací *p*-xylynu, popř. *p*-cymenu (str. 601) nebo izomerací ftalové kyseliny, a to zahříváním sodné soli ftalové kyseliny na 400 °C pod tlakem v atmosféře kyslíčitého (aby se zabránilo dekarboxylaci):



Za podobných podmínek disproportionuje benzoan sodný na benzen a sodnou sůl tereftalové kyseliny. Tento pochod je výhodný tím, že se při něm zužtkovává toluen, jehož bývá dostatek. Toluen se zoxiduje na benzoovou kyselinu a ta se pak převádí v sodnou sůl potřebnou pro uvedenou disproportionaci. Přitom vzniká jako odpad benzen, který je vždy hledanou surovinou:



## 12.5 Funkční deriváty karboxylových kyselin

### 12.5.1 Základní typy a jejich názvosloví

Od karboxylových kyselin se odvozují dvě skupiny funkčních derivátů: a) deriváty, ve kterých je vodík karboxylové skupiny nahrazen kovem nebo uhlovodíkovým zbytkem, b) deriváty odvozené nahrazením hydroxylové skupiny v karboxylu halogenem, skupinou acyloxylovou, aminoskupinou, azidoskupinou, hydrazidoskupinou, nebo hydroxamovou skupinou. Podle toho rozeznáváme soli, estery, acylhalogenidy, anhydridy kyselin, amidy kyselin, azidy kyselin, hydrazidy kyselin a hydroxamové kyseliny:

$\text{R}-\text{COOM}$  soli kyselin

$\text{R}-\text{COOR}'$  estery

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$  anhydridy

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$  acylhalogenidy

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$  amidy

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{N}=\text{N}$  azidy

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$  hydrazidy

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{OH}$  hydroxamové kyseliny

Mezi deriváty kyselin patří také nitrily  $R-C\equiv N$  a keteny  $R-CH=C=O$ , protože hydrolyzou poskytují karboxylové kyseliny.

### 12.5.1.1 Nomenklatura esterů

Podobně jako názvy solí (str. 595) lze tvořit i názvy esterů karboxylových kyselin trojím způsobem: a) binární nomenklaturou, podobnou tvorbě českých názvů pro soli anorganických kyselin, b) z kmene latinizované<sup>1)</sup> formy triviálního názvu kyselin nebo z kmene systematického názvu kyseliny a zakončení -át nebo -oát. Takto vytvořenému názvu se předsadí název uhlovodíkového zbytku, který je součástí esterové skupiny, c) opisným způsobem, podobně jako se tvoří názvy solí (str. 595).

Prvním způsobem se pojmenovávají jen estery kyselin majících názvy českého původu (mravenčí, octová, máselná, šťavelová, jantarová) s omezením alkylů esterové skupiny na methyl a ethyl<sup>2)</sup>.

$HCOOCH_3$	mravenčan methylnatý	methylformiát <sup>a)</sup>	methylester mravenčí kyseliny
$CH_3COOC_2H_5$	octan ethylnatý	ethylacetát	ethylester octové kyseliny
$CH_3CH_2COOCH_3$	–	methylpropionát	methylester propionové kyseliny
$CH_3(CH_2)_2COOCH_2CH_2CH_3$	–	propylbutyrát	propylester máselné kyseliny
$C_6H_5COOCH_3$	–	methylbenzoát	methylester benzoové kyseliny
$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\   \\ COOC_2H_5 \end{array}$	šťavelan ethylnatý	diethyloxalát	diethylester šťavelové kyseliny
$CH_3(CH_2)_8COOCH_3$	–	methyldekanoát	methylester dekanové kyseliny
$C_6H_5CH=CHCOOCH_3$ <sup>b)</sup>	–	methylcinnamát	methylester skořicové kyseliny

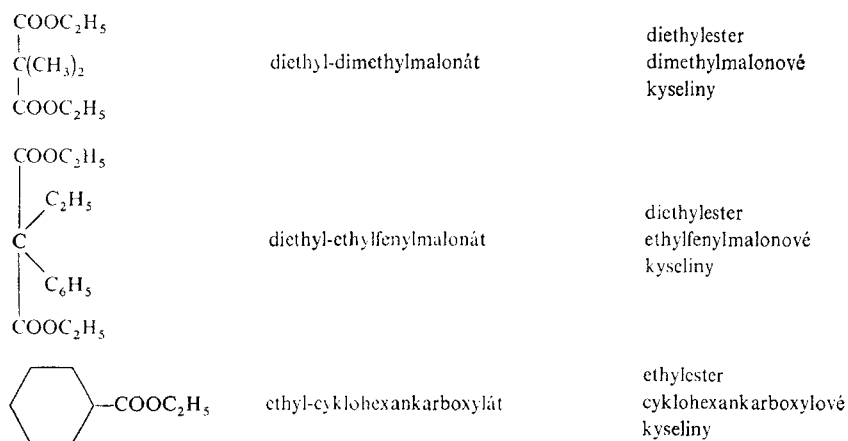
<sup>a)</sup> Při tvorbě názvů esterů mravenčí kyseliny podle verze b se mezi kmen form- a zakončení -át vkládá ještě písmeno i (pro rozlišení od slova „formát“).

<sup>b)</sup> Při tvorbě názvů respektujeme i estetická hlediska. Pokud by byl název esteru nebo soli, správně vytvořený podle zásad české nomenklatury, nelibozvučný (např. skořican methylnatý, kafran sodný), nedoporučujeme jej.

<sup>1)</sup> Latinizovanou formou se rozumí název vytvořený podle zásad latinského jazyka. Pro několik názvů kyselin, jejichž česká forma je odlišná od latinizované, uvádíme jejich etymologii: formica = mravenec, acetum = ocet, butyrum = máslo, oxalis = šťavel, cinnamum = skořice; succinít = jantar.

<sup>2)</sup> Názvy esterů tohoto typu navíc vyvolávají zakončením přídatného jména -natý představu dvojmocnosti. Je ovšem třeba si uvědomit, že jde o přezítok z dob, kdy se užívalo koncovky -natý jako dnes -ný.

Tám, kde by mohlo dojít k omylu nebo k nejasnostem, oddělujeme názvy uhlovodíkových zbytků v esterové skupině od další části názvu esteru divizem:



### 12.5.1.2 Nomenklatura acylhalogenidů

Acylly jsou zbytky vzniklé z kyseliny odtržením hydroxylové skupiny v karboxylu. Názvy acylových zbytků se tvoří z kmene latinizované formy triviálního názvu nebo z kmene systematického názvu kyseliny a zakončení -yl. Názvy acylhalogenidů se odvozují z názvu acylů připojením názvu halogenidů:

Výchozí kyselina	Acyl	Acylhalogenid
HCOOH mravenčí	HCO— formyl	HCOF formylfluorid
CH <sub>3</sub> COOH octová	CH <sub>3</sub> CO— acetyl	CH <sub>3</sub> COCl acetylchlorid
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH propionová	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO— propionyl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COBr propionylbromid
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH máselná	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO— butyryl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COCl butyrylchlorid
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH heptanová	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO— heptanoyl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COCl heptanoylchlorid
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ šťavelová	$\begin{array}{c} \text{CO—} \\   \\ \text{CO—} \end{array}$ oxalyl	$\begin{array}{c} \text{COCl} \\   \\ \text{COCl} \end{array}$ oxalylchlorid

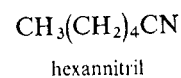
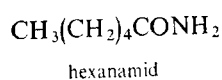
Výchozí kyselina	Acyl	Acylhalogenid
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ jantarová	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO—} \\   \\ \text{CH}_2\text{CO—} \end{array}$ sukcinyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COBr} \\   \\ \text{CH}_2\text{COBr} \end{array}$ sukcinylbromid
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ benzoová	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—}$ benzoyl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ benzoylfluorid

### 12.5.1.3 Nomenklatura anhydridů, amidů, hydrazidů, azidů, hydroxamových kyselin a nitrilů

Názvy těchto derivátů kyselin tvoříme z kmene latinizovaného triviálního názvu nebo z kmene systematického názvu (ten je shodný s názvem odpovídajícího uhlovodíku) a příslušného zakončení: -anhydrid, -amid, -hydrazid, -ylazid, -hydroxamová kyselina, -onitril, resp. -nitril:

$\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ acetanhydrid	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$ acetamid	$\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ acethydrazid
$\text{CH}_3\text{CON}_3$ acetylazid	$\text{CH}_3\text{CONHOH}$ acethydroxamová kyselina	$\text{CH}_3\text{CN}$ acetonitril

Příklady tvorby názvů derivátů kyselin, jejichž názvy se tvoří systematickým způsobem:



## 12.5.2 Fyzikální vlastnosti funkčních derivátů karboxylových kyselin

### 12.5.2.1 Teploty varu a tání

Acylchloridy, anhydridy, estery a nitrily jsou většinou kapalné. Chloridy a anhydridy monokarboxylových kyselin mají ostrý zápach. Naproti tomu estery kyselin, které samy páchnou nepříjemně, mívají příjemnou vůni. Zápach nitrilů bývá málo výrazný. Výjimkou je nejjednodušší nitril kyanovodík, který páchne po hořkých mandlích. Kyanovodík je jedovatý, toxické jsou i ostatní nitrily. Estery jsou většinou nerozpustné ve vodě a některé (např. isoamylacetát) slouží jako rozpouštědla (např. nátěrových hmot). Amidy a hydrazidy jsou většinou krystalické. To platí zejména o amidech, které mívají charakteristické body tání a v klasickém období organické chemie se

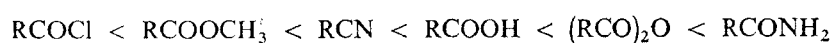
jich proto používalo k identifikaci kyselin. Srovnání fyzikálních vlastností karboxylových kyselin a jejich běžných derivátů ukazuje tab. 56.

Tabulka 56. Body varu karboxylových kyselin a jejich derivátů (ve °C)  
(hodnoty v závorkách odpovídají teplotám tání)

Kyselina	Chlorid	Anhydrid	Methylester	Amid	Nitril
mravenčí 101 (8,6)	neznáme		32	192 (2)	26
octová 118 (16,0)	52	140	57	221 (82)	82
propionová 141	80	167	80	222 (80)	97
másečná 162,5	102	198	103	230 (116)	117
benzoová (122)	197	360 (42)	200	290 (127)	191

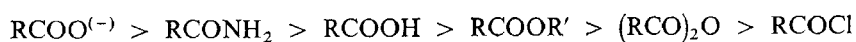
Z tabulky vyplývá, že body varů stoupají zpravidla v této řadě: chloridy, methylestery, nitrily, kyseliny, anhydridy, amidy.

Pořadí bodů varu:



### 12.5.2 Infračervená spektra derivátů kyselin

Poloha absorpčních maxim v infračervených spektrech pro karboxylovou skupinu je posunuta k nižším hodnotám vlnočtu v pořadí:



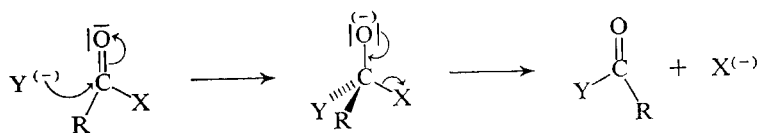
Absorpce C=O v kyselinách a jejich derivátech

acylchloridy	při $\tilde{\nu} = 1780$ až $1850 \text{ cm}^{-1}$
anhydridy	při $\tilde{\nu} = 1800$ až $1860 \text{ cm}^{-1}$
estery	při $\tilde{\nu} = 1735$ až $1755 \text{ cm}^{-1}$
kyseliny	při $\tilde{\nu} = 1650$ až $1740 \text{ cm}^{-1}$
amidy	při $\tilde{\nu} = 1650$ až $1690 \text{ cm}^{-1}$
soli kyselin	při $\tilde{\nu} = 1550$ až $1630 \text{ cm}^{-1}$
	při $\tilde{\nu} = 1400$ až $1465 \text{ cm}^{-1}$

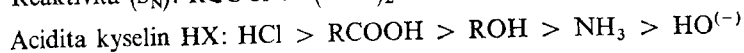
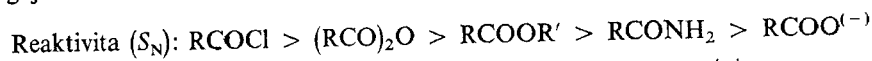
Karboxylové kyseliny a amidy vykazují ještě charakteristická maxima hydroxylové skupiny (při vlnočtu kolem  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) resp. primárních aminů (kolem  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 12.5.3 Acylace a acylační činidla

Karboxylové kyseliny a hlavně některé jejich funkční deriváty (chloridy, anhydridy a estery) se používají jako acylační činidla. Při acylacích jde většinou o reakci nukleofilních činidel s deriváty kyselin, která probíhá ve dvou stupních – adice a eliminace:



Celý průběh acylační reakce závisí na prvním stupni, tj. na povaze derivátu kyseliny a nukleofilního činidla. Pokud jde o charakter derivátu kyseliny, platí, že čím je odstupující skupina X elektronegativnější a odpovídající kyselina HX silnější, tím snáze a rychleji reakce probíhá. V řadě běžných funkčních derivátů (chloridy, anhydridy, estery, amidy a soli kyselin) jsou nejreaktivnější chloridy, kdežto soli kyselin reagují velmi nesnadno:

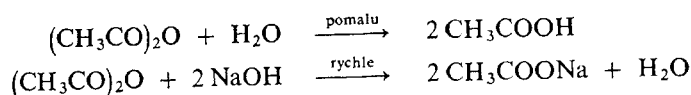


Reaktivita derivátů kyselin je závislá i na povaze uhlovodíkového zbytku, který je vázán s acylovou skupinou. Srovnáme-li reakci acetylchloridu a benzoylchloridu s vodou, shledáme, že acetylchlorid reaguje s vodou velmi rychle a bouřlivě, zatímco benzoylchlorid se vodou hydrolyzuje až po delším zahřívání:

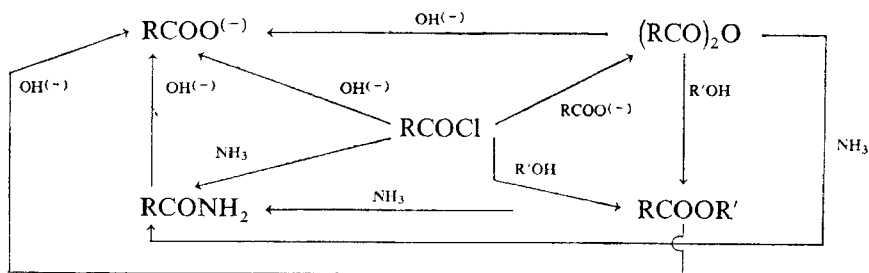


U benzoylchloridu zvyšuje konjugační efekt hustotu elektronů na atomu uhlíku karbonylové skupiny, a tím oslabuje sklon tohoto atomu k nukleofilní reakci. U acetylchloridu se uplatňuje indukční efekt, který působí podobně jako konjugační efekt u benzoylchloridu. Tento však je silnější, jak ukazuje srovnání acidit kyselin octové a benzoové (str. 589). U benzoylchloridu bude mít navíc nemalou úlohu sterické stínění karbonylové skupiny objemnou fenylovou skupinou. Proto je reaktivita benzoylchloridu s vodou podstatně menší než reaktivita acetylchloridu, takže benzoylace benzoylchloridem lze provádět ve vodě, dokonce v přítomnosti roztoku alkalického hydroxidu, který váže vznikající chlorovodík.

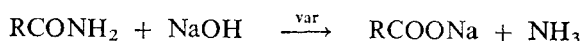
Důležitým faktorem je i nukleofilnost činidla; čím bude vyšší, tím rychleji bude reakce probíhat. Proto se např. všechny deriváty kyselin snáze hydrolyzují roztokem alkalického hydroxidu než samotnou vodou:



V uvedené řadě funkčních derivátů, jejichž odstupňovanou reaktivitu při nukleofilní substituci si dobře zapamatujeme, lze každý reaktivnější derivát vždy převést v derivát o menší reaktivitě. Tyto vztahy jsou velice důležité pro přípravu základních funkčních derivátů kyselin:



Acylhalogenidy, anhydridy, estery a amidy kyselin se hydrolyzují na karboxylové kyseliny. I tato hydrolyza je odstupňovaná podobně jako ostatní nukleofilní substituce na funkčních derivátech kyselin. Proto např. hydrolyza amidů vyžaduje až dlouhodobé zahřívání s hydroxidem sodným, ale hydrolyza acylhalogenidů někdy probíhá i s vodou a často již za studena.



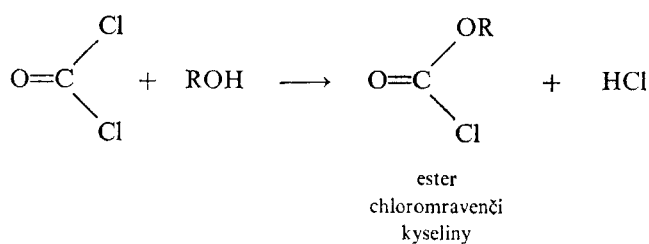
### 12.5.4 Chloridy karboxylových kyselin, fosgen

Z acylhalogenidů jsou nejdůležitější acylchloridy. Současně s nimi probereme i dichlorid uhličitý kyseliny – fosgen  $\text{COCl}_2$ .

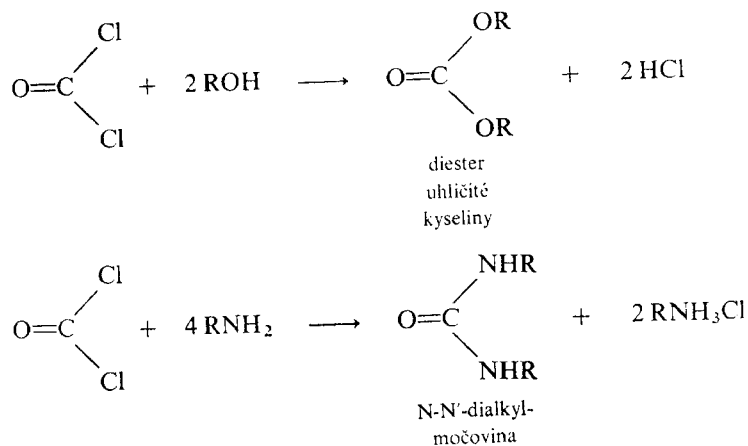
#### 12.5.4.1 Vlastnosti acylchloridů a fosgenu

O fyzikálních vlastnostech chloridů kyselin už byla zmínka (str. 614). Fosgen je bezbarvý plyn (o bodu varu  $8^\circ\text{C}$ ) slabého zápachu, velmi jedovatý. Za první světové války bylo fosgenu použito jako bojové látky dusivé povahy. Fosgen se získává vedením kyslíčnicku uhelnatého a chloru přes aktivní uhlí při  $200^\circ\text{C}$  nebo při slunečním světle (řecky fos = světlo, gennaó = tvořit).

Hlavní typy chemických přeměn acylchloridů jsme rovněž probrali již při obecném výkladu o reakcích derivátů kyselin (str. 616). Fosgen se chová podobně a umožňuje tak přípravu řady důležitých derivátů:

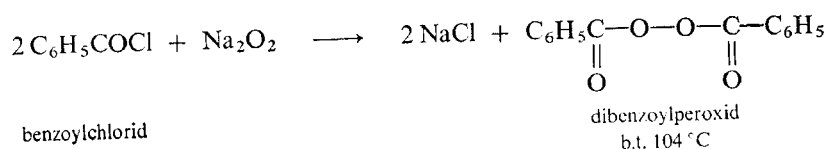




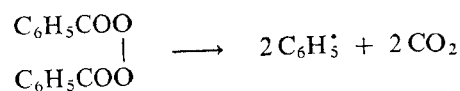


Acylchloridy jsou výchozími surovinami k přípravě esterů, anhydridů, amidů a azidů kyselin (str. 617). Už jsme poznali použití acylchloridů při Friedelově–Craftsově acylaci (str. 220) i při redukci na aldehydy (str. 523).

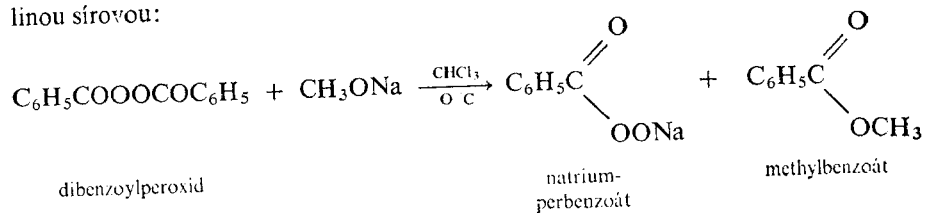
Z ostatních acylačních reakcí chloridů karboxylových kyselin je třeba uvést reakci s peroxidem sodíku. Důležitá je reakce benzoylchloridu s peroxidem sodíku, při které vzniká dibenzoylperoxid:

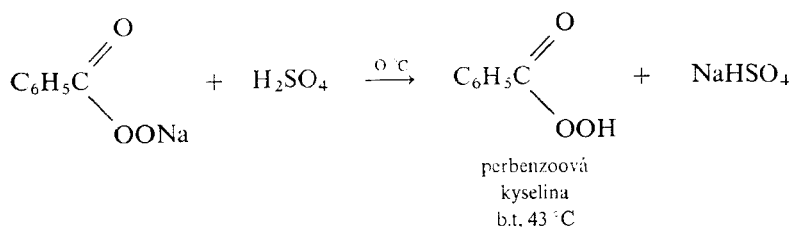


Dibenzoylperoxidu se používá jako katalyzátoru radikálových polymerací, neboť se snadno rozkládá na kyslíčnick uhličitý a fenylový radikál:

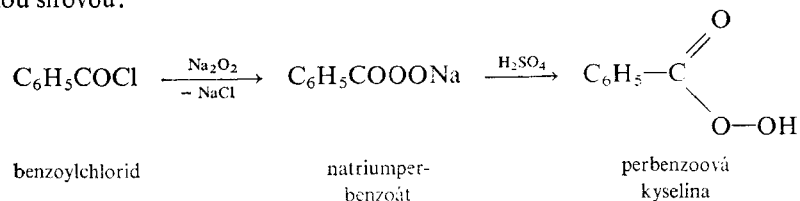


Z dibenzoylperoxidu se připravuje perbenzoová kyselina, a to rozkladem methylalkoholátem sodným a uvolněním perbenzoové kyseliny ze vzniklé sodné soli kyselinou sírovou:





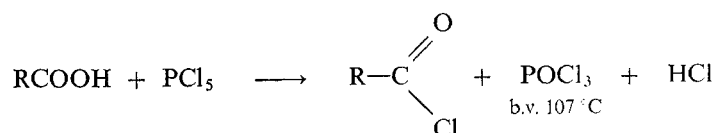
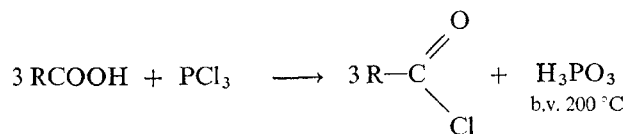
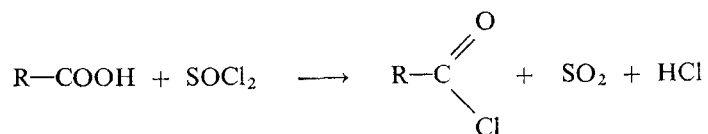
Roztok perbenzoové kyseliny v organickém rozpouštědle se získá také reakcí benzoylchloridu s ekvimolekulárním množstvím peroxidu sodíku a pak okyselením kyselinou sírovou:



Peroxykyseliny jsou většinou nestálé a zahříváním se rozkládají zpravidla za výbuchu. Proto se s nimi obvykle pracuje v roztoku. Už dříve jsme poznali použití peroxykyselin k přípravě epoxidů z olefinů (str. 386).

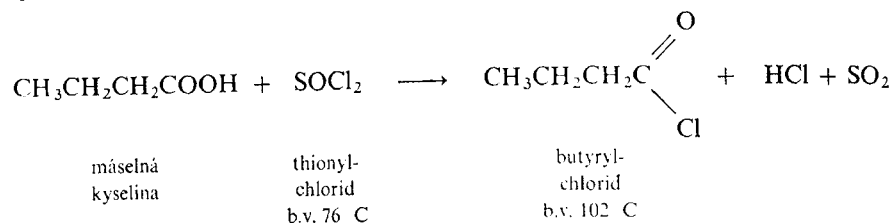
#### 12.5.4.2 Získávání acylchloridů

K přípravě acylchloridů slouží reakce karboxylových kyselin s chloridy síry a fosforu, hlavně s chloridem thionylu, s chloridem fosforitým a s chloridem fosforečným:



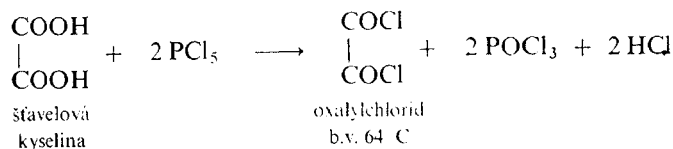
Výběr činidla k přípravě acylchloridů se zpravidla řídí podle toho, jak snadno lze izolovat produkt ze vzniklé směsi. Z tohoto hlediska se zdá nejvýhodnější chlorid

thionylu, který dává plynné vedlejší produkty (kysličník sířičitý a chlorovodík), jež z reakční směsi unikají. Většinou se ovšem musí při přípravě acylchloridů používat chlorid thionylu v přebytku. Po skončení reakce se reakční směs obvykle zpracovává destilací. Jelikož však chlorid thionylu vře již při teplotě 76 °C, hodí se jinak velice snadný tzv. thionylchloridový způsob jen pro přípravu takových chloridů, které mají vyšší bod varu. Příkladem je příprava chloridu máslé kyseliny (butyrylchloridu):

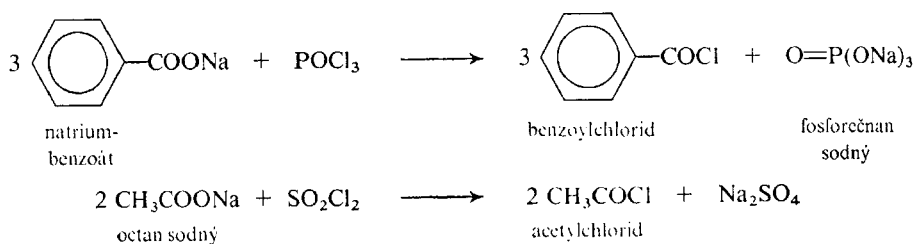


Z podobného hlediska posuzujeme i ostatní způsoby přípravy acylchloridů. Volíme vždy takový, při kterém je mezi bodem varu acylchloridu a bodem varu vedlejšího produktu dostatečný rozdíl.

Podobnými postupy jako chloridy monokarboxylových kyselin se získávají i dichloridy kyselin dikarboxylových.



V technické praxi, kdy zpravidla záleží na tom, aby se surovin co nejlépe využilo a aby pokud možno nevznikaly nepříjemné vedlejší produkty, se k získávání acylchloridů používá reakci bezvodých sodných solí s chloridem fosforylu nebo s chloridem sulfurylu:

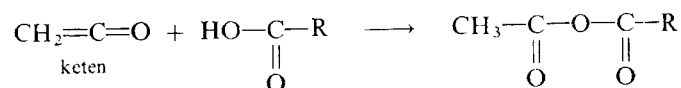


Acylbromidy většinou připravujeme působením bromidu fosforitého na kyseliny. Reakce je obdobou přeměny kyselin na acylchloridy působením chloridu fosforitého.

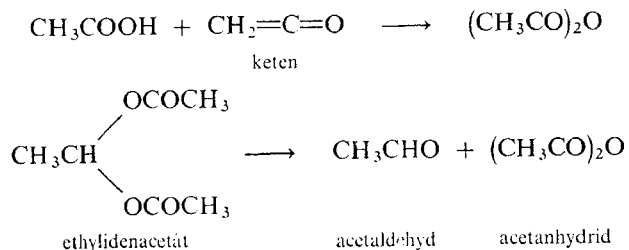




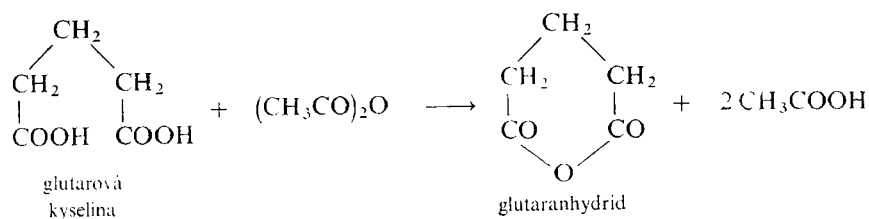
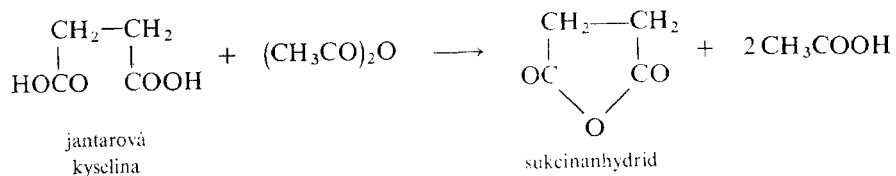
Smíšené anhydridy octové kyseliny s jinou kyselinou vznikají reakcí ketenu s kyselinou:



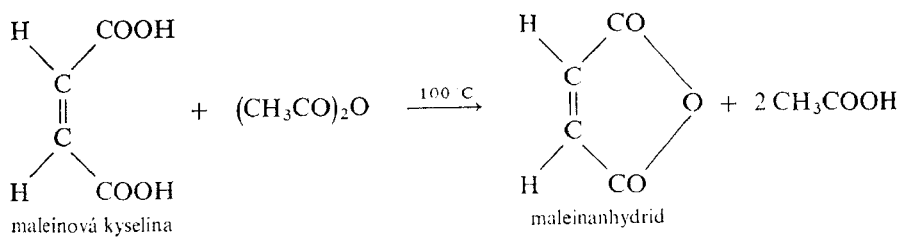
Podobně se vyrábí i acetanhydrid, tj. získává se adicí octové kyseliny na keten. Jinou cestou k výrobě acetanhydridu je tepelný rozklad ethylidendiacetátu:



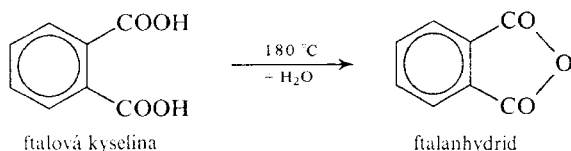
Dikarboxylové kyseliny, od kterých lze odvodit cyklické anhydridy s kruhem pětičlenným nebo šestičlenným, tvoří tyto anhydridy zahříváním nebo účinkem acetanhydridu, popř. acetylchloridu:



Z nenasycených dikarboxylových kyselin snadno tvoří anhydrid maleinová kyselina a zvláště kyselina methylmaleinová.



Z benzendikarboxylových kyselin dává anhydrid pouze ftalová kyselina, a to již pouhým zahříváním:



Ftalanhydrid, který je důležitým technickým produktem, se vyrábí z naftalenu katalytickou oxidací vzduchem (str. 608).

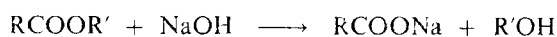
## 12.5.6 Estery karboxylových kyselin

### 12.5.6.1 Vlastnosti esterů

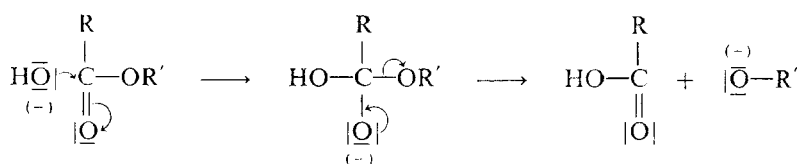
Fyzikální vlastnosti esterů již byly stručně probrány (str. 614). Chemické přeměny esterů probíhají buď na esterové skupině, nebo mimo ni.

#### 12.5.6.1.1 Reakce esterů na esterové skupině

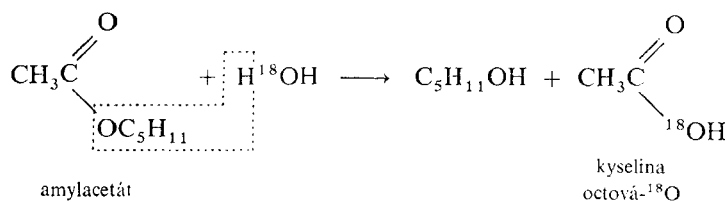
Řadu reakcí esterů jsme už poznali v kapitole věnované přeměnám funkčních derivátů kyselin (str. 617). Jde většinou u nukleofilní reakce, které jsou základem přípravy amidů, hydrazidů a hydroxamových kyselin (str. 617) z esterů účinkem aminů, amoniaku, hydrazinu nebo hydroxylaminu. Sem patří i hydrolýza esterů zahříváním s roztokem alkalického hydroxidu, kdy vzniká alkohol a alkalická sůl karboxylové kyseliny:



Alkalická hydrolýza esterů probíhá tak, že hydroxylové anionty atakují estery na uhlíku karboxylové skupiny a reakce pokračuje posunem elektronů:

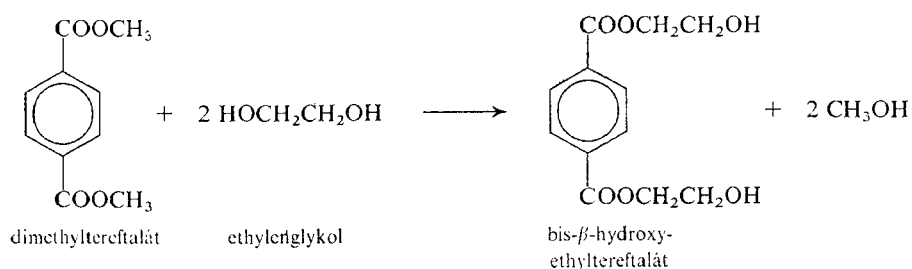


Hydrolýza amylacetátu roztokem alkalického hydroxidu a vodou s kyslíkem  $^{18}\text{O}$  ukázala, že tento „těžký“ kyslík přechází do kyseliny, tj. že alkohol vzniká z alkoxylové skupiny esteru a vodíku z vody:





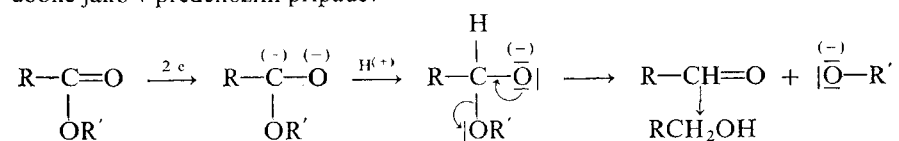
Reesterifikace se provádí v technickém měřítku při výrobě polyesterových vláken (Tesilu, Terylenu) (str. 652). Vychází se z dimethylesteru tereftalové kyseliny, který se reesterifikací ethylenglykolem v přítomnosti alkoholátu přeměňuje na bis- $\beta$ -hydroxyethyltereftalát tereftalové kyseliny:



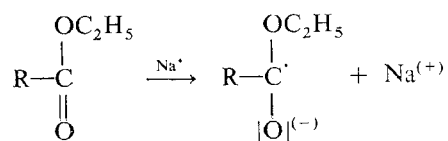
Preparativně nesmírně cenná je reakce esterů s Grignardovým činidlem (str. 350), která dává alkoholy terciární, popř. sekundární (ty vznikají při reakci s estery mravenčí kyseliny).

Redukci esterů se získají primární alkoholy. Používá se buď sodík ve vroucím alkoholu (Bouveaultova–Blancova redukce), nebo tetrahydridohlinitan lithný, popř. katalytická hydrogenace na Adkinsově katalyzátoru za vysokých teplot a tlaků (str. 346).

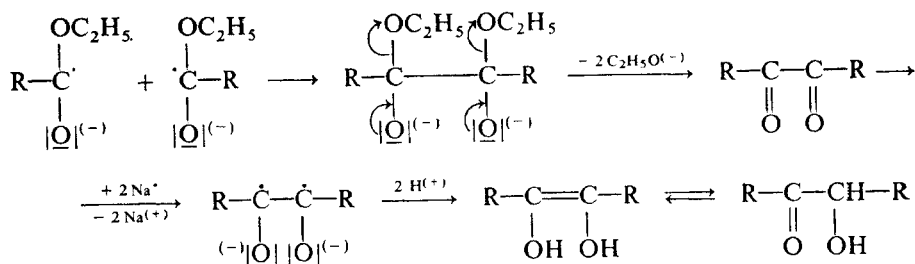
Při Bouveaultově–Blancově redukci esterů předává sodík esteru dva elektrony, načež vzniklý dianion přijímá proton z alkoholu. Takto získaný přechodný produkt se posunem elektronů štěpí na aldehyd a alkoholátový anion. Aldehyd se pak dále redukuje na alkohol. Při redukci esterů tetrahydridohlinitanem lithným se aduje hydridový anion na karbonylovou skupinu esteru a potom již postupuje redukce podobně jako v předchozím případě:



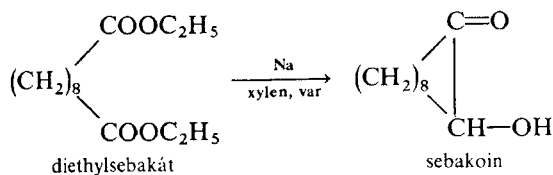
Od redukce podle Bouveaulta a Blanca se liší reakce esteru kyselin se sodíkem v přítomnosti rozpouštědel, která s ním nereagují (uhlovodíků nebo etherů). V tom případě probíhá tzv. *acyloinová kondenzace*, tvoří se  $\alpha$ -hydroxyketony čili acyloiny. Sodíkový atom působí na molekulu esteru za vzniku anionradikálu. Pak se spojí dva anionradikály na útvar, který se stabilizuje odštěpením dvou ethoxylátových aniontů. Vzniká  $\alpha$ -diketon, a ten se zredukuje na acyloin:







Acyloinové kondenzace se používá hlavně k přípravě cyklických acyloinů. V některých případech je tato reakce nejlepší metodou pro získávání cyklických sloučenin. Tak např. diethylester sebakové kyseliny poskytuje acyloinovou kondenzací 2-hydroxycyklodekanon (sebakoin):

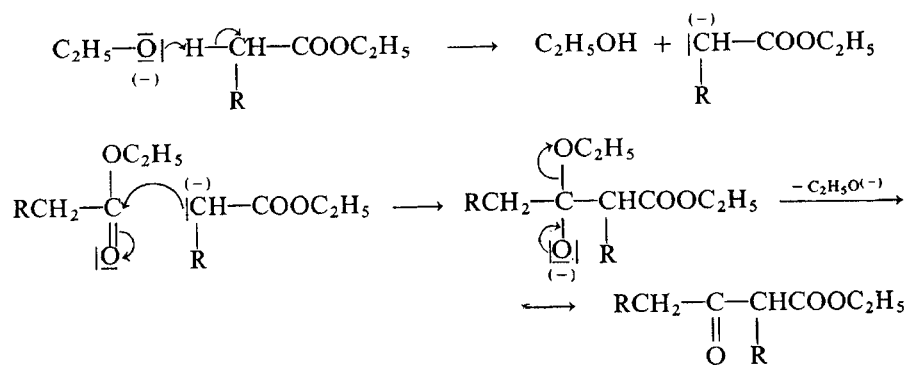


#### 12.5.6.1.2 Reakce esterů probíhající vedle karboxylové skupiny

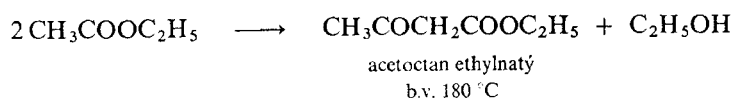
Poznali jsme již, že methylenová skupina v sousedství karboxylové skupiny má kyselé vlastnosti (str. 505). Příkladem byla aldolizace (str. 505) a použití diethylesteru malonové kyseliny k syntézám kyselin (str. 605).

Estery karboxylových kyselin, které obsahují na  $\alpha$ -uhlíku dva atomy vodíku, podléhají zahříváním s bezvodým alkoholátem, popř. se sodíkem, draslíkem, hydridem sodným nebo amidem sodným Claisenově kondenzaci za vzniku esterů  $\beta$ -keto-kyselin.

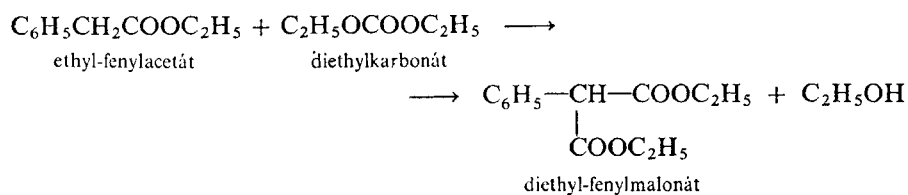
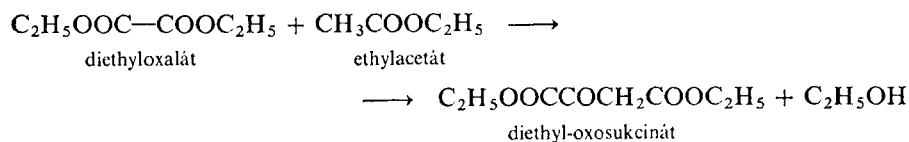
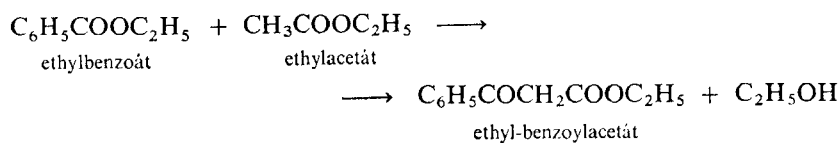
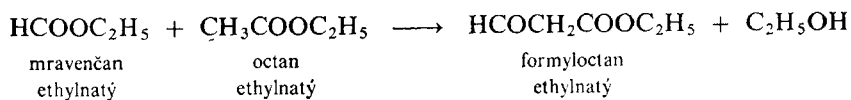
Reakce začíná odštěpením protonu z uhlíku  $\alpha$ , načež se vzniklý anion aduje na karboxylovou skupinu molekuly esteru. Pak dochází k odštěpení alkoxylátového aniontu a k vytvoření potřebného skeletu esteru  $\beta$ -keto-kyseliny:



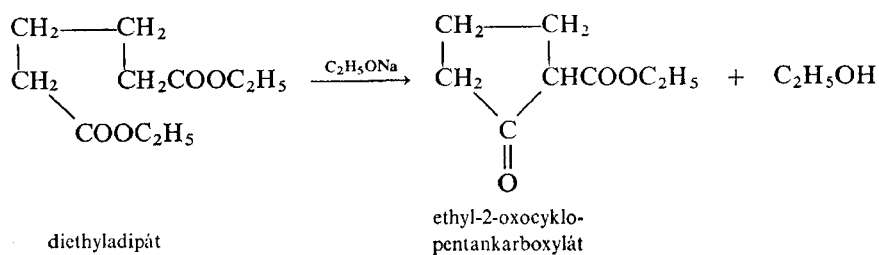
Klasickým příkladem Claisenovy kondenzace je výroba octoanu ethylnatého z octanu ethylnatého účinkem ethoxidu sodného:



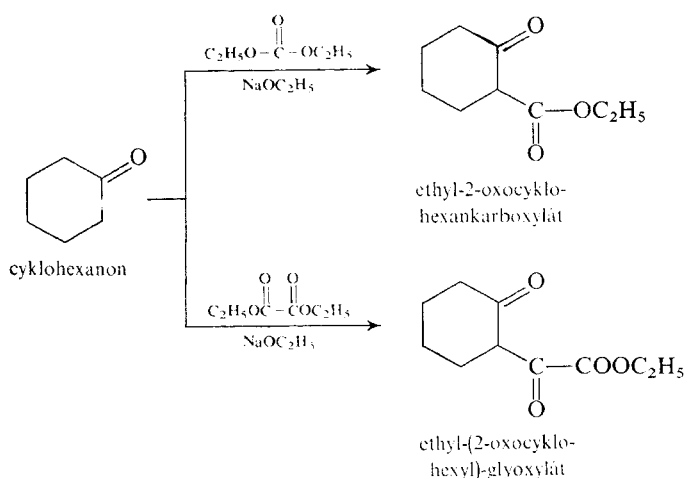
Kondenzace dvou molekul esterů různých kyselin, které mají vodíky na uhlíku  $\alpha$ , dává všechny čtyři možné produkty, takže reakce má malý preparativní význam. Jestliže však jeden ze dvou esterů neobsahuje vodík  $\alpha$ , má reakce jednoznačný průběh a používá se jí k preparativním účelům:



Zvláštním případem je intramolekulární kondenzace diethylesteru adipové kyseliny účinkem ethoxidu sodného. Tato tzv. *Dieckmannova kondenzace* je usnadněna vytvořením pětičlenného kruhu:

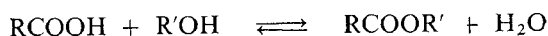


Mezi kondenzace Claisenova typu patří i reakce esterů kyselin s ketony. Poznali jsme kondenzaci acetonu s octanem ethylnatým jako metodu k přípravě nejjednoduššího  $\beta$ -diketonu – acetylacetonu (str. 525). Příkladem Claisenovy kondenzace ketonu s esterem, který sám nemůže kondenzovat, je reakce cyklohexanonu s diethylkarbonátem a diethyloxalátem:



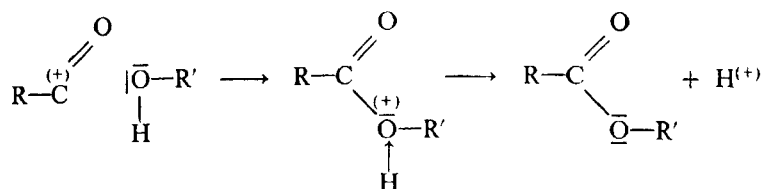
### 12.5.6.2 Syntézy esterů

Ačkoliv estery můžeme připravovat i z různých funkčních derivátů kyselin, zůstává nejběžnější preparativní metodou reakce kyselin s alkoholy či tzv. *esterifikace*:



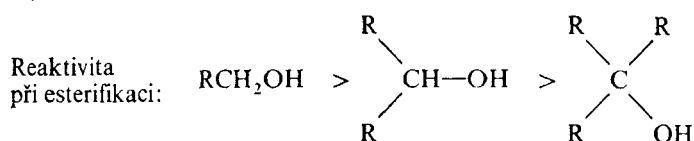
Esterifikace vyžaduje přítomnost vodíkových iontů. Jejich dodavatelem je minerální kyselina, která se zpravidla přidává ke směsi organické kyseliny a alkoholu. Bývá to buď koncentrovaná kyselina sírová, nebo plynný chlorovodík, který se uvádí do reakční směsi. Potom se reakční směs několik hodin vaří pod zpětným chladičem. Esterifikace je rovnovážná reakce. Rovnováhu posunujeme ve prospěch esteru odstraněním jednoho produktu (vody nebo esteru) z reakční směsi. Při přípravě výševroucích esterů se zpravidla odstraňuje voda destilací s rozpouštědlem, které spolu s alkoholem a vodou vytváří ternární konstantně vroucí směs (azeotropická esterifikace). Jako rozpouštědla se používají benzen, chloroform, chlorid uhličitý apod. Při azeotropické esterifikaci kondenzují páry konstantně vroucí směsi tak dlouho, až se kondenzát rozdělí na dvě vrstvy: na podíl, který obsahuje hlavně alkohol a rozpouštědlo, a podíl, který se skládá z alkoholu, rozpouštědla a vody. Tento vodný podíl se odstraňuje, kdežto druhý podíl se vrací do reakční směsi. Methylestery lze výhodně připravovat dlouhým varem směsi kyseliny s methanolem a ethylendichloridem v přítomnosti katalytického množství koncentrované kyseliny sírové. Methyl-



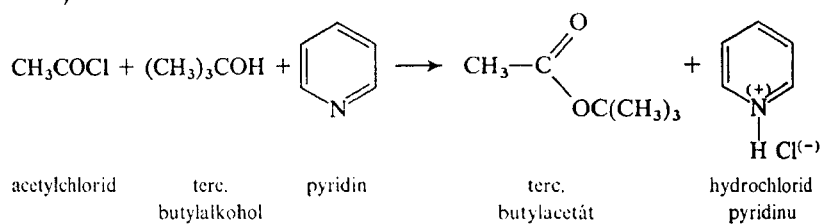


Při všech uvedených způsobech esterifikace se po skončení reakce většinou zředí reakční směs vodou, přebytečné kyseliny se zneutralizují (např. roztokem uhlíčitanu sodného), ester se vytřepe etherem, etherový roztok se vysuší, ether se oddestiluje a získaný ester se předestiluje nebo překrystaluje.

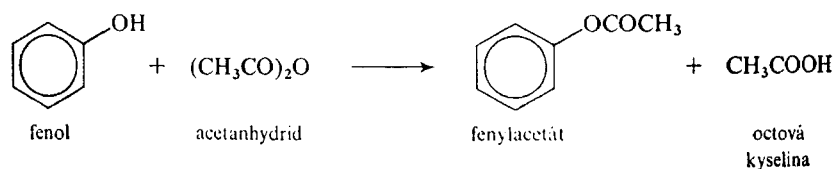
Pokud jde o strukturu alkoholu používaného při esterifikaci, reagují primární alkoholy snáze než alkoholy sekundární. Terciární alkoholy dávají neuspokojivé výsledky a za podmínek esterifikace alkoholy primárními a sekundárními většinou dehydratují.



Proto se k přípravě esterů terciárních alkoholů volí jiné metody, např. reakce chloridů kyselin s terciárními alkoholy v přítomnosti některých terciárních aminů (např. pyridinu):

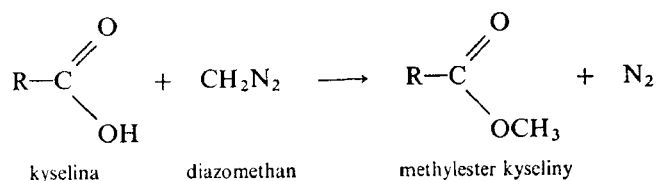


Estery fenolů většinou nelze získat přímou esterifikací, a připravují se proto reakcemi fenolů s chloridy nebo s anhydridy kyselin:



Jedním z nejsnazších způsobů přípravy esterů je reakce kyselin s diazouhlovdikou. Nejvíce se rozšířila příprava methylesterů pomocí diazomethanu. Metoda je velmi

výhodná a spočívá ve sliití etherového roztoku diazomethanu s roztokem kyseliny, oddestilování etheru a vyčištění methylesteru destilací nebo krystalizací:

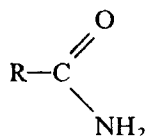


Příprava methylesterů pomocí diazomethanu není ovlivňována sterickými zábránami jako esterifikace, protože reakční mechanismy jsou odlišné. Při esterifikaci vzniká tranzitní stav adicí alkoholu na uhlík karboxylové skupiny (str. 629). Při přípravě methylesterů z kyselin a diazomethanu však reakce probíhá na kyslíku, kde se již vlivy objemných skupin sousedících s karboxylem neuplatňují tak silně jako na uhlíku karboxylové skupiny. Přeměnu kyselin na methylestery pomocí diazomethanu lze znázornit takto:



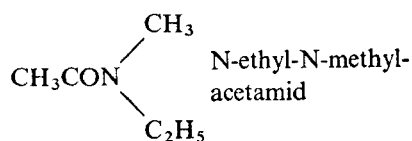
### 12.5.7 Amidy, imidy, hydrazidy, azidy a hydroxamové kyseliny

Základní typy těchto dusíkatých derivátů karboxylových kyselin byly stručně probírány spolu s jejich nomenklaturou (str. 611). Ze všech těchto sloučenin jsou nejdůležitější amidy:

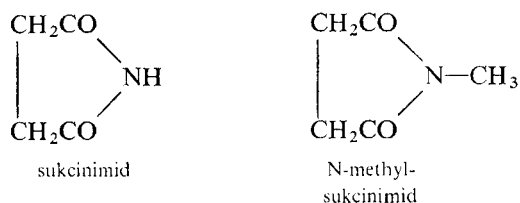
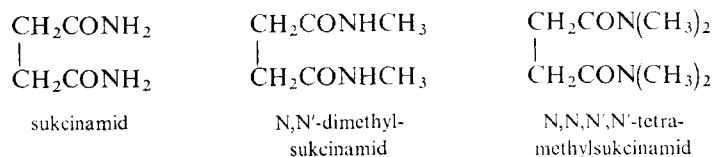


Kromě tzv. primárních amidů existují jejich deriváty, které odvodíme nahrazením atomů vodíku v amidové skupině uhlovodíkovými zbytky:

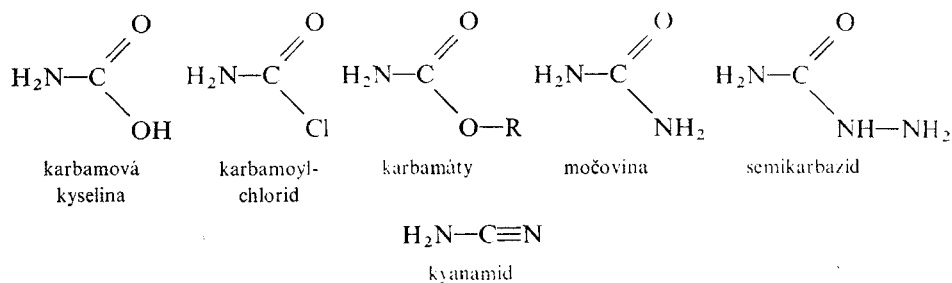
RCONHR'	N-alkylamidy kyselin	CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub>	N-methylacetamid
RCONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	anilidy kyselin	CH <sub>3</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	acetanilid
RCONR <sub>2</sub>	N,N-dialkylamidy kyselin	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N,N-dimethylformamid



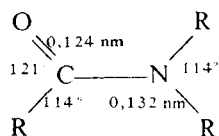
Dikarboxylové kyseliny vytvářejí vedle diamidů a substituovaných diamidů v některých případech ještě *imidy*. Jsou to imidy kyselin, které tvoří anhydridy s pětičlenným nebo šestičlenným kruhem (tj. kyselin jantarové, glutarové, maleinové, ftalové):



Mezi amidy řadíme i amid uhličitě kyseliny čili karbamovou kyselinu. Tato nestálá sloučenina je základem řady stabilních a důležitých derivátů:



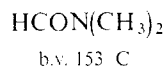
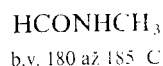
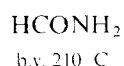
Jelikož amidy kyselin mají úzký vztah k životně velmi důležitým bílkovinám, byly důkladně studovány. Zjistilo se, že amidová skupina je planární a má tyto parametry:



### 12.5.7.1 Fyzikální vlastnosti dusíkatých derivátů kyselin

O infračervených spektrech a fyzikálních vlastnostech primárních amidů už byla zmínka (str. 615). Vysoké body varu primárních amidů a N-alkylamidů jsou způsobeny

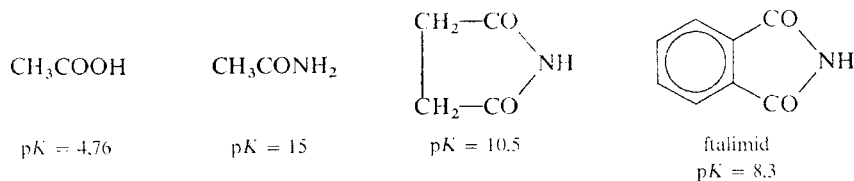
beny vodíkovými můstky. Naproti tomu N,N-dialkylamidy, u kterých vodíkové můstky nejsou možné, vykazují relativně nejnižší body varu.



Amidy vyšších monokarboxylových kyselin a imidy dikarboxylových kyselin jsou krystalické. Amidy jsou většinou rozpustné ve vodě a v polárních rozpouštědlech. Hydrazidy, azidy a hydroxamové kyseliny jsou kapalné nebo spíše krystalické sloučeniny.

### 12.5.7.2 Chemické vlastnosti

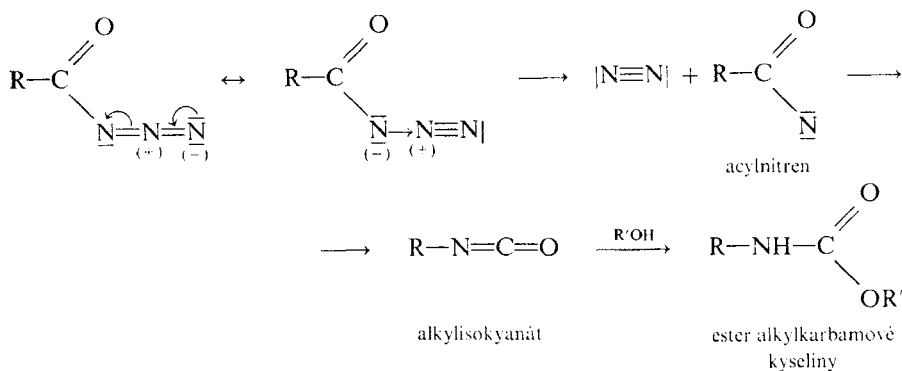
Jak ukazuje srovnání hodnot  $pK$ , jsou primární amidy velmi slabé kyseliny; o něco silnějšími „kyselinami“ jsou amidy dikarboxylových kyselin:



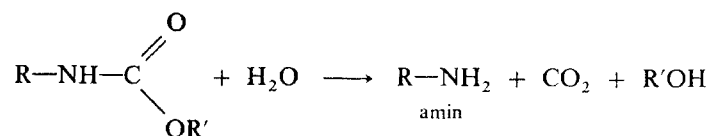
Ftalimid je už tak kyselý, že vytváří s hydroxidem draselným v alkoholickém roztoku draselnou sůl – kaliumftalimid. Jeho použití jsme poznali při Gabrielově syntéze primárních aminů (str. 466). Hydrazidy kyselin  $\text{RCONHNH}_2$  si zachovávají zásaditou povahu vlivem koncové bazické skupiny  $-\text{NH}_2$ . Hydroxamové kyseliny  $\text{R}-\text{CONHOH}$  jsou silně kyselé.

O redukci amidů na aminy (str. 463) i o Hofmannově odbourání primárních amidů na aminy už byla zmínka (str. 465). S touto reakcí souvisí i nejdůležitější přeměna hydrazidů a azidů kyselin, tj. jejich odbourání na primární aminy.

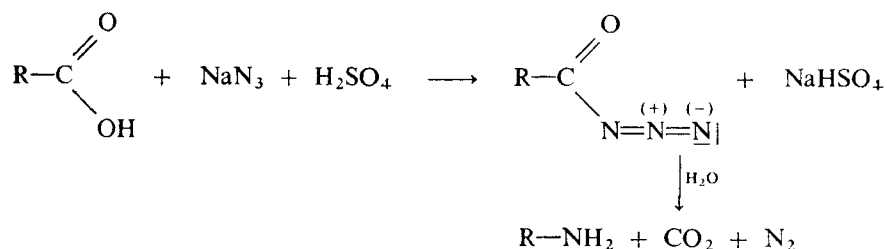
Při odbourávání podle Schmidta se rozkládají azidy kyselin zahříváním v přítomnosti alkoholů na dusík a estery alkykarbamové kyseliny, které hydrolyzou poskytují aminy:



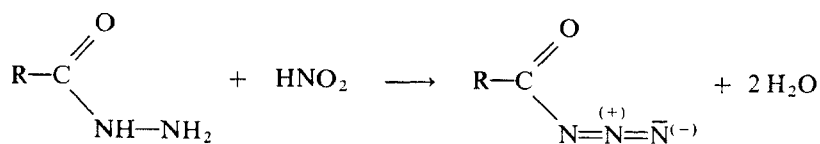




Někdy se Schmidtovo odbourání zjednodušuje tak, že se působí azidem sodným na směs organické kyseliny a kyseliny sírové:

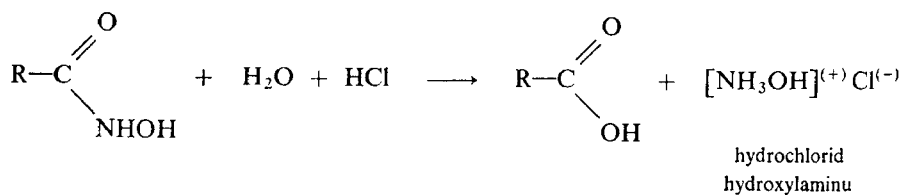


Při Curtiově odbourávání se jako výchozí sloučeniny používá hydrazidů kyselin, které se reakcí s kyselinou dusitou přemění na azidy a ty se hned podrobí rozkladu alkoholem na estery alkylkarbamové kyseliny (viz dříve):

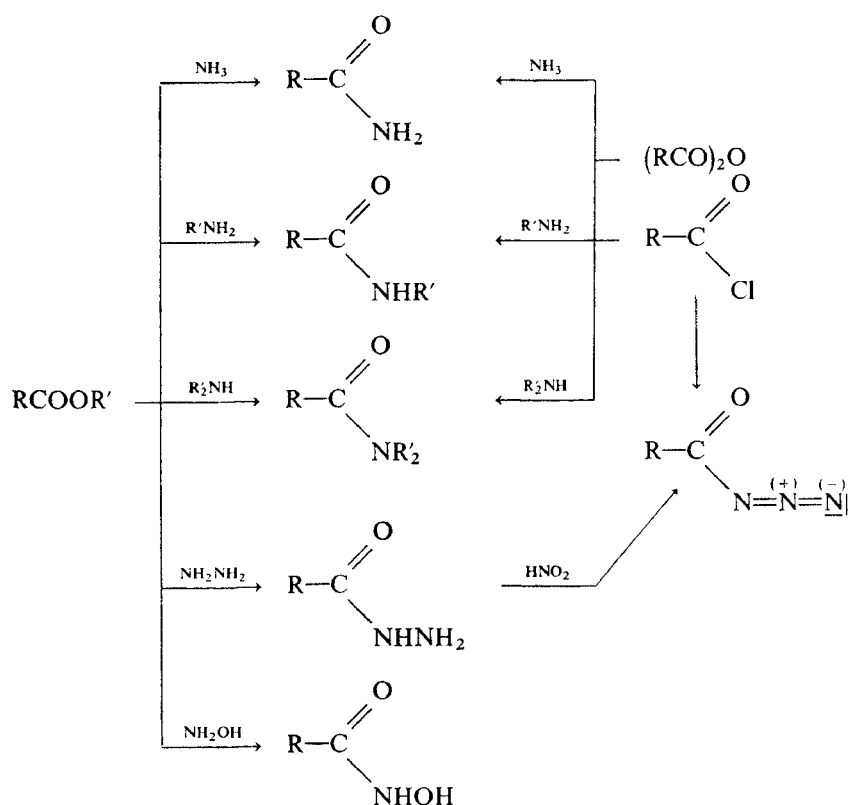


Hydrolyzu amidů a ostatních dusíkatých derivátů karboxylových kyselin lze uskutečnit varem s roztokem alkalického hydroxidu nebo se zředěnou chlorovodíkovou, popř. sírovou kyselinou. Z preparativního hlediska má význam hydrolyza amidů, a to hlavně tehdy, když tvorby amidů bylo použito k přechodnému chránění aminoskupiny. Příklady tohoto typu, kdy se nakonec aminoskupina obnažuje alkalickou nebo kyselou hydrolyzou amidu, jsme již poznali (str. 459).

Technický význam má kyselá hydrolyza některých hydroxamových kyselin jako způsob k získání karboxylových kyselin a hydroxylaminu, který je důležitou surovinou při výrobě polyamidových vláken:

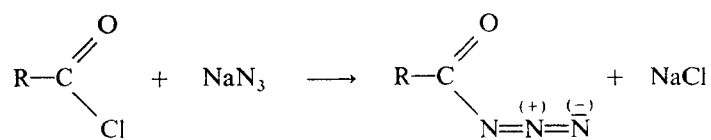


## Příprava dusíkatých derivátů kyselin



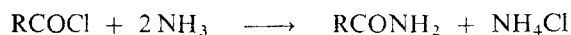
### 12.5.7.3 Získávání amidů, imidů, hydrazidů, azidů a hydroxamových kyselin

Společnou metodou pro přípravu amidů, hydrazidů a hydroxamových kyselin je reakce esterů kyselin s amoniakem, primárním nebo sekundárním aminem, hydrazinem a hydroxylaminem. Všechny typy amidů lze také získat z acylchloridů a anhydridů kyselin. Azidy se mohou připravit pouze z acylchloridů účinkem azidu sodného nebo z hydrazidu kyselinou dusitou (str. 634):

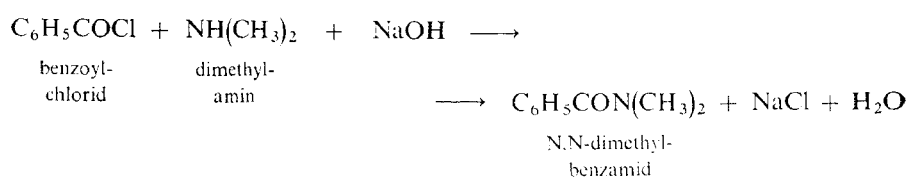


Všechny uvedené reakce mají společný mechanismus: prvním stupněm je adice činidla na karbonylovou skupinu karboxylu a pak následuje eliminace (str. 616). Acylchloridy a anhydridy kyselin jsou tak reaktivní, že s hydrazinem nebo s hydroxylaminem reagují na dvou místech, takže je k přípravě monoacylderivátů (hydrazidů kyselin a hydroxamových kyselin) nelze použít. Preparativní cesty k dusíkatým derivátům kyselin z acylchloridů, anhydridů a esterů vystihuje schéma na str. 635.

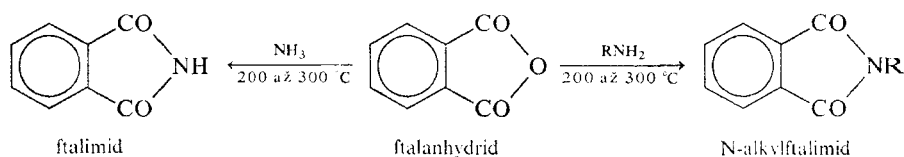
Reakce acylchloridů a anhydridů s amoniakem a aminy se zpravidla provádějí za studena; estery reagují za chladu jen s amoniakem. Při použití acylchloridů k přípravě amidů vzniká chlorovodík, který vyžaduje molekulu zásady k neutralizaci. Proto se k reakci s chloridem kyseliny berou dvě molekuly amoniaku nebo aminu:



Jde-li o vzácnější amin, používá se jen jedna molekula aminu a chlorovodík se neutralizuje jinou, levnější zásadou. Při práci s acylhalogenidy, které nereagují tak rychle s vodou (chloridy aromatických kyselin), můžeme neutralizovat chlorovodík dokonce zředěným roztokem NaOH (Schottenova-Baumannova metoda):

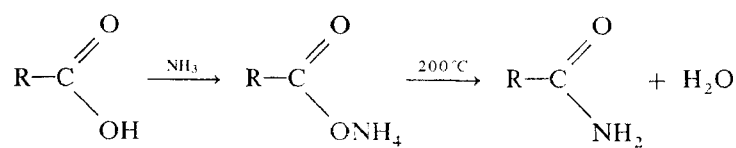


Cyklické anhydridy dávají účinkem amoniaku nebo primárních aminů amidy kyselin, které zahříváním dehydratují na imidy nebo alkyylimidy kyselin.

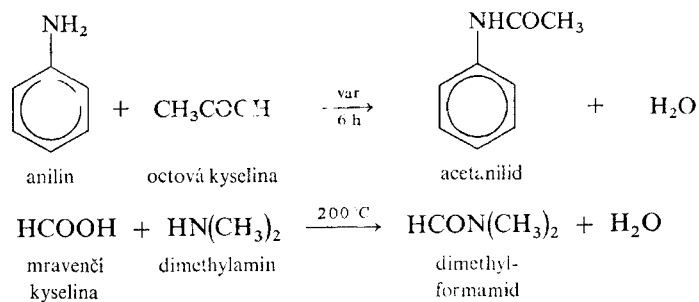


### Příprava amidů a imidů z kyselin

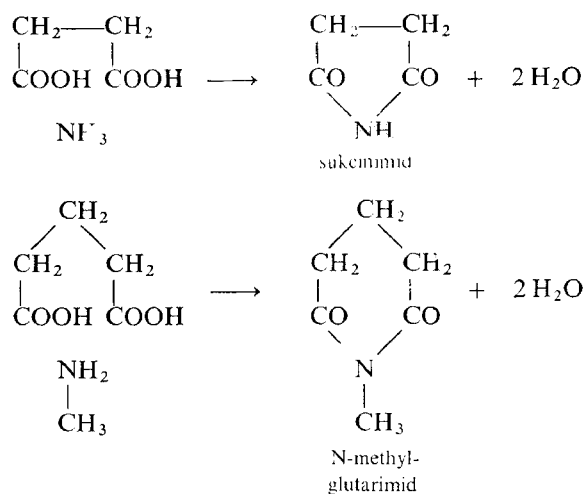
Z kyselin se amidy získávají tak, že se nejprve připraví sůl kyseliny s amoniakem nebo s primárním, popř. sekundárním aminem a podrobí se tepelnému rozkladu:



Tímto způsobem lze získat primární nesubstituované, ale i substituované amidy:



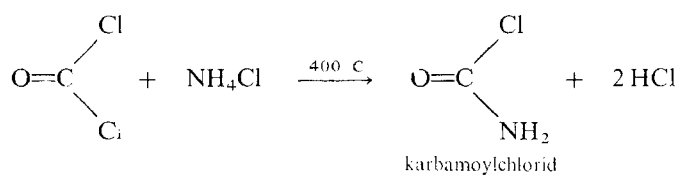
Zahříváním kyseliny jantarové a glutarové s p-roniakem nebo primárními aminy vznikají imidy:



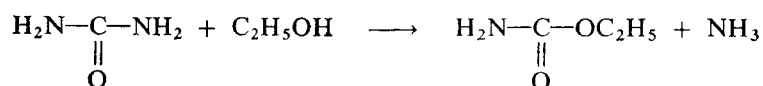
#### 12.5.7.4 Deriváty karbamové kyseliny

Z derivátů karbamové kyseliny  $\text{H}_2\text{N--COOH}$  probereme prozatím karbamoylchlorid, estery (karbamáty), močovinu, semikarbazid a některé důležitější sviné obdoby těchto sloučenin.

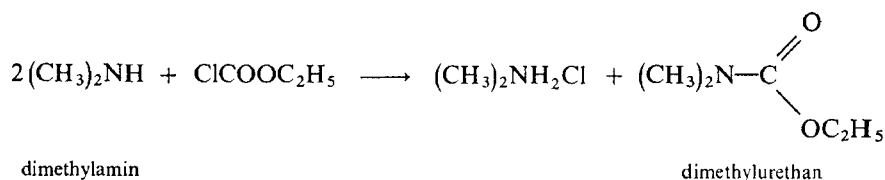
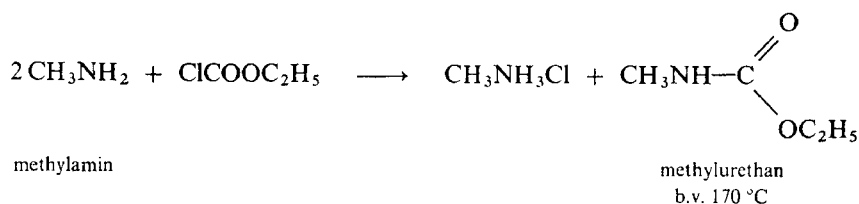
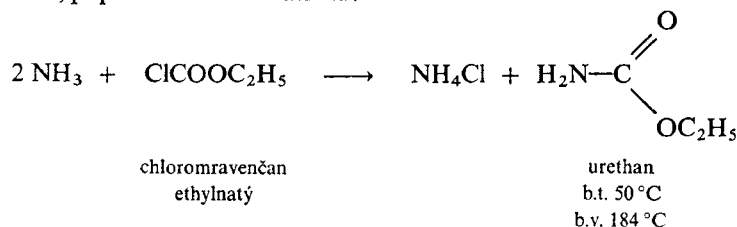
Surovinou k přípravě karbamoylchloridu i esterů karbamové kyseliny je fosgen (str. 617). Karbamoylchlorid lze připravit z fosgenu a chloridu amonného za vyšší teploty:



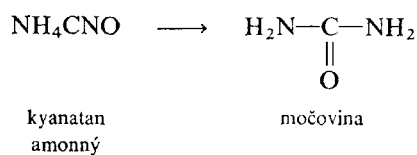
Důležité jsou estery karbamové kyseliny, nazývané také urethany podle ethylesteru karbamové kyseliny čili urethanu. Název urethan byl odvozen od močoviny (lat. urea) a ethanolu, z nichž byla tato látka poprvé připravena zahříváním.



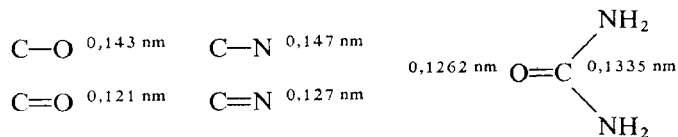
Urethany se výhodně připravují z chloromravenčanů účinkem amoniaku nebo primárních, popř. sekundárních aminů:



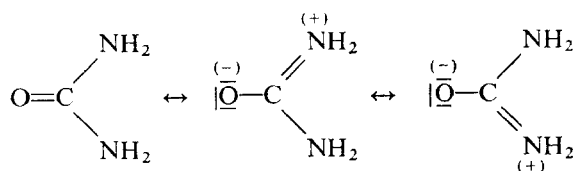
Močovina jako nejdůležitější derivát uhličitě kyseliny se průmyslově vyrábí zahříváním kysličníku uhličitěho s amoniakem v autoklávu na 130 °C při tlaku asi 5 MPa. Nejprve vzniká amonná sůl karbamové kyseliny, která dehydratuje na močovinu podobným způsobem, jakým amonné soli kyselin dávají amidy. Močovina je krystalická látka o bodu tání 132 °C, obsažená v moči savců, ryb a obojživelníků. Močovina byla první organickou sloučeninou připravenou uměle z anorganických surovin, a to zahříváním kyanatanu amonného (F. Wöhler, 1828):



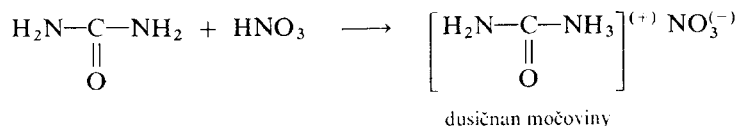
Přesným měřením pomocí paprsků X se zjistilo, že vzdálenost mezi atomem uhlíku a kyslíku v molekule močoviny je v rozmezí vzdáleností uhlíku a kyslíku spojených jednoduchou a dvojnou vazbou. Podobně vzdálenost mezi uhlíkem a dusíkem v močovinně leží v rozmezí vzdáleností uhlíku a dusíku spojených dvojnou a jednoduchou vazbou:



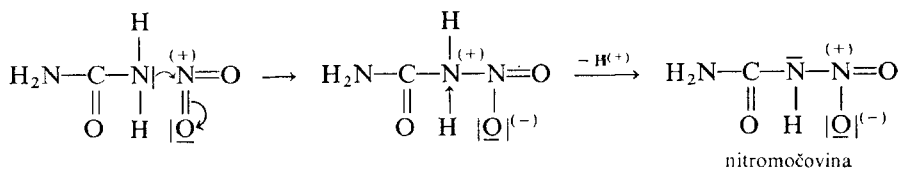
Těmto poměrům odpovídá mezomerie močoviny, vyjádřená těmito mezními vzorci:



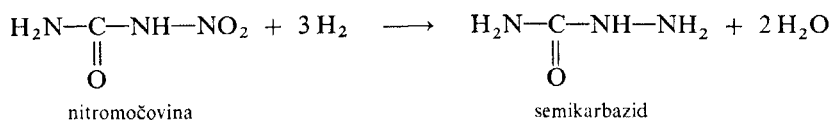
Za tímto jedna aminoskupina je angažována v dipólu, druhá aminoskupina zůstává volná, a má proto podobný charakter jako v aminech, z čehož plyne, že močovina může tvořit soli se silnými kyselinami. Například s kyselinou dusičnou vzniká dusičnan močoviny.



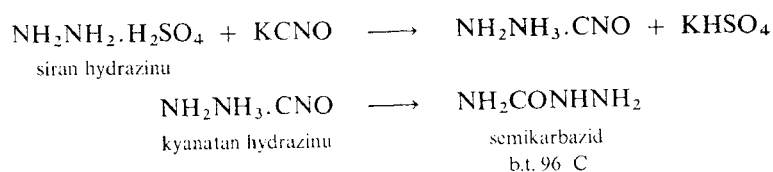
Dusičnan močoviny účinkem koncentrované kyseliny sírové dává nitromočovinu. Kyselina sírová vytváří z kyseliny dusičné nitroniový kation (str. 218), který se aduje k volnému elektronovému páru na dusík v močovinně:



Redukcí zinkovým prachem a kyselinou přechází nitromočovina na semikarbazid:

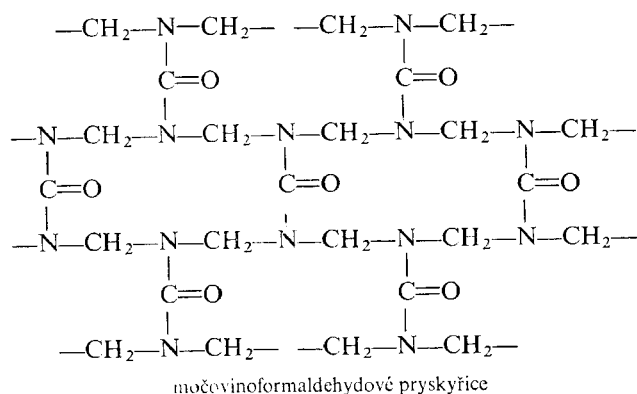
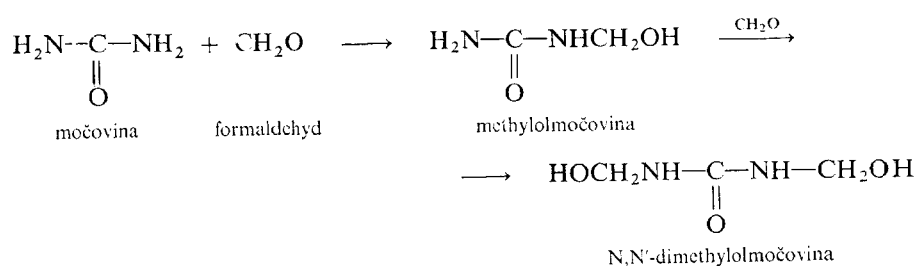


Jiný způsob přípravy semikarbazidu připomíná Wöhlerovu syntézu močoviny: Spočívá v zahřívání vodných roztoků síranu hydrazinu a kyanatanu draselného:

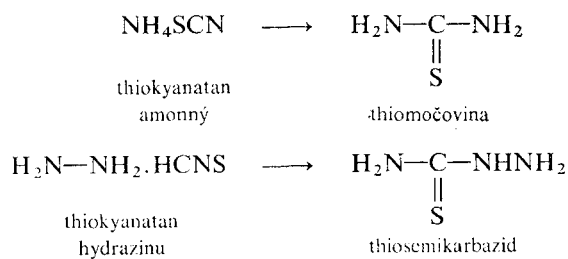


Semikarbazid je krystalická látka, vlivem hydrazinové skupiny silně zásaditá, takže tvoří se silnými kyselinami stálé soli. Semikarbazid se používá k izolaci a charakterizování aldehydů a ketonů, se kterými většinou poskytuje krystalické semikarbazony (str. 503).

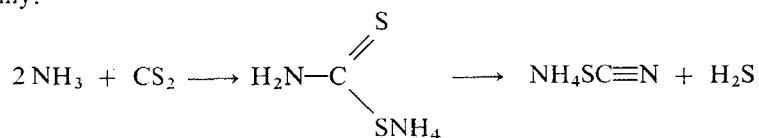
Technický význam močoviny je veliký. Používá se v zemědělství (jako přísada do siláže a jako hnojivo), jako surovina ve farmaceutickém průmyslu (k přípravě barbiturátů, str. 706) a k výrobě aminoplastů. Při tom účinkem formaldehydu na močovinu ve vodném roztoku vzniká methylolmočovina, pak dimethylolmočovina a reakce za vhodných podmínek pokračuje, až vzniknou makromolekulární pryskyřice:



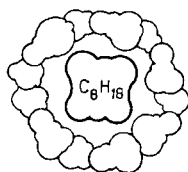
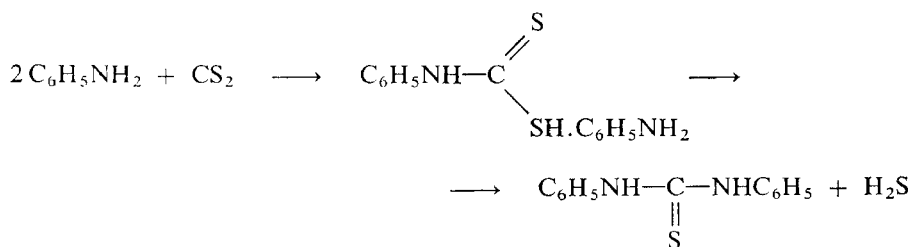
Podobně, jako lze získat močovinu a semikarbazid tepelným přesmykem kyanatanu amonného (str. 638) resp. kyanatanu hydrazinu (str. 639), připravuje se thiomčovina a thiosemikarbazid:



Thiokyanatan amonný se získává působením amoniaku na sirouhlík. Nejprve vzniká amonná sůl dithiokarbamové kyseliny, která rozkladem dává thiokyanatan amonný:



Sirouhlík je častou surovinou k přípravě sirných derivátů. Tak se např. vyrábí urychlovač vulkanizace kaučuku N,N'-difenylthiomočovina účinkem anilinu na sirouhlík. Prvním produktem je anilinová sůl fenyldithiokarbamové kyseliny, která zahříváním přechází na N,N'-difenylthiomočovinu:



Obr. 73. Adiční produkty močoviny s oktanem 0 0,2 0,4 0,6 0,8 0,10 nm

Močovina a částečně i thiomočovina se vyznačují schopností tvořit adiční útvary s nejrůznějšími organickými látkami, pokud mají nerozvětvený nebo jen málo rozvětvený řetězec. Krystaly močoviny a thiomočoviny totiž připomínají svým tvarem dutý šestiboký hranol, jehož vnitřek může být vyplněn molekulami jiných látek, pokud nejsou příliš rozvětvené (obr. 73). Těmto adičním sloučeninám říkáme *klatráty*.

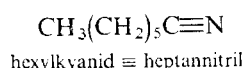


Vznikají z uhlovodíků, alkoholů, alkylhalogenidů, kyselin, esterů, ketonů, thiolů atd. Schopnosti tvořit klatráty s močovinou se často využívá v petrochemickém průmyslu např. k odstraňování nerozvětvených uhlovodíků ze směsi, které mají sloužit jako motorové palivo s velkým oktanovým číslem. K uvolnění látky vázané s močovinou v klatrátu stačí obvykle přidávek vody.

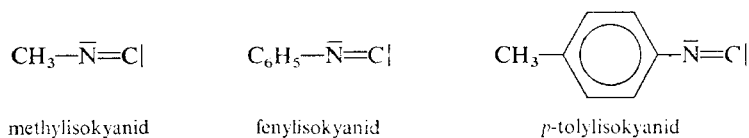
### 12.5.8 Nitrily a isokyanidy (isonitrily)

Nitrilová skupina  $C\equiv N$  může být budována do organické molekuly v podstatě dvojm způsobem: v nitrilech (kyanidech)  $R-C\equiv N$  a v isonitrilech (či lépe isokyanidech)  $R-\bar{N}=C$ .

K nomenklatuře nitrilů (str. 614) třeba ještě dodat, že se někdy používá názvů složených z názvu uhlovodíkového zbytku a substantiva kyanid. Takto vytvořené názvy musíme ovšem odlišovat od názvů systematických (str. 614):



Nomenklatura isokyanidů vychází z toho, že dané sloučeniny nejsou na rozdíl od nitrilů deriváty kyselin. Proto se používá názvu isokyanidy místo isonitrily.



#### 12.5.8.1 Fyzikální vlastnosti nitrilů a isokyanidů

Porovnáme-li energii trojné vazby v nitrilech ( $890 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s energií trojné vazby alkinů ( $808 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), vidíme, že trojná vazba mezi atomy uhlíku a dusíku je velmi pevná. Vlivem rozdílných elektronegativit uhlíku a dusíku je však značně polarizována. Výrazem toho jsou velké dipólové momenty nitrilů a isokyanidů a jejich veliká reaktivita.

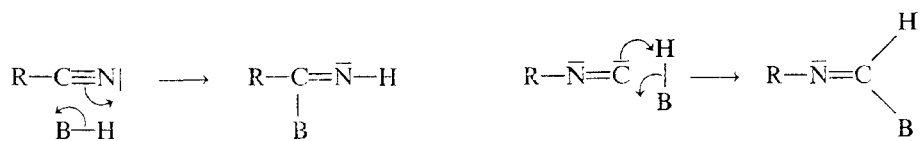
V infračerveném spektru vykazuje nitrilová skupina absorpci v oblasti vlnočtu od  $2000$  do  $2300 \text{ cm}^{-1}$ .

O fyzikálních vlastnostech nitrilů už byla zmínka (str. 615). Isokyanidy jsou odporně páchnoucí kapaliny, které mají teploty varu nižší než izomerní nitrily.

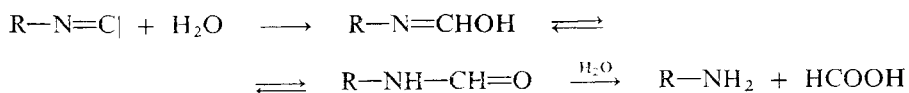
#### 12.5.8.2 Chemické vlastnosti nitrilů a isokyanidů

Trojná vazba nitrilů a isokyanidů je místo, kde probíhají adiční reakce. Adice na nitrilovou skupinu nitrilů vzhledem k polaritě této skupiny probíhají tak, že nukleofilní částice se připojuje k atomu uhlíku a elektrofilní částice k atomu dusíku. Reakce

isokyanidů probíhají pouze na atomu uhlíku, který vykazuje elektronovou mezeru a je tedy centrem, kde může nastat nukleofilní i elektrofilní adice:



Hydrolyza nitrilů, jak ji známe z kapitoly o přípravě kyselin (str. 603), se dosahuje jejich vařením se zředěnou chlorovodíkovou nebo sírovou kyselinou. Naproti tomu hydrolyza isokyanidů proběhne již za studena a výsledkem je sůl primárního aminu a mravenčí kyselina:



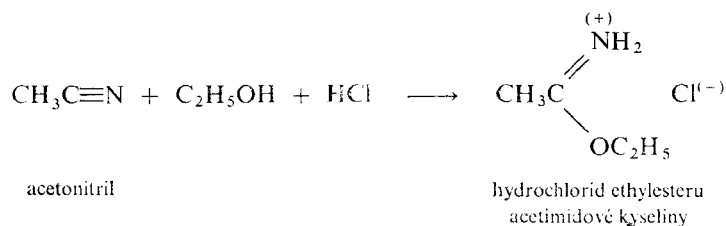
Tato reakce je užitečná pro odstranění stop isokyanidů při syntézách nitrilů.

Redukce nitrilů je výhodná preparativní metoda pro získávání primárních aminů (str. 464). Analogická redukce isokyanidů poskytuje aminy sekundární – methylalkylaminy:

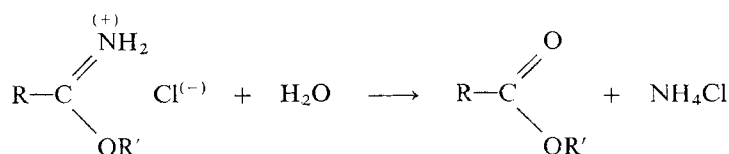


Jelikož nitrily jsou mnohem důležitější než isokyanidy, věnujeme další výklad už pouze jim.

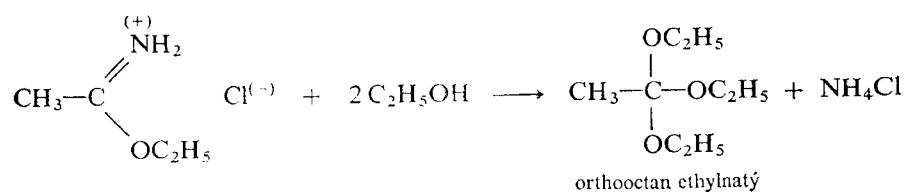
Řadu reakcí nitrilů zprostředkují *estery imidových kyselin*, dříve nazývané iminoethery (imidoestery). Tyto sloučeniny, stále jen ve formě solí, vznikají např. působením alkoholického chlorovodíku na nitrily ve stechiometrickém poměru:



Reakce solí esterů imidových kyselin s vodou vede k esterům kyselin:

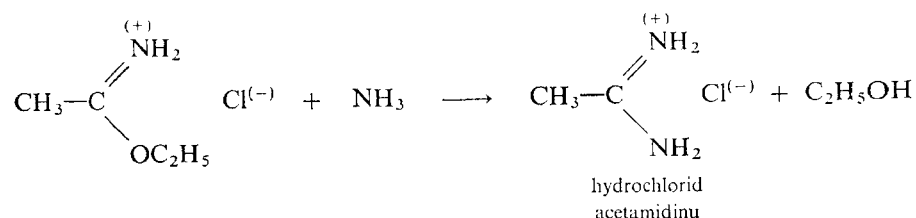


Zahříváním soli iminoetherů s alkoholy se tvoří tzv. *orthoestery*:

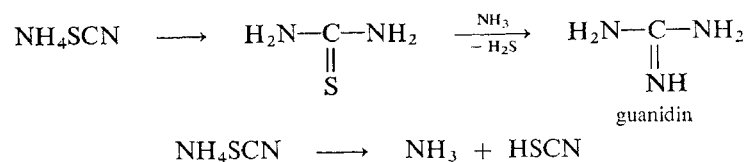


Reakce je obecnou a nejdůležitější metodou přípravy orthoesterů.

Účinkem amoniaku vznikají ze soli iminoetherů *amidiny*:

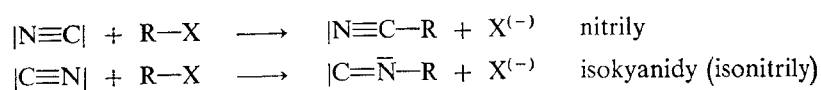


Amidiny jsou na rozdíl od amidů a iminoetherů silné zásady a tvoří poměrně stálé soli i se slabými kyselinami. Mezi amidiny patří i *guanidin*, amidin karbamové kyseliny. Tuto velmi silnou zásadu, používanou k výrobě některých farmaceutických přípravků, lze získat např. zahříváním thiokyanatanu amonného. Vzniká thiomocovina, která potom účinkem amoniaku (z tepelné disociace rhodanidu amonného) přechází na guanidin:

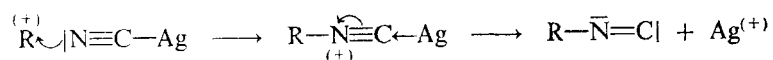


### 12.5.8.3 Syntézy nitrilů a isokyanidů

Alifatické nitrily se většinou připravují reakcí alkalického kyanidu s alkyhalogenidy nebo s dialkylsulfáty. K reakci se hodí jen primární a sekundární alkyhalogenidy, terciární podléhají eliminaci. Příprava nitrilů má povahu nukleofilní substituční reakce. Jelikož kyanidový ion je ambidentní útvar, může substituce proběhnout na obou koncích nitrilové skupiny. Už jsme poznali (str. 438), že v těchto případech je preferován útok na místo s menší elektronegativitou, takže ve směsi nitrilů a isokyanidů převládají nitrily:

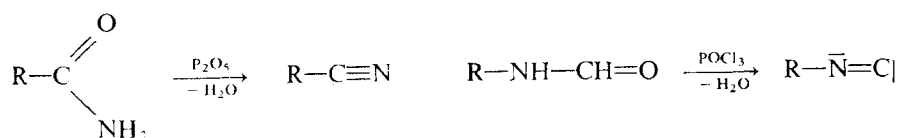


Chceme-li získat isokyanidy jako hlavní produkty, použijeme pro alkylation kyanid stříbrný, který je málo disociován. Pak může alkylation kyanidu stříbrného probíhat jen na dusíkovém atomu:



Aromatické nitrily většinou připravujeme Sandmeyerovou reakcí z diazoniových solí (str. 475).

Pro nitrily a isokyanidy je preparativní metodou dehydratace příslušného amidu, který odpovídá jejich primárnímu produktu hydratace. To znamená pro přípravu nitrilů dehydratace primárních amidů, pro přípravu isokyanidů dehydratace N-alkylformamidů:



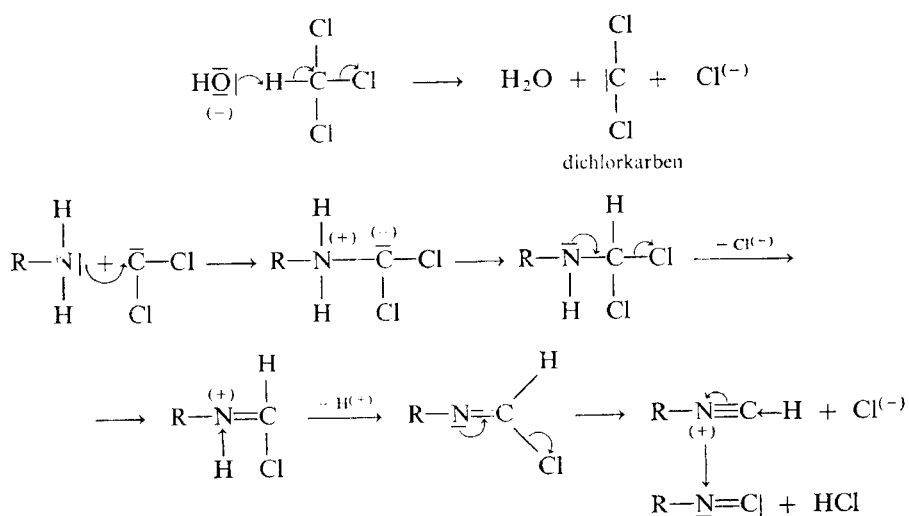
Jinou cestou k přípravě nitrilů je dehydratace oximů aldehydů:



Obecná metoda přípravy isokyanidů spočívá v působení primárního aminu na chloroform v přebytku roztoku hydroxidu sodného:

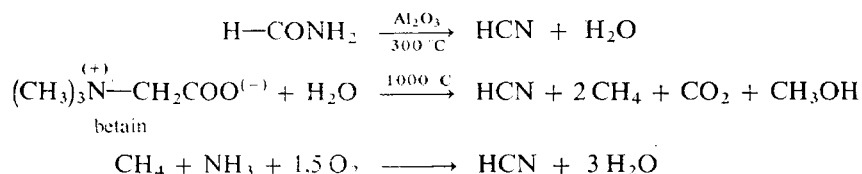


Reakci si vykládáme tak, že účinkem roztoku alkalických hydroxidů vzniká z chloroformu dichlorkarben, který pak působí na primární amin za vzniku isokyanidu:

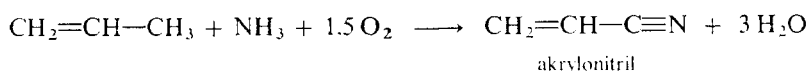


Technicky se vyrábí kyanovodík, akrylonitril a adiponitril. Pro výrobu kyanovodíku je vedle rozkladu alkalických kyanidů minerální kyselinou ještě k dispozici několik jiných postupů:

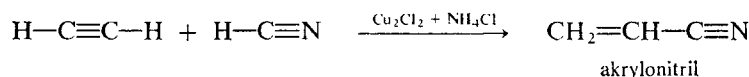
Především je to dehydratace formamidu, dále (u nás v ČSSR) tepelný rozklad tzv. betainu (z melasových výpalků) a konečně tzv. amoxidace zemního plynu:



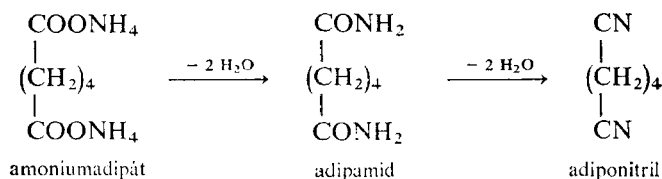
Posledně uvedený proces se uskutečňuje za vysokých teplot (asi 500 °C) na katalyzátorech (např. kysličníku vanadu a kysličníku molybdenu) a slouží také k výrobě akrylonitrilu z propylenu:



Až dosud se akrylonitril, surovina k výrobě polyakrylonitrilových vláken – Orlonu (str. 651), získával adicí kyanovodíku na acetylen. Kyanovodík a acetylen jsou isosterní, a proto se pro výrobu akrylonitrilu používá stejný katalyzátor jako pro dimeraci acetyleny na vinylacetylen (Nieuwlandův katalyzátor).

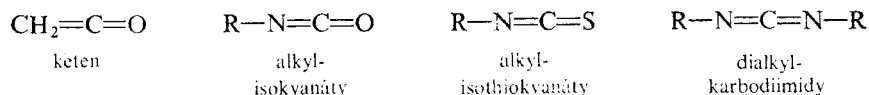


Pro výrobu polyamidu 66 – Nylonu 66 (str. 652) je důležitý adiponitril. Vychází se z kyseliny adipové, jejíž amonná sůl se podrobuje dehydrataci při 250 °C v přítomnosti kyseliny fosforečné. Přitom vzniká adipamid a dehydratuje na adiponitril:

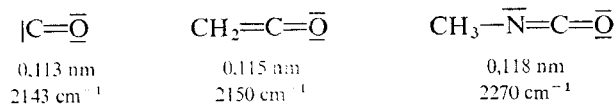


### 12.5.9 Keteny, isokyanáty, isothiokyanáty a karbodiimidy

Od allenů (str. 133) lze odvodit několik typů sloučenin s kumulovanými dvojnými vazbami. Z těchto tzv. heterokumulenů probereme keteny, estery kyseliny isokyanaté (isokyanáty) a isothiokyanaté (isothiokyanáty) a dialkylkarbodiimidy:



Podobně jako alleny (str. 133) mají i tyto sloučeniny jeden pár na sebe kolmých orbitalů  $\pi$ , takže interakce těchto orbitalů  $\pi$  není možná. Dvojně vazby jsou tedy vzájemně nezávislé. Vzdálenost vazeb atomu kyslíku k uhlíku je u ketenů a alkylisokyanátů podobná jako v kysličníku uhelnatém. Totéž platí o absorpci v infračerveném spektru:

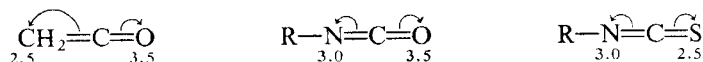


Z toho vyplývá podobnost vlastností uvedených heterokumulenů.

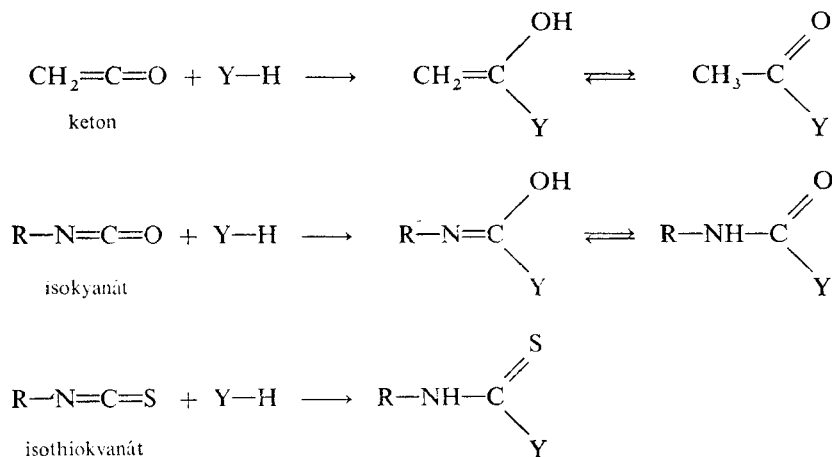
### 12.5.9.1 Chemické vlastnosti heterokumulenů

Rozložení elektronových posunů u ketonů, isokyanátů a isothiokyanátů ukazuje, že atom uhlíku karbonylové skupiny bude silným nukleofilním centrem.

Elektrofilní atak může a priori nastat v obou místech, tedy na atomu kyslíku resp. síry i na  $\alpha$ -uhlíku ketenů nebo na atomu dusíku isokyanátů resp. isothiokyanátů. Srovnáme-li elektronegativity v úvahu přicházejících atomů, máme ve vzorcích tři typických heterokumulenů tyto vztahy:

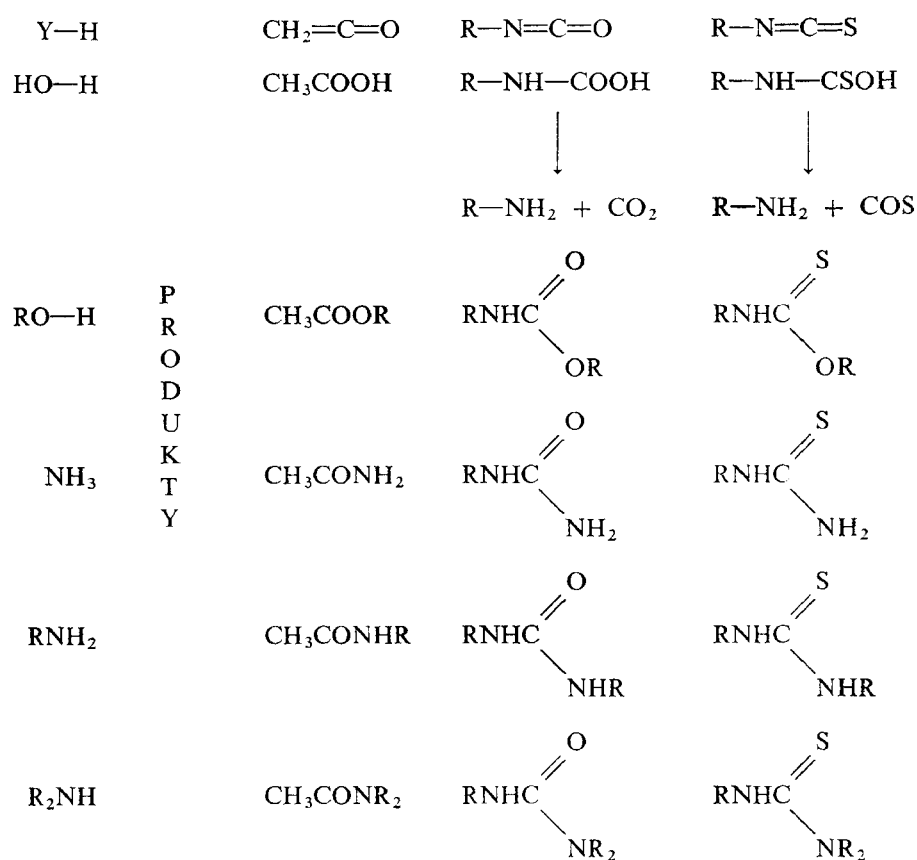


Z uvedeného je zřejmé, že u ketenů a isokyanátů bude místem přednostního ataku elektrofilní částice atom kyslíku, kdežto u alkylisothiokyanátů by to měl být atom dusíku. V souladu s tím formulujeme adiční reakce heterokumulenů takto:



Z přehledu je patrné, že nakonec všechny tři typy hlavních heterokumulenů dávají adiční produkty podobného charakteru.

Adujícím se činidlem může být voda, alkoholy, fenoly, thioalkoholy, thiofenoly, amoniak, primární a sekundární aminy apod. Hlavní možnosti těchto adicí ukazuje přehled:



Reakce ketenu s vodou má význam pro výrobu octové kyseliny. Adice vody na isokyanáty je stupněm odbourání amidů, hydrazidů a azidů kyselin (str. 634). Adicí alkoholů na isokyanáty a isothiokyanáty vznikají estery N-substituovaných karbamových resp. N-substituovaných thiokarbamových kyselin. Adicí amoniaku a primárních nebo sekundárních aminů na isokyanáty vznikají substituované močoviny, z isothiokyanátů se tvoří substituované thiomčoviny.

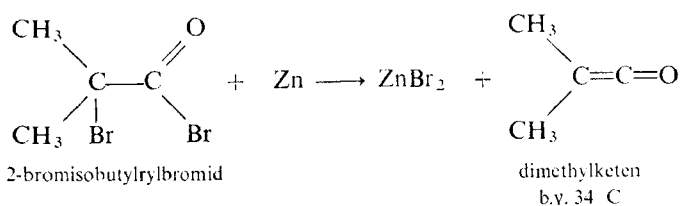
Technicky významná je adice octové kyseliny na keten, při níž vzniká acethydrid:







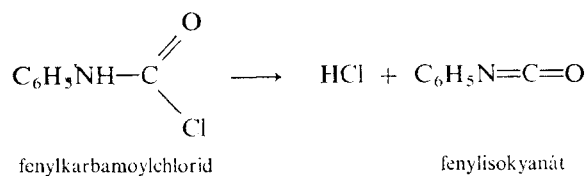
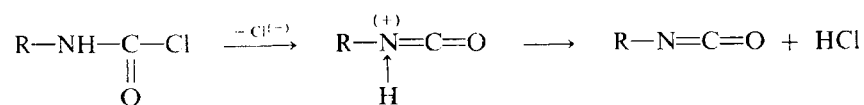
Homologické keteny se získávají reakcí Staudingerovou, kdy se debromují bromidy  $\alpha$ -bromkyselinin zinkovým prachem v etheru:



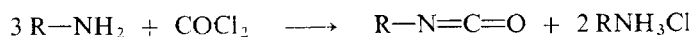
Alkylestery isokyanaté kyseliny (alkylisokyanáty) se připravují alkylací alkalic-  
kých kyanatanů:



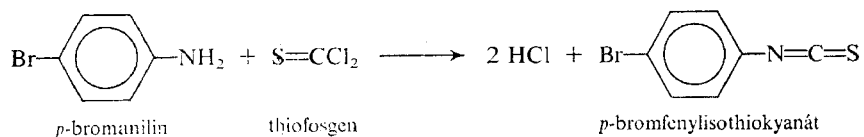
Isokyanáty s aromatickými uhlovodíkovými zbytky lze získat tepelným rozkladem  
arylkarbamoylchloridů:



Přípravu alkylisokyanátů a arylisokyanátů lze zkrátit tak, že se na přebytečný amin  
působí fosgenem za zvýšené teploty:

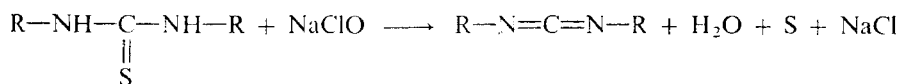
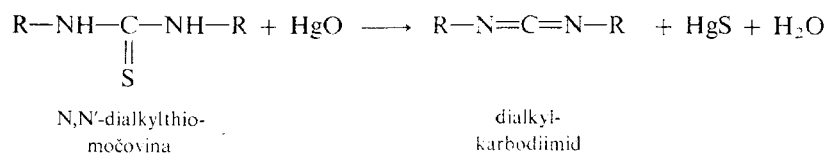


Tak se získávají některé arylisokyanáty, které slouží k výrobě polyurethanů (str. 652).  
Cestou analogickou přípravě isothiokyanatanů je reakce primárních aminů s thio-  
fosgenem:



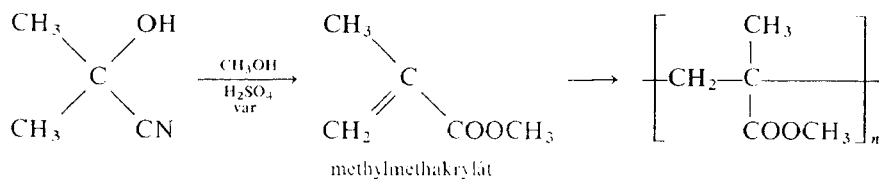
Isothiokyanáty jsou kapaliny ostrého zápachu.

Dialkylkarbodiimidy a diarylkarbodiimidy vznikají ze symetrických biderivátů thiomocoviny odštěpením sirovodíku účinkem kyslíčniku rtuťnatého nebo chlornanu sodného:

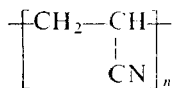


### 12.5.10 Aplikace funkčních derivátů kyselin

Z funkčních derivátů kyselin se mnohé uplatňují jako suroviny k dalším výrobám (např. benzoylchlorid, acetylchlorid, acetanhydrid, maleinanhydrid, ftalanhydrid, ethylacetát, ftalimid, močovina, guanidin, a další), jiné jsou již samy finálními produkty. Sem bychom mohli zařadit aplikace některých derivátů kyselin jako monomerů pro výrobu polymerů. Mezi polymery vinylového typu (str. 175) patří polymethylmethakrylát a polyakrylonitril. První polymer, který slouží pod různými názvy jako Umaplex, Dentakryl nebo Plexiglas, se vyrábí polymerací methylesteru methakrylové kyseliny. Ten se získává z acetonu adicí kyanovodíku a alkoholózou vzniklého kyanhydrinu za současné dehydratace:

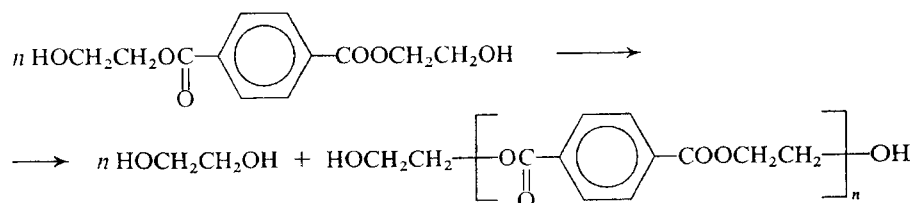


Polyakrylonitril (PAN)

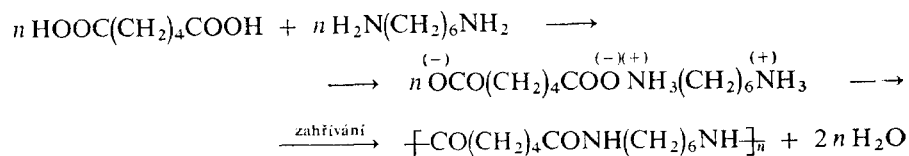


získávaný polymerací akrylonitrilu (str. 646), se uplatňuje pod různými názvy (Orlon, Akrylan) jako syntetická vlákna s vlastnostmi podobnými vlně.

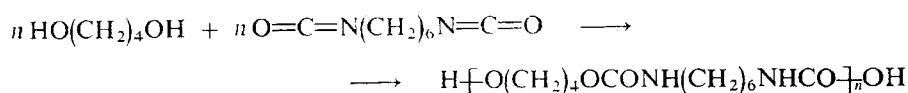
Skupina kondenzačních polymerů je reprezentována polyethyltereftalátem, polyamidem 66 (Nylonem 66) a polyurethany. Polyethyltereftalát, používaný pod různými názvy (Tesil, Terylen) jako syntetické vlákno, se získává polymerací bis(2-hydroxyethyl)tereftalátu (str. 625).



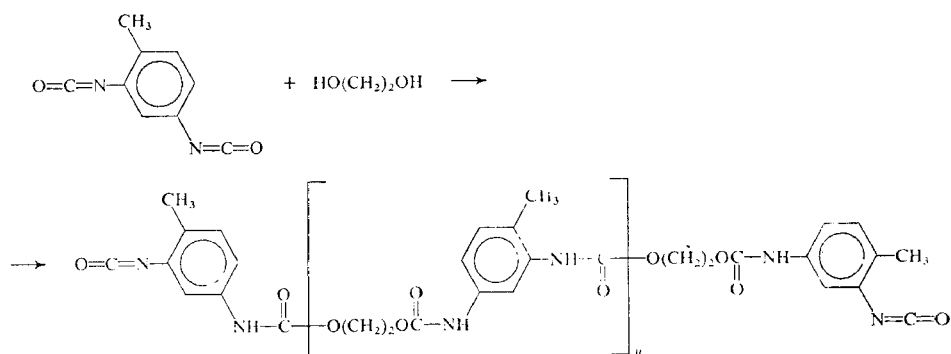
Polyamid 66 (Nylon 66) se skládá, jak ukazuje jeho název, ze dvou komponent o šesti atomech uhlíku. Je to polymer vzniklý polykondenzací adipové (hexandiové) kyseliny a hexamethyldiaminu (str. 465):



Polyurethany jsou polymery na bázi esterů karbamové kyseliny (str. 638). Patří k nim např. Perlon U, chemické vlákno vyráběné z 1,4-butandiolu a hexamethylen-diisokyanátu:

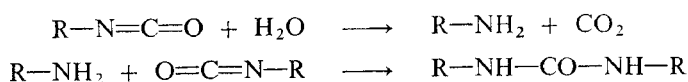


Jiným typem polyurethanů jsou pěnové polymery, které se získávají např. reakcí ethylenglykolu s 2,4-toluylendiisokyanátem:



Takto vzniklý polymerní isokyanát se pak účinkem malého množství vody zčásti rozkládá na kysličník uhličitý a polymer, který má na koncích řetězce místo isokyanátových skupin aminoskupiny. Nakonec oba polymerní řetězce spolu reagují, čímž

dojde k jejich propojení prostřednictvím seskupení močoviny. Kysličník uhličitý, uvolněný první reakcí, vyvolá pórovitost konečného produktu.

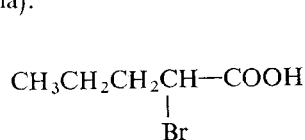


Nakonec se ještě musíme zmínit o tucích a olejích, které jsou základní složkou lidské potravy. Jsou to estery glycerolu s vyššími monokarboxylovými kyselinami, např. palmitovou, stearovou a olejovou. Tuky jsou kromě toho surovinami k výrobě mýdel (str. 721).

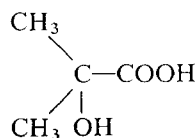
## 12.6 Substituované karboxylové kyseliny

### 12.6.1 Přehled hlavních typů a jejich nomenklatura

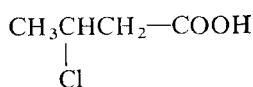
Nejdůležitějšími substituovanými karboxylovými kyselinami jsou halogenkyseliny, hydroxykyseliny, aminokyseliny, aldehydokyseliny a ketokyseliny. Podle vzdálenosti halogenu, hydroxylu, aminoskupiny a oxoskupiny od skupiny karboxylové rozeznáváme např.  $\alpha$ -halogenkyseliny,  $\beta$ -halogenkyseliny atd. Nomenklatura substituovaných kyselin spočívá na substitučním principu. Před název kyseliny se předsadí název dotyčného substituentu s uvedením lokantu (buď číslovky, nebo řeckého písmena):



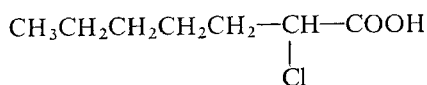
2-bromvalerová kyselina  
 $\alpha$ -bromvalerová kyselina



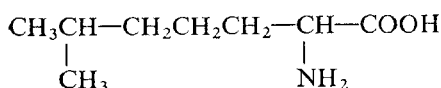
2-hydroxyisomáselná kyselina  
 $\alpha$ -hydroxyisomáselná kyselina



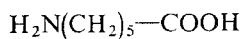
3-chlormáselná kyselina  
 $\beta$ -chlormáselná kyselina



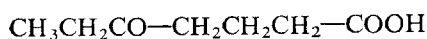
2-chlorheptanová kyselina  
 $\alpha$ -chlorheptanová kyselina



2-amino-6-methylheptanová kyselina



6-aminohexanová kyselina  
 $\epsilon$ -aminokapronová kyselina



5-oxoheptanová kyselina

## 12.6.2 Fyzikální vlastnosti halogenkyselin, hydroxykyselin, aminokyselin a oxokyselin

Substituované kyseliny jsou většinou krystalické látky; mnohé z nich (hydroxykyseliny a aminokyseliny) se velmi dobře rozpouštějí ve vodě. Halogenkyseliny se vyznačují ostrým zápachem, ostatní substituované kyseliny jsou bez zápachu. Některé hydroxykyseliny, jako např. vinná a citronová, mají příjemnou kyselou chuť a používají se v potravinářství (do ovocných konzerv, limonád a šumivých prášků).

## 12.6.3 Chemické vlastnosti substituovaných karboxylových kyselin

### 12.6.3.1 Acidita substituovaných karboxylových kyselin

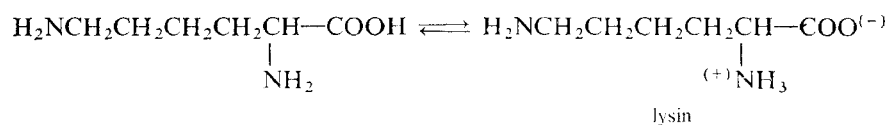
Jak jsme již uvedli (str. 590), elektronegativní skupiny zvyšují aciditu karboxylových kyselin. Proto jsou halogenkyseliny, hydroxykyseliny a ketokyseliny silnějšími kyselinami než odpovídající nesubstituované karboxylové kyseliny. Naopak aminokyseliny jsou mnohem slabší, prakticky neutrální.

Aminokyseliny mají značný dipólový moment v důsledku dipolární struktury, podle níž je považujeme za vnitřní soli, ve kterých je zásaditá složka (aminoskupina) neutralizována kyselou složkou (karboxylem):



To platí pro aminokyseliny s jedním karboxylem a jednou aminoskupinou. Diaminomonokarboxylové kyseliny už vykazují zásadité vlastnosti a monoamino-dikarboxylové kyseliny jsou naopak kyselé. V prvním případě mluvíme o zásaditých aminokyselinách, ve druhém o aminokyselinách kyselých. U diaminomonokarboxylových kyselin je jedna aminoskupina angažována s karboxylem na tvorbě dipólu a druhá se pak uplatňuje tím, že propůjčuje látce zásadité vlastnosti. U aminodikarboxylových kyselin se zase projevuje acidita volné karboxylové skupiny. V obou kategoriích jsou zastoupeny velmi důležité látky, stavební kameny bílkovin a peptidů (str. 734).

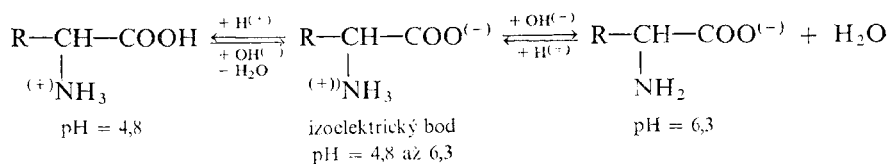
Příklad zásadité aminokyseliny:



Příklad kyselých aminokyselin:

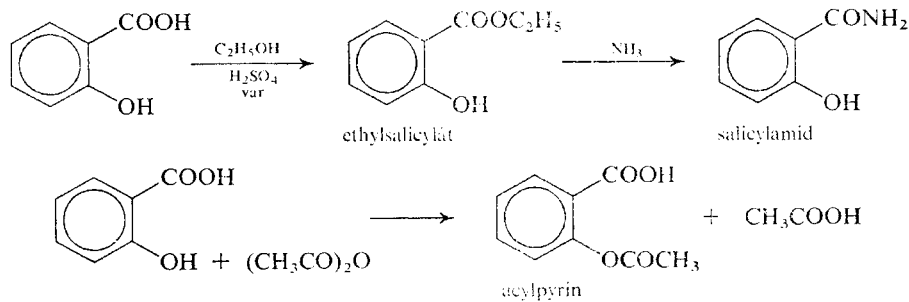


Polární charakter aminokyselin je příčinou jejich vysokého bodu tání, nerozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech a rozpustnosti ve vodě. Aminokyselina má nejmenší rozpustnost ve vodě v tzv. izoelektrickém bodě, tj. při takovém pH, kdy maximum jejich molekul má formu vnitřní soli. Izoelektrický bod u neutrálních aminokyselin leží v závislosti na jejich struktuře při pH 4,8 až pH 6,3, u zásaditých aminokyselin při pH 7,6 až 10,8 a u kyselých aminokyselin při pH 2,7 až 3,2. Změní-li se pH roztoku aminokyseliny, tj. přidá-li se do vodného roztoku aminokyseliny kyselina nebo zásada, její rozpustnost se zvětší, protože vlivem amfoterního charakteru molekuly vzniká buď amoniová sůl, nebo karboxylátový anion:

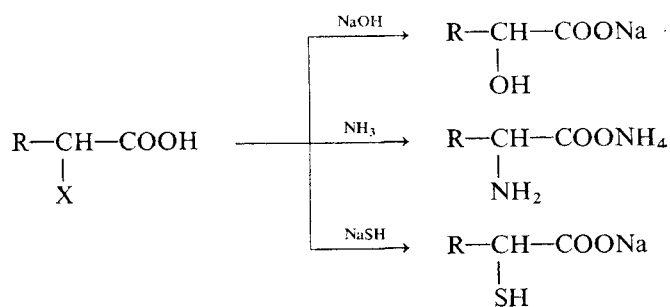


### 12.6.3.2 Reakce substituovaných kyselin

Všechny uvedené typy substituovaných karboxylových kyselin tvoří obvyklé funkční deriváty, tj. soli, halogenidy, anhydridy, estery, amidy, hydrazidy, atd. Zvláštní pozornost zasluhují soli a estery, z nichž některé mají i praktický význam. Například alkalické soli některých halogenkyselin se používají jako herbicidy, některé soli hydroxykyselin a aminokyselin slouží v potravinářství (např. sodná sůl glutamové kyseliny), estery a amidy hydroxykyselin jako léčiva apod. V tomto směru jsou např. důležité deriváty salicylové kyseliny; amid a acetylsalicylová kyselina (známé antipyretikum acylpyrin čili aspirin). První se získá ze salicylové kyseliny (str. 662) esterifikací a následujícím rozkladem ethylsalicylátu amoniakem, acylpyrin se vyrábí působením acetanhydridu na salicylovou kyselinu:



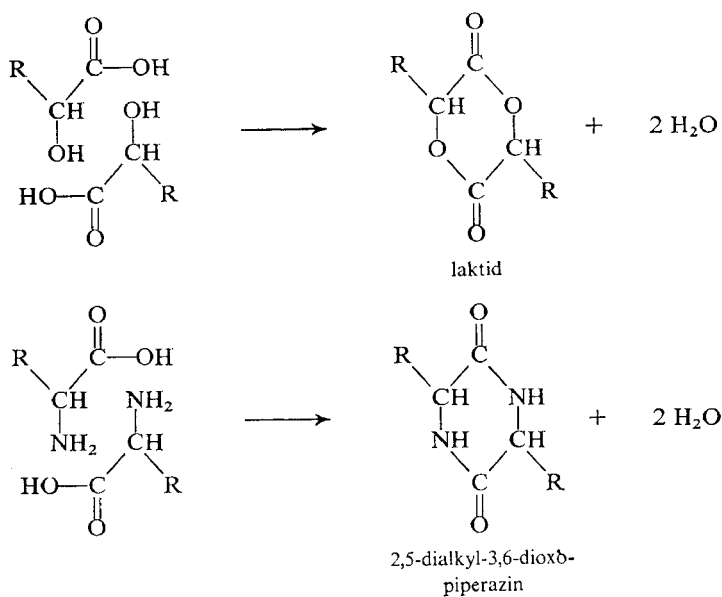
Halogenkyseliny jsou často výchozím materiálem k získávání dalších substituovaných kyselin, hydroxykyselin, aminokyselin a merkaptokyselin:



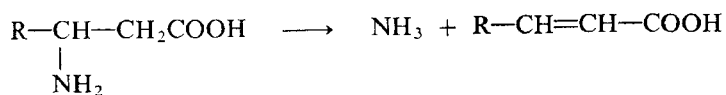
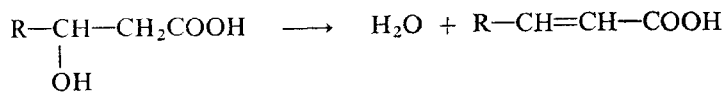
### Chování hydroxykyselin, aminokyselin a ketokyselin při zahřívání

První dva typy substituovaných karboxylových kyselin se chovají při zahřívání podobně, což je dáno vzdáleností hydroxyskupiny nebo aminoskupiny od karboxylové skupiny.

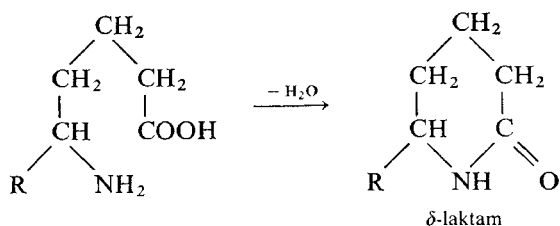
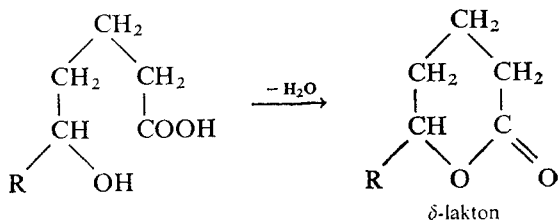
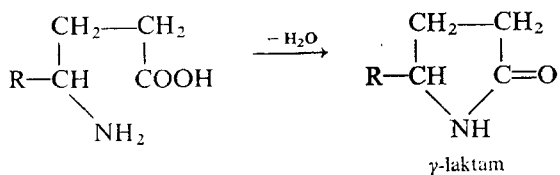
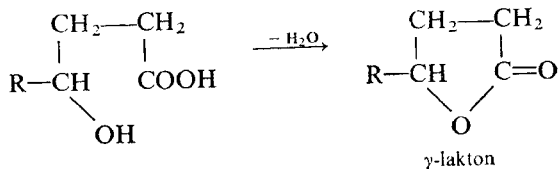
Zahříváním  $\alpha$ -hydroxykyselin a  $\alpha$ -aminokyselin vznikají šestičlenné cyklické estery resp. amidy, tzv. laktidy resp. dioxopiperaziny:



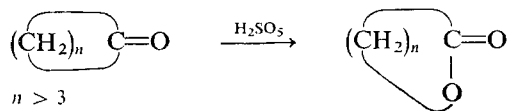
Zahříváním  $\beta$ -hydroxykyselin resp.  $\beta$ -aminokyselin se odštěpuje voda resp. amoniak za vzniku  $\alpha,\beta$ -nenasycených kyselin:



Při zahřívání  $\gamma$ - a  $\delta$ -hydroxykyselin a aminokyselin dochází k intramolekulární esterifikaci nebo k tvorbě amidu za vzniku tzv. laktonů resp. laktamů:

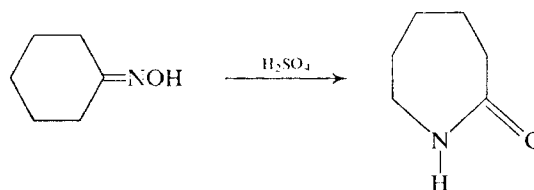


Vyšší laktony než  $\delta$  nevznikají z odpovídajících hydroxykyselin, ale výhodně se získávají z cyklických ketonů oxidací peroxykyselinami:

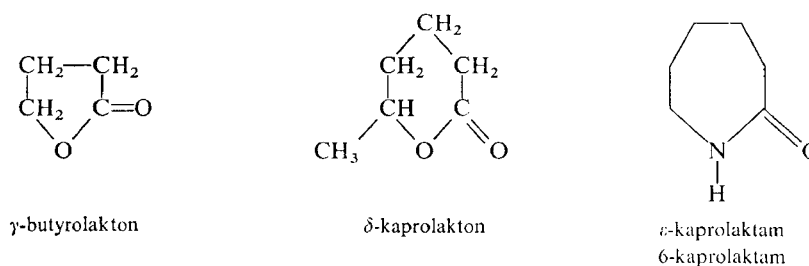




Vyšší laktamy lze připravit Beckmannovým přesmykem oximů cyklických ketonů (str. 501). Tímto způsobem se vyrábí 6-kaprolaktam z cyklohexanonoximu:



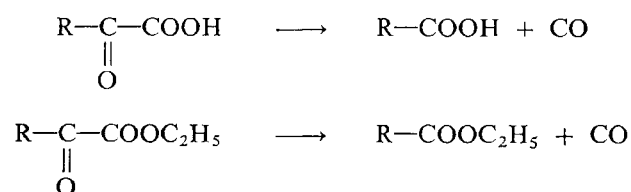
Mezinárodní nomenklatura laktonů a laktamů vychází z kmene triviálního názvu dotyčné nesubstituované kyseliny, ke kterému se přidává zakončení -olakton resp. -olaktam. Velikost kruhu se udává řeckými písmeny nebo číslovkou, které odpovídají vzdálenosti hydroxylové skupiny v příslušné hydroxykyselině nebo aminoskupiny v aminokyselině:



6-Kaprolaktam dává při zahřívání s malým množstvím vody velmi ceněný polymer Silon (Nylon 6, Perlon, Kapron):



Zahříváním  $\alpha$ -ketokyselin a jejich esterů probíhá odštěpení kyslíčnicku uhelnatého čili dekarboxylace:



Zahřívání  $\beta$ -ketokyselin vyvolá jejich dekarboxylaci. Tato reakce je stupněm při ketonotvorném štěpení esterů substituovaných  $\beta$ -ketoesterů (str. 666).

### 12.6.3.3 Přípravy substituovaných karboxylových kyselin

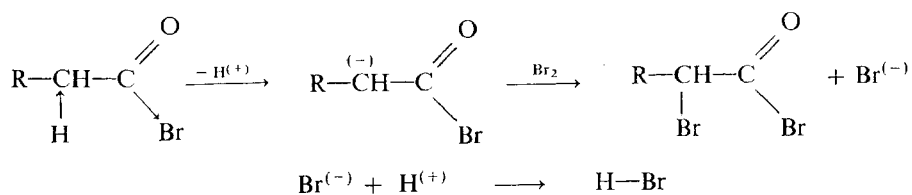
#### 12.6.3.3.1 Halogenkyseliny

Způsoby přípravy halogenkyselin se různí podle typu požadované halogenkyseliny.

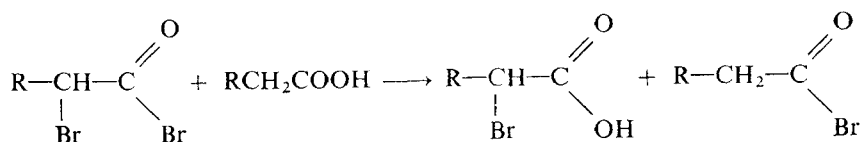
Alifatické  $\alpha$ -chlorkyseliny a  $\alpha$ -bromkyseliny se většinou připravují metodou Hella, Volharda a Zelinského, tj. z příslušné kyseliny působením halogenu v přítomnosti červeného fosforu. Červený fosfor reaguje s halogenem za vzniku halogenidu fosforitého, který přeměňuje kyselinu na acylhalogenid:



V acylhalogenidu je silný tah elektronů směrem k halogenu, což oslabuje vazbu mezi vodíkem v poloze  $\alpha$ . Proto se vodík  $\alpha$  odštěpí jako proton a vzniklý anion reaguje s halogenem za vzniku halogenidu  $\alpha$ -halogenkyseliny:

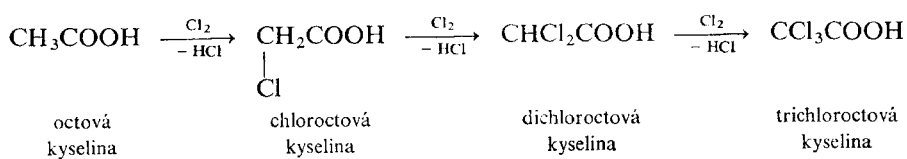


Halogenid  $\alpha$ -halogenkyseliny působením nezměněné kyseliny dává  $\alpha$ -halogenkyselinu a halogenid kyseliny, který se účastní další reakce.

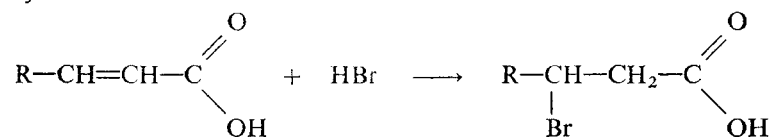


Z dřívějších výkladů (str. 591) víme, že induktivní efekt se značně zeslabuje s rostoucí vzdáleností od atomu nebo skupiny atomů, které induktivní efekt vyvolávají. Proto halogenace kyselin podle Hella, Volharda a Zelinského probíhá jen do polohy  $\alpha$ . Kyseliny, které nemají vodík  $\alpha$ , se nehalogenují. To platí např. o trimethyloctové (pivalové) kyselině  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ .

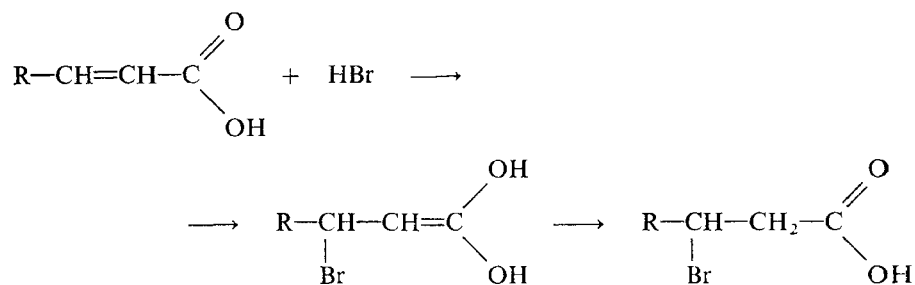
Chlorace octové kyseliny se katalyzuje jodem a dává monochloroctovou kyselinu, další chlorací vzniká dichloroctová až trichloroctová kyselina.



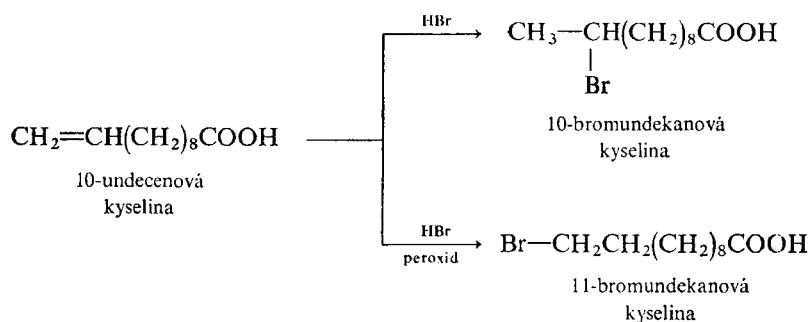
$\beta$ -Halogenkyseliny se získávají zpravidla adicí halogenvodíku na  $\alpha,\beta$ -nenasycené kyseliny:



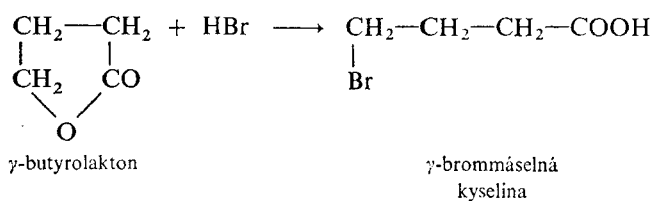
Reakce má charakter 1,4-adice na konjugovaný systém  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ , takže nejprve vznikne enolforma a ta se potom izomeruje podle Erlenmeyerova pravidla:



Nenasycené kyseliny, které mají dvojnou vazbu od karboxylu dále, adují halogenovodík podobně jako olefiny. Reakce 10-undecenové kyseliny s bromovodíkem probíhá podle podmínek buď podle Markovnikovova pravidla, nebo podle Kharasche:



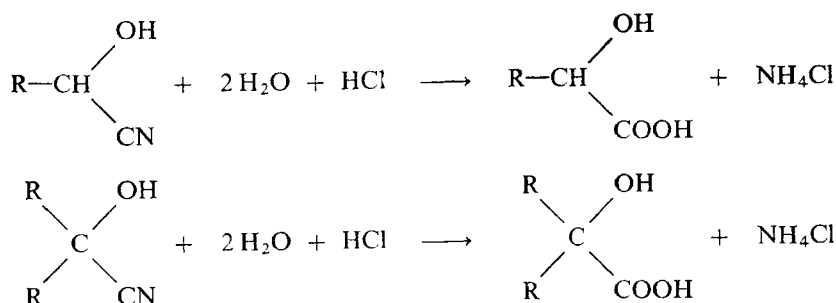
Vyšší halogenkyseliny lze připravit z laktonů (str. 657) reakcí s halogenovodíkem:



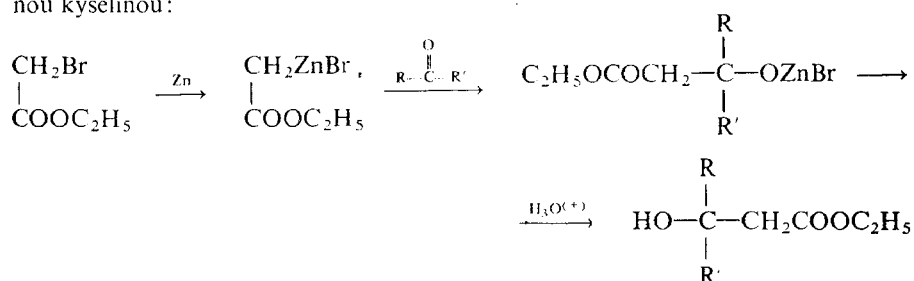
### 12.6.3.3.2 Hydroxykyseliny

Podobně jako u halogenkyselin volíme i u hydroxykyselin preparativní metodu vždy podle typu žádané hydroxykyseliny.

$\alpha$ -Hydroxykyseliny lze kromě hydrolýzou  $\alpha$ -halogenkyselin (str. 656) získat také hydrolýzou kyanhydridů (str. 498) varem se zředěnou chlorovodíkovou kyselinou:

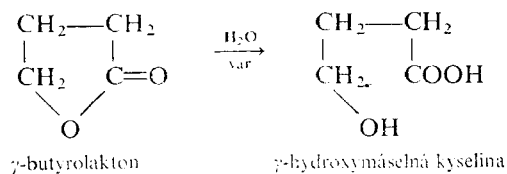


$\beta$ -Hydroxykyseliny se většinou připravují Reformatského syntézou, kdy se na aldehyd nebo keton působí ethylesterem bromoctové kyseliny a zinkem zpravidla v benzenu nebo v diethyletheru. Při tom bromoctan dává se zinkem organozinečnatou sloučeninu, která se pak aduje na aldehyd nebo keton. Nakonec se reakční směs rozloží zředěnou kyselinou:

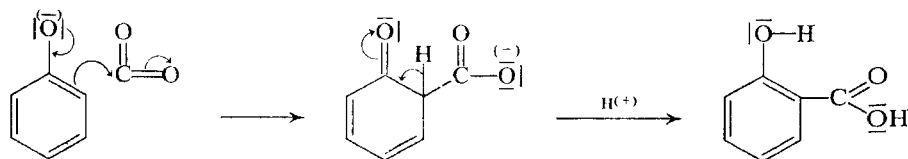


Reformatského syntéza je jedním z mála případů, kdy se dosud používá organozinečnatých sloučenin k syntetickým účelům. Ve srovnání s Grignardovými činidly jsou organozinečnaté sloučeniny méně reaktivní: reagují s aldehydy a ketony, ale nereagují zpravidla s esterovou skupinou. Proto lze provádět Reformatského syntézu s estery halogenkyselin.

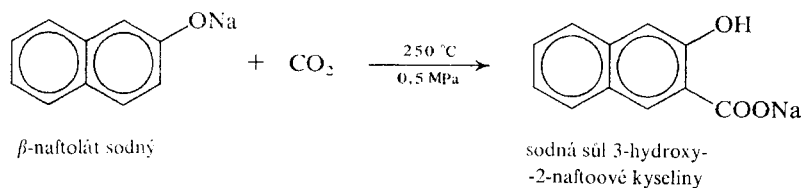
Přípravu vyšších hydroxykyselin umožňuje hydrolýza jejich vnitřních esterů, laktonů.



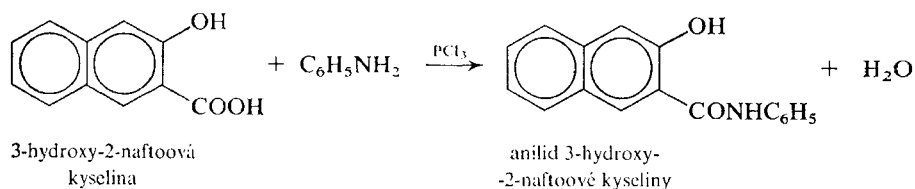
Nejdůležitější aromatická hydroxykyselina – salicylová kyselina – se vyrábí Kolbeho–Schmittovou reakcí z fenolu. Fenolát sodný se zahřívá s kyslíčkem uhlíčitým pod tlakem v autoklávu (125 °C při 0,7 MPa).



Kolbeho–Schmittova reakce se ve velkém uskutečňuje také s  $\beta$ -naftolem. Přitom vzniká 3-hydroxy-2-naftoová kyselina.

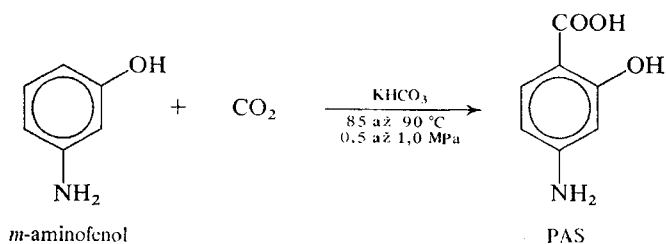


Technický významný anilid 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny se vyrábí z kyseliny účinkem anilinu v přítomnosti chloridu fosforitého:



Anilid 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny je barvářským meziproductem. Používá se jako pasivní komponenta při výrobě azobarviv.

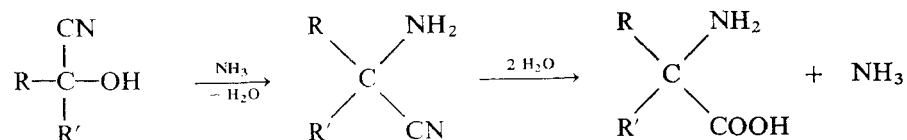
Kolbeho–Schmittovou reakcí se také připravuje *p*-aminosalicylová kyselina (PAS), která slouží jako léčivo proti tuberkulóze:



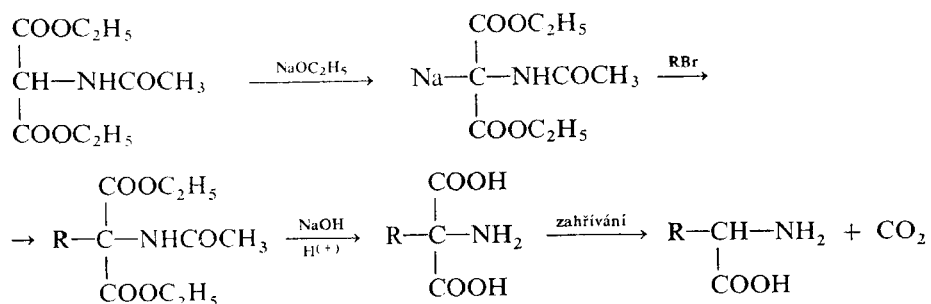
### 12.6.3.3 Aminokyseliny

Z aminokyselin, které jsou stavebními jednotkami bílkovin (str. 734), jsou daleko nejdůležitější  $\alpha$ -aminokyseliny. Z řady metod, jimiž se tyto aminokyseliny připravují, se zmíníme jen o Streckerově a o Galatově syntéze.

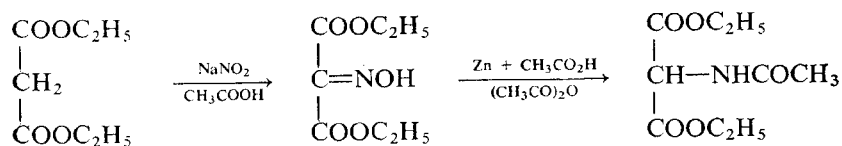
Při Streckerově způsobu se na kyanhydrin aldehydu nebo ketonu působí amoniakem, načež se vzniklý nitril  $\alpha$ -aminokyseliny hydrolyzuje varem se zředěnou minerální kyselinou:



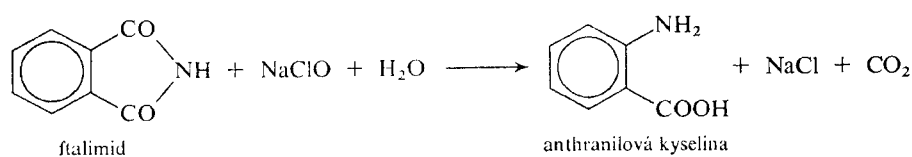
Galatova metoda je obměnou malonesterové syntézy kyselin (str. 605). Při tom se alkyluje diethylester natriumacetamidomalonové kyseliny a vzniklý produkt se hydrolyzuje a dekarboxyluje:



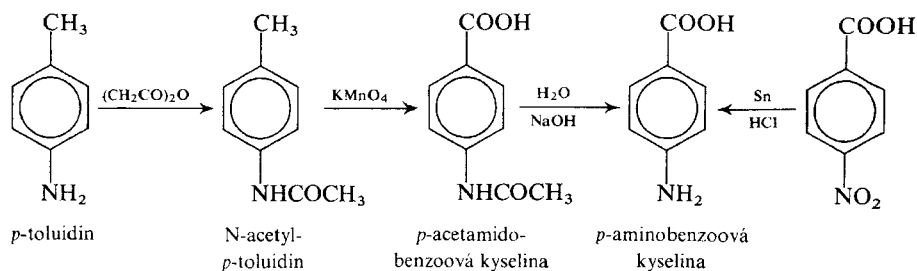
Potřebný diethyl-acetamidomalonát se snadno získá z diethylmalonátu nitrozací a redukcí za současné acetylace:



Z aromatických aminokyselin je nejdůležitější *o*-aminobenzoová (anthranilová) a *p*-aminobenzoová kyselina. První se vyrábí Hofmannovým odbouráním ftalimidu, druhá redukcí *p*-nitrobenzoové kyseliny:

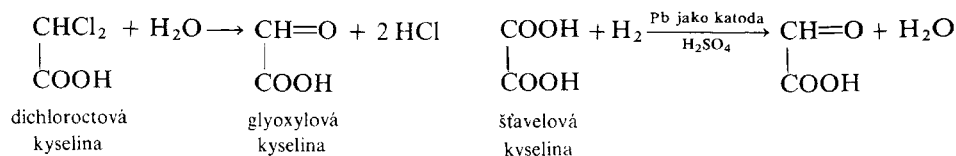


*p*-Aminobenzoovou kyselinu lze připravit také oxidací *N*-acetyl-*p*-toluidinu účinkem manganistanu draselného a odštěpením acetylové skupiny:

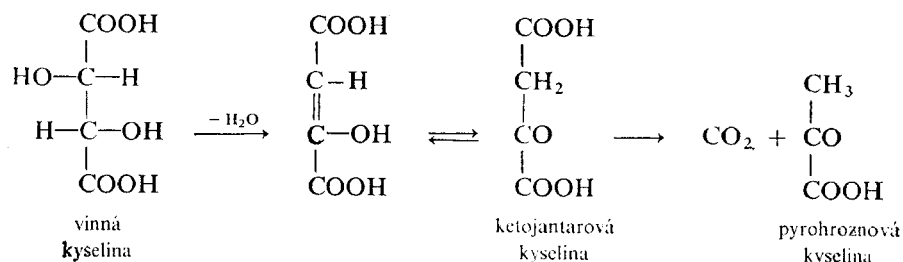


#### 12.6.3.3.4 Aldehydokyseliny a ketokyseliny

Nejjednodušší aldehydokyselina – glyoxylová kyselina – se získává buď hydrolyzou dichloroctové kyseliny, nebo lépe elektrolytickou redukcí šťavelové kyseliny:



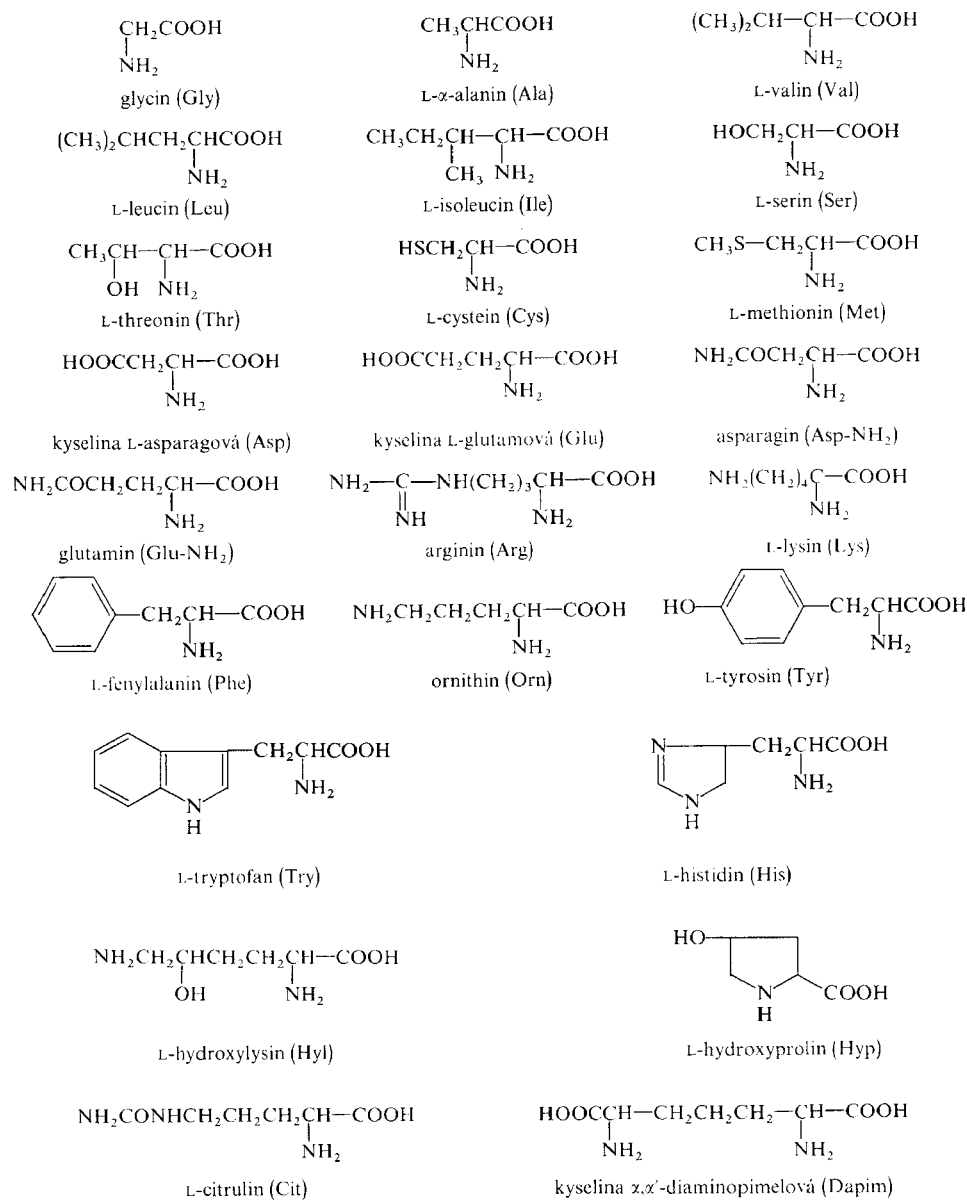
Z ketokyselin je nejvýznamnější pyrohroznová kyselina, získávaná tepelným rozkladem vinné kyseliny s hydrogensíranem draselným. Vinná kyselina dehydratuje tak, že odštěpuje molekulu vody za vzniku ketojantarové kyseliny a ta pak dekarboxyluje na pyrohroznovou kyselinu. Při první reakci se vinná kyselina uplatňuje spíše jako  $\beta$ -hydroxykyselina než jako  $\alpha$ -hydroxykyselina, a tedy dehydratuje. Vzniklá ketojantarová kyselina dekarboxyluje jako  $\beta$ -ketokyselina.



Pyrohroznová kyselina má důležitou úlohu při metabolických pochodech v lidském těle. Její soli a estery se nazývají pyruváty.

Nejdůležitějším derivátem ketokyselin je ethylacetacetát (acetocetan ethylnatý), který je surovinou k přípravě některých výrobků (např. léčiva Amidopyrinu, str. 701). Acetocetan ethylnatý (b.v. 180 °C) se vyrábí buď Claisenovou kondenzací z octanu ethylnatého (str. 627), nebo nověji reakcí diketenu s ethanolem (str. 649). Claisenova kondenzace je obecnou metodou k přípravě esterů  $\beta$ -ketokyselin.

$\alpha$ -Aminokyseliny izolované z produktů hydrolyzy bílkovin



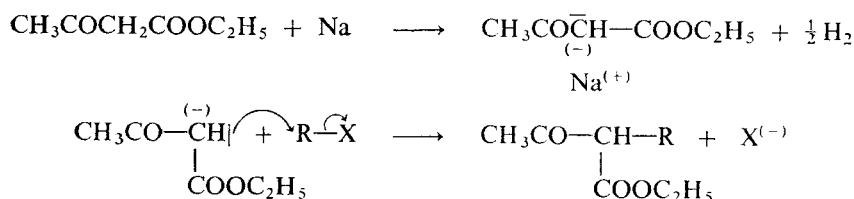


Pro estery  $\beta$ -ketokyselin je typická tautomerie (str. 201). Acetoctan ethylnatý vykazuje totiž dvoji reaktivitu: má některé vlastnosti ketonů a některé vlastnosti enolů. Tak acetoctan tvoří oxim, hydrazon, fenyldiazon, kyanhydrin i bisulfitovou sloučeninu. Pro enoly je typická barevná reakce s roztokem chloridu železitého. Při silném ochlazení vylučuje acetoctan krystaly, které se nebarví roztokem chloridu železitého – jde tedy o čistou oxoformu. Působením plynného chlorovodíku na suspenzi natrium-acetoctanu ethylnatého v petroletheru a odsátím vyloučeného chloridu sodného se podařilo za hlubokých teplot izolovat tautomerní enolformu acetoctanu, která dává barevnou reakci s chloridem železitém. Acetoctan je rovnovážnou směsí oxoformy a enolformy:

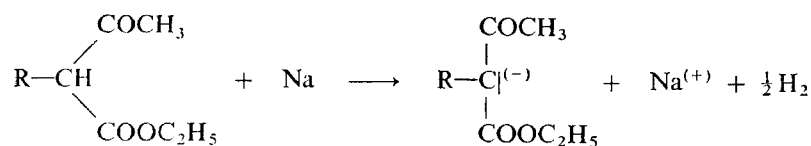


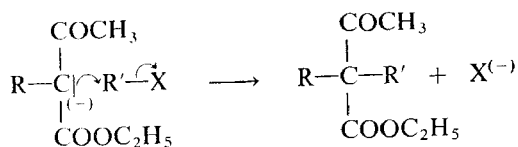
#### Syntetické použití acetoctanu ethylnatého

Při Claisenově kondenzaci katalyzované sodíkem, ethylátem, hydridem nebo amidem sodným vzniká sodná sůl  $\beta$ -ketoesteru, ze které se pak okyselením uvolňuje ester  $\beta$ -ketokyseliny. Metylenová skupina mezi dvěma karbonylovými skupinami je aktivována tak, že její vodíky jsou kyselé. Proto mohou  $\beta$ -dikarbonylové sloučeniny tvořit soli nahrazením vodíkových atomů methylenové skupiny mezi dvěma karbonyly alkalickým kovem. Podle většího nebo menšího obsahu enolformy je v těchto solích obsažena také sůl enolformy. Pro většinu dalších reakcí alkalických solí  $\beta$ -ketoesterů však vystačíme se zjednodušeným předpokladem, že jde jen o čisté C-soli. Účinkem sodíku, ethylátu sodného nebo hydridu sodného vzniká z acetoctanu ethylnatého sodná sůl, kterou můžeme pokládat za organokovovou sloučeninu. Ta zahříváním s alkyhalogenidem reaguje jako nukleofilní činidlo za vzniku alkylacetoctanu ethylnatého:

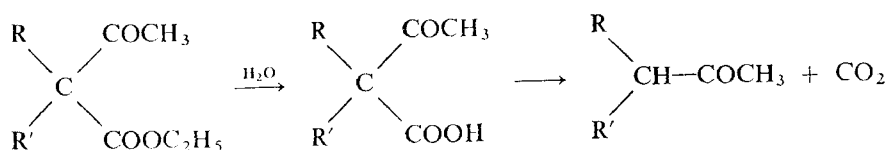
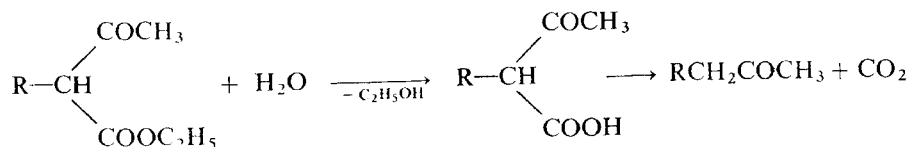


I u alkylacetoctanu lze nahradit zbývající vodík alkalickým kovem a vzniklá sodná sůl se opět může alkylovat:



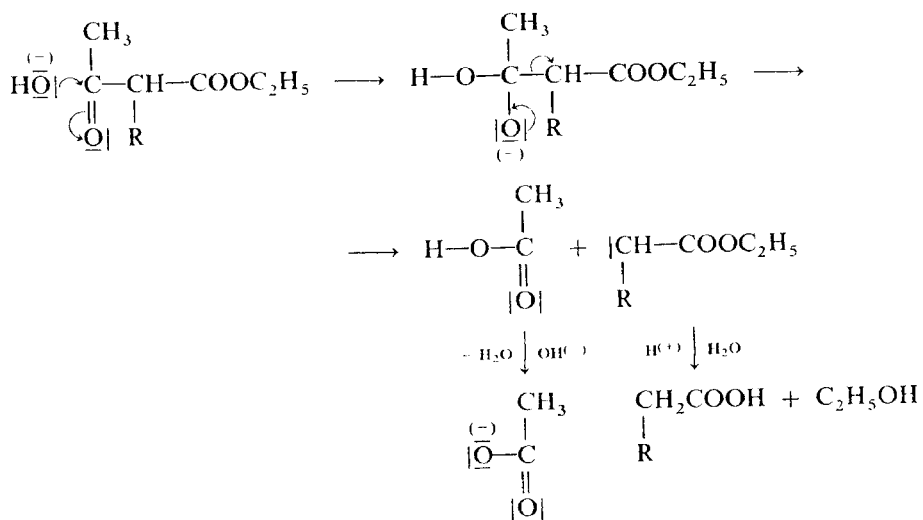


Získané alkylderiváty nebo dialkylderiváty acetoctanu jsou obvykle výchozími látkami pro další syntézy. Zahříváním alkylacetoctanu nebo dialkylacetoctanu se zředěnou minerální kyselinou nastává hydrolyza esterů a dekarboxylace vzniklé  $\beta$ -ketokyseliny na keton. Tomuto pochodu se říká *ketonotvorné štěpení*:

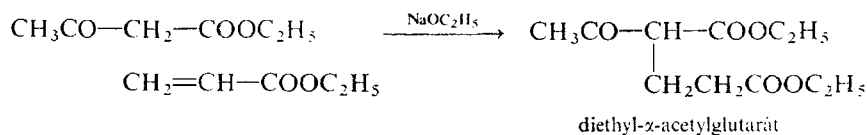


Alkylace acetoctanu a ketonotvorné štěpení mají značný význam pro syntézu ketonů, u nichž jeden alkyl je methyl.

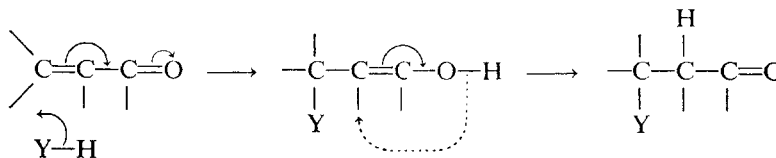
Při zahřívání alkylacetoctanů a dialkylacetoctanů s koncentrovaným roztokem alkalického hydroxydu probíhá tzv. *kyselinotvorné štěpení*. Vzniká přitom alkalická sůl kyseliny octové a kyseliny odpovídající provedené alkylaci:



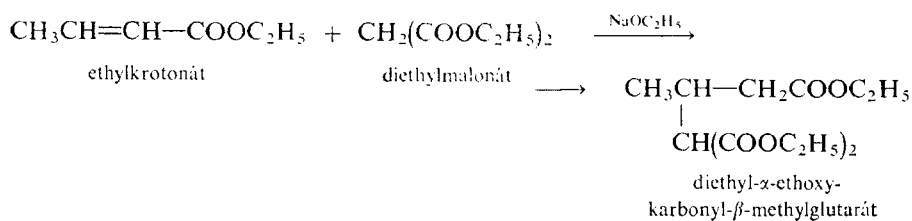
Natriumacetocan ethylnatý reaguje také s některými nenasyčenými sloučeninami s dvojnou vazbou aktivovanou elektronegativními skupinami. Takovou sloučeninou je např. ethylakrylát, který v přítomnosti alkalických činidel reaguje s acetocanem za vzniku diethyl- $\alpha$ -acetylglutarátu:



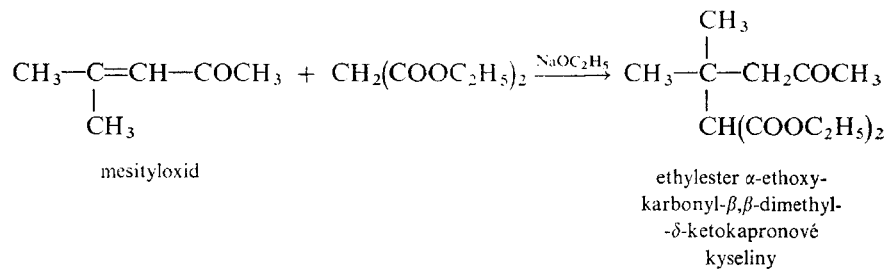
Reakce je příkladem *Michaelovy adice*, kterou lze schematicky vyjádřit takto:



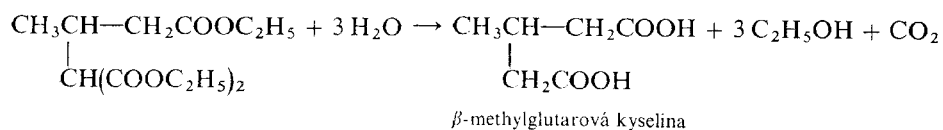
Příklady Michaelovy adice bylo popsáno mnoho. Jako adující se komponentu lze použít nejen acetocan, ale i jiné C-kyseliny, např. diethylester malonové kyseliny:

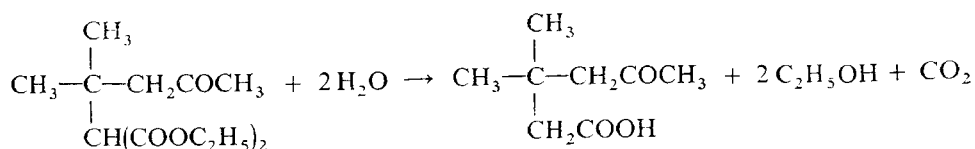


Malonester lze adovat i na  $\alpha,\beta$ -nenasyčené ketony:



Získané produkty poskytují hydrolýzou  $\beta$ -methylglutarovou resp.  $\beta,\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -acetylmáseľnou kyselinu:

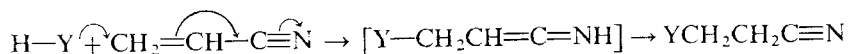




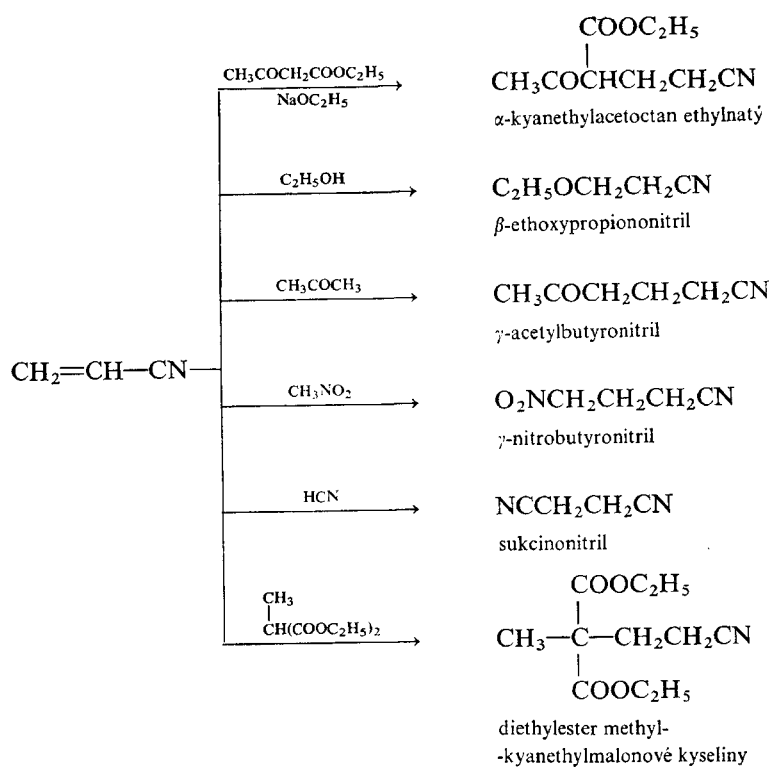
*β,β*-dimethyl-γ-acetyl-  
máselná kyselina

### Kyanethylace

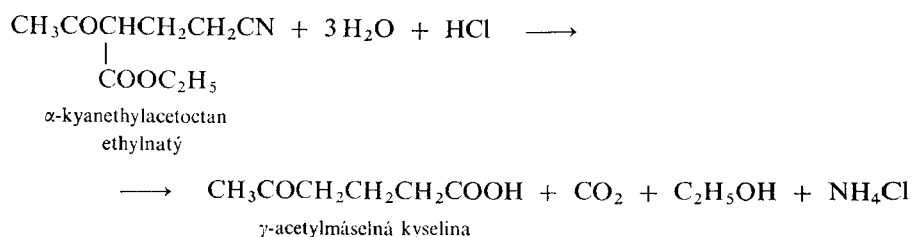
Mezi Michaelovy adice můžeme zařadit také reakce sloučenin, obsahujících kyselý vodík, s akrylonitrilem, tzv. *kyanethylace*. Vlivem silně polární nitrilové skupiny je akrylonitril značně polarizován, takže aduje i poměrně slabé kyseliny. Obecně lze kyanethylaci vyjádřit takto:



Kyanethylaci podléhá nejen acetocyan a malonan ethylnatý, ale např. i alkoholy, fenoly, některé ketony, alifatické nitrolátky, kyanovodík apod.

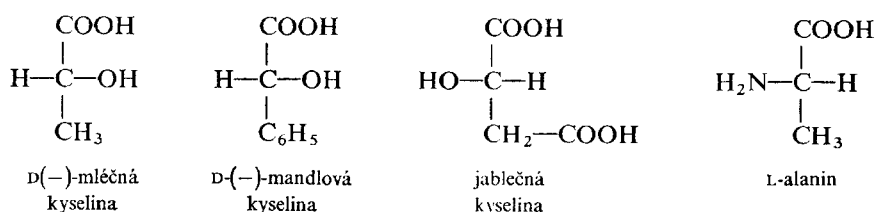


Kyanethylderiváty mají význam jako suroviny pro přípravu řady dalších sloučenin. Například hydrolyzou kyanethylacetoctanu lze získat kyselinu  $\gamma$ -acetylmáseľnou:



## 12.6.4 Stereochemie substituovaných karboxylových kyselin

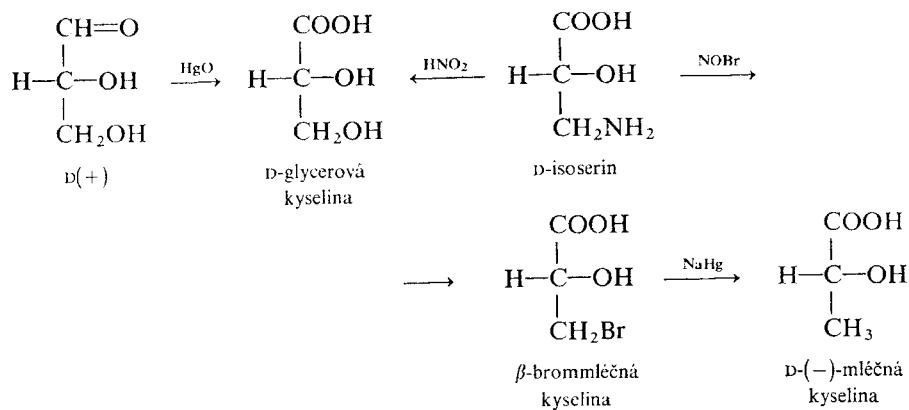
Četné přírodní hydroxykyseliny a většina aminokyselin vznikajících hydrolyzou bílkovin (str. 734) jsou chirální a vyskytují se v opticky aktivních formách. Z hydroxykyselin jsou to např. mléčná, mandlová, jablečná a vinná kyselina, z aminokyselin např. alanin,  $\beta$ -fenylalanin, serin atd.



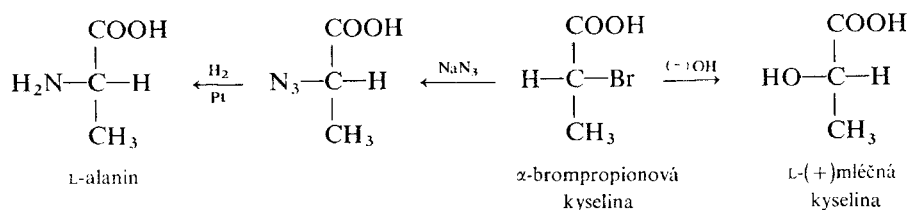
Většinou se v přírodních zdrojích vyskytuje pouze jedna forma, při čemž často jen ta je fyziologicky významná. Proto je velmi důležité znát konfiguraci daných sloučenin.

Na začátku našeho století stanovil Emil Fischer při svých fundamentálních pracích o konfiguraci aldehydických cukrů (str. 551) za základ pro určení konfiguračních vztahů pravotočivý glycerinaldehyd, kterému (zcela náhodně) přiřadil konfiguraci, značenou dnes symbolem D. Všechny sloučeniny, které lze chemicky přeměnit na tento D-glycerinaldehyd nebo které se z něho mohou připravit, mají stejnou konfiguraci, tedy D. Při tom je ovšem nezbytné, aby žádná z těchto reakcí nevyvolala změnu konfigurace na asymetrickém atomu uhlíku. Několik desetiletí bádání ve stereochemii pak vyjasnilo většinu stereochemických vztahů mezi opticky aktivními sloučeninami různého typu. Tak byla stanovena konfigurace levotočivé mléčné kyseliny (obsažené v kyselém mléce) tímto sledem reakcí:

D-Glycerinaldehyd byl zoxidován na glycerovou kyselinu, která byla také získána z D-isoserinu pomocí dusité kyseliny. D-Isoserin dává s nitrosylbromidem  $\beta$ -brommléčnou kyselinu, která redukcí přechází na levomléčnou kyselinu.

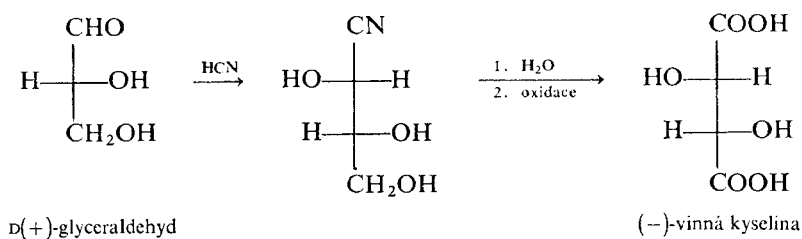


Jelikož žádná z reakcí této korelační řady neprobíhá za inverze konfigurace, je tím stanovena konfigurace levotočivé mléčné kyseliny jako D. Z toho vyplývá, že konfigurace antipodní pravotočivé mléčné kyseliny (tvořící se ve svalech při namáhavé tělesné činnosti) musí být opačná, tedy L. Tato L-mléčná kyselina byla zkorelována s alaninem, vznikajícím hydrolyzou bílkovin. V sérii korelačních reakcí jsou v tomto případě dvě, které probíhají za inverze konfigurace. Je to bimolekulární substituce (str. 261), kdy pravotočivá  $\alpha$ -brompropionová kyselina se jednak alkalicky hydrolyzuje na pravotočivou mléčnou kyselinu, jednak se převádí alkalickým azidem na  $\alpha$ -azidopropionovou kyselinu. Jelikož o těchto reakcích je dobře známo, že probíhají s inverzí konfigurace, lze je zahrnout do korelačních vztahů bez nebezpečí omylu.

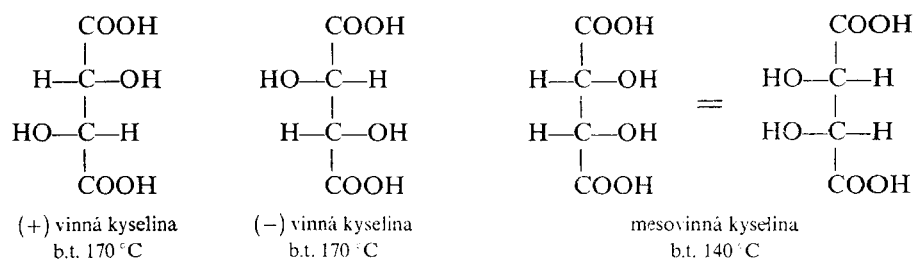


Tak bylo zjištěno, že všechny aminokyseliny obsažené v bílkovinách patří do konfigurační řady L.

Vrcholem a ideálem všech stereochemických studií je ovšem stanovení absolutní konfigurace. Používá se k tomu speciální metoda difrakce paprsků X (str. 239). Tímto způsobem byla v padesátých letech stanovena absolutní konfigurace vinné kyseliny, čímž bylo prokázáno, že vztahy založené na korelaci k D-glyceraldehydu jsou správné.



Vinná kyselina má dva asymetrické uhlíky. Z toho vyplývá existence vinných kyselin pravotočivé, levotočivé, racemické a mesovinné. Pomocí Fischerových projekčních vzorců znázorňujeme konfiguraci vinných kyselin takto:

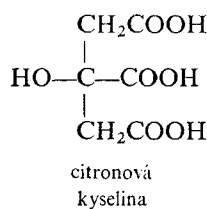


Racemická vinná (hroznová) kyselina se chová jako chemické individuum, lze ji však rozštěpit na její dva antipody, kdežto mesovinná kyselina má rovinu symetrie, a proto je inaktivní a neštěpitelná. Poslední ze čtyř konfiguračních vzorců je identický s předchozím, protože je lze navzájem přivést ke krytí stočením o  $180^\circ$  v rovině nákresny. Formule antipodů se ke krytí stočením v rovině nákresny přivést nedají. V přírodě se vyskytuje kyselina pravovinná a kyselina hroznová. Pravovinná kyselina se získává z kyselého vinanu draselného, tzv. vinného kamene, který se usazuje na stěnách kvasných kádí při výrobě vína. Z vinného kamene se rozkladem minerální kyselinou získá pravovinná kyselina. Přitom vzniká také hroznová kyselina. Tyto dvě kyseliny měly rozhodující úlohu při získávání základních poznatků ve stereochemii.

Rozklad racemické vinné čili hroznové kyseliny (lat. *racemus* = hrozen) na kyselinu pravovinnou a levovinnou uskutečnil Louis Pasteur (1822 až 1895), a to trojím způsobem:

- krystalizací hroznanu amonno-sodného a mechanickým rozdělením krystalů,
- z hroznanu amonného pomocí plísně *Penicillium glaucum*, která strávila pravotočivou sůl, takže zbyla téměř čistá levotočivá sůl,
- z hroznové kyseliny pomocí opticky aktivních alkaloidů (cinchoninu; levovinan cinchoninu je méně rozpustný než pravovinan).

Mluvíme-li o přírodních hydroxykyselinách, nesmíme zapomenout na citronovou kyselinu. Tato pro potravinářský průmysl velmi důležitá hydroxytrikarboxylová kyselina se vyrábí z řepného cukru (technicky z melasy) citronovým kvašením pomocí plísně *Aspergillus niger*.



## SOUHRN

Karboxylové kyseliny dávají čtyři typy reakcí: a) tvorbu solí a esterů, b) acylhalogenidy, anhydridy, amidy, hydrazidy, azidy a hydroxamové kyseliny, c) odbourání, d) substituce mimo karboxylovou skupinu.

Způsoby přípravy karboxylových kyselin jsou nesyntetické, syntetické a odbourávací. Do první skupiny patří oxidace uhlovodíků, primárních alkoholů a aldehydů. K syntetickým metodám patří nitrilová, Grignardova, Arndtova–Eistertova a malonesterová syntéza. Pro  $\alpha,\beta$ -nenasyčené kyseliny je k dispozici reakce Knoevenagelova resp. Perkinova. Odbourávací metody jsou představovány Liebenovou oxidací methylalkylketonů nebo methylarylketonů a oxidací nenasyčených sloučenin v místě dvojně vazby.

Reaktivita hlavních funkčních derivátů kyselin při nukleofilních substitucích klesá v tomto pořadí: acylhalogenidy, anhydridy, estery, amidy. Uvedené deriváty se získávají buď z kyselin, nebo z funkčních derivátů, které stojí — pokud jde o reaktivitu — výše. Pro funkční deriváty uhlíkaté kyseliny je výchozí surovinou většinou fosgen, pro sírné hlavně sírouhlík. Zvláštní místo zaujímá močovina, vyráběná ve velkém z kysličníku uhlíkatého a amoniaku. Heterokumuleny, tj. keteny, isokyanáty, isothiokyanáty a dialkylkarbodiimidy, se vyznačují adicí na dvojnou vazbu karboxylové skupiny. Substituované karboxylové kyseliny vykazují podobné reakce jako kyseliny nesubstituované a odpovídající deriváty uhlovodíků.  $\alpha$ -Chlorkyseliny a  $\alpha$ -bromkyseliny se získávají metodou Hella–Volharda a Zelinského,  $\beta$ -halogenkyseliny adicí halogenvodíku na  $\alpha,\beta$ -nenasyčené kyseliny, vyšší halogenkyseliny se připravují z laktonů.  $\alpha$ -Hydroxykyseliny a  $\alpha$ -aminokyseliny se připravují hydrolyzou kyanhydrinů resp.  $\alpha$ -aminonitrilů. Pro  $\alpha$ -aminokyseliny je důležitá metoda Galatova.  $\beta$ -Hydroxykyseliny se získávají Reformatského syntézou, vyšší hydrolyzou laktonů. Podobně vznikají vyšší aminokyseliny hydrolyzou laktamů. Laktony se získávají z cyklických ketonů oxidací peroxykyselinami, laktamy z oximů cyklických ketonů Beckmannovým přesmykem.

$\alpha$ -Hydroxykyseliny dávají při zahřívání laktidy,  $\alpha$ -aminokyseliny dioxopiperaziny.  $\beta$ -Hydroxykyseliny a  $\beta$ -aminokyseliny odštěpují při zahřívání vodu resp. amoniak za vzniku  $\alpha,\beta$ -nenasyčených kyselin.  $\gamma$ -Hydroxykyseliny a  $\delta$ -hydroxykyseliny i obdobné aminokyseliny přecházejí při zahřívání na příslušné laktony resp. laktamy.

Nejdůležitější derivát ketokyselin, acetocetan ethylnatý je surovinou k získávání dalších sloučenin převedením acetocetanu na sodnou sůl, její alkylací a následujícím štěpením (ketonotvorným nebo kyselinotvorným). Jinou důležitou reakcí acetocetanu ethylnatého je Michaelova adice. Estery  $\beta$ -ketokyselin lze získávat Claisenovou kondenzací.



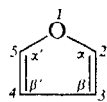
## 13. HETEROCYKLIČKÉ SLOUČENINY

Heterocykly rozumíme cyklické sloučeniny, ve kterých jeden nebo více atomů uhlíku jako článků kruhu je nahrazen jiným prvkem, kterému říkáme heteroatom.<sup>1)</sup>

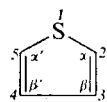
### 13.1 Názvosloví a struktura

Pro pojmenování heterocyklů máme k dispozici tři způsoby:

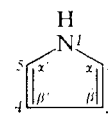
1. U pětičlenných a šestičlenných heterocyklů i jejich derivátů volíme téměř výhradně názvy triviální:



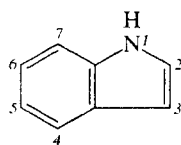
furan



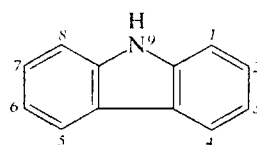
thiofen



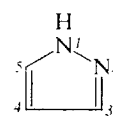
pyrrol



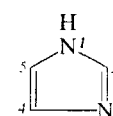
indol



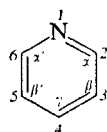
karbazol



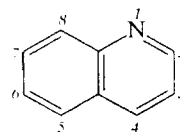
pyrazol



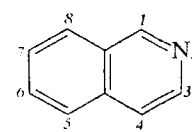
imidazol



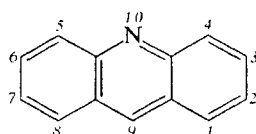
pyridin



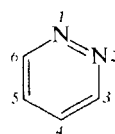
chinolin



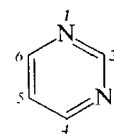
isochinolin



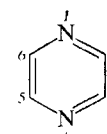
akridin



pyridazin



pyrimidin



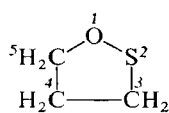
pyrazin

<sup>1)</sup> V tomto stručném přehledu probereme hlavně chemii tzv. aromatických heterocyklů, tj. těch, které mají konjugovaný systém dvojných vazeb.

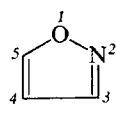
Všimněme si, že s výjimkou prvních dvou jsou názvy pětičlenných heterocyklů tvořeny zakončením -ol a názvy uvedených dusíkatých heterocyklů šestičlenných končí na -in.

Polohu heterocyklického kruhu označujeme buď po starším způsobu řeckými písmeny, nebo nověji číslicemi. Heteroatom nese zpravidla <sup>1)</sup> číslo 1. Má-li heterocyklus v jednom kruhu více stejných heteroatomů, číslujeme tak, aby heteroatomům připadla čísla nejnižší (viz pyrazol, imidazol, pyridazin a pyrimidin).

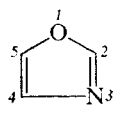
Jsou-li v heterocyklu různé heteroatomy, dostává číslo 1 ten, který má nejmenší atomové číslo, pokud jsou ze stejné skupiny periodického systému. Jsou-li heteroatomy z různých skupin periodického systému, má číslo 1 prvek z vyšší skupiny<sup>2)</sup>.



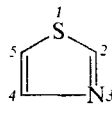
1,2-oxathiolan



isoxazol

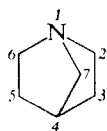


oxazol



thiazol

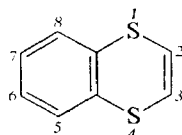
2. Při druhém způsobu pojmenování heterocyklických sloučenin vycházíme z předpokladu, že v homocyklické sloučenině byly jeden nebo více uhlíků nahrazeny jiným prvkem a vyjádříme to vhodnou předponou u názvu sloučeniny. Pro kyslík se používá předpona oxa-, pro síru thia-, pro dusík aza-, pro křemík sila-, pro bor bora- apod. Tato nomenklatura založená na záměnném principu se nejčastěji uplatňuje u bicyklických sloučenin a číslování se pak řídí pravidly obvyklými u bicyklických sloučenin:



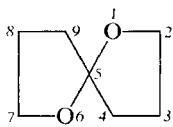
1-azabicyclo[2,2,1]-heptan



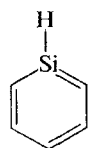
7-azabicyclo[2,2,1]-heptan



1,4-dithianafalen



1,6-dioxaspiro[4,4]nonan



silabenzén

3. Podle tzv. Hantzschova–Widmanova systému lze tvořit názvy heterocyklických sloučenin s kruhem tříčlenným až desetičlenným z předpony vyznačující heteroatom (viz nahoře ad 2) a kmene charakterizujícího velikost a nasycení kruhu (tab. 57).

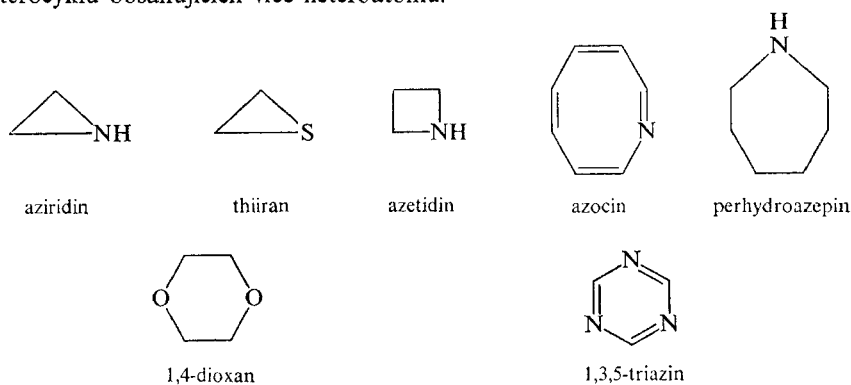
<sup>1)</sup> Výjimkou je např. isochinolin, který se čísluje jako jeho matečný uhlovodík naftalen, a proto heteroatom dostává označení 2. Podobně je tomu s číslováním karbazolu a akridinu.

<sup>2)</sup> Pro naše účely, kdy jde o heterocykly obsahující kyslík, síru a dusík, nám poslouží mnemotechnická pomůcka OSN.

Tabulka 57. Zakončení označující počet článků a nasycení heterocyklů

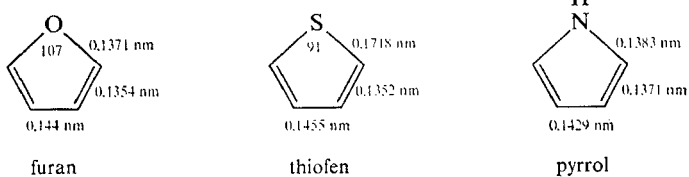
Heterocyklus	Heteroatomem není dusík		Heteroatomem je dusík	
	má maximální počet dvojných vazeb	je nasycený	má maximální počet dvojných vazeb	je nasycený
trojčlenný	-iren	-iran	-irin	-íridin
čtyřčlenný	-et	-etan	-et	-etidin
pětičlenný	-ol	-olan	-ol	-olodin
šestičlenný	-in	-an	-in	perhydro—in
sedmičlenný	-epin	-epan	-epin	perhydro—epin
osmičlenný	-ocin	-okan	-ocin	perhydro—ocin
devítičlenný	-onin	-onan	-onin	perhydro—onin
desítičlenný	-ecin	-ekan	-ecin	perhydro—ecin

Hantzschův–Widmanův systém se uplatňuje zejména při tvoření názvů menších nebo větších kruhů, než jsou pětičlenné a šestičlenné heterocykly, a při tvorbě názvů heterocyklů obsahujících více heteroatomů.

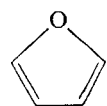


### 13.1.1 Aromatický charakter jednotlivých heterocyklů

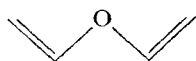
Fyzikálně chemickými metodami bylo zjištěno, že furan, thiofen a pyrrol jsou rovinné útvary s těmito parametry:



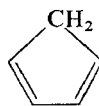
Z uvedeného je vidět, že vzdálenosti mezi atomy uhlíku ( $C_{(2)}-C_{(3)}$ ) jsou delší, než odpovídá dvojně vazbě ( $r = 0,133 \text{ nm}$ ), a vzdálenost  $C_{(3)}-C_{(4)}$  je kratší, než odpovídá vazbě jednoduché ( $r = 0,154 \text{ nm}$ ). Molekula uvedených heterocyklů obsahuje čtyři elektrony  $\pi$  dvojných vazeb a dva elektrony  $\pi$  vázané na heteroatomu, tedy sestavu šesti elektronů  $\pi$ , které jsou podobně jako v benzenu (str. 213) rozloženy nad a pod rovinou kruhu. Z výkladu o aromatických uhlovodících (str. 213) víme, že těmto skutečnostem odpovídá poměrně velká delokalizační energie, vyjadřovaná často pomocí hydrogenačního tepla. Srovnáme-li hydrogenační teplo furanu s hydrogenačním teplem 1,3-cyklopentadienu a divinyletheru, vidíme, že u furanu je nejnižší, tj. že furan obsahuje dvojně vazby nejvíce delokalizované:



153,7 kJ mol<sup>-1</sup>



240,2 kJ mol<sup>-1</sup>



213,8 kJ mol<sup>-1</sup>

Porovnání delokalizačních energií benzenu s delokalizační energií thiofenu, pyrrolu a furanu ukazuje v uvedeném pořadí sestupnou tendenci:

benzen	thiofen	pyrrol	furan
163,8 kJ mol <sup>-1</sup>	130,2 kJ mol <sup>-1</sup>	105,0 kJ mol <sup>-1</sup>	88,2 kJ mol <sup>-1</sup>

Pokud jde o delokalizační energii a ostatní vlastnosti fyzikální (tab. 58) i chemické, podobá se benzenu ze všech uvedených heterocyklů nejvíce thiofen.

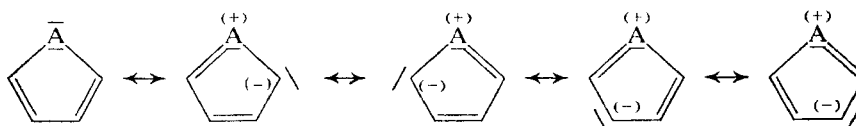
Tabulka 58. Fyzikální vlastnosti pětičlenných heterocyklů, benzenu a cyklopentadienu

	Benzen	Thiofen	Pyrrol	Furan	Cyklo-pentadien
Bod varu (C)	80	84	129	31,4	41
Vlnová délka ultrafialového spektra (nm)	255	235	240	250	238,6
Dipólový moment <sup>a)</sup>	—	1,87 $\mu_D$	1,80 $\mu_D$	0,7 $\mu_D$	0,53 $\mu_D$

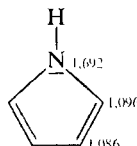
<sup>a)</sup> Viz poznámku u tab. 15 na str. 139.

Některé z uvedených rozdílů mezi pětičlennými heterocykly lze uspokojivě interpretovat srovnáním elektronegativit příslušných heteroatomů. Jelikož elektronegativita klesá v řadě  $O > N > S$ , bude mít furan největší snahu poutat elektrony ke kyslíku, a tedy fixovat sestavu, která se nejvíce blíží struktuře 1,3-cyklopentadienu, jinak řečeno, furan bude nejvzdálenější aromatickým uhlovodíkům. Tyto předpoklady jsou v souladu se skutečností.

Vlivem heteroatomu dochází k nerovnoměrnému rozložení elektronových hustot a může vznikat řada polárních (mezních) struktur:

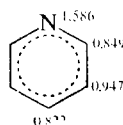


Z těchto čtyř polárních struktur jsou ovšem preferovány první dvě, a to proto, že obsahují pozitivní a negativní náboje lokalizované blízko u sebe. Podle toho by měly elektrofilní substituční reakce thiofenu, pyrrolu a furanu probíhat v poloze 2. Tak tomu také skutečně je. Potvrzuje to i výpočet elektronových hustot. Ukázalo se, že např. u pyrrolu je elektronová hustota na uhlíku  $\alpha$  vyšší než na uhlíku  $\beta$ . Není třeba zdůrazňovat, proč je největší hustota elektronů na atomu dusíku.



Mezi typické jednoduché heterocykly patří dále pyridin. Podobně jako furan, thiofen a pyrrol je planární i pyridin. Vzdálenosti mezi atomy uhlíku jsou podobně jako u benzenu stejné (0,139 nm) a odpovídají průměrné hodnotě délek jednoduché a dvojně vazby. Stejně tak vazby mezi dusíkem a uhlíkovými atomy jsou stejně dlouhé (0,137 nm) a jsou průměrem mezi jednoduchou a dvojnou vazbou mezi uhlíkem a dusíkem.

Dipólový moment ( $2,26\mu_D$ ) a delokalizační energie ( $88,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pyridinu jsou poměrně vysoké. Proto je oprávněná struktura pyridinu s delokalizovanými elektrony  $\pi$  podobná jako u benzenu:



Bylo vypočteno, že místem s největší elektronovou hustotou je u pyridinu atom dusíku a potom poloha  $\beta$ .

Výsledky experimentů nasvědčují tomu, že teoretické předpoklady jsou správné, neboť elektrofilní reakce probíhají v uvedených polohách (str. 688).

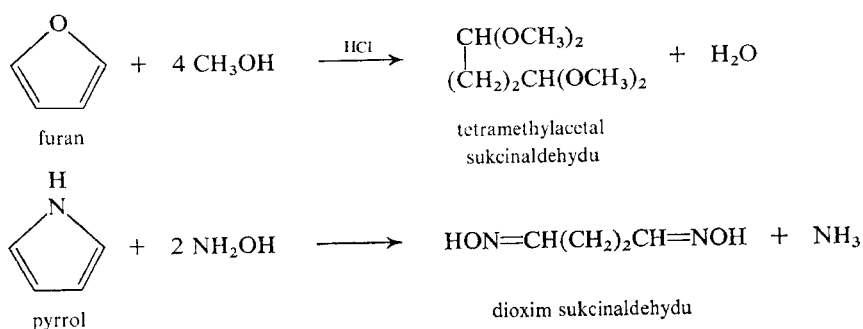
## 13.2 Furan, thiofen, pyrrol a indol

### 13.2.1 Chemické vlastnosti

Jak již bylo uvedeno, furan, thiofen a pyrrol mohou mít reaktivní centra jednak na heteroatomu, jednak na jádru. U indolu musíme ještě počítat s tím, že reakce mohou probíhat buď na jednom, nebo na druhém jádru.

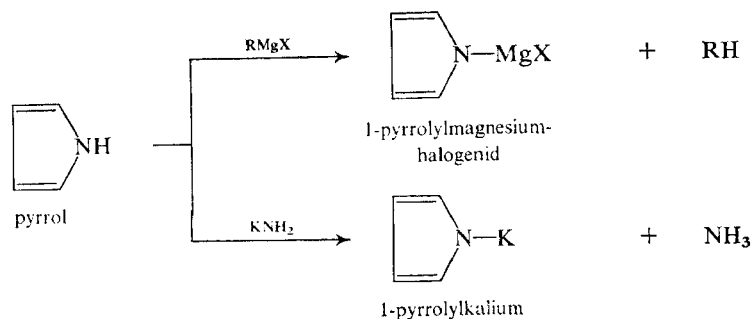
#### 13.2.1.1 Reakce na heteroatomu

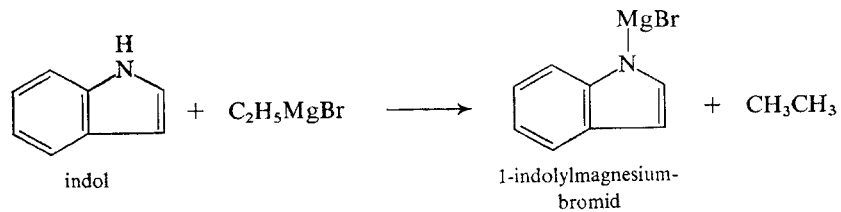
Furan a pyrrol vzhledem k poměrně značné elektronegativitě svých heteroatomů sice adují silné kyseliny, ale vzniklé protonizované útvary nejsou stálé, snadno přecházejí na polymerní produkty. Bazicitu síry v thiofenu už je tak malá, že thiofen nereaguje se zředěnými kyselinami, je k nim stálý. Při působení silných minerálních kyselin na furan a pyrrol dochází ke štěpení heterocyklického jádra. Pokud štěpení probíhá za šetrných podmínek, lze je využít i k preparativním účelům. Tak např. furan se může převést na tetramethylacetal sukcinlaldehydu účinkem methylalkoholu a stop bezvodého chlorovodíku a pyrrol na dioxim sukcinlaldehydu pomocí hydroxylaminu:



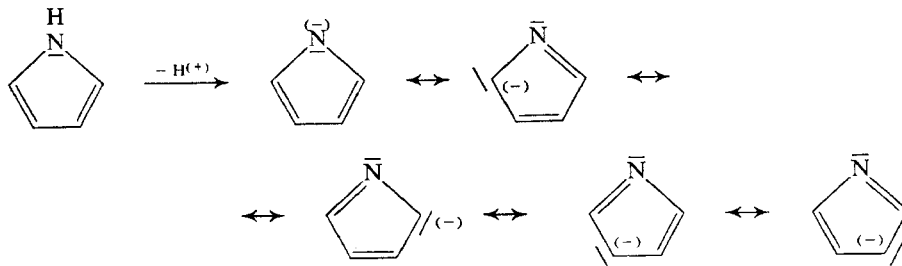
#### Kyselé vlastnosti pyrrolu a indolu

Pyrrol a indol vykazují slabě kyselé vlastnosti a reagují např. s Grignardovými činidly nebo s kaliumamidem za vzniku derivátů obsahujících vazbu dusík—kov:





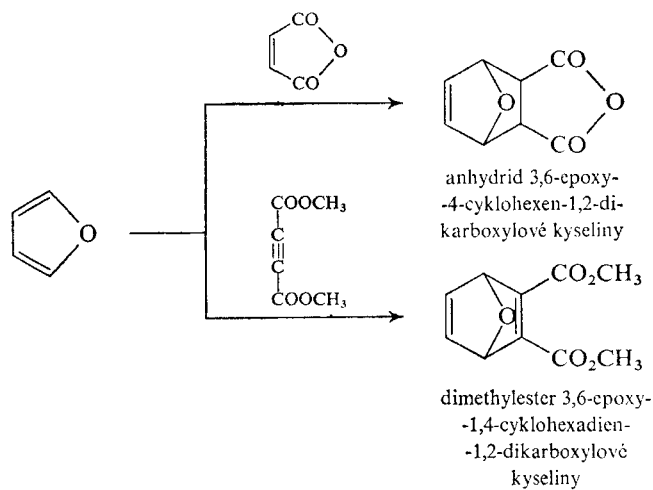
Jelikož pyrrol rozkládá alkalické amidy, je zřejmě slabší zásadou než amoniak. Kyselost pyrrolu a indolu se vysvětluje tím, že elektrony  $\pi$  pyrrolového aniontu jsou angažovány na delokalizaci, čímž se vazba dusíku k vodíku labilizuje:



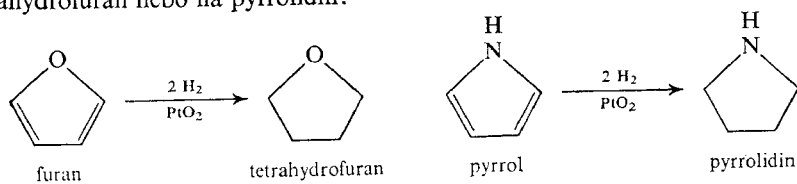
### 13.2.1.2 Reakce na jádru

#### Adiční reakce

Jak již bylo konstatováno (str. 677), ze všech uvedených pětičlenných heterocyklů se nejvíce blíží 1,3-cyklopentadienu furan. Proto furan podobně jako konjugované dieny (str. 133) podléhá cykloadičním reakcím, např. s maleinanhydridem nebo dimethyl-acetylendikarboxylátem:

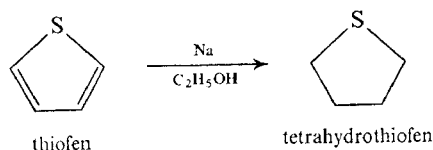


Do kategorie adičních reakcí patří i redukce heterocyklického jádra. U furanu a pyrrolu lze provést katalytickou hydrogenaci až do stadia úplného nasycení, tj. na tetrahydrofuran nebo na pyrrolidin:



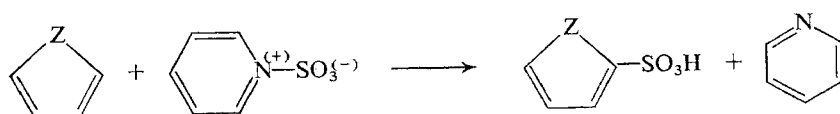
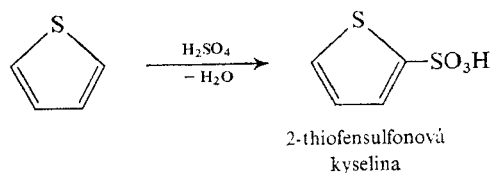
Tetrahydrofuran (o bodu varu 65 °C) jeví vlastnosti cyklického etheru, pyrrolidin (o bodu varu 87 °C) sekundárního aminu.

Síra, jak víme, je katalytickým jadem, a proto katalytická hydrogenace thiofenu není možná. Nicméně lze zredukovat thiofen na tetrahydrothiofen např. sodíkem ve vroucím ethylalkoholu:

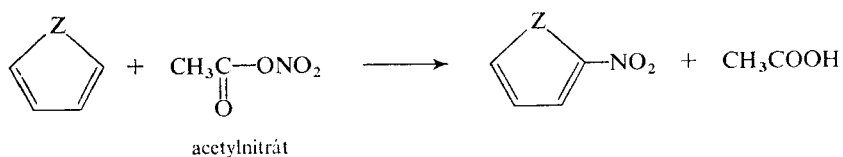
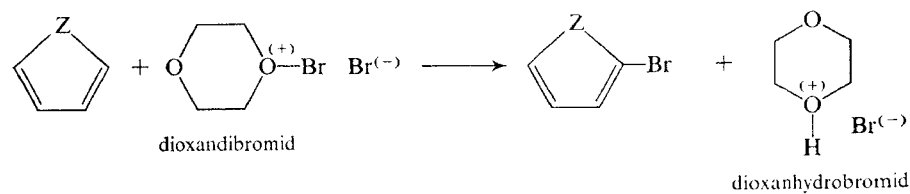


### Elektrofilní substituce

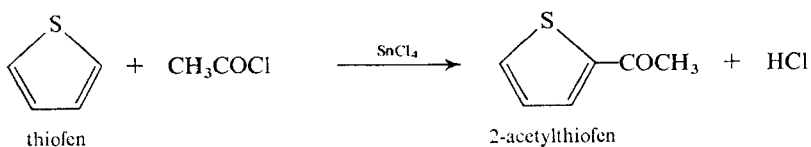
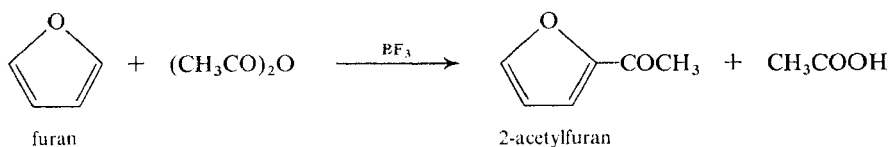
Vzhledem k veliké citlivosti furanu a pyrrolu k silným minerálním kyselinám (str. 679) nepřicházejí v úvahu reakce těchto heterocyklů v silně kyselém prostředí, tj. přímá halogenace (uvolňuje se halogenovodík), sulfonace nebo nitrace. Thiofen sice není citlivý k silným kyselinám, ale je jako cyklický sulfid citlivý k oxidaci, takže jej nelze nitrovat nitrační směsí. Proto se pro bromaci, sulfonaci a nitraci používají způsoby, které vylučují účast přebytku silné kyseliny. Pro bromaci je to tzv. dioxandibromid (produkt reakce bromu s dioxanem), pro sulfonaci pyridinium-1-sulfonát (vzniká z pyridinu a kysličníku sírového) a pro nitraci acetylnitrát (produkt reakce acetanhydridu s kyselinou dusičnou). Všechny uvedené elektrofilní substituce probíhají u furanu, pyrrolu a thiofenu do polohy  $\alpha$  (str. 678). Thiofen, který není tak citlivý k silným kyselinám, můžeme sulfonovat přímo sírovou kyselinou:



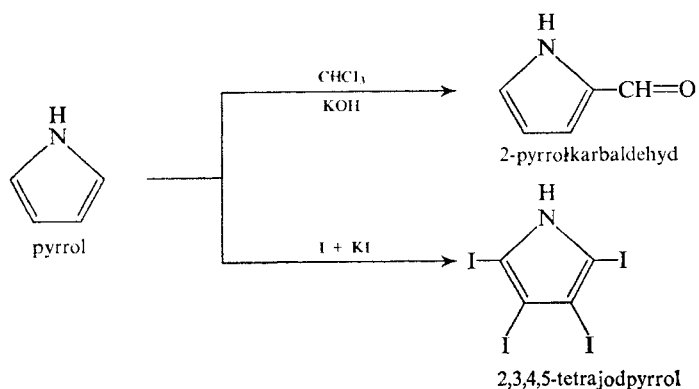




Friedelova–Craftsova acylace uvedených pětičlenných heterocyklů je uskutečnitelná, ovšem bez přítomnosti silných Lewisových kyselin, jako je chlorid hlinitý. Pro tyto účely lze použít např. chlorid cínčitý nebo etherát fluoridu boritého.

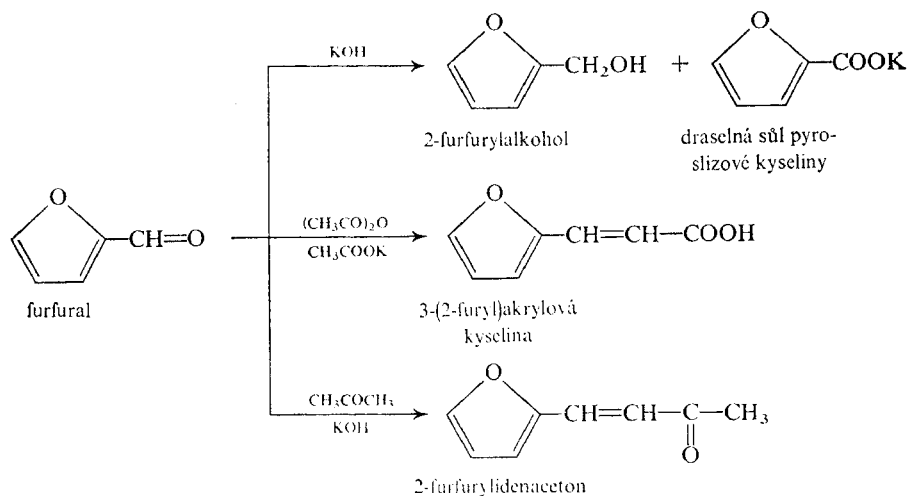


Reaktivita furanu, pyrrolu a thiofenu k elektrofilním činidlům je vlivem heteroatomů natolik zvýšena, že s těmito heterocykly probíhají některé reakce, které se s benzenem nedaří.

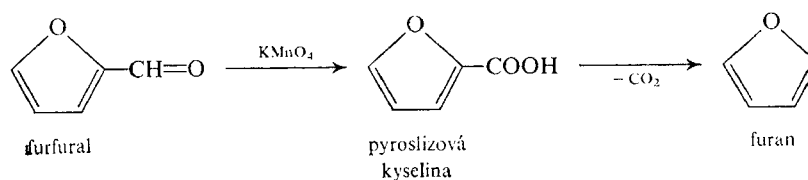




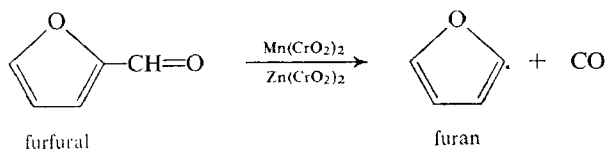
Furfural se vyznačuje stejnými vlastnostmi jako aromatické aldehydy, pokud jde o reaktivitu aldehydicke skupiny. Účinkem alkalického hydroxidu podléhá Cannizzarově reakci, dává Perkinovu kondenzaci a kondenzuje s aldehydy a ketony:



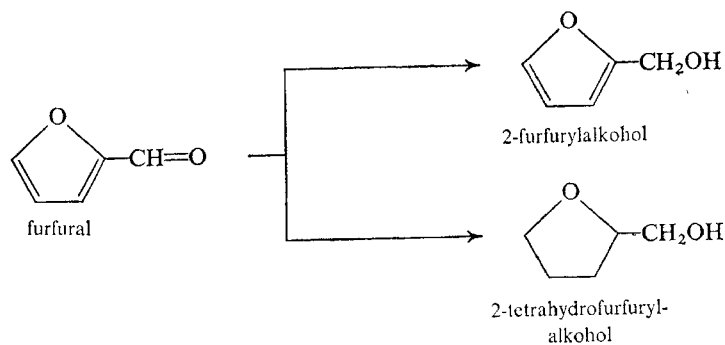
Oxidací furfuralu se získává 2-furankarboxylová (2-furoová čili pyroslizová) kyselina (o bodu tání  $133\text{ }^\circ\text{C}$ ). Její dekarboxylací vzniká furan.



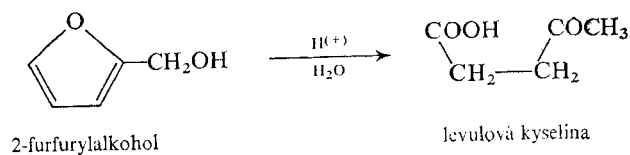
Technicky se furan získává z furfuralu, který ve směsi s vodní párou v parní fázi dekarboxyluje nad katalyzátorem, jehož hlavní složkou je chromitan manganatý a chromitan zinečnatý:



Hydrogenací furfuralu lze podle podmínek získat buď 2-furfurylalkohol, nebo 2-tetrahydrofurfurylalkohol, popř. též produkty hydrogenolytického štěpení furanového kruhu:

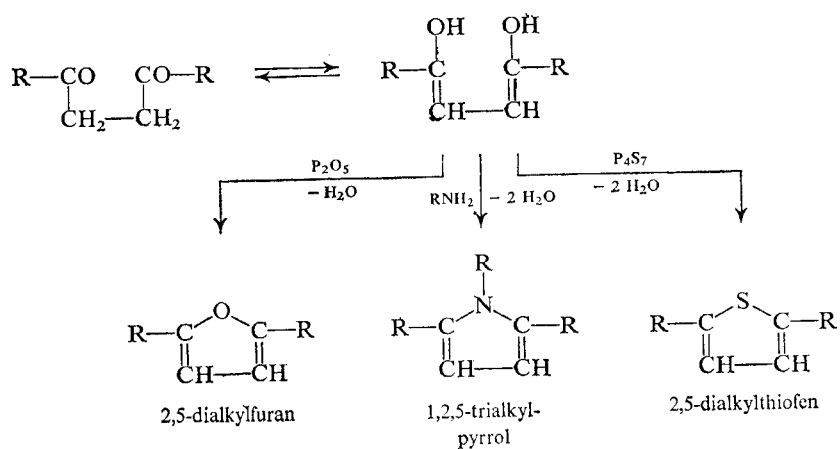


2-Furfurylalkohol zahříváním s chlorovodíkovou kyselinou podléhá štěpení furanového kruhu za vzniku levulové kyseliny:

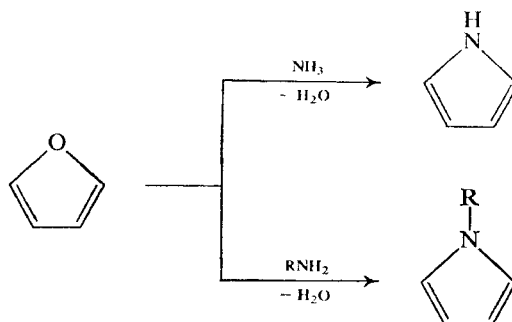


### 13.2.2 Syntézy furanů, pyrrolů a thiofenů

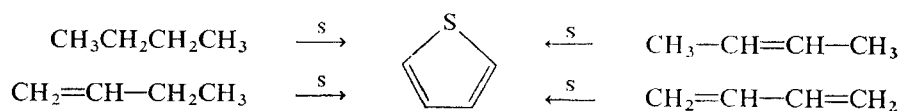
Obecnou cestou k přípravě 2,5-disubstitučních derivátů furanu, pyrrolu a thiofenu je reakce Paalova–Knorrova. Vychází se z  $\gamma$ -diketosloučenin, které účinkem dehydratačních činidel (např. kysličníku fosforečného) přecházejí na deriváty furanu, zahříváním s amoniakem nebo s primárními aminy dávají deriváty pyrrolu a konečně za působení sírníku fosforu (např.  $\text{P}_4\text{S}_7$ ) poskytují deriváty thiofenu:



Furan jako snadno přístupná sloučenina (str. 684) může sloužit k přípravě pyrrolu a N-alkylpyrrolů, a to vedením par furanu spolu s amoniakem nebo primárním amíkem a vodní párou přes kysličník hlinitý při teplotě asi 400 °C:

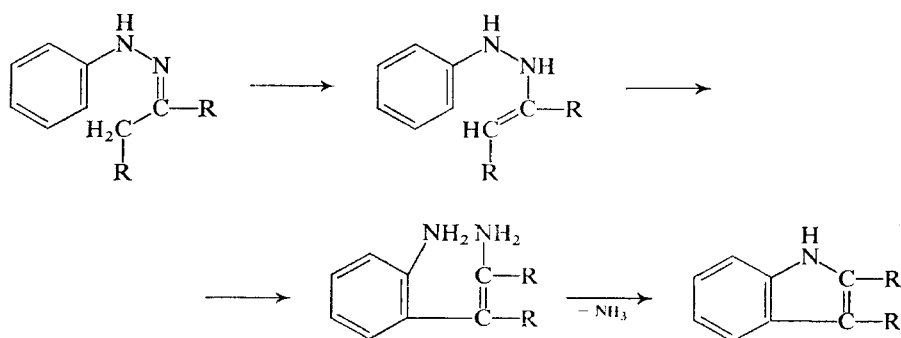


Thiofen se získává pro komerční účely z butanu, butenů nebo z 1,3-butadienu a síry asi při 600 °C:

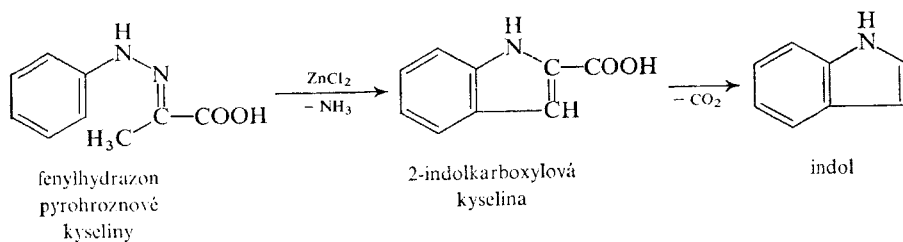


### 13.2.3 Příprava indolu a jeho derivátů

Z četných syntéz indolových derivátů je nejdůležitější Fischerova. Spočívá v zahřívání arylhydrazonů aldehydů nebo ketonů s bezvodým chloridem zinečnatým, fluoridem boritým nebo polyfosforečnou kyselinou, popř. kyselinou sírovou. Nejprve dochází k přesunu dvojné vazby za vzniku derivátu hydrazinu, který vlivem kyselého prostředí podlehe *o*-benzidinovému přesmyku, načež vzniklý diaminoderivát cyklizuje za odštěpení amoniaku:



Fischerova syntéza probíhá i se substituovanými fenyldiazony, ale v případě nej-  
jednodušším, tj. z fenyldiazonu acetaldehydu, indol nevzniká. Musí se použít  
fenyldiazonu pyrohroznové kyseliny, který poskytne 2-indolkarboxylovou kysel-  
inu, jejíž dekarboxylací vzniká indol:



### 13.3 Pyridin, chinolin, isochinolin, pyran

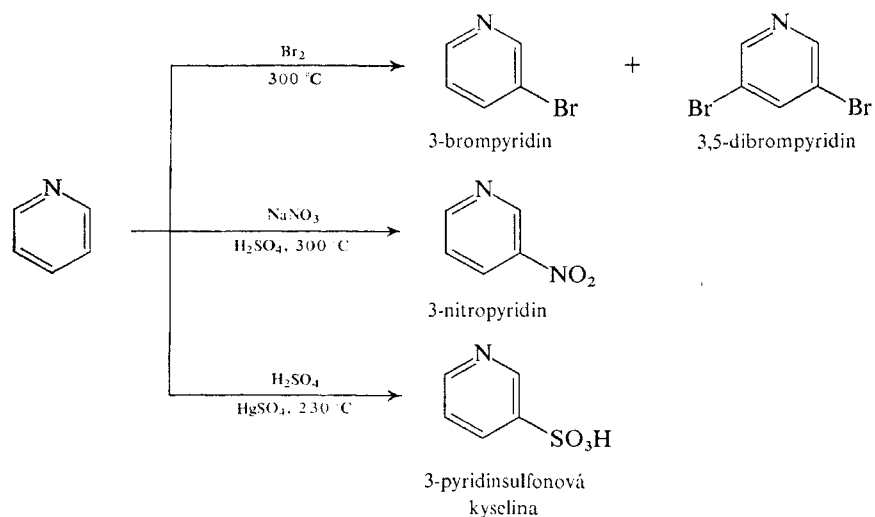
Pyridin, chinolin a isochinolin daleko převyšují významem pyran, a proto zaměříme  
výklad nejprve na tyto heterocykly a chemii pyranu probereme velmi stručně až  
nakonec.

#### 13.3.1 Fyzikální vlastnosti pyridinu, chinolinu a isochinolinu

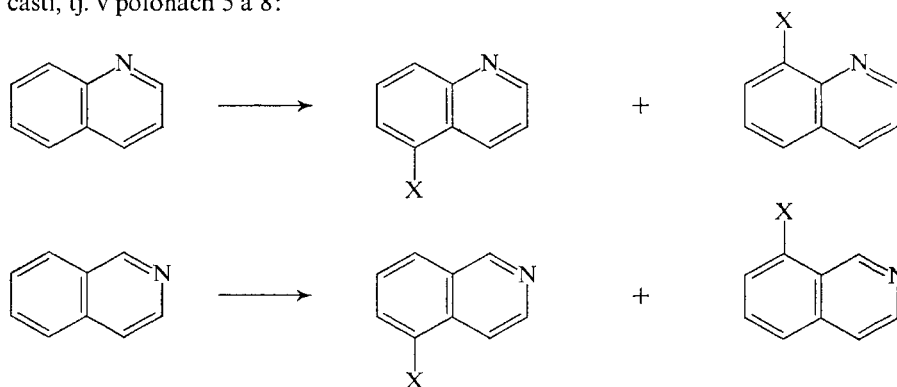
Pyridin (o bodu varu 116 °C) a jeho homology jsou kapaliny pronikavého zápachu.  
Pyridin a některé nižší homoly se rozpouštějí ve vodě. Jsou to výborná rozpouštědla,  
jejichž rozšíření však brání pronikavý zápach a toxicita. Chinolin (o bodu varu  
237 °C) a isochinolin (bod varu 243 °C, bod tání 26 až 27 °C) páchnou méně pronikavě  
než pyridinové zásady a rozpouštějí se ve vodě jen nepatrně.

#### 13.3.2 Chemické vlastnosti pyridinu, chinolinu a isochinolinu

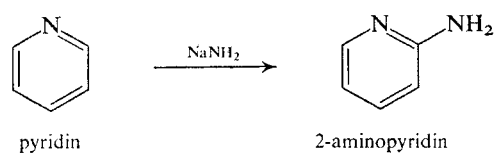
Pyridin a jeho homology – chinolin i isochinolin – jsou poměrně slabé zásady, které  
se silnými kyselinami vytvářejí soli. Jak již bylo uvedeno (str. 678), rozložení elektronů  
v molekule pyridinu předurčuje, že elektrofilní substituční reakce budou u pyridinu  
probíhat na atomu dusíku a do polohy  $\beta$ . Z běžných elektrofilních substitučních  
reakcí lze s pyridinem provádět halogenace, nitraci a sulfonaci. Všechny tyto reakce  
se provádějí v silně kyselém prostředí, v němž se vytváří pyridiniová sůl. Tím je obsa-  
zeno první místo elektrofilního útoku – dusíkový atom, a proto se vlastní elektrofilní  
reakce uskutečňuje do polohy  $\beta$ . Uvedené elektrofilní substituce však s pyridinem  
probíhají velmi neochotně, až za velmi drastických podmínek. V tomto směru bývá  
reaktivita pyridinu srovnávána s reaktivitou nitrobenzenu, která je, jak víme, vlivem  
dezaktivujícího účinku nitroskupiny dosti snižena. Přesto lze nitrovat, bromovat  
a sulfonovat pyridin na příslušný 3-derivát:

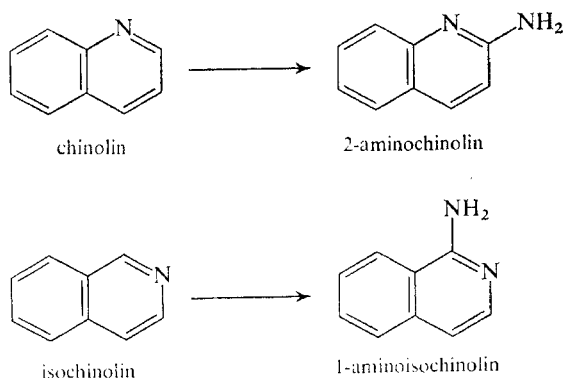


Ve srovnání s benzenem je reaktivita pyridinu při elektrofilních substitucích značně malá. Proto elektrofilní substituce chinolinu a isochinolinu probíhají v benzenové části, tj. v polohách 5 a 8:

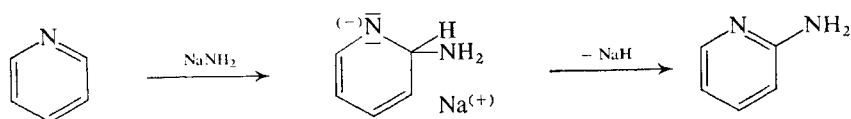


Podle elektronových hustot (str. 678) je u pyridinu místem, ve kterém by měla probíhat nukleofilní substituce, poloha 4 a 2. V tomto směru je typická tzv. Čičibabinova reakce, kdy zahříváním pyridinu s natriumamidem ve vhodném rozpouštědle (např. xylenu) vzniká 2-aminopyridin. Podobně probíhá Čičibabinova reakce s chinolinem a isochinolinem (zde do polohy 1):

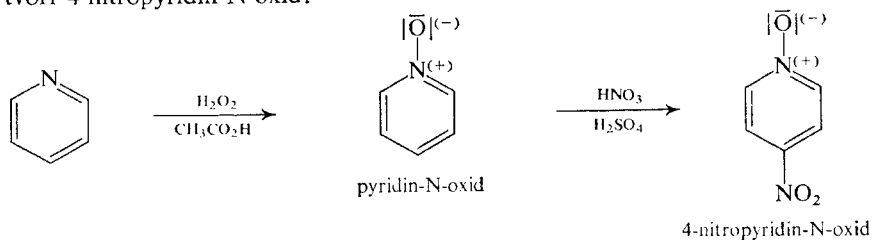




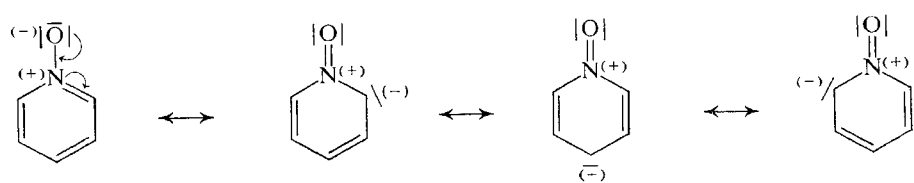
Preference polohy 2 před polohou 4 při reakci pyridinu s natriumamidem je způsobena tím, že v první fázi dochází k adici natriumamidu na seskupení C=N, což probíhá snáze než adice na C=C (v poloze 4). Druhou fází je odštěpení natriumhydridu za vzniku 2-aminopyridinu:



Substituční poměry lze u pyridinu změnit tím, že se reakcí s peroxidem vodíku v roztoku octové kyseliny nebo acethydridu připraví pyridin-N-oxid, jehož nitrací se tvoří 4-nitropyridin-N-oxid:



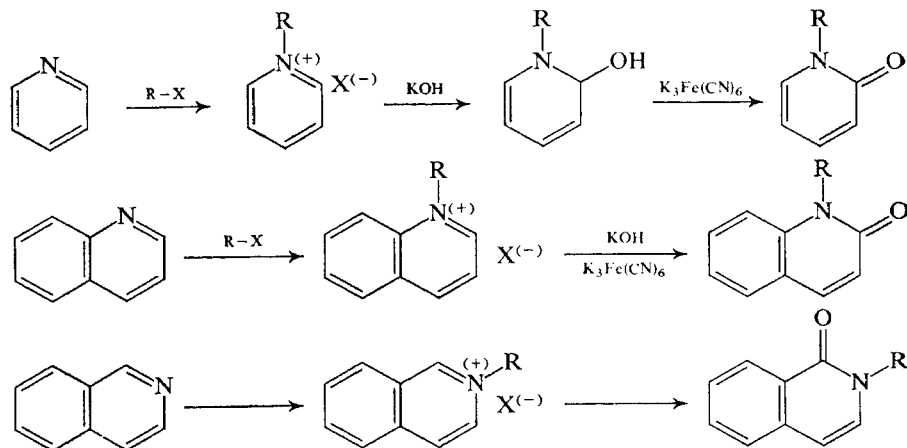
Skutečnost, že pyridin-N-oxid se nitruje do polohy 4, uspokojivě vysvětluje posun elektronů, kdy v polohách 2 a 4 se vytváří přebytek elektronů. Tvorba 4-nitropyridin-N-oxidu v neprospěch 2-nitropyridin-N-oxidu, jehož statistická pravděpodobnost vzniku je ve srovnání s 4-nitropyridin-N-oxidem dvojnásobná, je pak asi důsledkem sterických vlivů.



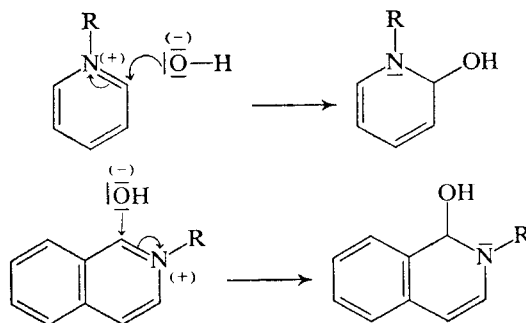


Podobně jako pyridin-N-oxid dává i chinolin-N-oxid nitrací 4-nitrochinolin-N-oxid.

Pro dusíkový atom pyridinu, chinolinu a isochinolinu je vedle tvorby solí a oxidů charakteristická schopnost adovat alkylhalogenidy a dialkylsulfáty za vzniku kvartérních solí. Tyto kvartérní soli dávají účinkem alkalického hydroxidu kvartérní zásady, které přecházejí na tzv. *pseudozásady*. Jejich tvorbu lze dokázat přeměnou na 1-alkyl-2-pyridony, resp. 1-alkyl-2-chinolony, popř. 2-alkyl-1-isochinolony oxidací hexakynoželezitanem draselným:



Tvorba pseudozásad odpovídá nukleofilní substituci hydroxylovým aniontem do polohy 2, resp. u isochinolinové soli do polohy 1:



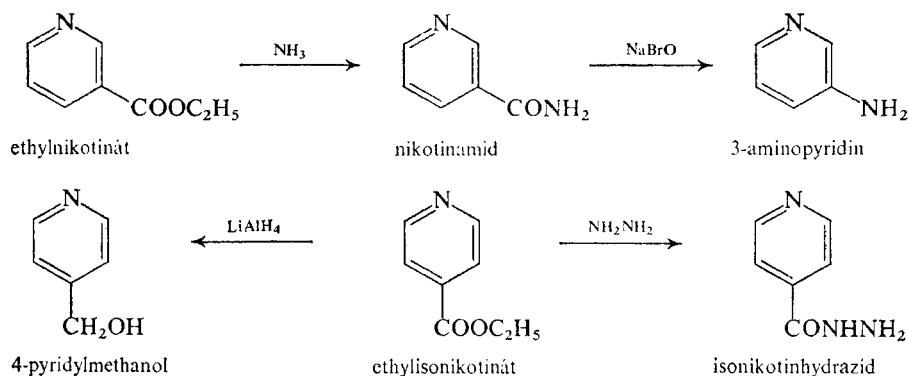
### Redukce

Redukci pyridinu lze uskutečnit buď do stadia hexahydropyridinu čili piperidinu, nebo do stadia 1,2,3,6-tetrahydropyridinu (3-piperideinu). Piperidin vzniká např. redukcí pyridinu sodíkem ve vroucím alkoholu (tzv. Ladenburgova redukce) nebo katalytickou hydrogenací (na platině nebo Raneyově niklu), 3-piperidein redukcí hydridem hlinitým:



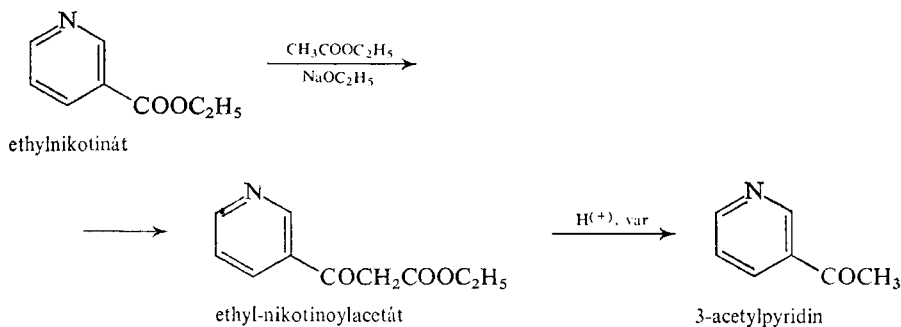
### Reakce pyridinkarboxylových kyselin

Pyridinkarboxylové kyseliny se chovají podobně jako aminokyseliny, tj. kromě obvyklých funkčních derivátů vytvářejí ještě soli se silnými kyselinami a kvartérní soli reakcí s alkylhalogenidy. Z funkčních derivátů jsou typické estery, které často bývají výchozími látkami pro přípravu jiných derivátů:



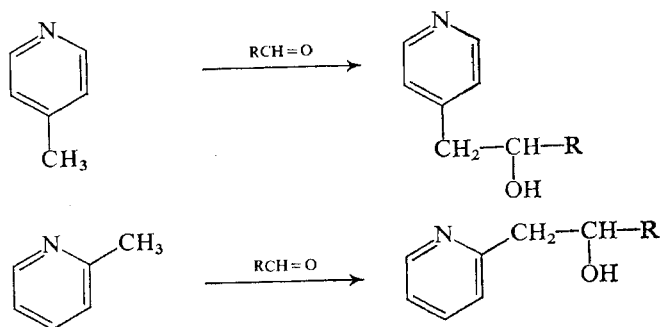
Nikotinamid a isonikotinhydrazid jsou cenné farmaceutické produkty (první je tzv. vitamin PP, druhý je prostředkem proti tuberkulóze).

Estery pyridinkarboxylových, chinolinkarboxylových i isochinolinkarboxylových kyselin lze použít k přípravě ketonů Claisenovou kondenzací. Friedelova–Craftsova reakce totiž neprobíhá.

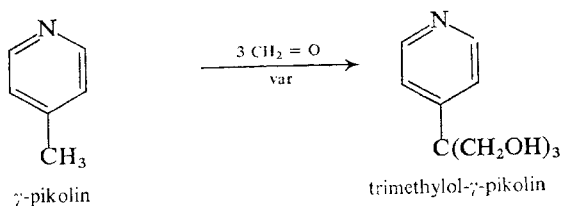


### Reakce methylových skupin v poloze $\alpha$ a $\gamma$

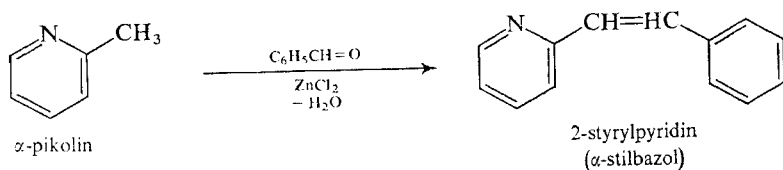
Pro methylpyridiny, methylchinoliny a methylisochinoliny, které obsahují methylové skupiny v polohách 2,4 nebo u isochinolinu v poloze 1,3, jsou typické reakce s aldehydy. V uvedených methylderivátech je vlivem dusíkového atomu vazba uhlík—vodík methylové skupiny natolik acidifikována, že může docházet k reakcím aldolového typu, tj. k adici uvedených methylhomologů na aldehydickou skupinu:



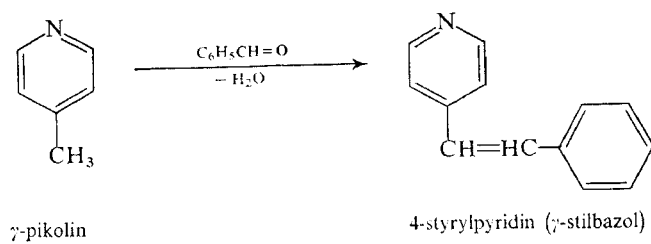
Formaldehyd může jako nejreaktivnější aldehyd poskytnout až trimethylolderivát:

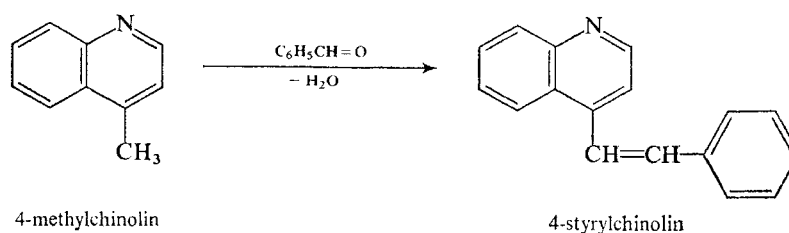


Adiční produkty vznikající reakcí aromatických aldehydů s uvedenými methylderiváty dusíkatých heterocyklů za podmínek reakce (zahřívání v přítomnosti acetanhydridu nebo bezvodého chloridu zinečnatého) podléhají dehydrataci. Hybnou silou této reakce je tendence aromatických aldehydů vytvořit konjugovaný systém dvojných vazeb:



Methylderiváty uvedených heterocyklů, které mají methylskupinu v poloze 3, těmto reakcím nepodléhají. Aktivující vliv dusíkového atomu se sice přenáší přes dvojnou vazbu do polohy 4, ale nikoliv do polohy 3.



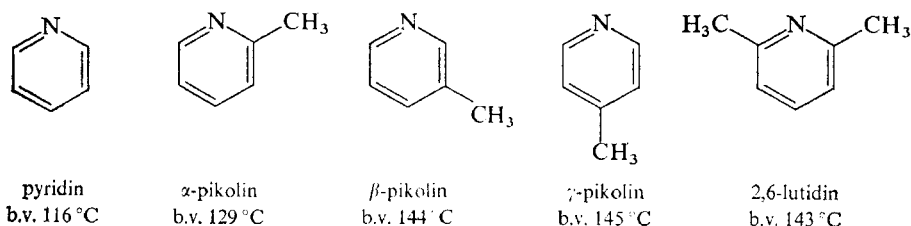


### 13.3.3 Syntézy v řadě pyridinu, chinolinu a isochinolinu

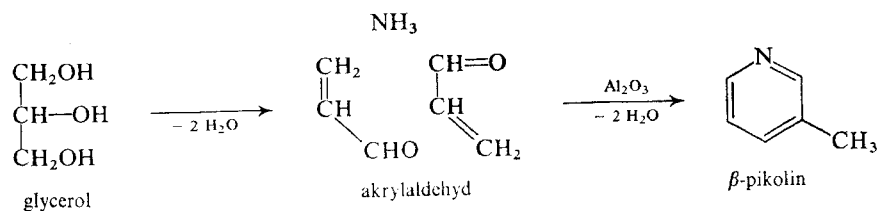
Z četných způsobů, které umožňují přípravu uvedených heterocyklů, zde probereme jen ty, které mají větší praktický význam.

#### 13.3.3.1 Pyridin a jeho deriváty

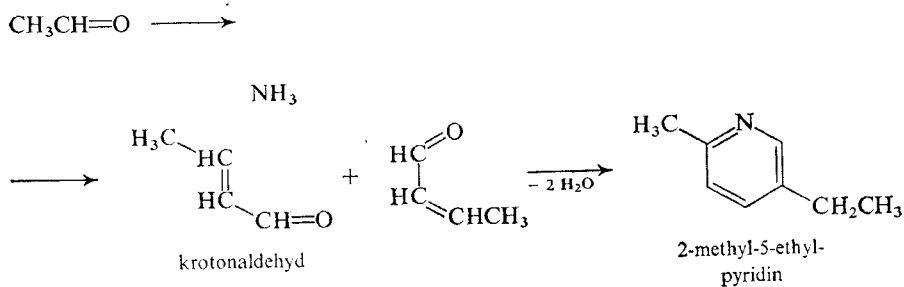
Hlavním zdrojem sloučenin pyridinové řady je černouhelný dehet. Ze zásaditých partií nížeuvoucích frakcí destilace dehtu se izolují pyridinové zásady extrakcí kyselinou sírovou. Ze směsi vzniklých síranů se pak uvolňují zásady, které se vysuší a předestilují. V černouhelném dehtu je však vedle pyridinu přítomno i větší množství jeho homologů, z nichž některé se vzhledem k svému málo rozdílnému bodu varu dělí jen velice obtížně. To platí hlavně o velice důležitých methylpyridinech čili pikolinech.  $\beta$ -Pikolin a  $\gamma$ -pikolin se vyskytují ve stejné frakci s 2,6-dimethylpyridinem (2,6-lutidinem) o bodu varu 145 °C. V tomto případě se dělení dosahuje převáděním jednotlivých komponent na charakteristické soli, ze kterých se dotyčná pyridinová zásada uvolňuje zpět. Takto se z černouhelného dehtu získává hlavně pyridin,  $\alpha$ -pikolin,  $\beta$ -pikolin,  $\gamma$ -pikolin a 2,6-lutidin.



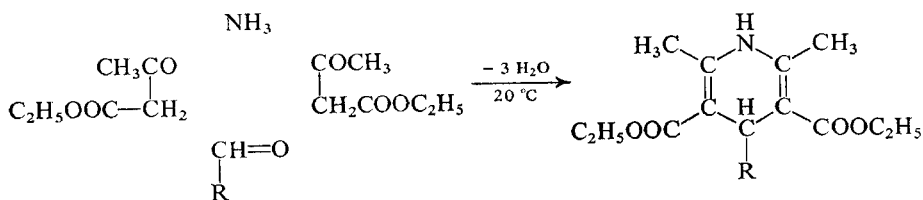
Z těchto pyridinových zásad je kromě pyridinu velice významný  $\beta$ -pikolin jako surovina k výrobě nikotinové kyseliny, po níž je velká poptávka (je základem k přípravě farmaceutických preparátů a v některých zemích se přidává do mouky, jejíž výživnou hodnotu zvyšuje). Proto je (zvláště tam, kde není k dispozici dostatek černouhelného dehtu v důsledku orientace chemického průmyslu na jiné zdroje) opodstatněná syntéza  $\beta$ -pikolinu. Používá se syntéza Čičibabinova, tj. kontaktní proces, při němž se glycerol převádí amoniakem na  $\beta$ -pikolin:



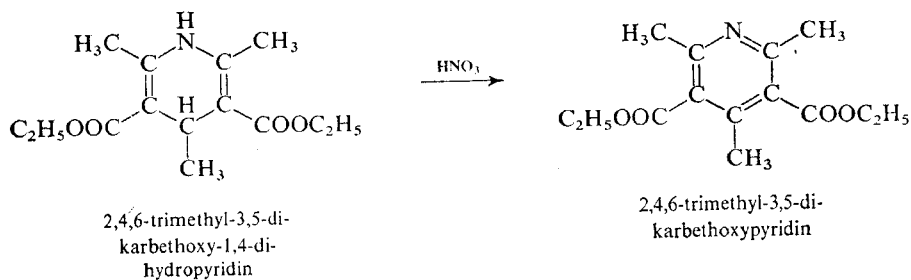
Podobným způsobem se získává z acetaldehydu a amoniaku 2-methyl-5-ethylpyridin (tzv. aldehydkollidin):



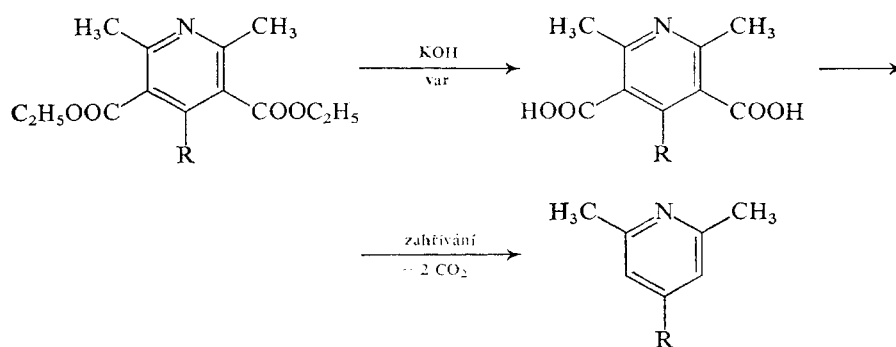
Z laboratorních syntéz pyridinových derivátů je nejdůležitější Hantzschova syntéza. Spočívá v kondenzaci aldehydů se dvěma molekulami octoanu ethylnatého a amoniakem:



Produktem Hantzschovy syntézy jsou deriváty 1,4-dihydropyridinu, které se pak oxidací převádějí na deriváty pyridinu:

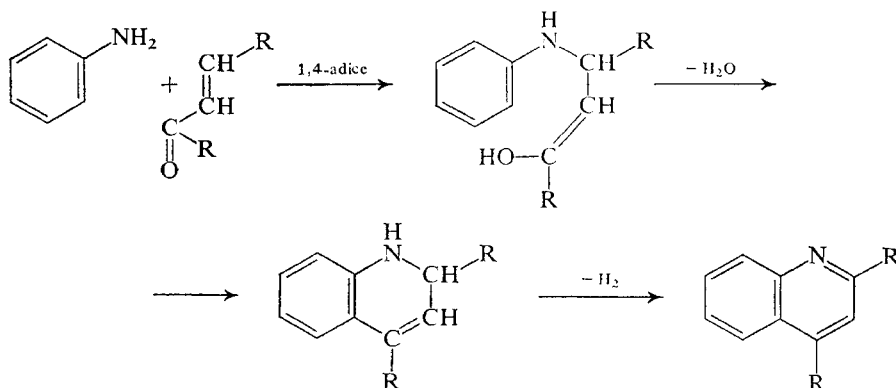


Ze získaných esterů 2,6-dimethyl-4-alkylpyridin-3,5-dikarboxylových kyselin lze hydrolyzou a dekarboxylací získat 2,6-dimethyl-4-alkylpyridiny:



### 13.3.3.2 Syntézy chinolinových derivátů

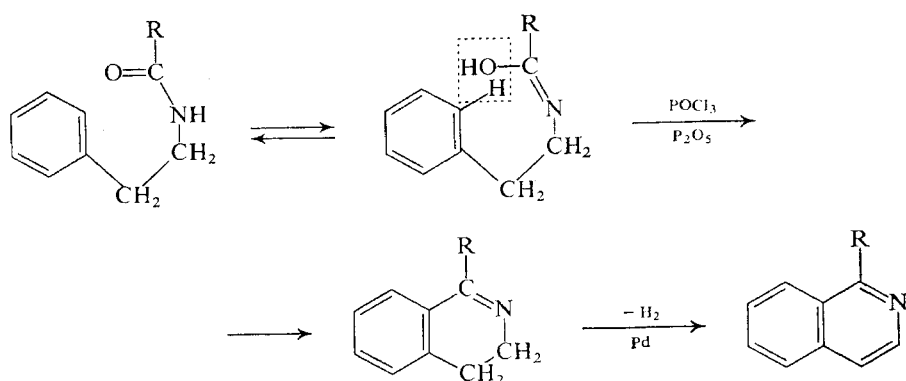
Podobně jako pyridinové zásady jsou v černouhelném dehtu obsaženy i chinolinové deriváty. Z nich se získává hlavně chinolin. Ze syntéz uvedeme pouze Skraupovu syntézu. Spočívá v zahřívání aromatického primárního aminu s  $\alpha,\beta$ -nenasyceným aldehydem nebo ketonem, kyselinou sírovou a oxidačním činidlem, např. *m*-nitrobenzensulfonovou kyselinou. Pro syntézu chinolinu lze místo hotového akrylaldehydu použít glycerol, ze kterého během reakce akrylaldehyd vzniká. V první fázi Skraupovy syntézy dochází k 1,4-adici primárního aminu na  $\alpha,\beta$ -nenasycený aldehyd nebo keton. Pak následuje cyklizace na derivát 1,2-dihydrochinolinu a nakonec aromatizace pomocí oxidačního činidla:



### 13.3.3.3 Syntézy isochinolinových derivátů

Nejdůležitější je syntéza Bischlera–Napieralského, která spočívá v uzavěru kruhu *N*-acyl- $\beta$ -fenylethylaminů pomocí fosforoxychloridu nebo kysličníku fosforečného,

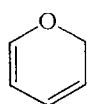
popř. tzv. polyfosforečné kyseliny. Tak vzniká 1-alkyl-3,4-dihydroisochinolin, který dehydrogenací (palladiem) přechází na derivát isochinolinu:



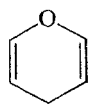
O důležitosti Bischlerovy–Napieralského syntézy svědčí to, že se takto získává synteticky alkaloid máku, papaverin (str. 756), který se používá v lékařství jako prostředek k odstranění křečových stavů (spazmolytikum).

### 13.3.4 Chemické vlastnosti pyranů

Ze dvou možných pyranů,  $\alpha$ -pyranu a  $\gamma$ -pyranu, byl dosud připraven  $\gamma$ -pyran jako nestálá kapalina, která snadno polymeruje.

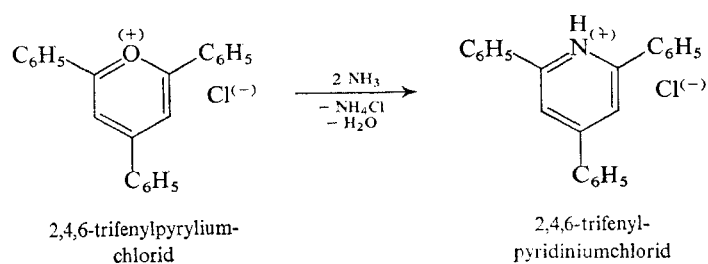


$\alpha$ -pyran



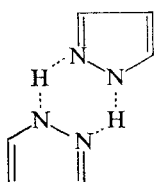
$\gamma$ -pyran

Stálými sloučeninami jsou tzv. pyryliové soli, ve kterých se vyskytují tři konjugované dvojně vazby. Tyto sloučeniny snášejí např. působení minerálních kyselin, ale už účinkem amoniaku přecházejí na soli pyridiniové:









pyrazol  
b.v. 188 °C  
b.t. 70 °C



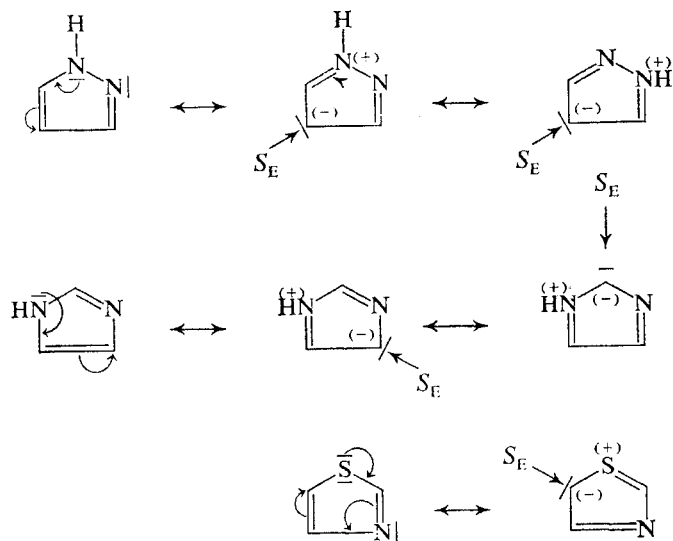
imidazol  
b.v. 263 °C  
b.t. 90 °C

### 13.4.2 Chemické vlastnosti

U pyrazolu a imidazolu je třeba uvážit, jaký vliv na reaktivitu bude mít přítomnost druhého atomu dusíku. Sledujeme-li otázku zásaditosti, pak vidíme, že imidazol je silnější bázi než pyrazol, ale oba jsou silnějšími zásadami než pyrrol. Thiazol už je, podle předpokladu, jen slabě zásaditý.

Substituční elektrofilní reakce uvedených pětičlenných heterocyklů jsou znesnadňovány tím, že atom dusíku přitahuje elektrony a omezuje tak možnost uhlíkaté části molekuly k elektrofilním substitucím. Jelikož většina elektrofilních reakcí se uskutečňuje v silně kyselém prostředí, vytvoří se protonizací na atomu dusíku kladné centrum, které pochopitelně, podobně jako u pyridinu (str. 687), znesnadňuje další elektrofilní atak. Všechny tyto heterocykly jsou stále v silně kyselém prostředí.

Z elektronových posunů vyplývá, že místem, kde se bude soustřeďovat elektrofilní substituce, je u pyrazolu poloha 4, u imidazolu jsou to uhlíky číslo 2 a 4 a u thiazolu poloha 5:



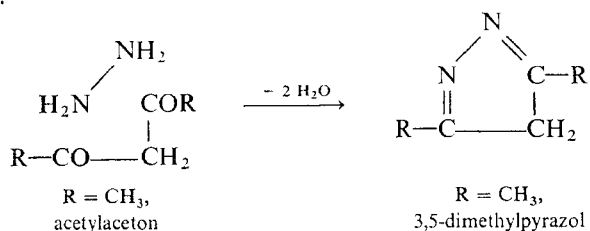
Z prvních dvou souborů struktur je vidět vzájemný tautomerní vztah druhého a třetího vzorce v každém souboru. Zatímco u pyrazolu tato tautomerie nebrání zvýšení elektronové hustoty v poloze 4, u imidazolu se v důsledku tautomerie tento efekt rozptýluje na polohy 4 a 2.

### 13.4.3 Syntézy azolů a thiazolu

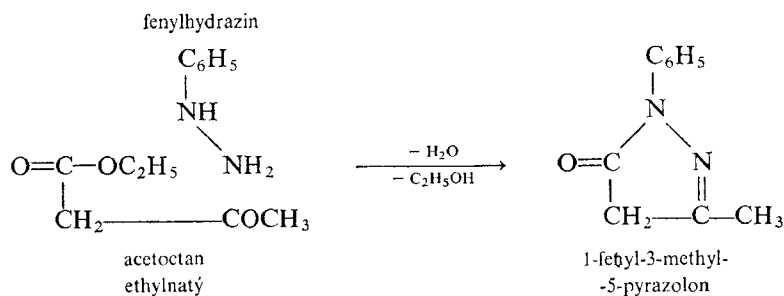
Základní ideou syntézy mnoha heterocyklů je vytvořit celý skelet kondenzací dvou složek. Jedna komponenta má obsahovat heteroatomy soustředěné ve dvou funkčních skupinách, které kondenzují se dvěma reakčními centry druhé složky.

#### Syntézy pyrazolu a jeho derivátů

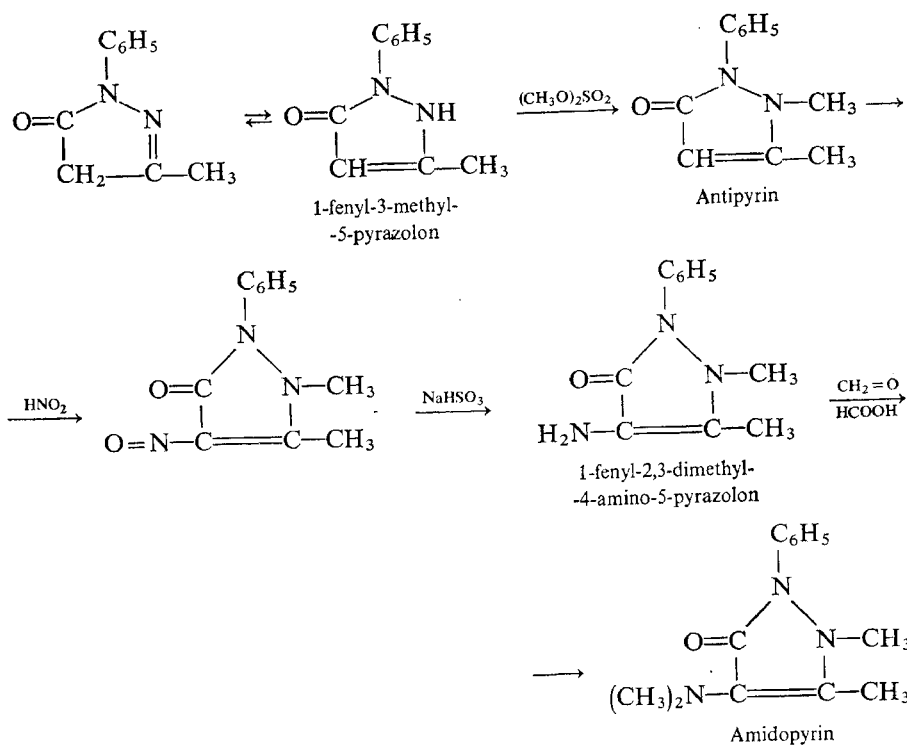
Je nasnadě, že při syntéze pyrazolových derivátů se vychází z hydrazinu nebo jeho derivátů, které se kondenzují se sloučeninami obsahujícími dvě karbonylové skupiny. V jednoduchých případech vlastně vytváříme cyklický ketazin reakcí hydrazinů s  $\beta$ -diketony:



Tímto způsobem se může připravit nejen řada alkylovaných pyrazolů, ale i některé prakticky velmi důležité deriváty, např. 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolon, a to kondenzací fenyldiazinu s acetocetanem ethylnatým:

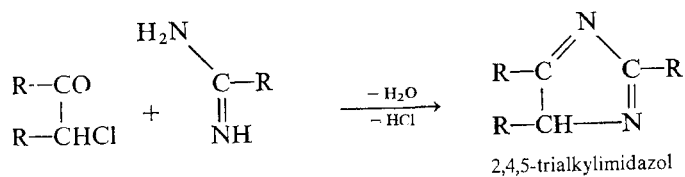


1-Fenyl-3-methyl-5-pyrazolon přechází methylací dimethylsulfátem na 1-fenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, používaný pod názvem Antipyryn jako prostředek na snížení tělesné teploty při horečnatých stavech. Ještě oblíbenějším preparátem se stejnými účinky je Amidopyryn (Pyramidon), který se získává z Antipyrynu nitrozací, redukcí a methylací:

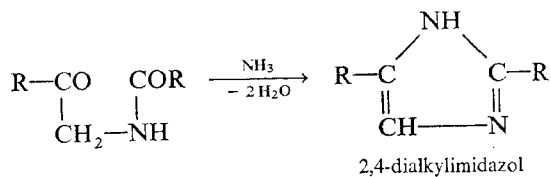


### Syntézy imidazolů

Postupujeme-li podle naznačeného schématu, pak pro syntézu imidazolů se bude nabízet kondenzace amidinů s  $\alpha$ -halogenketony:

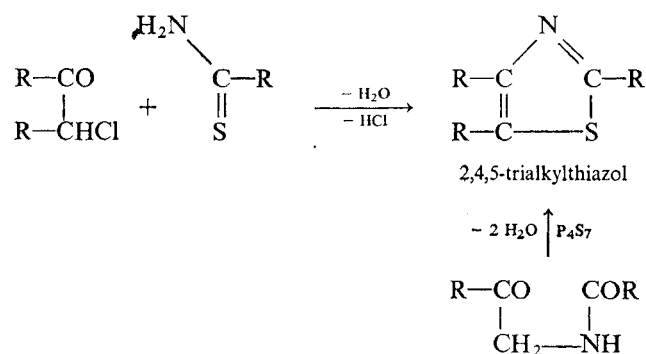


Jiná možnost přípravy substituovaných imidazolů vychází z analogie k syntéze pyrrolů podle Paala a Knorra (str. 685). V našem případě lze připravit substituované imidazoly z  $\alpha$ -acylaminoketonů účinkem amoniaku:

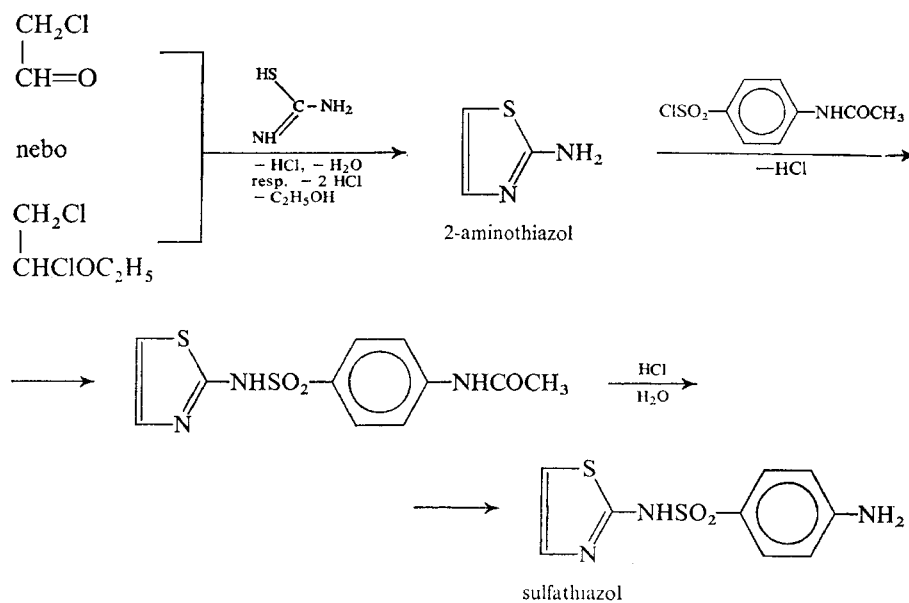


### Syntézy thiazolových derivátů

Postupuje-li se podobně jako při syntézách imidazolových derivátů, kondenzují se thioamidy s  $\alpha$ -halogenketony nebo se působí sírníkem fosforu na  $\alpha$ -acylaminoketony:



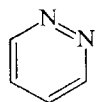
Podle prvního postupu se vyrábí 2-aminothiazol jako surovina k získávání významného léčiva sulfathiazolu. Jde přitom o kondenzaci thioamoviny s chloracetaldehydem nebo 1,2-di-chlordiethyletherem a o reakci vzniklého 2-aminothiazolu s *p*-acetamidobenzensulfonylchloridem. Nakonec se provede hydrolyza acetamidoskupiny:



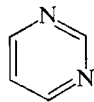
Sulfathiazol (Cibazol) se používá proti některým onemocněním vyvolaným kokovými bacily:

## 13.5 Diaziny a 1,3,5-triazin

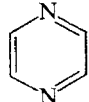
Všechny tři diaziny (pyridazin, pyrimidin a pyrazin) jsou dobře známe, z volných triazinů je však popsán pouze 1,3,5-triazin. U diazinů klesá bod varu od pyridazinu k pyrazinu, kdežto bod tání v uvedeném pořadí stoupá. Pyrazin jako sloučenina s nejvyšší symetrií má v této sérii nejvyšší bod tání. 1,3,5-Triazin taje pochopitelně ještě výše než pyrazin.



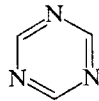
pyridazin  
b.v. 205 °C  
b.t. -8 °C  
 $pK_a = 2,3$



pyrimidin  
b.v. 124 °C  
b.t. 21 °C  
 $pK_a = 1,3$



pyrazin  
b.v. 115 °C  
b.t. 57 °C  
 $pK_a = 0,6$

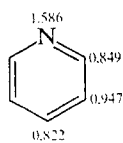


1,3,5-triazin  
b.t. 80 až 81 °C

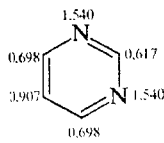
### 13.5.1 Chemické vlastnosti diazinů a 1,3,5-triazinu

Z uvedených hodnot  $pK_a$  diazinů vyplývá, že bazicita klesá od pyridazinu k pyrazinu, takže pyraziny už jsou poměrně slabými zásadami.

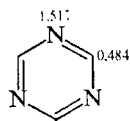
Vypočtené hodnoty elektronové hustoty pyridinu, pyrimidinu a 1,3,5-triazinu naznačují klesající reaktivitu při elektrofilních substitucích. Podobně je tomu i s delokalizační energií:



130,2 kJ mol<sup>-1</sup>



111,2 kJ mol<sup>-1</sup>



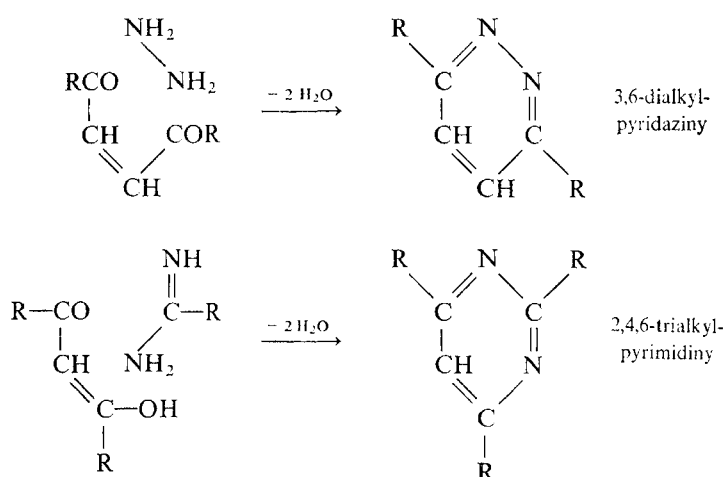
84,0 kJ mol<sup>-1</sup>

Z uvedeného je zřejmé, že elektrofilní reakce budou v řadě diazinů a u 1,3,5-triazinu probíhat velmi neochotně. Naštěstí lze získat substituční deriváty uvedených heterocyklů přímou syntézou, takže substituční reakce mají jen malý význam.

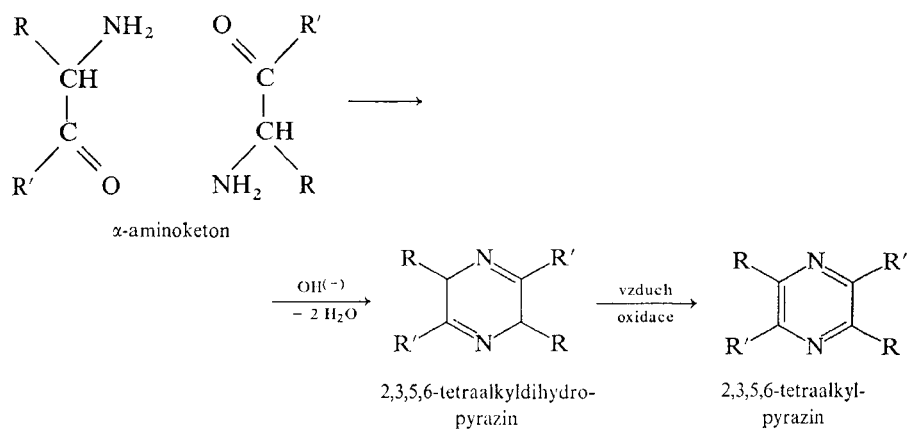
### 13.5.2 Syntézy diazinů a 1,3,5-triazinu

Pyridaziny a pyrimidiny lze připravit synteticky podle obecného schématu, kdy se kondenzuje sloučenina, ve které jsou soustředěny heteroatomy s druhou složkou. Pro

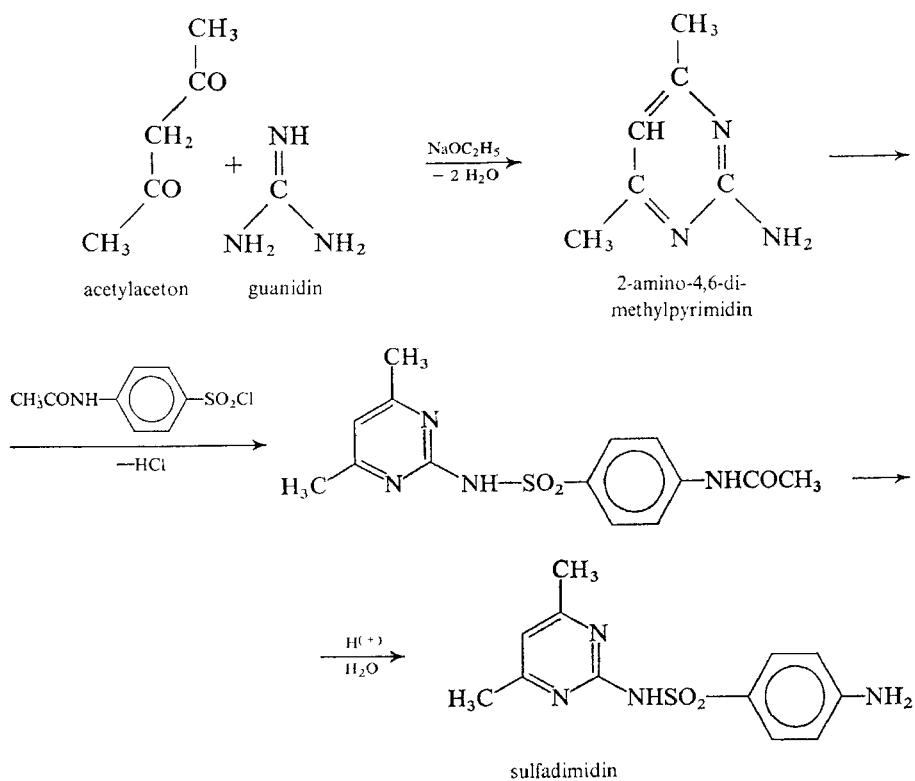
pyridazinové deriváty je to kondenzace hydrazinu s nenasycenými diketony, pro pyrimidiny kondenzace amidinů s  $\beta$ -diketoslučeninami:



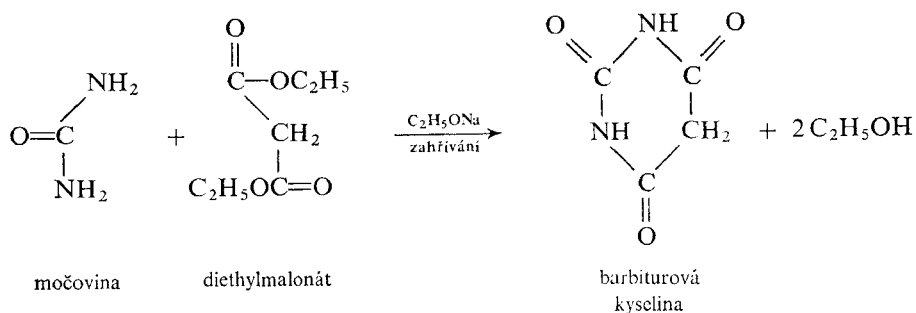
Sloučeniny s kruhem pyrazinovým se obecně připravují autokondenzací  $\alpha$ -aminoaldehydů nebo  $\alpha$ -aminoketonů:



Z uvedených dusíkatých šestičlenných heterocyklů je nejdůležitější pyrimidin a 1,3,5-triazin. Některé deriváty pyrimidinu jsou obsaženy v živé buňce nebo jsou důležitými léčivy. Z nich zasluhuje zmínku 2-amino-4,6-dimethylpyrimidin, který slouží k výrobě sulfonamidového preparátu sulfadimidinu, 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin vzniklý kondenzací guanidinu s acetylacetonem se přeměňuje na sulfadimidin, podobně je tomu při přípravě sulfathiazolu (str. 702).

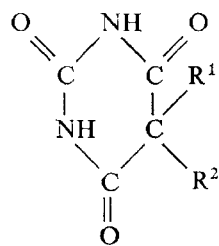


Jinou farmaceuticky významnou skupinou látek jsou tzv. barbituráty, deriváty barbiturové kyseliny. Barbiturová kyselina i její deriváty se získávají kondenzací močoviny s diethylmalonátem, popř. s diethylestery dialkylmalonových kyselin:



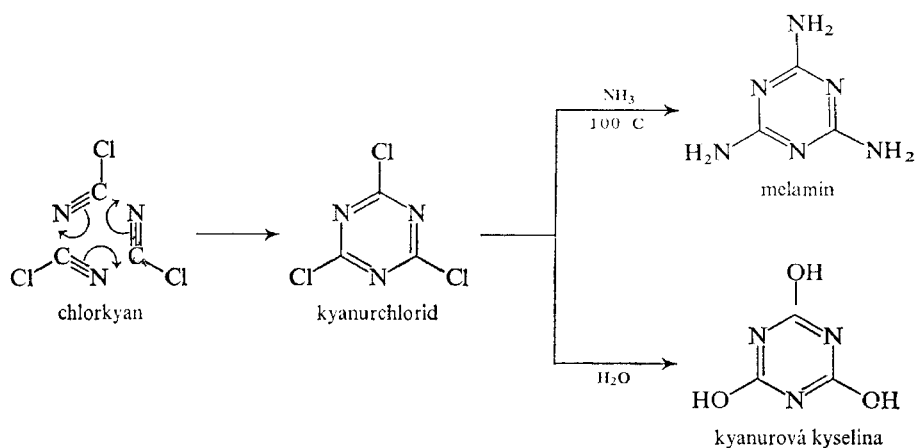
Z mnoha barbiturátů uvádíme jen barbital (diethylbarbiturovou kyselinu) a fenobarbital (ethylfenylbarbiturovou kyselinu), které se používají jako sedativa a hypnotika.



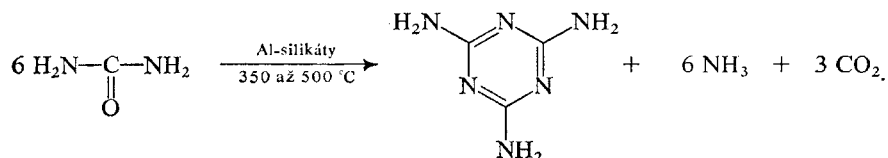


$R^1 = R^2 = C_2H_5$ , barbital (Veronal)  
 $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = C_6H_5$ , fenobarbital (Luminal)

Technický význam mají dva deriváty 1,3,5-triazinu, a to 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin čili kyanurchlorid a 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin čili melamin. Kyanurchlorid se průmyslově vyrábí polymerací chlorkyanu na aktivním uhlí a je velmi ceněným meziproduktem pro výrobu světlostálých barviv. Kyanurchlorid má značně reaktivní chlorové atomy, které lze nahradit nukleofilními činidly. Příčinou tohoto chování je sousedství terciárního dusíkového atomu, který způsobuje zmenšení elektronové hustoty na uhlíkovém atomu:

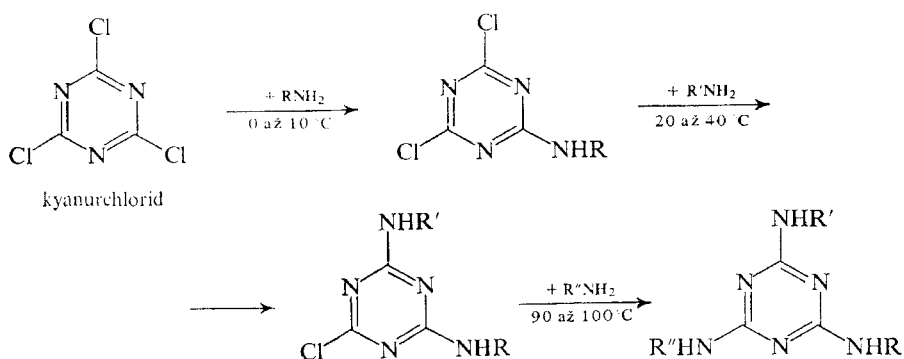


Novější cestou k výrobě melaminu je zahřívání močoviny:

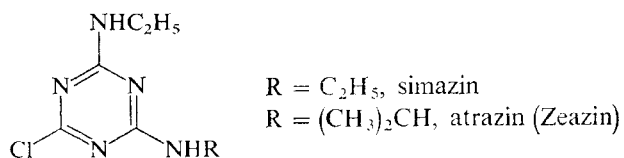


Melamin je krystalický (o bodu tání  $354 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a používá se k výrobě tzv. melaminových pryskyřic, které jsou rezistentní k teplu, a proto se z nich vyrábí řada užitkových předmětů (elektrické izolátory, skříňky na rozhlasové přijímače, stolní nádobí, obkládací desky apod.).

Kyanurchlorid (o bodu tání 146 °C a bodu varu 190 °C) vykazuje při nukleofilních substitucích podle reakčních podmínek odstíněnou reaktivitu, např. s aminy:



Toho se využívá k výrobě některých herbicidů (např. simazinu a atrazinu) a tzv. reaktivních azobarviv.

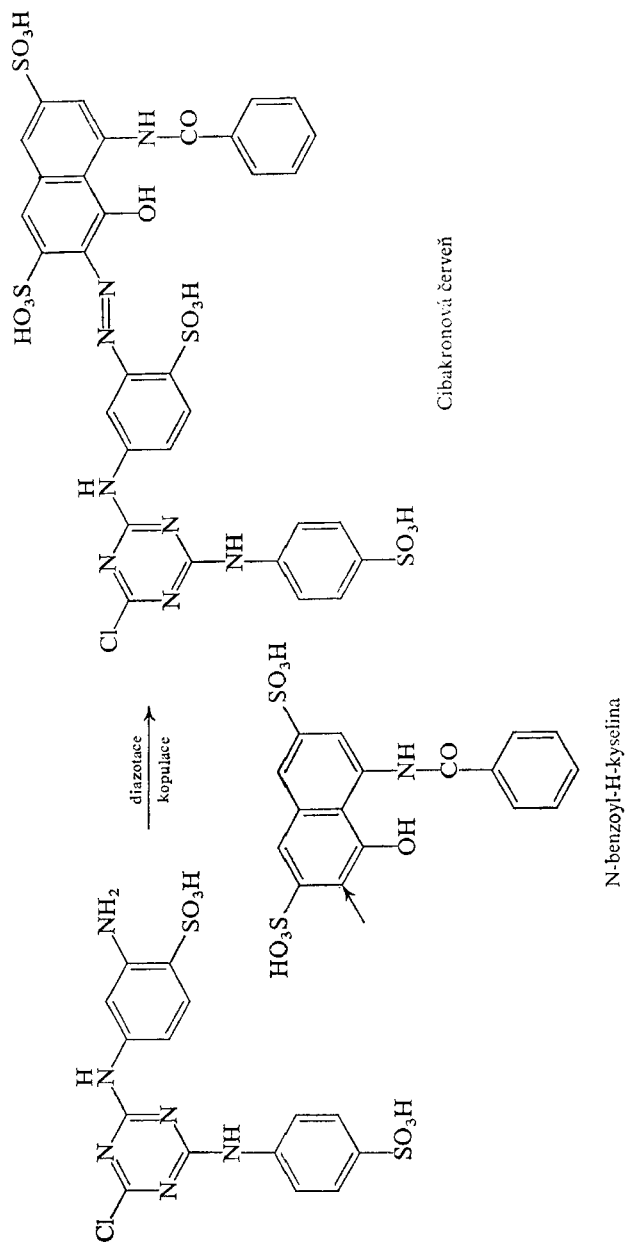


Při výrobě reaktivních azobarviv se zpravidla nechává reagovat kyanurchlorid s deriváty aromatických aminů tak, aby zůstal jeden chlorový atom volný; ten pak reaguje s vhodnou skupinou vlákna (např. s hydroxyskupinami celulosy), čímž dochází k pevné vazbě barviva na textilní vlákno. Příkladem těchto reaktivních azobarviv je Cibakronová červeň, která se získává z kyanurchloridu reakcí s *m*-fenylendiaminsulfonovou a sulfanilovou kyselinou. Získaný kondenzační produkt se podrobí diazotaci na volné aminoskupině, načež se tato diazoniová sůl kopuluje s benzoylevanou H-kyselinou (str. 708).

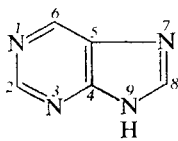
## 13.6 Purin

Z početné skupiny heterocyklů složených ze dvou kondenzovaných částí se zmíníme pouze o purinu.

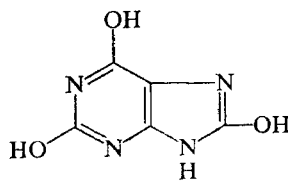
Purin, základ četných přírodních látek a některých léčiv, je krystalický (o bodu tání 217 °C). Je silnější zásadou ( $\text{p}K_a = 2,4$ ) než pyrimidin ( $\text{p}K_a = 1,3$ ), ale slabší zásadou než imidazol ( $\text{p}K_a = 8,9$ ). Se silnými kyselinami tvoří soli.



Z derivátů purinu uvádíme pouze močovou kyselinu, která je ve formě sodné soli součástí močových kamenů a jako amonná sůl je obsažena v kamenech žlučnickových, ledvinových i v exkrementech hadů.

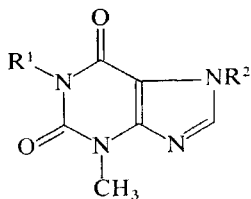


purin



močová kyselina

Mezi deriváty purinu patří i alkaloid kávy<sup>1)</sup> a čaje kofein, dále theobromin<sup>2)</sup>, obsažený v kakau, a theofyllin z čajových listů<sup>3)</sup>:



$R^1 = H, R^2 = CH_3$ , theobromin

$R^1 = R^2 = CH_3$ , kofein

$R^1 = CH_3, R^2 = H$ , theofyllin

Kofein má značné použití jako analgetikum, zvláště v kombinaci s jinými analgeticky účinnými sloučeninami, např. s fenacetinem a Acylpyrinem. Jinými významnými deriváty purinu jsou složky nukleových kyselin adenin a guanin (str. 715).

## 13.7 Přírodní heterocyklické sloučeniny

Heterocyklické sloučeniny jsou základem velkého počtu různých přírodních látek. Je to především velice obsáhlá skupina alkaloidů (str. 752), dále přírodní barviva, enzymy, vitaminy, antibiotika a složky nukleových kyselin. V této kapitole probereme jen ukázky některých důležitých zástupců jednotlivých kategorií.

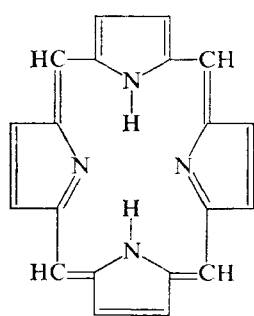
### 13.7.1 Přírodní heterocyklická barviva

Do této skupiny patří především krevní barvivo hemin a zeleň listová čili chlorofyl.

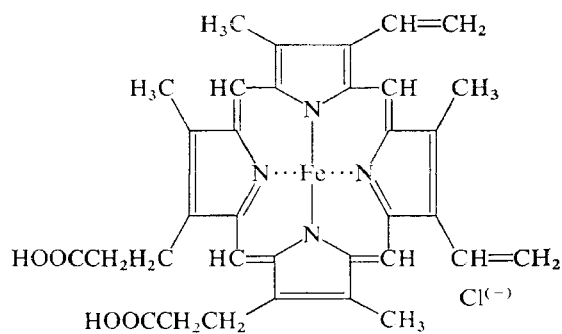
Základem heminu i chlorofylu je porfinový skelet, tvořený čtyřmi pyrrolovými jádry, která jsou spojena čtyřmi methinovými skupinami v dokonale konjugovaný kruhový systém. Substituovaným porfinům říkáme porfyriny (z řeckého porfýra = = purpur). Hemin je komplexní sloučenina vznikající z chloridu železitého a tzv. protoporfyrinu. Synteticky jej získal roku 1929 Hans Fischer se spolupracovníky.

<sup>1)</sup> lat. coffea = káva. <sup>2)</sup> lat. theobroma = kakao. <sup>3)</sup> lat. thea = čaj, řec. fyllos = list.

Hemin vytváří ve spojení s bílkovinou (globinem) hemoglobin, součást červených krvinek, umožňující oxidaci krve při dýchání. Připravit globin uměle se dosud nepodařilo.

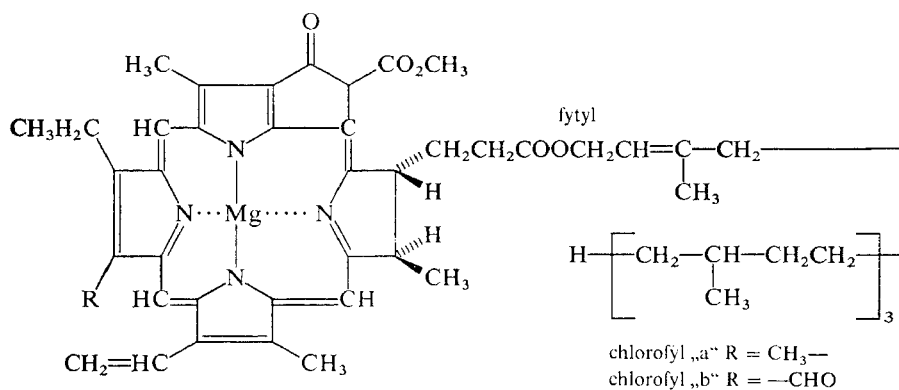


porfin



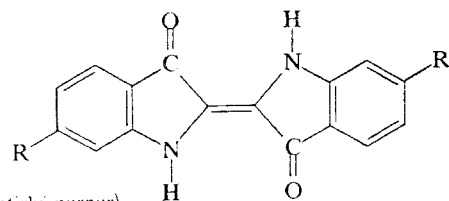
hemin

Na rozdíl od heminu je chlorofyl komplexní sloučenina porfyrinu a hořčíku. Je důležitým katalyzátorem fotosyntézy organických látek v rostlinných organismech. Podle R. Willstättera se listová zeleň skládá ze tří čtvrtin z tzv. chlorofylu „a“ a z jedné čtvrtiny z chlorofylu „b“. V chlorofylu „b“ je jedna methylová skupina zaměněna skupinou aldehydickou. Chlorofyl získal v čistém stavu roku 1906 ruský botanik M. S. Cvět pomocí adsorpční chromatografie, ale jeho syntézu uskutečnil teprve roku 1960 R. B. Woodward se spolupracovníky. (R. B. Woodwardovi byla v roce 1965 udělena Nobelova cena za syntézy významných přírodních látek.)



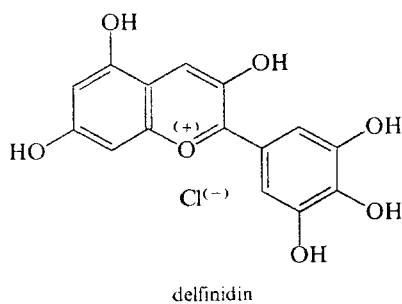
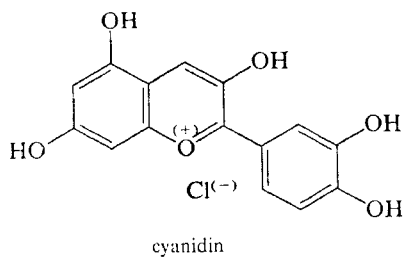
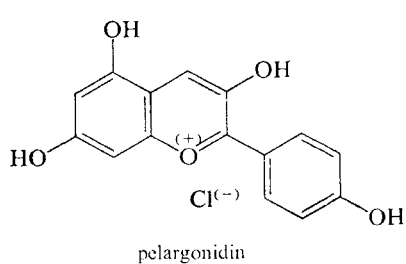
Jiným důležitým přírodním barvivem je indigo, které bylo již ve starověku velmi vyhledávaným a ceněným modrým barvivem.

Přírodní indigo má konfiguraci *trans*. Z derivátů indiga stojí za zmínku 6,6'-dibromindigo, které je obsaženo v pigmentu ostranky jaderné (mořského plže) a nazývá se antický purpur:

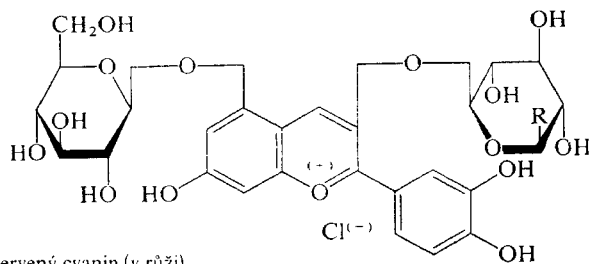


R = Br, 6,6'-dibromindigo (antický purpur)  
 R = H, indigo

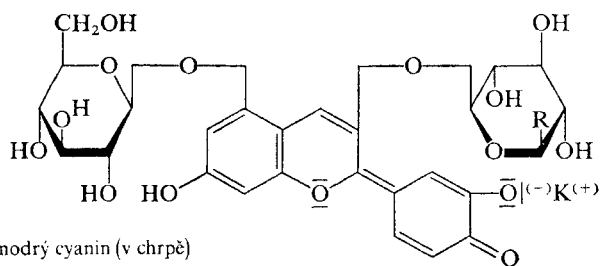
Dalšími přírodními barvivy jsou tzv. anthocyaniny, obsažené v okvětních lístcích rostlin. Skládají se z cukerné části (nejčastěji D-glukosy, někdy D-galaktosy nebo L-ramnosy) a aglykonu, což jsou hydroxyderiváty 2-fenylbenzopyryliumchloridu, tzv. pelargonidin, cyanidin a delphinidin:



Barva anthocyaninů závisí kromě na složení aglykonové části také na pH v rostlině. Tak stejný anthocyanin může vystupovat buď jako červené, nebo jako modré barvivo.



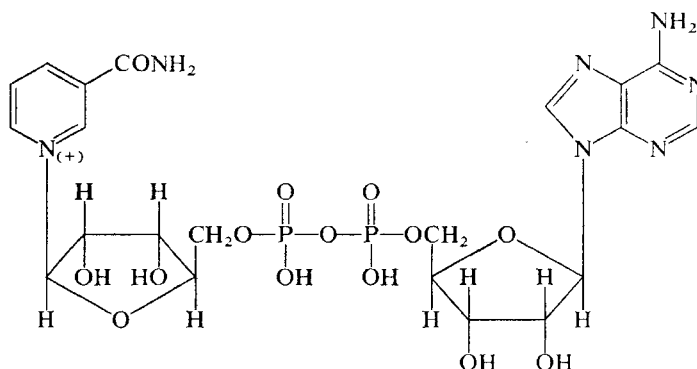
R = CH<sub>2</sub>OH, červený cyanin (v růži)



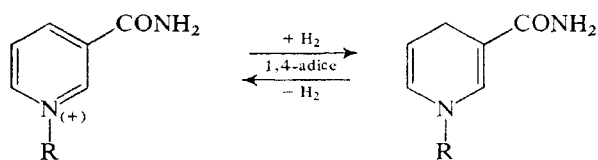
R = CH<sub>2</sub>OH, modrý cyanin (v chrpě)

### 13.7.2 Enzymy

Enzymy čili biokatalyzátory, ačkoliv to jsou zpravidla složité systémy, byly už do značné míry probádány, takže známe jejich složení i funkci. Z řady různých enzymů heterocyklické povahy je nejlépe prozkoumán tzv. nikotinamidadenin dinukleotid, který přenáší vodík při kvašení, glykolýze a jiných biochemických pochodech. Jak jeho název naznačuje, jde o kombinaci nikotinamidu s adeninem (6-aminopurinem), které jsou propojeny D-ribosou a dvěma molekulami fosforečné kyseliny:



Funkce nikotinamidadenin dinukleotidu spočívá v reverzibilní adici vodíku v nikotinamidové části (tyto pochody formulujeme zkráceně):

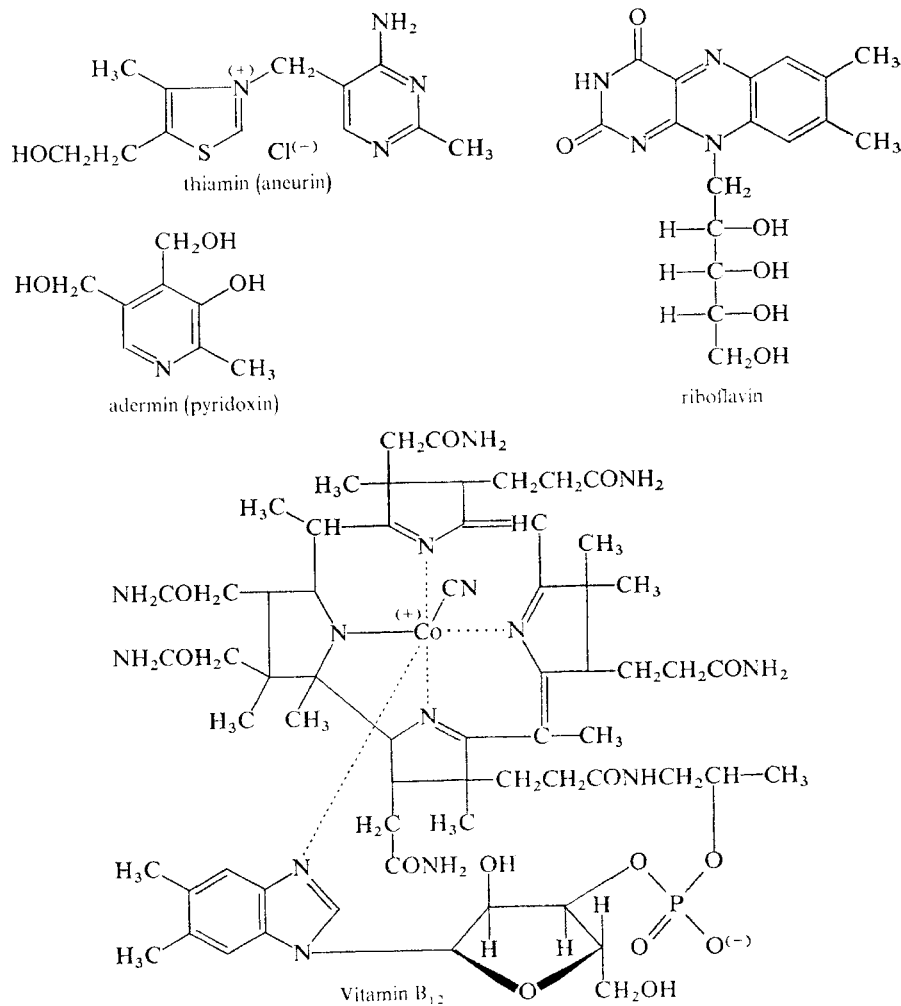


### 13.7.3 Vitaminy

Vitaminy jsou sloučeniny nezbytné pro zdárnou funkci organismů. Působí sice v minimálních množstvích, ale jejich nedostatek může být příčinou vážných onemocnění. Vitaminy přijímáme s potravou, a to někdy v hotové formě, jindy jako tzv. pro-

vitaminy, ze kterých si organismus příslušný vitamin teprve vytváří. Chemicky patří vitaminy do různých kategorií. Označujeme je velkými písmeny. Vitamin A, jehož nedostatek způsobuje šeroslepost, patří mezi diterpeny (str. 746), známý vitamin C je nenasycený lakton (str. 581), vitamin D, kterým se léčí křivice dětí, patří mezi steroidy (str. 747).

Zde se stručně zmíníme o vitamínech heterocyklické povahy. Především jsou to vitaminy, které zahrnujeme do skupiny vitaminů B. Vitamin B<sub>1</sub> (thiamin, aneurin) je kombinací jádra thiazolového s pyrimidinovým, vitamin B<sub>2</sub> (riboflavin) je 6,7-dimethyl-9-ribitylisoalloxazin, vitamin B<sub>6</sub> (adermin, pyridoxin) je derivát pyridinu, stejně jako nikotinamid (str. 692). Konečně do skupiny vitaminů B patří vitamin B<sub>12</sub> (kobalamin), účinný proti zhoubné anemii:

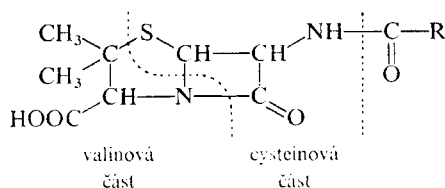




### 13.7.4 Heterocyklická antibiotika

Antibiotika jsou látky produkované různými mikroorganismy, jejichž typickou vlastností je schopnost brzdit růst jiných mikroorganismů. Mnohá antibiotika jsou účinná proti choroboplodným mikrobům, a proto se často používají v lékařství. Antibiotika tvoří velmi obsáhlou skupinu látek rozdílného chemického složení.

Nejstarším antibiotikem je penicilin, objevený roku 1928 A. Flemingem. Tento náhodný objev byl oceněn za druhé světové války. Výzkum penicilinu byl prováděn v USA a Velké Británii s nasazením velikých prostředků a v několika desítkách laboratoří. Ukázalo se, že penicilin, izolovaný z plísní *Penicillium*, je směsí amidů vytvořených z různých kyselin a aminu heterocyklické povahy, který obsahuje thiazolidinové jádro kombinované s  $\beta$ -laktamovým kruhem. Do té doby neznámý  $\beta$ -laktamový kruh byl v molekule penicilinu dokázán pomocí infračervených spekter a studiem krystalů penicilinu rentgenovými paprsky.



- penicilin F,  $R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$   
penicilin G,  $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   
penicilin K,  $R = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$   
penicilin V,  $R = \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$

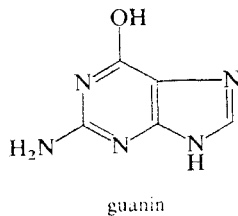
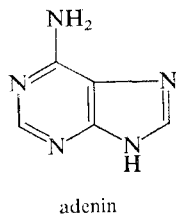
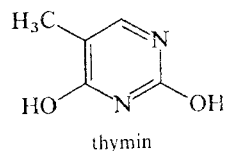
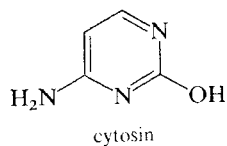
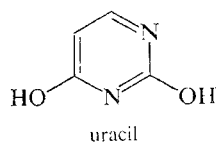
Pohled na strukturu penicilinu ukazuje, že jeho heterocyklická část je složena z aminokyselin valinu a cysteinu.

Ačkoliv už byl i penicilin syntetizován, vyrábí se stále mikrobiologickou cestou, která je levnější. Z penicilinů se běžně používá penicilin V, který je na rozdíl od prvních penicilinových preparátů méně citlivý na rozklad žaludeční kyselinou, a proto se může aplikovat perorálně.

### 13.7.5 Nukleové kyseliny

Veliké úspěchy molekulární biologie posledních let jsou nerozlučně spjaty s výzkumem tzv. nukleových kyselin. Jsou to vysokomolekulární útvary obsažené v různých částech buňky a hlavně v jádře (nukleus = jádro). Nukleové kyseliny dělíme na ribonukleové (RNK) a desoxyribonukleové (DNK). Ribonukleové kyseliny se skládají z D-ribosy, fosforečné kyseliny a derivátů pyrimidinu a purinu, a to z uracilu a cytosinu a guaninu a adeninu. Desoxyribonukleové kyseliny jsou složeny z 2-desoxyribo-

sy, fosforečné kyseliny a stejných bází, s tím rozdílem, že uracil je nahrazen svým methylderivátem – thyminem:



Detailní vazba složek RNK a DNK je provedena tak, že na uhlíku č. 1 ribofuranosy resp. 2-desoxyribofuranosy je N-β-glykosidickou vazbou připojena pyrimidinová nebo purinová zásada a na primárně alkoholické skupině je vázána fosforečná kyselina. Její volná hydroxylová skupina je propojena na uhlík č. 3 druhé molekuly ribofuranosy resp. 2-desoxyribofuranosy (str. 716).

Desoxyribonukleové kyseliny vytvářejí útvar, ve kterém na dvojité šroubovici (obr. 74) jsou proti sobě navinuty dva řetězce DNK. Tyto řetězce jsou propojeny vzájemnými vodíkovými vazbami vždy mezi pyrimidinovou bází jednoho řetězce DNK

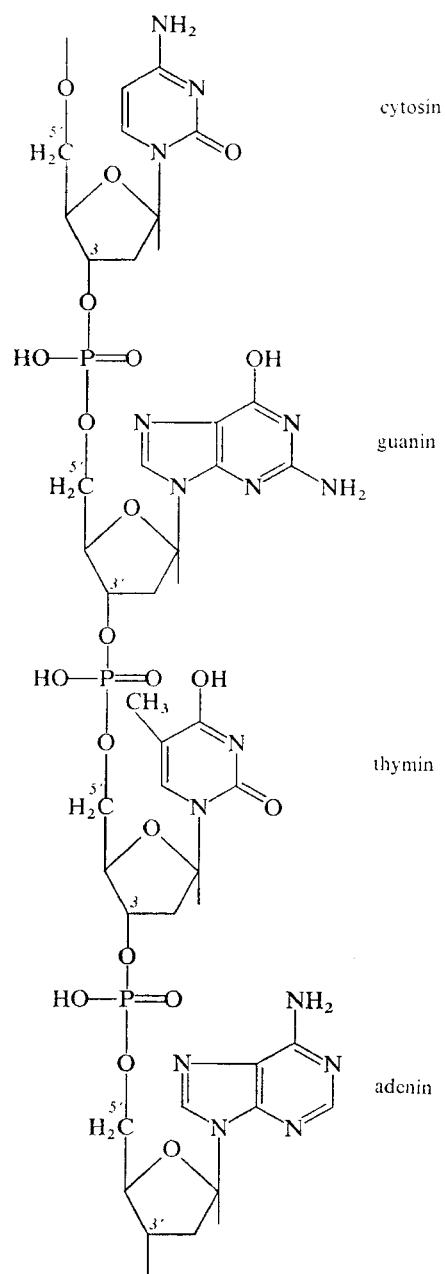
Obr. 74. Dvojšroubovice desoxyribonukleové kyseliny



a purinovou bází druhého řetězce. Jde přitom o spojení cytosin–guanin a thymin–adenin. Při množení buněk dochází k rozpletení této dvojité šroubovice a na odděleném řetězci DNK se vytváří z příslušných složek, obsažených v buněčné hmotě, nová úplná dvojšroubovice DNK dceřiné buňky.

#### Biosyntéza bílkovin

Bylo experimentálně dokázáno, že desoxyribonukleová kyselina je nositelem genetické informace, tj. souhrnem instrukcí pro životní pochody v buňce, a ribonukleová kyselina představuje přepis informace z DNK pro syntézu bílkovin. Genetická informace je zapsána v DNK pořadím hlavních bází, tj. adeninu, guaninu, cytosinu a thyminu, v jednom řetězci dvojšroubovice, které tak vytvářejí písmena kódové abecedy. Bylo dokázáno, že jednotlivé aminokyseliny jsou při syntéze bílkovin zařazovány specifickým pořadím tří bází (tzv. tripletový kód).



desoxyribonukleová kyselina

Vlastní proces syntézy bílkovin probíhá zhruba takto: Každému genu přísluší určitá DNK, která si vytvoří svůj otisk, tzv. informační ribonukleovou kyselinu (i-RNK). Jednotlivé aminokyseliny vytvářejí interakci s adenosintrifosfátem za přispění specifického enzymu tzv. aktivovanou aminokyselinu. Tyto aminokyseliny se spojují s jinou ribonukleovou kyselinou, tzv. transferovou (t-RNK). Informační ribonukleové kyseliny se vážou na částice buňky, zvané ribosomy, a vytvářejí tak matrici, na které probíhá syntéza bílkovin. Děje se to tak, že příslušná t-RNK, nesoucí svou aminokyselinu, zapadá do molekuly odpovídající i-RNK. Nakonec proběhne propojení jednotlivých aminokyselin peptidickými vazbami.

## SOUHRN

Heterocykly představují skupinu sloučenin velkého významu. Jednoduché heterocykly s pětičlenným nebo šestičlenným kruhem se blíží svými vlastnostmi aromatickým uhlovodíkům. V tomto směru je nejtypičtější thiofen a pyridin. Furan a pyrrol snadno štěpí kruh, takže elektrofilní reakce se musí provádět za zvláštních podmínek, které vylučují silně kyselé prostředí. U heterocyklů s více heteroatomy už ubývá aromatických vlastností, a proto se jejich deriváty většinou nepřipravují substitucí, ale přímou syntézou. K syntéze heterocyklů, kromě speciálních případů (Hantzschova, Čičibabinova, Skraupova, Fischerova, Bischlerova–Napieralského syntéza) lze obecně použít postup, při němž se kondenzuje složka, která obsahuje heteroatomy, s druhou složkou, jež má dvě reakční centra. Tímto způsobem se připravují diazoly, triazoly a diaziny i jiné, komplikovanější heterocykly a jejich deriváty. Jiný syntetický postup pro přípravu substituovaných furanů, thiofenů a pyrrolů zvaný Paalova–Knorova syntéza, vychází z  $\beta$ -diketosloučenin. Lze jím syntetizovat také imidazoly a thiazoly. Z heterocyklů s větším počtem heteroatomů jsou důležité zvláště 1,3,5-triazin a purin. První je základem kyanurchloridu a melaminu. Od purinu se odvozují alkaloidy theobromin a kofein (str. 709) a báze nukleových kyselin adenin a guanin. Heterocykly jsou základem mnohých léčiv, např. nikotinové kyseliny, jejího amidu a diethylamidu, isonikotinhydrazidu, barbituratů, antipyrinu, sulfathiazolu, sulfadimidinu, thiaminu, riboflavinu, pyridoxinu, vitamínu B<sub>12</sub>, penicilinů, cefalosporinů atd. Mezi heterocykly patří i některá přírodní barviva a enzymy. Velké úspěchy heterocyklické chemie posledních let představuje výzkum nukleových kyselin.

Konečně mezi heterocykly patří většina alkaloidů, z nichž mnohé se uplatňují jako léčiva (např. chinin, papaverin, morfin, deriváty lysergové kyseliny, reserpin atd., str. 752).

## 14. SPECIÁLNÍ ČÁST

### 14.1 Uhlí a ropa

Uhlí a ropa jsou dosud nejdůležitějšími palivy a jejich význam jako surovinné základny pro chemický průmysl den ode dne roste. Z celkových zásob klasických paliv na světě tvoří 80 % uhlí, 5,2 % ropa, 3,17 % zemní plyn a 4 % rašelina. Tyto údaje svědčí o tom, že není důvodů podceňovat uhlí jako stálý možný zdroj chemického využití, i když se v přítomné době stále více přechází od pevných paliv (uhlí) k palivům kapalným (ropa), popř. k zemním plynům. Uhelná ložiska se vyskytují na mnoha místech zeměkoule (u nás např. v hnědouhelné severočeské a sokolovsko-loketské pánvi, černé uhlí v ostravsko-karvinském revíru a v středočeské pánvi), kdežto hlavní známá naleziště ropy jsou soustředěna do oblasti blízkého a středního východu (Kuvajt, Saudská Arábie, Irák, Írán), v SSSR, USA, Venezuele, severní Africe (Lybie, Alžír). Zásoby ropy v ČSSR jsou zanedbatelné, ropa se k nám dopravuje především ze SSSR ropovodem „Družba“.

Vysokotepelná karbonizace černého uhlí poskytuje černouhelný dehet, převážně tvořený aromatickými sloučeninami. Všechny koksovny a plynárny jsou zařízeny na zachycování a zužitkování vedlejších zplodin, mezi něž patří vedle dehtu amoniak, benzen a jeho homology, naftalen, kyanovodík, síra, fenoly. Složení dehtu se mění podle složení uhlí a podle teploty jeho rozkladu (str. 240). Ve státech, které nemají dostatek vlastní ropy, byla výroba paliv pro výbušné motory řešena na bázi uhlí jako suroviny. Ve velkém byl zaveden způsob Bergiův, katalytická hydrogenace hnědouhelného dehtu (400 °C, 30 MPa), katalyzovaná siričky kovů. Takto vyrobený benzín je horší kvality a dražší než benzín získaný z ropy. Také naše výroba benzínu byla dříve odkázána na Bergiův způsob.

Tabulka 59. Frakce získané při atmosférické destilaci ropy

Název frakce	Bod varu ( °C)	Uhlovodíky ve frakci
Benzín (lehký i těžký)	30 až 200	C <sub>4</sub> až C <sub>8</sub>
Petrolej	180 až 270	C <sub>9</sub> až C <sub>16</sub>
Plynový olej	250 až 350	C <sub>15</sub> až C <sub>25</sub>
Mazut	destilační zbytek	vyšší uhlovodíky a ropné pryskyřice

Hlavní význam ropy spočívá v jejím použití jako kapalného paliva, pro chemické zpracování se zatím používá v celosvětovém průměru jen 2 až 3 % ropy. Z paliv jsou nejdůležitější pohonné hmoty pro spalovací motory všech typů. Velmi významné jsou topné oleje z ropy (dnes asi  $\frac{1}{3}$  zpracované ropy). Základní operací, kterou se prakticky všechna vytěžená ropa primárně zpracovává, je destilace za atmosférického tlaku. Po ní následuje vakuová destilace na vakuový mazut, který se krakuje na olejové destiláty (tab. 59).

Důvodem dalšího sekundárního zpracování ropných podílů je snaha získat co největší množství pohonných hmot, především benzinů, popř. zlepšit kvalitu těchto paliv. Nejstarším postupem přeměny těžkých ropných frakcí na benziny je katalytické krakování (mazuty se krakují tepelně). Reformování benzinů je v podstatě též krakovací proces, jimž se získávají z primárních benzinů kvalitnější motorové benziny. Hydrogenační rafinace slouží k štěpení nežádoucích sirných sloučenin ve všech frakcích ropy. Sekundárním zpracováním ropných podílů vznikají vedle kapalných podílů (benzinů, topných olejů) i směsi plyných uhlovodíků, vodíků atd. Plyné produkty z průmyslu ropy byly dříve prakticky odpadem, dnes jsou významnou surovinou základnou petrochemie. Poněvadž jejich množství nestačí, vyrábějí se přímo z vhodných ropných frakcí především pyrolytickými postupy. Další důležitou chemickou surovinou je dnes zemní plyn. Složení zemního plynu se mění podle místa výskytu. Obsahuje vždy metan, ethan a vyšší alkany, jejichž množství se vzrůstající relativní molekulovou hmotností klesá. K dělení uhlovodíků se používá buď destilace za vysokého tlaku, nebo absorpce. Vypíráním ve vhodném oleji za zvýšeného tlaku a nízké teploty se odděluje hlavně metan, ethan, popř. propan s butanem. Nerozvětvené alkany se dělí adsorpcí na molekulových zeolitových sítích.

Kapalné alkany jsou dnes hledanou surovinou pro výrobu syntetických povrchově aktivních látek (tenzidů). Buď se k tomu účelu sulfonují, nebo chlorují (str. 110). Alkany  $C_{20}$  až  $C_{30}$  tvoří ropný parafin, uhlovodíky  $C_{30}$  až  $C_{60}$  ceresin. Parafinu se používá k impregnaci zápalek, papíru, při výrobě svíček, v kosmetice, ve farmacii. Ceresin má podobné upotřebení, je však cennější, protože má vyšší bod tání. Alkany se oxidují na mastné kyseliny (str. 600).

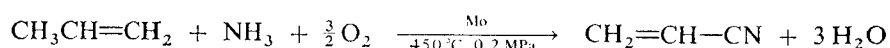
Výroba a chemie nejdůležitějších individuálních uhlovodíků, syntézních plynů a několika dalších produktů (sazí, sirouhlíku, kyanovodíku) dala vzniknout důležité oblasti, která se nazývá petrochemie. Základnu petrochemie (tj. souhrnu chemických i technologických postupů vedoucích k zajištění nejdůležitějších výchozích sloučenin dnešního organického průmyslu) tvoří různé směsi uhlovodíků ( $C_2$  až  $C_5$ , dieny  $C_4$  a  $C_5$ , acetylen, aromatické uhlovodíky, benzen, toluen, xyleny, naftalen, dále vodík a syntézni plyn), jejichž chemie obvykle navazuje na zpracování rafinérských plynů, což jsou vedlejší produkty při „palivářském“ zpracování ropy, ropné plyny (doprovázejí ropu), stabilizační plyny (krakovací, reformovací, hydrogenační) a přirozeně kapalné směsi uhlovodíků.

Přeměny těchto surovin jsou založeny na termickém či katalytickém štěpení vazeb  $C-C$  a  $C-H$  vyšších uhlovodíků. Jde vesměs o velkotonážní výroby.

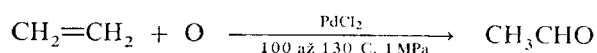
### 14.1.1 Výroba a využití alkenů

Alkeny, především  $C_2$  až  $C_5$  jsou dnes nejdůležitějšími výchozími sloučeninami chemického průmyslu. Největší zájem se soustřeďuje na ethylen, propylen a buteny. Surovinovými zdroji z ropy jsou ropné a rafinérské plyny, zemní plyn a benzíny. Nejdůležitější dnes olefin – ethylen – se dříve získával krakováním těžších ropných podílů na benzín. Přechodem na nové rafinérské postupy (reformování, hydrokrakování), při kterých vznikají jen nasycené uhlovodíky, se zmenšilo množství ethylenů tak, že se dnes vyrábí převážně vysokotepelem štěpením benzínu a ethanu. Spotřeba propylenu je ve srovnání s ethylenem asi poloviční. Získává se podobně jako buteny pyrolýzou uhlovodíků. Převážná část světových zdrojů butenů včetně isobutylenů připadá na krakovací plyny. V evropských zemích převládá výroba butenů dehydrogenací butanu.

Z moderního využití propylenu zasluhuje zmínku jeho amoxidace, která vede k akrylonitrilu:



Oxidací ethylenů lze získat acetaldehyd:



Oxidací butenů vzniká maleinanhydrid:



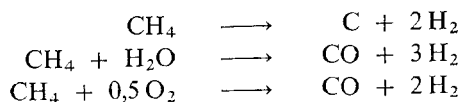
Acetylen patřil donedávna mezi nejvýznamnější základní suroviny organického původu. Zejména v evropských zemích byl do roku 1950 nejdůležitějším výchozím uhlovodíkem. Dnes, kdy je jeho cena 2krát až 2,5krát vyšší než cena ethylenů, jeho význam poklesl. Vyrábí se částečně též z parafinických uhlovodíků pyrolýzou za vysokých teplot.

### 14.1.2 Výroba a využití aromátů

Aromatické uhlovodíky se až do roku 1950 vyráběly převážně z černouhelného dehtu (str. 240). Rozvoj chemické výroby v posledních pětadvaceti letech vyvolal však celosvětový vzestup spotřeby těchto uhlovodíků, takže koksochemická základna nestačí. Dnes se převážná část aromatických uhlovodíků získává z ropných surovin, zejména pokud jde o xyleny a toluen. Podle typu výchozích rop pohybuje se obsah aromátů v primárních benzínech v rozmezí od 1 do 25 %. I když je obsah aromátů v některých benzínech poměrně velký, je výhodnější primární benzín reformovat, čímž se obsah aromátů několikrát zvýší (na 50 až 80 %). Extrakční izolace aromatických uhlovodíků selektivními rozpouštědly ze směsí s nearomáty je dnes nejrozšířenější metodou. Používá se k tomu N-methylsulfolan, tetramethylsulfon a pod. Toluén a alkylnaftaleny

lez převést hydrodealkylací za odštěpení methanu nebo jiného uhlovodíku na benzen a naftalen.

Uhlovodíky ropy jsou základem výroby vodíku a syntézních plynů. Tepelné štěpení methanu při 1300 až 1400 °C je základem výroby vodíku a sazí. Parním reformováním, tj. zplynováním pevných nebo kapalných paliv vodní párou nebo částečnou oxidací kyslíkem, se získává směs kyslíčnicku uhelnatého a vodíku:



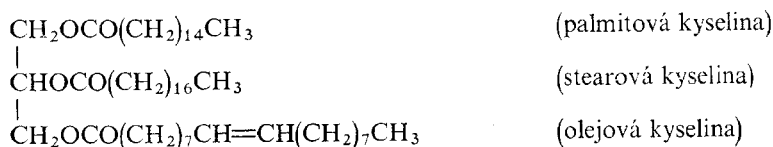
Nelze opomenout výrobu kyanovodíku z methanu a amoniaku a sirouhlíku s využitím souběžně probíhajících reakcí methanu se sírou a sirovodíkem.

## 14.2 Lipidy

Lipidy jsou látky převážně neutrální povahy, přítomné téměř ve všech živočišných i rostlinných orgánech. Jejich společným znakem je, že obsahují v molekule vyšší mastné kyseliny. Z chemického hlediska se dělí na homolipidy (tuky a vosky) a heterolipidy, které obsahují v molekule vedle vyšších mastných kyselin a alkoholů ještě deriváty dusíku, fosforu a cukrů. Ještě složitější jsou lipoproteidy, v nichž jsou bílkoviny kombinovány s lipidy. Nezmydlnitelnou součástí lipidů jsou různé steroidní sloučeniny, zejména cholesterol, karotenoidy, uhlovodíky terpenického charakteru apod.

### 14.2.1 Tuký

Z lipidů jsou nejrozšířenější a také nejdůležitější tuky. V rostlinách jsou uloženy ve všech jejich částech, nejvíce v semenech a jádrech; v živočišném organismu tvoří často značné vrstvy složené z tukových buněk. Přírodní tuky jsou estery glycerolu s vyššími mastnými kyselinami. Poněvadž jsou v nich všechny tři hydroxyskupiny glycerolu esterifikovány mastnými kyselinami, nazýváme je též triglyceridy. Mastné kyseliny v tucích mají většinou rovný uhlikatý řetězec a sudý počet atomů uhlíku. Jsou to buď kyseliny nasycené, nebo kyseliny nenasycené, s jednou nebo více násobnými vazbami; vzácnější jsou hydroxykyseliny nebo ketokyseliny. Charakter mastných kyselin má vliv na fyzikální a chemické vlastnosti tuků. Je pravidlem, že tuky, které obsahují nasycené kyseliny, jsou tuhé, kdežto s přibývajícím obsahem nenasycených kyselin se konzistence mění od mazlavé až po tekutou. Zdá se, že různé mastné kyseliny jsou v tucích rozděleny statisticky tak, že na jednu molekulu glycerolu připadají tři různé mastné kyseliny, při čemž pořadí jejich vazby není přesně stanoveno.





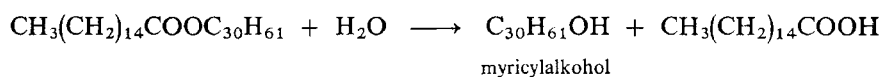
U nenasycených kyselin může existovat na dvojných vazbách izomerie *cis-trans*. Zajímavé je, že nenasycené kyseliny, které se vyskytují v živočišném organismu, jsou vždy *cis*-izomery.

Oxidace je příčinou žluknutí tuků. V tomto případě vznikají nejprve peroxidy, potom dochází ke štěpení molekul za vzniku nižších aldehydů, které způsobují charakteristický zápach při žluknutí. Čisté mastné kyseliny se izolují po zmýdelnění tuků dosti obtížně, neboť jsou si fyzikálně i chemicky velmi příbuzné, a dají se proto těžko od sebe oddělit. K dělení se používá frakční krystalizace, frakční destilace esterů, chromatografických metod nebo krystalizace komplexů mastných kyselin s močovinou. Nenasycené kyseliny lze oddělit od nasycených krystalizací olovnatých nebo lithných solí. Soli nenasycených kyselin jsou vždy méně rozpustné v ethanolu nebo acetonu, a krystalují proto jako první.

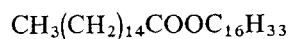
Z nasycených kyselin byly izolovány z tuků téměř všechny kyseliny se sudým počtem atomů uhlíku od  $C_4$  až do  $C_{26}$ . Nejrozšířenější v tucích je kyselina palmitová, v menší míře kyselina laurová, myristová a stearová.

### 14.2.2 Vosky

Vosky jsou estery vyšších mastných kyselin s vyššími alkoholy. Jsou stálejší než tuky a vyskytují se v přírodě v menším množství. Nejznámější je vosk včelí, což je v podstatě palmitan myricylnatý.



Hlavní součástí voska je palmitan cetylnatý



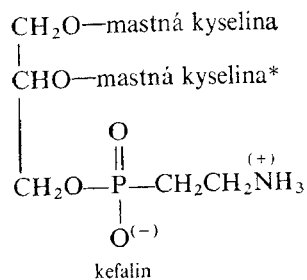
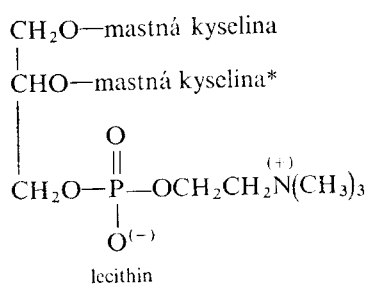
Karnaubový vosk, tvořící jemný povlak na listech karnaubové palmy, je cerotan myricylnatý



V některých voscích jsou vázány mastné kyseliny esterové na steroly. Lanolín čili vosk z ovčí vlny obsahuje například 50 % cholesterolu, zčásti i volného.

### 14.2.3 Heterolipidy

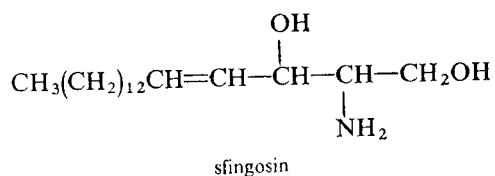
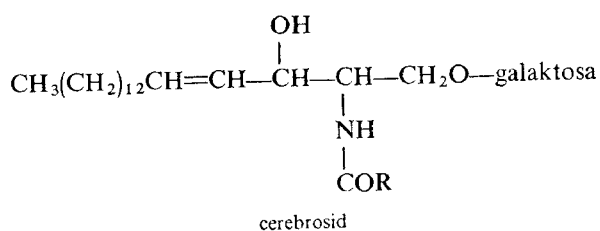
Mezi heterolipidy patří především fosfolipidy, které poskytují při zmýdelnění vedle glycerolu a mastné kyseliny ještě kyselinu fosforečnou a dusíkatou zásadu. Fosfolipidy jsou rozšířeny jak v rostlinných, tak v živočišných tkáních. Nejznámější z nich jsou lecithiny, které obsahují v molekule vázaný cholin. Obdobnou strukturu mají kefaliny, pouze místo cholinu je v nich obsažen ethanolamin.



Z mastných kyselin je ve fosfolipidech obsažena kyselina palmitová, stearová, myristová, z nenasycených kyselina olejová, linolová a linolenová. Fosfolipidů se používá jako emulgátorů např. do margarínu, majonézy, při výrobě čokolády a do kosmetických přípravků.

Je známa řada podobných sloučenin izolovaných z přírodního materiálu. V mozkové tkáni se vyskytují ve větším množství cerebrosidy, které neobsahují kyselinu fosforečnou.

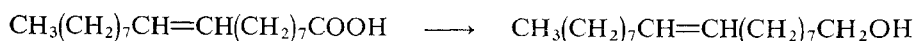
Sfingosin je vázán na mastnou kyselinu a cukr, nejčastěji galaktosu.



#### 14.2.4 Tuky jako chemická surovina

Účelem hydrogenace (ztužování) tuků a olejů je získat z kapalných nebo polotuhých látek látky tvrdší. Při hydrogenaci, obvykle za použití niklu jako katalyzátoru, se nasatí dvojně vazby nenasycených kyselin, a získají se glyceridy kyselin nasycených. Použije-li se jako katalyzátor chromitan měďnatý při teplotách 200 až 300 °C a tlaku 10 až 30 MPa, štěpí se tuky na glycerol a vyšší alkoholy, vznikající redukcí esterově vázaných mastných kyselin. Získané vyšší alkoholy se obvykle izolují frakční destilací ve vakuu.

Tuky a oleje jsou důležitým zdrojem vyšších mastných kyselin. Štěpení tuků na glycerol a mastné kyseliny se provádí několika způsoby. Hydrolýzu lze uskutečnit zahříváním tuků s alkalickými kysličníky (zinečnatým a hořečnatým) s vodou pod tlakem, dále štěpením s kyselinou sirovou, v přítomnosti tzv. Twitchellova činidla nebo pomocí lipolytických enzymů čili lipas z ricinových semen. Twitchellovo činidlo je emulgátor připravený působením kyseliny sírové na směs naftalenu a kyseliny olejové. V novější době se nahrazuje kyselina olejová hydrogenovaným ricinovým olejem. Ke štěpení lze použít i alifatické sulfokyseliny, získané sulfonací minerálních olejů nebo hydroaromatických sulfokyselin, např. kyseliny oktahydroanthracensulfonové. Mastné kyseliny se po hydrolýze izolují destilací s přehřátou vodní párou. Stearin je směs pevných mastných kyselin, hlavně palmitové a stearové. Olein čili elain je technická olejová kyselina. Kyseliny palmitová a stearová se od sebe oddělují lisováním. Při jejich výrobě se zpracovává lůj, kostní tuk a palmový olej. Technicky důležitý oleylalkohol se připravuje redukcí kyseliny olejové a částečně zmydlením spermového oleje:



Velký význam má alkalické zmydlení tuků, na kterém je založen celý mydlářský průmysl. Alkalické soli vyšších mastných kyselin ztrácejí krystalizační schopnosti, nabývají mýdlového charakteru, jejich roztoky jsou koloidní, pěnivé. Soli alkalických kovů s vyššími mastnými kyselinami (laurovou, myristovou, palmitovou, stearovou, olejovou) se nazývají mýdla. Mýdla se vyrábějí zahříváním tuků s alkalickými hydroxidy. Po ukončení hydrolýzy se mýdlo vyloučí vysolením chloridem sodným. Mýdla jsou obvykle směsí solí několika kyselin. Sodné soli jsou základem mýdel jádrových, draselné soli jsou většinou mýdla mazlavá. Mýdlové prášky jsou v podstatě rozmělněná mýdla, popř. s přísadou bělicích příměsí. Po vysolení mýdla obsahují spodní mydlářské louhy 5 až 12 % glycerolu, který se z nich po rafinaci izoluje destilací ve vakuu.

Podobné vlastnosti jako alkalické soli vyšších mastných kyselin mají i alkalické soli pryskyřičných kyselin, a proto se jim říká pryskyřičná mýdla.

Z oxidačních reakcí tuků je důležité vysychání některých olejů tvořících základ výroby olejových barev a laků. Z vysychavých olejů, jejichž charakteristickým znakem je velký obsah nenasycených kyselin, je nejdůležitější olej lněný a dřevný. Prvý se získává lisováním nebo extrakcí semen lnu pravého, dřevný olej, zvaný též tungový či čínský, se izoluje ze semen pryžcovitých stromů rostoucí ve východní Asii, zejména v ČLR. Vysychavost olejů se urychluje přidávkem katalyzátorů, které urychlují oxidaci a polymeraci oleje, a tím i dobu jeho vysychání. Nejčastěji se používá kovových mýdel, hlavně solí manganu, olova, kobaltu s naftenovými nebo vyššími mastnými kyselinami (sikativy) nebo pryskyřičnými kyselinami (rezináty). Vysychavé oleje upravené zahříváním s těmito látkami jsou fermeže. Při jejich vysychání se pravděpodobně tvoří nejprve peroxidy a ty polymerují radikálovým mechanismem.

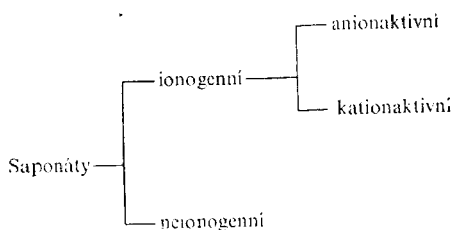
Takzvané sulfurované oleje se vyrábějí působením kyseliny sírové na některé oleje. Zejména na olej ricinový. Olej pro tureckou červen se připravuje působením 20%ni až 30%ni kyseliny sírové na ricinový olej. Používalo se ho k moření bavlny pro vybarvování alizarinem na červenou barvu tureckých fezů. Dnes slouží v textilních továrnách k rychlému smáčení textilií vodou v kyselých lázních, kde se k tomuto účelu nedá použít mýdel.

### 14.2.5 Moderní prací prostředky

Klasické prací prostředky – mýdla – ustupují stále více novým přípravkům. Tyto přípravky, vyráběné ve válečném období jako náhražky mýdel, se tak osvědčily, že byly vyráběny i po válce a jejich výroba neustále roste. Zvláště u nás má mimořádný význam, neboť v tukových surovinách jsme odkázáni na dovoz. Mýdla jakožto soli mastných kyselin mají vedle dobrých smáčecích, emulgačních a dispergačních schopností a tím podmíněné prací a čistící schopnosti i řadu nedostatků. V silně alkalickém roztoku se některá mýdla vysolují, v kyselém prostředí se hydrolyzují na mastné kyseliny a v tvrdé vodě přecházejí v těžko rozpustná mýdla vápenatá. Moderní prací a čistící prostředky se snaží tyto závady odstranit.

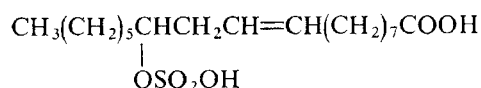
Moderní prací, čistící a odmašťovací prostředky nazýváme detergenty. Obsahují vedle základní látky, saponátu nebo mýdla, ještě větší nebo menší podíl aktivačních přísad, které zvyšují účinnost základních látek. Saponátové detergenty obsahují např. vedle mýdla 25 až 30 % polyfosforečnanů, 1 % karboxymethylcelulose, 5 % křemičitanů, síran sodný a oxidační činidla. Aktivační přísady u mýdlových detergentů odstraňují nedostatky spojené s použitím mýdla v tvrdé vodě.

Vlastní aktivní látky – saponáty – jsou rozpustné ve vodě. Jejich molekula se podobně jako molekula mýdla skládá ze dvou částí: 1. hydrofobní, tvořené z alifatického řetězce obvykle o 18 atomech uhlíku nebo kombinací alkyly s arylem, 2. hydrofilní, což je jedna nebo více polárních skupin. Molekula jako celek může být útvarem iontovým, v němž hydrofobní částí je anion (anionaktivní saponáty) nebo kation (kationaktivní saponáty), nebo útvarem neiontovým, ale se silně polárním charakterem.

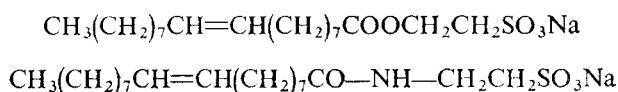


soli alkyldihydrogensulfátů,  
 soli alkansulfonových  
 a alkylarensulfonových kyselin,  
 sulfonované estery a amidy,  
 deriváty kyseliny isethionové  
 a taurinu  
 kvartérní soli s vyššími  
 alkyly  
 ethery vyšších alifatických alkoholů  
 s polyethylenglykoly,  
 estery vyšších mastných kyselin  
 s polyethylenglykoly,  
 estery mastných kyselin s cukry

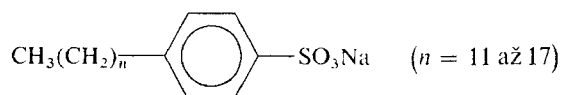
Mezi anionaktivní saponáty patří soli alkyldihydrogensulfátů a kyselin alkansulfonových nebo alkylarensulfonových. Účinnou součástí již uvedeného oleje pro tureckou červeň je ester kyseliny sírové s kyselinou ricinolejovou



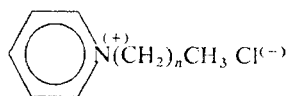
K alkansulfonátům řadíme produkty kyselé rafinace ropy, tzv. naftenová mýdla, jejichž konstituce není přesně definovatelná, a mersoláty, což jsou alkalické soli vyšších alifatických sulfokyselin. Připravují se sulfochlorací alkanů a hydrolyzou získaných produktů. Některé saponáty tohoto typu obsahují v molekule i polární skupiny. Jsou to estery vyšších mastných kyselin (zejména kyseliny olejové) s kyselinou isethionovou, nebo amidy s taurinem.



Alkylarensulfonáty se obvykle připravují alkyací aromatických uhlovodíků a následující sulfonací aromatického jádra.



Hlavními zástupci kationaktivních saponátů jsou soli aminů a zvláště soli kvartérní. Kvartérní soli s jedním vyšším alkylem pění i v kyselém prostředí. Organická část těchto sloučenin je kladně nabitá, a proto nemůže reagovat s těžkými kovy. Tyto sloučeniny mají název invertní mýdla.



Mezi neionogenními saponáty jsou velmi účinné zejména ethery a monoestery vyšších alifatických alkoholů s polyethylenglykoly.



V poslední době se rozvíjí výroba saponátů na bázi esterů mastných kyselin a cukrů. Saponáty tohoto druhu nejsou v odpadních vodách tak škodlivé jako jiné saponáty, jsou netoxické a stravitelné živými organismy. Používají se proto jako emulgátory a smáčedla pro potravinářské výroby.

Saponáty se neuplatňují pouze při výrobě moderních pracích a čisticích prostřed-



## Neubergovo schéma anaerobní glykolýzy

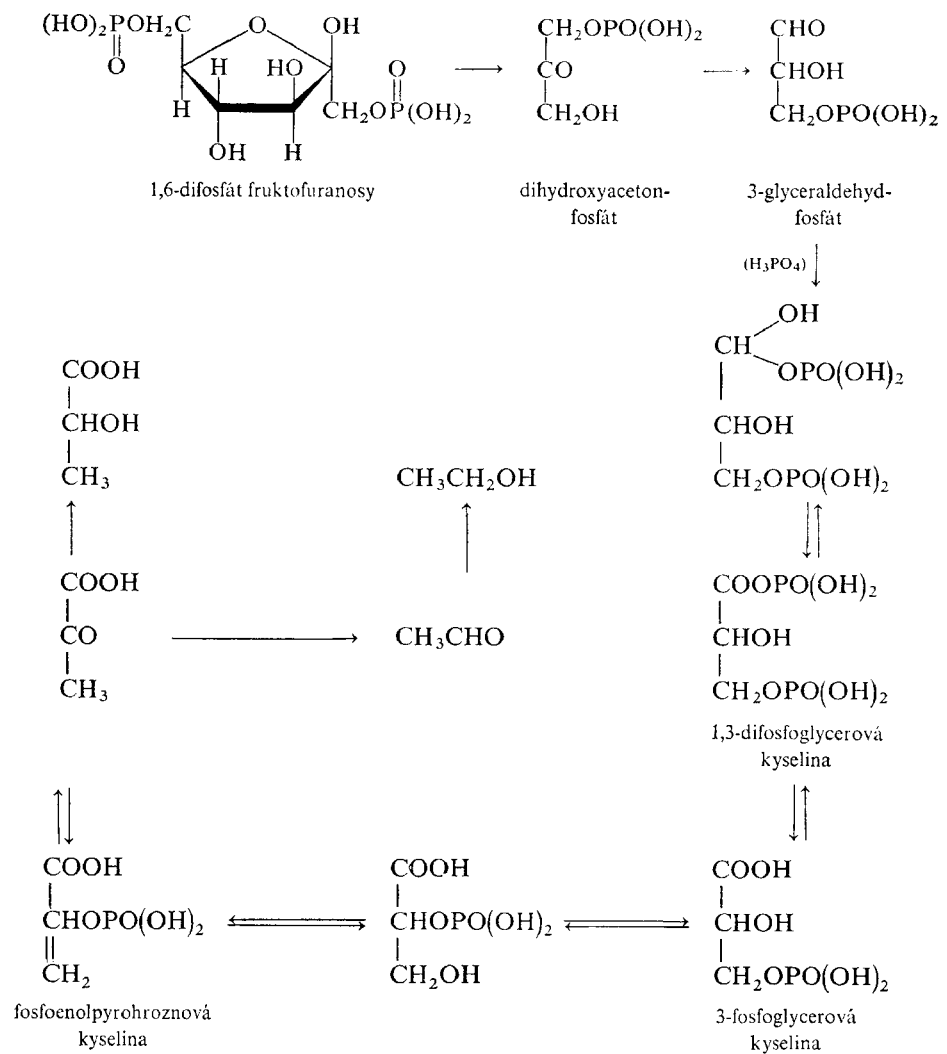
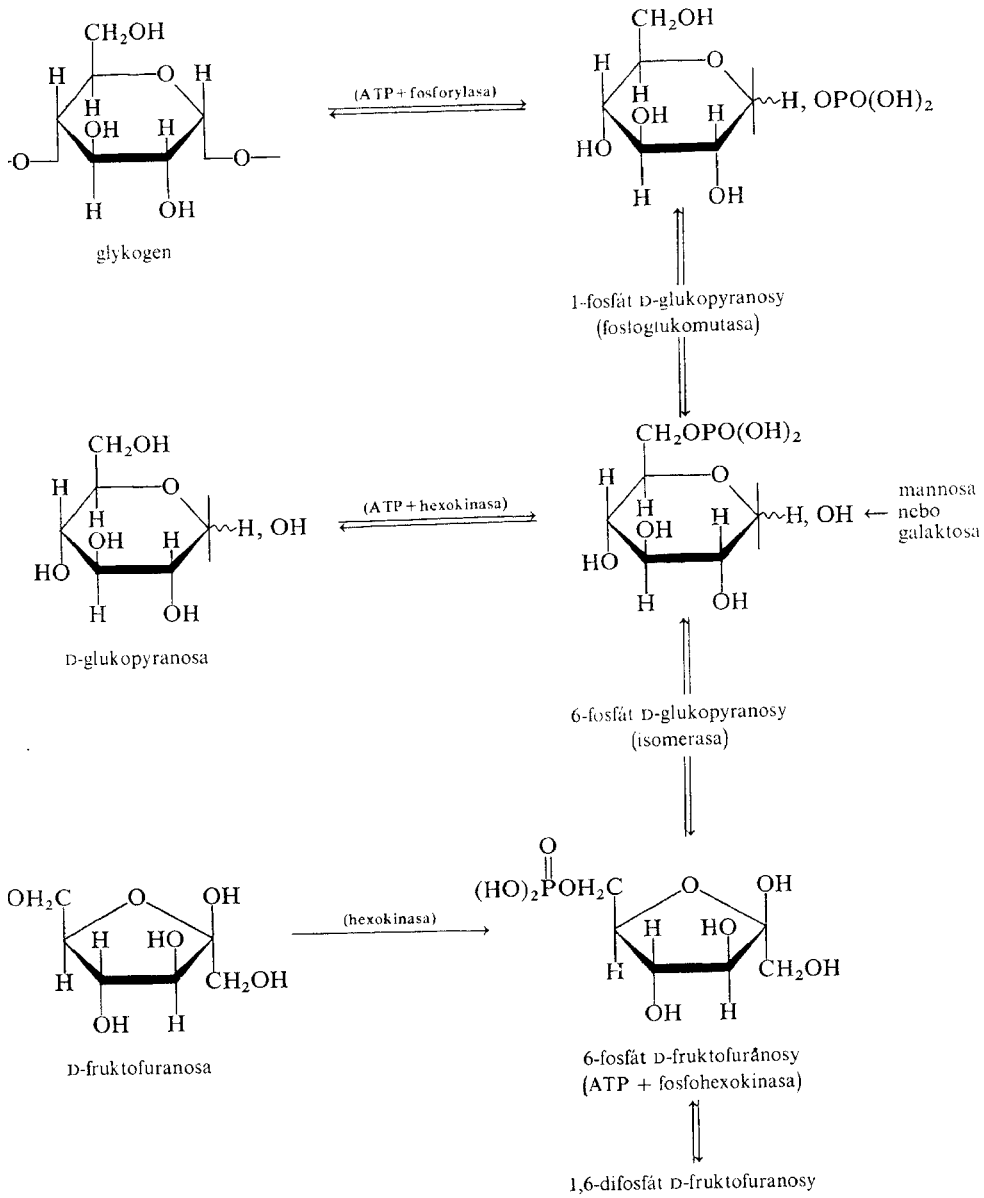


Schéma 9 – pokračování





## 14.3 Glycidy

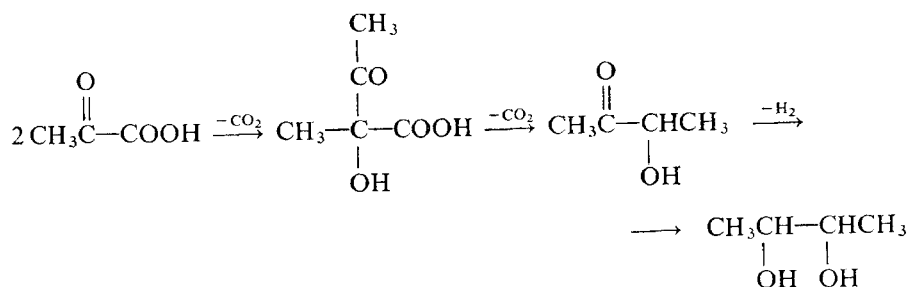
Glycidy jsou obsaženy v každém živém organismu, kde se významně podílejí na látkové výměně. Jejich odbouráním na jiné, jednodušší sloučeniny získává organismus energii potřebnou pro řadu životních funkcí, jako jsou fyziologické úkony nebo biosyntéza čtených látek (bílkovin apod.). Odbourávání glycidů může probíhat buď za nepřítomnosti kyslíku (anaerobní glykolýza), nebo v jeho přítomnosti (aerobní glykolýza). Glycidy jsou v živé hmotě metabolizovány ve formě esterů s kyselinou fosforečnou, oligosacharidy a polysacharidy až po rozštěpení na monosacharidy.

### 14.3.1 Anaerobní glykolýza

Některé mikroorganismy zkvašují v nepřítomnosti kyslíku glycidy na ethanol nebo jiné látky, např. kyselinu mléčnou, kyselinu máselnou a glycerol. Droždím zkvašují na ethanol pouze čtyři hexosy: D-glukosa, D-fruktosa, D-mannosa a nejhůře D-galaktosa. Bylo zjištěno, že v přítomnosti kyseliny adenosintrifosforečné (ATP) nastává nejprve fosforylace glukosy na 6-fosfát D-glukosy. Tato reakce je katalyzována enzymem hexokinase. Stejným způsobem jsou fosforylovány fruktosa a manna, u galaktosy nastává nejprve izomerace na uhlíku C<sub>4</sub>. Z 6-fosfátu D-glukosy vzniká dále 6-fosfát D-fruktofuranosy a z něho až 1,6-difosfát D-fruktofuranosy (Hardenův–Youngův ester). Účinkem enzymu aldolasy se tento ester štěpí na tzv. glyceraldehyd-3-fosfát a dihydroxyacetonfosfát, které jsou vzájemně v rovnováze. Dehydrogenací glyceraldehyd-3-fosfátu vzniká kyselina 1,3-difosfoglycerová, která ztrácí molekulu kyseliny fosforečné a přechází na kyselinu 3-fosfoglycerovou. Kyselina 3-fosfoglycerová je přeměňována na kyselinu 2-fosfoglycerovou, ze které odštěpením vody vzniká kyselina fosfoenolpyrohroznová. Z této sloučeniny uvolněná kyselina pyrohroznová je dekarboxylována na acetaldehyd, který je v poslední fázi alkoholického kvašení redukován na ethanol. Zabráníme-li redukci acetaldehydu tím, že jej přidáním kyselého siřičitanu sodného převedeme na bisulfitový adukt, redukuje se místo něho dihydroxyacetonfosfát a konečným produktem reakce je glycerol. Všechny tyto reakce jsou katalyzovány celým souborem enzymů, z nichž mnohé byly připraveny v čistém stavu. Analogicky se odbourávají i polysacharidy (glykogen, škrob). Podobným způsobem je odbouráván glykogen ve svalech (glykogenolýza). Průběh tohoto odbourání je obdobný alkoholické glykolýze až na to, že v živočišné tkáni není přítomen enzym dekarboxyláza, a proto nenastává ve svalech dekarboxylace kyseliny pyrohroznové na acetaldehyd, jako je tomu při alkoholickém kvašení. Místo toho se kyselina pyrohroznová redukuje na kyselinu mléčnou, která je konečným produktem anaerobního odbourávání cukrů ve svalech. Neubergovo schéma anaerobní glykolýzy je uvedeno na str. 728

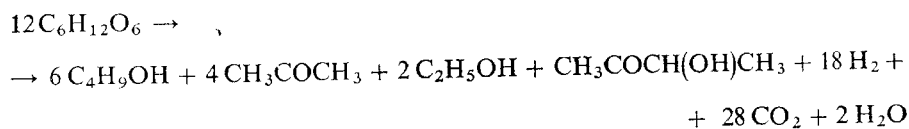
Odbourání glukosy na ethanol a kysličník uhličitý způsobují kvasinky *Sacharomyces cerevisiae*. Jinými mikroorganismy může být kyselina pyrohroznová odbourána na různé konečné produkty, např. na kyselinu mléčnou, kyselinu máselnou, kyselinu propionovou, aceton, butanol, acetonin nebo 2,3-butandiol. Účinkem mikroorga-

nismů skupiny coli vzniká z kyseliny pyrohroznové acetoin, při kvašení mikroorganismy *Acetobacter aerogenes* nebo *Bacillus polymixus* vzniká jako konečný redukční produkt acetoinu 2,3-butandiol:

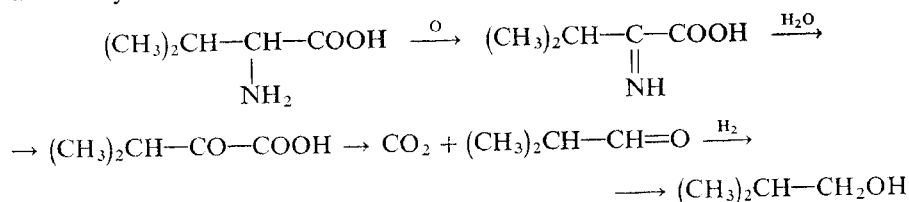


Některé bakterie dovedou tvořit z kyseliny pyrohroznové kyselinu propionovou nebo kyselinu jantarovou. V první fázi reaguje kyselina pyrohroznová s kyslíčkem uhličitým a vzniklá kyselina oxalocetová se dále redukuje na kyselinu jantarovou. Dekarboxylací kyseliny jantarové vzniká kyselina propionová.

Při butanolacetonovém kvašení je glukosa odbourávána mikroorganismem *Clostridium acetobutylicum* na kyseliny octovou a máselnou, na butanol, ethanol, aceton a acetoin. Poměr hlavních konečných produktů udává tato rovnice:



Vedlejším produktem alkoholického kvašení je tzv. přiboudlina, směs isobutylalkoholu, isoamylalkoholu, opticky aktivního amylalkoholu, tyrosinolu atd. Tyto vyšší alkoholy vznikají vesměs oxidační dezaminací, dekarboxylací a redukcí přírodních  $\alpha$ -aminokyselin.



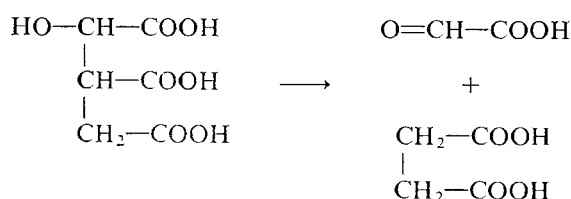
Podobně vzniká z leucinu isoamylalkohol a z isoleucinu opticky aktivní amylalkohol. Některé destiláty získané kvašením (např. slivovice) obsahují někdy až 4 % methanolu. Methanol vznikl hydrolýzou methylesterů polyuronových kyselin, které byly obsaženy ve zkvašovaném materiálu jako pektiny.

### 14.3.2 Aerobní glykolýza

Živý organismus dovede též metabolizovat glycidy ze aerobních podmínek. Přímá oxidace glycidů na kysličník uhlíčitý a vodu je nejen zdrojem energie, ale i důležitým mezičlánkem při syntéze jiných sloučenin, např. aminocukrů.

Jedním z nejdůležitějších pochodů je cyklus kyseliny citronové (trikarboxylový cyklus), který se podle objevitele nazývá též Krebsův. Tento cyklus probíhá jak u živočichů, tak i v rostlinách a navazuje přímo na aerobní a anaerobní metabolismus glycidů. Jeho prostřednictvím jsou vedle cukrů metabolizovány i lipidy a dusíkaté látky. V první fázi tohoto cyklu se převádí kyselina pyrohroznová účinkem koenzymu A a dihydropyridinnukleotidu na acetylovaný koenzym A, který poskytuje reakci s kyselinou oxaloctovou kyselinu citronovou. Ostatní reakce, které na sebe navazují a tvoří uzavřený cyklus, jsou uvedeny v přehledu na str. 733.

U různých mikroorganismů a vyšších rostlin byl prokázán cyklus kyseliny glyoxylové. Je charakterizován vznikem kyseliny glyoxylové a kyseliny jantarové „zpětnou aldolizací“ z kyseliny isocitronové:



Glukosa může být odbourávána na kysličník uhlíčitý ještě jiným způsobem než cyklem kyseliny citronové, navazujícím na glykolýzu. Je to především dehydrogenace D-glukoso-D-fosfátu přes 6-fosfo-D-glukonát na 3-keto-6-fosfo-D-glukonát, který dekarboxyluje na D-ribuloso-5-fosfát. Regenerace hexos probíhá za neustálého uvolňování CO<sub>2</sub>.

Odbourávání glycidů za aerobních podmínek je základem výroby řady látek: kyseliny octové a kyseliny mléčné, která má značné použití v potravinářském průmyslu při výrobě šťáv, limonád, zeleninových konzerv a jiných pokrmů. Ketonické kvašení, což je v podstatě oxidační proces vyvolaný mikroorganismy, převádí více-mocné alkoholy, glycidy nebo polyhydroxykyseliny na ketosy nebo ketokyseliny. Zvláštní význam má sorbosové kvašení, při němž se mění D-sorbit na L-sorbosu (str. 563). Kyselina citronová se vyrábí průmyslově kvašením s použitím *Aspergillus niger* (str. 672).

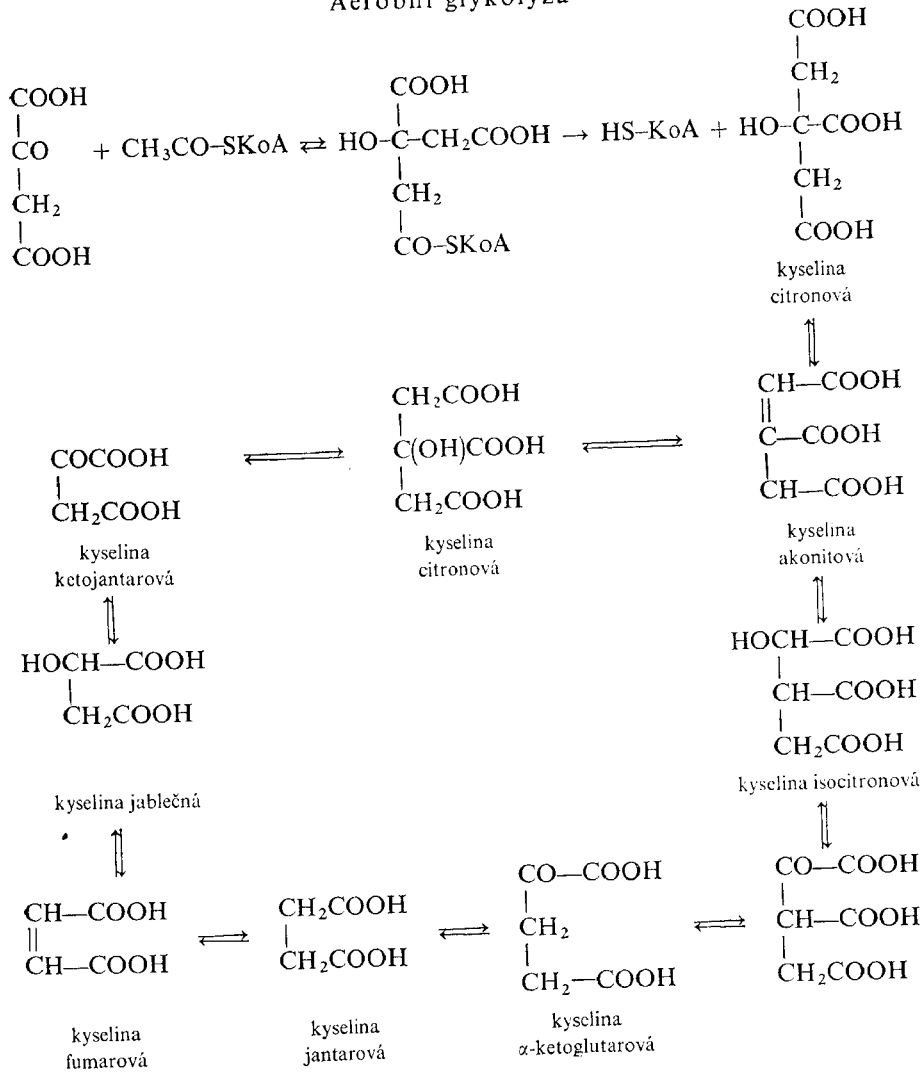
### 14.3.3 Fotosyntéza

Již v minulém století bylo známo, že rostliny dovedou syntetizovat z kyslíčnicku uhlí-čitého a vody v přítomnosti chlorofylu a slunečního záření složité organické slouče-niny. Jedny z nich jsou sacharidy:



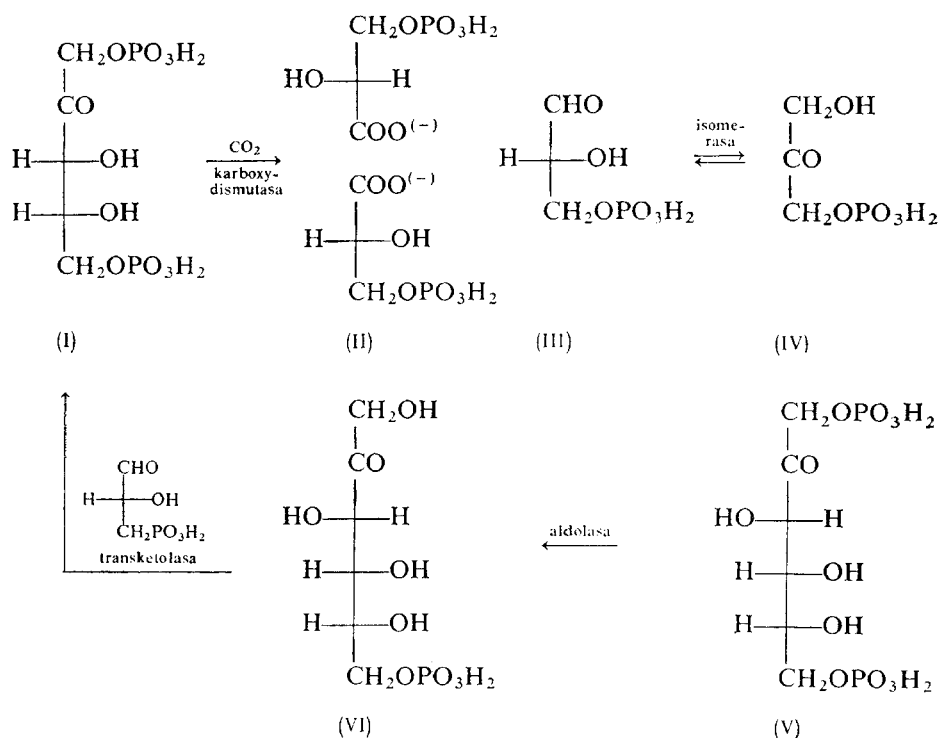
Schéma 10

## Aerobní glykolýza



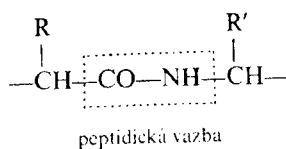
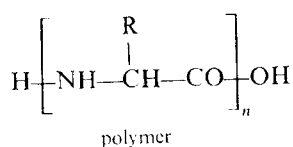
Teprve pomocí izotopů bylo dokázáno, že uvolněný kyslík pochází z vody a vodík je spotřebováván při asimilaci kyslíčnicku uhlíčitého. M. Calvin s použitím  $^{14}\text{CO}_2$  odvodil a experimentálně prokázal dnes obecně uznávaný cyklus vzniku glycidů v rostlinách. Uvádíme zde jeho podstatnou část: Kyslíčnick uhlíčitý je nejprve vázán na 1,5-difosfát D-ribulose (I) přítomný v rostlině. Vzniklý hypotetický meziprodukt se ihned rozkládá

účinkem enzymu karboxydismutasy na dvě molekuly kyseliny 3-fosfo-D-glycerové (II). Tento ester se v další fázi redukuje vodíkem získaným štěpením vody v přítomnosti trifosfopyridinnukleotidu na D-glyceraldehyd-3-fosfát (III). Jeho izomerací pomocí isomerasy vzniká fosforečný ester dihydroxyacetonu (IV) a jejich vzájemnou aldolizací 1,6-difosforečný ester D-fruktosy (V), přecházející na 6-fosforečný ester D-fruktosy (VI). Tento ester se může přeměnit na 6-fosfát D-glukosy nebo reagovat s další molekulou D-glyceraldehyd-3-fosfátu a poskytovat opět 1,5-difosfát D-ribulose.

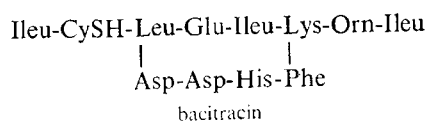
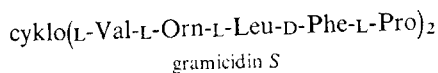


## 14.4 Proteiny

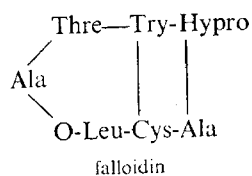
Bílkoviny či proteiny jsou vysokomolekulární polymery  $\alpha$ -aminokyselin, v nichž jsou jednotky aminokyselin navzájem spojeny peptidickými (amidickými) vazbami. Bílkoviny se liší od jiných uměle připravených vysokomolekulárních polymerů především tím, že nejsou vybudovány jen z jedné nebo dvou základních složek, ale přibližně z třiceti různých  $\alpha$ -aminokyselin (str. 663), vytvářejících tzv. peptidický řetězec. Je zajímavé, že všechny aminokyseliny obsažené v bílkovinách mají absolutní konfiguraci L (str. 671). Pokud je počet  $\alpha$ -aminokyselin ( $n$ ) menší než padesát ( $n < 50$ ), hovoříme o peptidech. Tato hranice mezi bílkovinami a peptidech byla stanovena dohodou.



S funkcí bílkovin, nukleových kyselin a jejich vyšších útvarů, tzv. nukleoproteidů, jsou spojeny všechny projevy, jimiž se živý organismus liší od neživého. Kůže, maso, svaly, krev, vnitřnosti jsou v podstatě vytvořeny z aminokyselin. Také v rostlinách se vyskytují v hojné míře aminokyseliny. Každý druh organismu obsahuje zcela určitý druh bílkovin. V cytoplazmě jsou albuminy (bílkoviny rozpustné ve vodě, např. vaječný bílek) a globuliny. Krevní plazma obsahuje fibrinogen, v červených krvinkách je hemoglobin a globulin. Skleroproteiny tvoří základní složku pokožky a vaziva. Patří k nim např. kolagen ve vazivu, elastin v pružných vláknech, keratin v kůži, vlasech a chlupcích. Kolagen přechází varem s vodou na nerozpustnou bílkovinu zvanou želatina. Ve tkáních živočichů nebo rostlin se vyskytují bílkoviny buď přímo, nebo ve spojení s nukleovými kyselinami jako nukleoproteidy. Mukoproteidy obsahují vedle bílkoviny cukr, lipoproteidy jsou komplexy bílkovin s lipidy. Většina fyziologických pochodů v živém organismu je řízena bílkovinami zvanými enzymy či fermenty. Skládají se obvykle z nízkomolekulární nebílkovinné části zvané koenzym a složky bílkovinné – apoenzymu, která určuje specifitu enzymu. Oxidační a redukční pochody v živých organismech katalyzují enzymy, které obsahují v molekule difosfopyridinnukleotid (str. 712). Zajímavé jsou peptidy izolované z mikroorganismů. Tyto látky se vyznačují širokou antibakteriální účinností a řadíme je mezi antibiotika. Pozoruhodné je, že obsahují v molekule  $\alpha$ -aminokyseliny konfigurace D. Z kultury mikroorganismu *Bacillus brevis* byl izolován cyklický peptid gramicidin S, obsahující D-fenylalanin. Bacitracin izolovaný z *Bacillus subtilis* je cyklickým hexapeptidem, obsahujícím ornithin jako neobvyklou součást.



Mezi peptidy patří též některé jedovaté látky obsažené v houbách, např. falloidin, izolovaný z muchomůrky zelené (*Amanita phalloides*):



Největší význam mají ovšem bílkoviny jako základní složka potravy vyšších živočichů i člověka. Bílkoviny dodávají organismu určité biogenní prvky – dusík a síru, a proto je nelze nahradit cukry ani tuky.

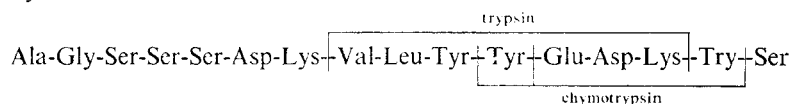
Poznání struktury a vlastností jednotlivých druhů bílkovin vyžaduje jejich izolaci v čisté formě. To je mnohdy velmi obtížné, neboť izolačními pochody se četné bílkoviny denaturují, a tím se mění jejich fyzikální, chemické i biologické vlastnosti. Čerstvá živočišná nebo rostlinná tkáň se nejprve extrahuje a z extraktu se bílkovina vyloučí vysolením. Chromatografie a elektroforéza umožnily rozdělit mnohé směsi bílkovin a izolovat je v krystalické formě. Relativní molekulová hmotnost je pro bílkoviny důležitou konstantou a její hodnoty jsou značně vysoké. Zjišťuje se měřením rychlosti sedimentace v ultracentrifuze.

#### 14.4.1 Složení a struktura bílkovin

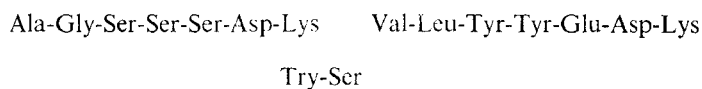
U individuálních bílkovin především zkoumáme, z jakých aminokyselin jsou složeny a v jakém procentovém obsahu jsou v nich jednotlivé aminokyseliny zastoupeny. Používá se k tomu nejčastěji kyselá hydrolyza. K rozdělení směsi aminokyselin a k jejich analytickému kvantitativnímu hodnocení slouží chromatografie.

Strukturu bílkovin je užitečné definovat v několika stupních, podle řádu její organizovanosti. Primární struktura je určena pořadím zbytků aminokyselin, z nichž je peptidický řetězec tvořen, povahou vazeb spojujících jednotlivé zbytky, počtem řetězců v jedné molekule a počtem a povahou příčných vazeb (např. disulfidických). Pořadí aminokyselin se zjišťuje pomocí částečné hydrolyzy peptidického řetězce. Používá se k tomu proteolytických enzymů, které specificky, tj. v určitých místech, štěpí bílkoviny na menší fragmenty. Aby se mohlo podle struktur získaných kratších celků (peptidů) určit pořadí aminokyselin v původní bílkovině, musí se bílkovina rozštěpit několika různými enzymy na různé peptidy. Používá se k tomu např. trypsin produkovaný slinivkou břišní, který štěpí bílkovinné molekuly v místě lysinových zbytků. Enzym chymotrypsin štěpí molekuly bílkovin u zbytků fenylalaninových, tyrosinových a tryptofanových.

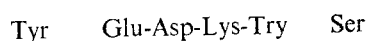
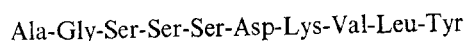
Postup enzymového štěpení ukazuje dále uvedený příklad. Peptidický řetězec píšeme horizontálně s použitím symbolů jednotlivých aminokyselin. Na levé straně je aminokyselina s volnou aminoskupinou a na pravé straně aminokyselina s volným karboxylem.



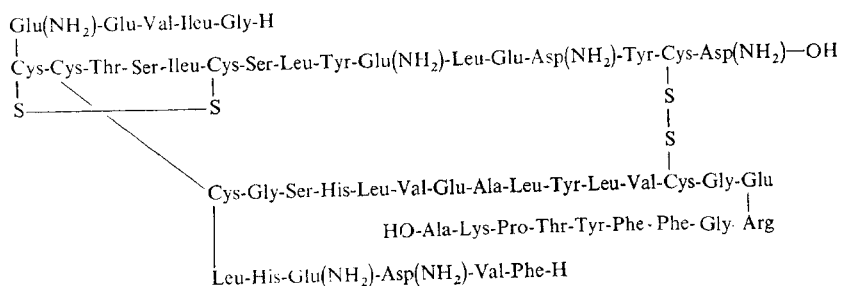
Štěpením trypsinem vzniknou tři různé veliké peptidy:



Štěpením chymotrypsinem vzniknou dva peptidy a dvě různé aminokyseliny:

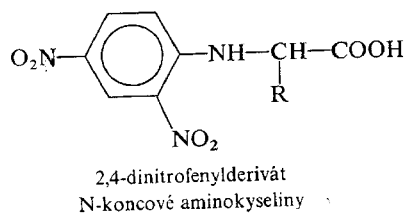
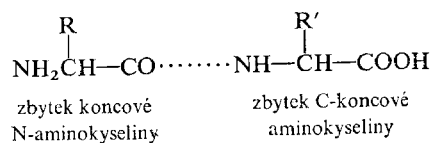


Naznačený způsob je sice pracný, ale spolehlivý. První bílkovinou, jejíž struktura byla takto zjištěna, byl hormon insulin, nezbytné léčivo pro diabetiky. Insulin obsahuje dva peptidické řetězce o 21 a 30 aminokyselinách, které jsou spojeny dvěma disulfidickými můstky.



koňský insulin

Koncové aminokyseliny peptidického řetězce se určí nejlépe tak, že koncová aminokyselina, mající volnou aminoskupinu, se převede 2,4-dinitrofluorbenzenem na 2,4-dinitrofenylderivát. Po hydrolyze bílkoviny je koncová aminokyselina, nesoucí dinitrofenylový zbytek, obvykle žlutě zbarvená a lze ji identifikovat chromatografií.

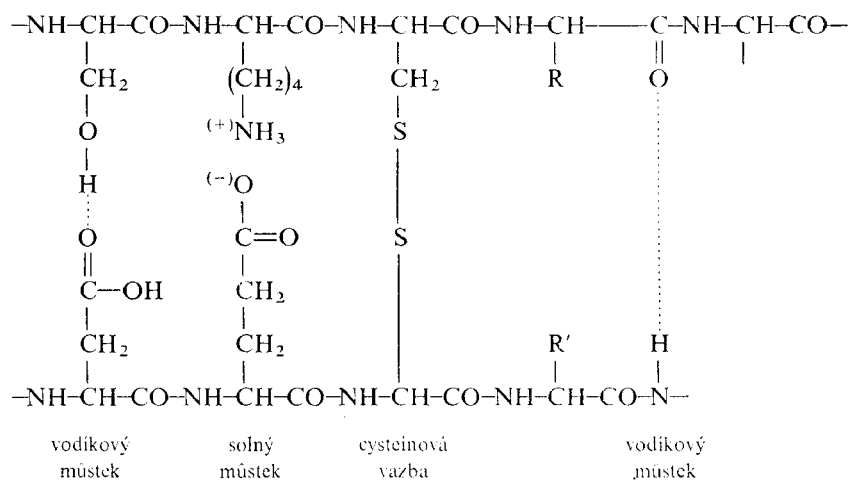


Při určování C-koncové skupiny se nejčastěji působí na bílkovinu enzymem karboxypeptidasou obsaženou v slinivce břišní. Určení koncových aminokyselin umožňuje zjistit, zda bílkovina obsahuje jeden anebo více peptidických řetězců. Nelze-li doká-



zat přítomnost koncové aminokyseliny, znamená to, že peptidický řetězec je uzavřen v kruh. Sekundární struktura charakterizuje vzájemný prostorový vztah několika bezprostředně sousedících aminokyselinových zbytků spojených peptidickými vazbami.

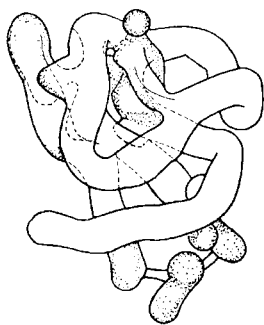
Intramolekulární peptidické můstky jsou považovány za rozhodující pro udržení sekundární struktury bílkovin a peptidů. K tomu přistupují elektrostatické přitažlivé síly mezi přítomnými záporně nabitými karboxylovými skupinami a kladně nabitými aminoskupinami, které přibližují k sobě části peptidických řetězců (solné můstky). Kovalentní vazby mezi dvěma peptidickými řetězci, nejčastěji vazby disulfidické, značně ovlivňují prostorové uspořádání bílkoviny. Všechny peptidy také obsahují větší nebo menší počet nepolárních postranních řetězců, které mají malou afinitu k vodě, ale velkou tendenci vzájemně se seskupovat. Výsledkem toho je, že se nepolárně zbytky snaží orientovat do vnitřní části molekuly, kde jsou chráněny před stykem s rozpouštědlem:



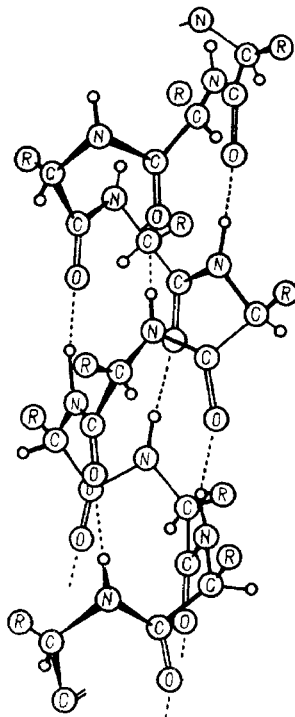
Všechny tyto faktory ovlivňují sekundární strukturu bílkovin a způsobují, že se jednotlivé řetězce stáčí v jednom směru, čímž vznikají pravotočivé nebo levotočivé šroubovice (helixy). Zdá se, že většina peptidických řetězců zaujímá tzv.  $\alpha$ -spirální strukturu ( $\alpha$ -helix, obr. 75) charakterizovanou závitěm složeným z 3,6 zbytků aminokyselin (tj. ze tří kompletních zbytků aminokyselin, atomu dusíku předchozího zbytku a karboxylové skupiny zbytku následujícího). Pro L-aminokyseliny z toho vyplývá pravotočivá forma této spirály, přičemž kolem osy této spirály prakticky není žádný prostor.

Terciární struktura určuje prostorový vztah mezi nesousedními segmenty polymerního řetězce. Příkladem je uspořádání peptidických řetězců myoglobinu v prostoru (obr. 76).

I když počet bílkovin, jejichž strukturu se podařilo zjistit, stále ještě zůstává poměrně malý, poskytly nám získané výsledky cenné informace o zákonitostech vnitřní stavby bílkovin. Velmi cenné je zjištění, že bílkoviny, které plní v různých organismech stejnou funkci, jsou si podobné svou stavbou.



Obr. 75. Spirální  $\alpha$ -helix podle Paulinga a Coreyho



Obr. 76. Uspořádání peptidických řetězců myoglobinu v prostoru

#### 14.4.2 Syntéza peptidů

Vysokomolekulární bílkoviny zatím syntetizovat nemůžeme. Neznáme jejich strukturu, a i kdybychom ji znali, byla by syntéza neobyčejně pracná. Nadějně je pouze využití mikroorganismů buď přímo k syntéze bílkovin, jako je tomu při výrobě droždí, nebo k přípravě některých důležitých aminokyselin. Některé mikroorganismy dovedou totiž přeměňovat přímo amonné soli na aminokyseliny. V praxi se tak vvrábí lysin.

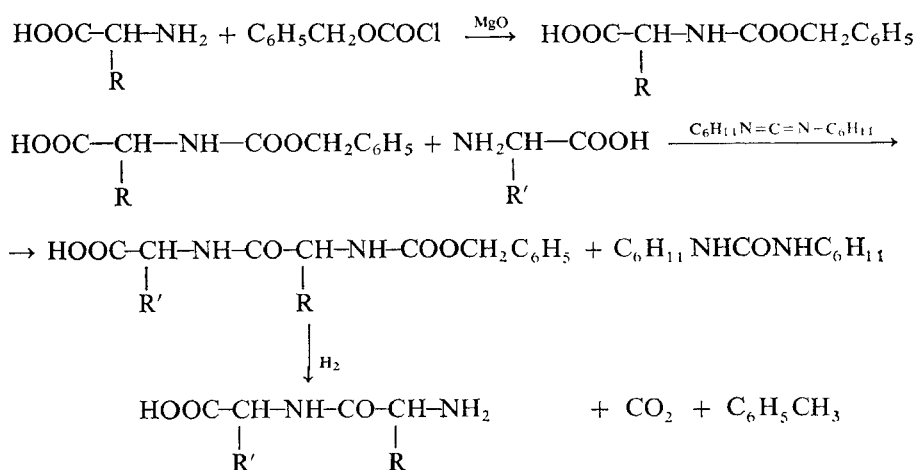
Z jedné aminokyseliny dovedeme připravit polypeptidické řetězce libovolné délky (např. polyamid silon) a podobně i ze směsi aminokyselin. Tyto polypeptidy s nekontrolovaným pořadím aminokyselin nám však podávají málo informací o struktuře bílkovin.

Dnes známe řadu postupů, kterými lze ryze chemickou cestou spojovat různé aminokyseliny a vytvářet tak peptidické řetězce určitého složení a délky. Je zřejmé,

že má-li se zachovat v syntetizovaném řetězci určité pořadí aminokyselin, bude tato metoda pracná a umožní jen syntézu poměrně krátkých řetězců, složených nejvýše z několika desítek aminokyselin. Největšího úspěchu se dosáhlo při syntéze peptidických hormonů. Příkladem může být syntéza oxytocinu a vasopresinu. Čím je řetězec delší, tím je syntéza obtížnější.

Cílená tvorba peptidické vazby mezi dvěma různými aminokyselinami vyžaduje vždy chránění jedné skupiny. K nejvýznamnějším a nejvíce používaným N-chránícím skupinám patří látky, které prostřednictvím vazby s aminoskupinou vytvářejí deriváty karbamové kyseliny. Zejména benzyloxykarbonylová skupina má řadu předností. Při jejím použití nedochází k nežádoucí racemizaci a po kondenzaci ji lze odstranit hydrogenolýzou jako toluen a kysličník uhličitý, redukcí v kapalném amoniaku (v případě aminokyselin obsahujících síru v molekule), mírnou hydrolyzou chlorovodíkem nebo bromovodíkem, vesměs za podmínek, kdy kondenzací vytvořená peptidická vazba zůstane nedotčena. Chránění karboxylových skupin jejich převedením v methylestery nebo ethylestery patří k nejstarším procedurám používaným v chemii peptidů. V poslední době se s oblibou užívají snadno odhydrolyzovatelné terc.butylestery k vytvoření peptidické vazby mezi aminoskupinou jedné aminokyseliny a karboxylovou skupinou aminokyseliny druhé. K tomu je třeba zvýšit reaktivitu karboxylu jeho převedením na smíšený anhydrid s anorganickou (fosforitou, fosforečnou) nebo organickou kyselinou. Z řady různých vhodných kondenzačních činidel zaujímá stále přední místo dicyklohexylkarbodiimid. Tímto pracovním postupem se prodlužuje peptidický řetězec krok za krokem. Někdy se spojují menší peptidy. V poslední době zaslouží pozornost cílená syntéza peptidů narůstáním řetězce na pryskyřici, tedy v pevné fázi.

Schéma syntézy peptidů

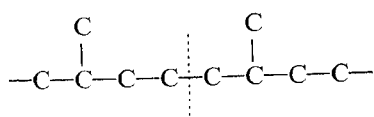


### 14.4.3 Proteosyntéza

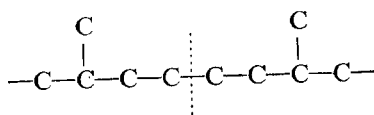
Pro živý organismus je přítomnost bílkovin charakteristická. Bílkoviny tvoří téměř 80 až 90 % organických sloučenin živočichů a podstatnou část buněk mikroorganismů. Bílkoviny, které se dostávají do živého organismu potravou, štěpí se v žaludku a ve střevě na aminokyseliny, a ty se vstřebávají. Organismus si z nich jednak buduje jiné bílkoviny, jednak vyrábí různé jiné látky. Syntéza bílkovin v těle, tzv. proteosyntéza, vyžaduje poměrně značné množství energie. Je známo, že celý proces začíná aktivací jednotlivých aminokyselin, k čemuž dodávají potřebnou energii jednotky nukleových kyselin – nukleotidy. Působením specifických enzymů, obsahujících kyselinu adenosintrifosforečnou, se aktivují jednotlivé aminokyseliny a potom následuje jejich řazení v určitém kódu. Ribonukleové kyseliny, zejména jeden jejich druh („messenger“ m-RNK), jsou tedy jakousi raznicí či formou, na nichž se bílkovina tvoří. Studium těchto vztahů dalo vznik novému vědnímu oboru – molekulární biologii.

### 14.5 Isoprenoidy

Isoprenoidy jsou sloučeniny tvořené několika molekulami isoprenu, uspořádanými nejčastěji pravidelně vedle sebe. Mnohem vzácněji se v přírodě vyskytují sloučeniny s nepravidelným uspořádáním isoprenových zbytků. Uspořádání uhlíkatého skeletu isoprenoidů z jednotek isoprenu, ať již pravidelně, nebo nepravidelně pospojovaných, vedlo k vyslovení tzv. isoprenového pravidla, které v mnoha případech usnadnilo určení konstituce nově izolovaných terpenů.



pravidelné uspořádání



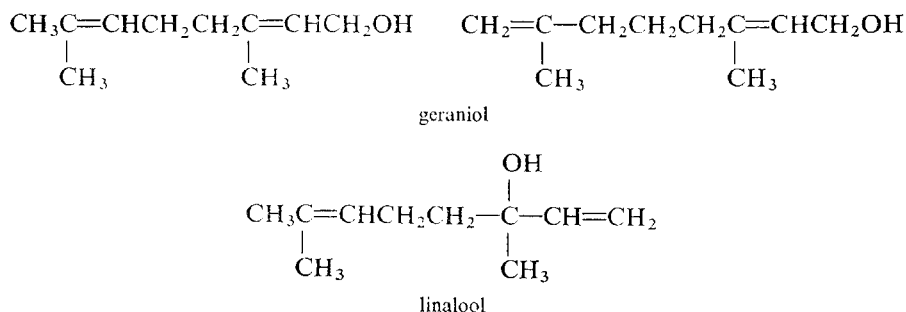
nepravidelné uspořádání

L. Ruzicka, profesor curyšské techniky, vyslovil na základě bohatého experimentálního materiálu domněnku, že mnohé terpenické sloučeniny jsou prekursory ostatních složitějších sloučenin, které z nich vznikají sledem cyklizačních, adičních a eliminačních reakcí. Za základ terpenů ( $C_{10}$ ) zvolil geraniol, seskviterpenů ( $C_{15}$ ) fernesol, di-terpenů ( $C_{20}$ ) geranylgeraniol a konečně triterpenů ( $C_{30}$ ) skvalen.

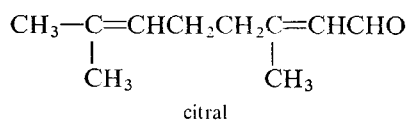
Uvedené předpoklady, jejichž správnost byla později prokázána, umožňují pochopit vzájemné souvislosti, což je velmi důležité při určování struktury nových látek isoprenoidního charakteru a z hlediska pedagogického jednotí celou chemii isoprenoidů.

### 14.5.1 Terpeny

Řada terpenických uhlovodíků se vyskytuje v přírodě (str. 182). Všechny alkoholy, aldehydy a ketony se vyznačují příjemnou vůní. Geraniol je hlavní složkou růžového oleje. Je směsí izomerních alkoholů, lišících se od sebe polohou dvojné vazby. Strukturálním izomerem geraniolu je linalool, obsažený v silici levandulové, linaloové i jinde:

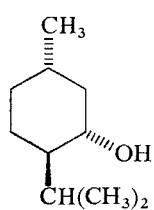


Z terpenických aldehydů je nejdůležitější geranial čili citral. Silice lemongrasová ho obsahuje až 80 % a je také obsažen v silici citronové. Používá se jako vonná substance k parfemování mýdel a slouží jako surovina k přípravě syntetického  $\alpha$ -jononu. Získává se ze silice z trav rodu vousatek (*Andropogon nardus* čili vousatka nardová), které se pěstují v Indii.

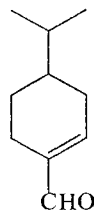


Z monocyklických terpenů je nejdůležitější menthol. Molekula má tři asymetrické uhlíky, a proto může mít osm izomerů. Levotočivý menthol je obsažen v etherických olejích máty (*Mentha*).

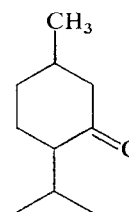
Terpenickým aldehydem je aldehyd perilový, jehož oxim je čtyřikrát sladší než sacharosa. Z terpenických ketonů je důležitý menthon.



(-)-menthol



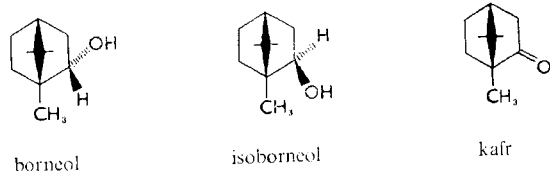
perilový aldehyd



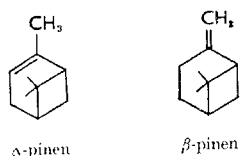
menthon

Bicyklický systém terpenů je tvořen kombinací kruhů pětičlenného a tříčlenného, šestičlenného a čtyřčlenného a šestičlenného a tříčlenného. Z pryskyřice vytékající z poraněné kůry jehličnatých stromů (nejčastěji borovic, lat. *Pinus* – odtud název pinen) se získává destilací s vodní párou terpentýnová silice, zbytek je kalafuna. Pro průmyslové účely je nevhodnější řecký terpentýn, obsahující až 80 %  $\alpha$ -pinenu, dále terpentýn francouzský, portugalský a arménský.

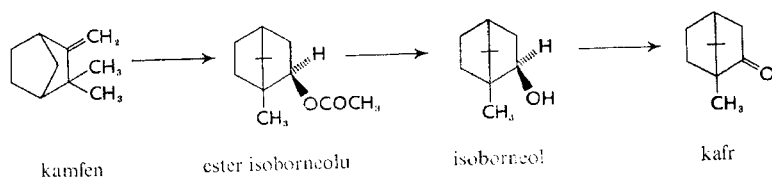
Z bicyklických terpenických alkoholů je důležitý borneol a isborneol. Oxidací borneolu i isborneolu vzniká kafr. Přirozený pravotočivý kafr se dováží hlavně z ČLR, Tajvanu a Polynésie. Z dřeva kafovníku (*Laurus camphora*) se izoluje nejprve destilací s vodní párou kafrový olej a z něho se vymražením získá kafr.



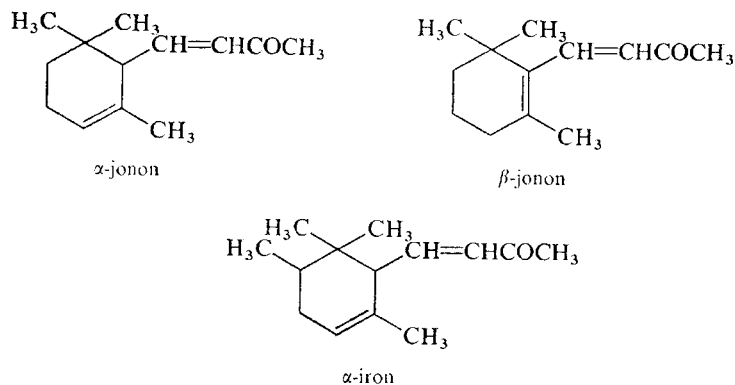
Velká spotřeba kafru, potřebného jako plastifikátor při výrobě celuloidu, si vynutila za první světové války v Německu jeho syntézu a metody se po úpravách používá průmyslově dodnes. Výchozím materiálem je terpentýnová silice, obsahující  $\alpha$ -pinen a  $\beta$ -pinen.



Přesmykem se z nich získá kamfen, na který se aduje kyselina mravenčí nebo kyselina octová. Vzniklé estery isborneolu se zmýdelní na isborneol a ten se oxiduje kyselinou dusičnou nebo se katalyticky dehydrogenuje na kafr:

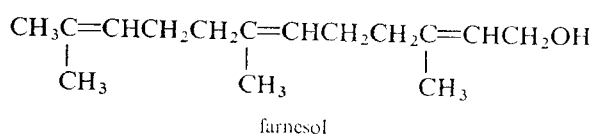


Přechod mezi terpeny a seskviterpeny tvoří jonony a irony. Jak jonony, tak irony vynikají intenzivní fialkovou vůní a používá se jich k výrobě parfémů.

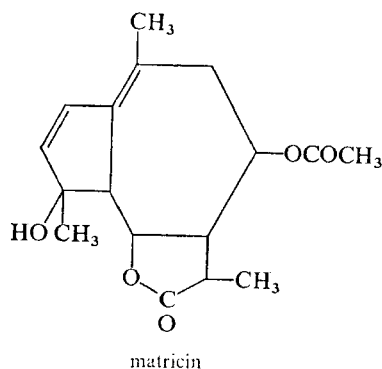


### 14.5.2 Seskviterpeny

Mezi seskviterpeny s acyklickým řetězcem patří farnesol, obsažený v silici pomerančových, jasmínových a lípových květů. Farnesol je prekursorem jiných seskviterpenů.

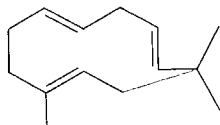
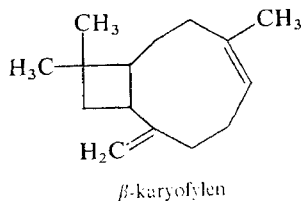


Zvláštní zmínku zasluhují látky s pětičlenným a sedmičlenným uhlikatým skeletem. Jedna velká skupina těchto látek souvisí strukturně s guajolem, podle něhož se nazývají guajanolidy. Z heřmánku lékařského (*Matricaria officinalis*) byl izolován matricin. Všechny tyto sloučeniny přecházejí snadno v deriváty azulenu.

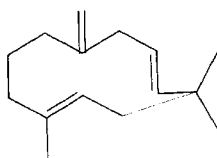


Zajímavé jsou sloučeniny se středně velkými kruhy v molekule. Jako příklad sloučeniny s devítičlenným kruhem v molekule uvádíme karyofylen, izolovaný ze silice hřebíčkové. S karyofylenem jsou izomerní humuleny, obsahující v molekule jede-

náctičlenný kruh. Vyskytují se společně s karyofylenem v silici hřebíčkové a chmelové.



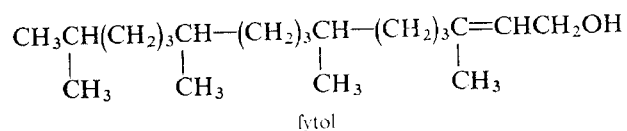
$\alpha$ -humulen



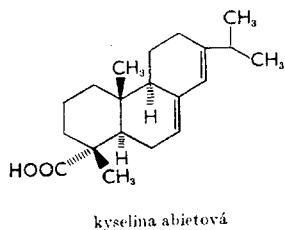
$\beta$ -humulen

### 14.5.3 Diterpeny

Z acyklických diterpenů je nejdůležitější fytol, který je obsažen ve formě esterů v chlorofylu.

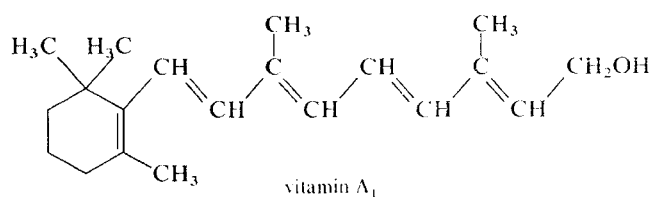


Mezi tricyklické diterpeny patří pryskyřičné kyseliny sumárního vzorce  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , tvořící netěkavou část terpentýnu. Z nich má technický význam kyselina abietová, používaná k výrobě pryskyřičných mýdel, laků, plastů apod. Jejím hlavním zdrojem je kalafuna.





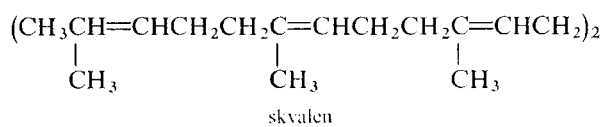
Nenasyceným diterpenickým alkoholem je vitamin A. Vyskytuje se v přírodě ve formě esterů s mastnými kyselinami v tuku různých mořských ryb.



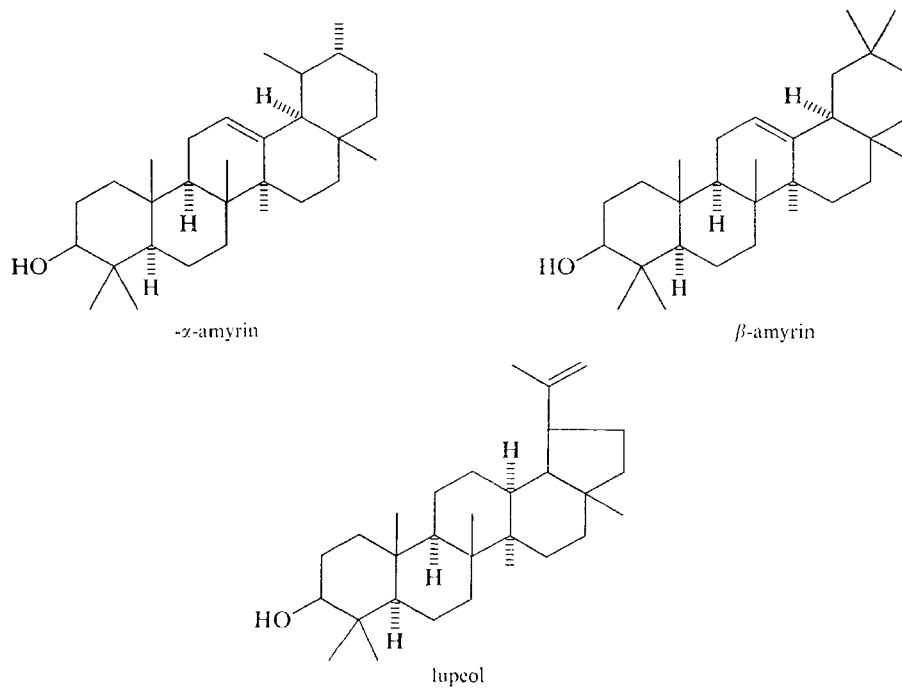
V rostlinách jsou rozšířeny karotenoidy (str. 747), jejichž štěpením vzniká v organismu vitamin A.

#### 14.5.4 Triterpeny

Z jater žraloka byl poprvé izolován jinak velmi rozšířený triterpenický uhlovodík skvalen:

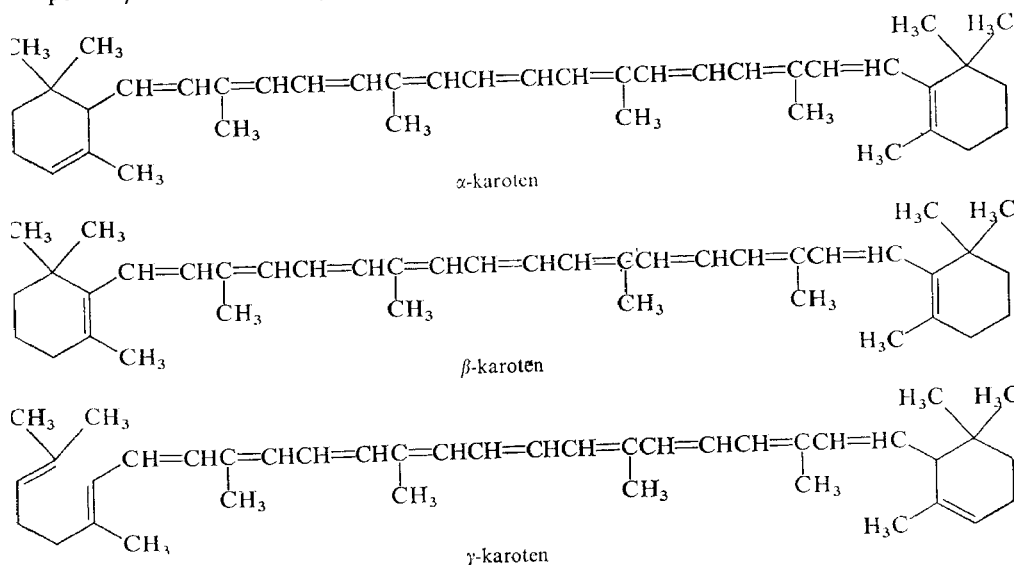


Pentacyklické triterpeny jsou odvozeny od  $\alpha$ -amyrinu,  $\beta$ -amyrinu a lupeolu.

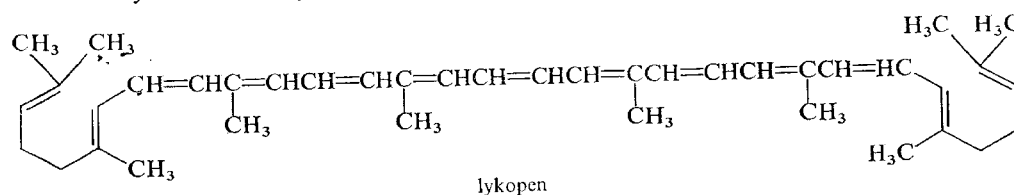


### 14.5.5 Tetraterpeny

Význačnou skupinu tetraterpenů tvoří tzv. karotenoidy, žlutá až červená barviva rostlin. Karoten z mrkve je směsí 15 %  $\alpha$ -karotenu, 85 %  $\beta$ -karotenu a 0,1 %  $\gamma$ -karotenu. Karoten je provitaminem vitamínu A. Štěpením  $\alpha$ -karotenu vzniká pouze jedna molekula vitamínu A, štěpením  $\beta$ -karotenu vznikají dvě molekuly vitamínu A a štěpením  $\gamma$ -karotenu vznikají pouze neúčinné látky.



Červeným barvivem rajských jablíček, šípků a mnoha jiných plodů je lykopen

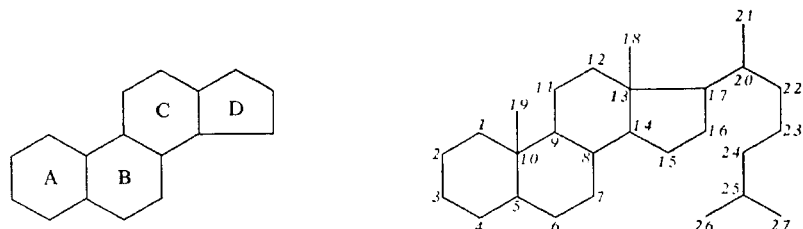


Mezi polyterpeny patří přírodní kaučuk, který se získává z mléčného výronu různých tropických rostlin, především ze stromu *Hevea brasiliensis*, a jemu strukturně podobná gutaperča (str. 137).

### 14.5.6 Steroidy

Na terpeny navazuje velká skupina sloučenin souhrnně nazývaných steroidy. Řadíme k nim rozmanité látky rostlinného i živočišného původu, které jsou vesměs deriváty cyklopentanoperhydrofenanthrenu. Od tohoto uhlovodíku se odvozuje většina ste-

roidů. Jednotlivé kruhy značíme obvykle velkými písmeny. Číslování uhlíkatého skeletu si ukážeme na složitějším typu, odpovídajícím základní struktuře některých sterolů (přirozených steroidních alkoholů). Vidíme, že číslování postupuje podle sledu kruhů, pouze angulární methylové skupiny na  $C_{10}$  a  $C_{13}$  jsou číslovány tak, že angulárnímu methylu mezi kruhy C a D přísluší nižší číslice než methylu mezi kruhy A a B. Methylová skupina na  $C_{13}$  je totiž na rozdíl od methylu na uhlíku  $C_{10}$  přítomna ve všech přirodních steroidech.



cyklopentanoperhydrofenanthren

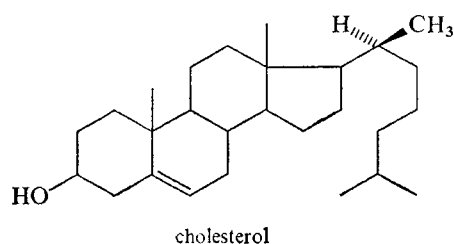
Angulární methylová skupina na  $C_{10}$  byla zvolena za základ, k němuž se vztahují konfigurace substituentů na kruhu. Z obou antipodů molekuly byl konvenčně zvolen methyl, který je nad rovinou proloženou všemi kruhy. Podle toho se všechny substituenty, které mají stejnou konfiguraci jako methylová skupina na  $C_{10}$ , označují řeckými písmeny  $\beta$  (ve vzorcích klínek —  $\blacktriangleright$ ). Substituenty s opačnou konfigurací, tj. pod rovinou určenou kruhy, značíme písmenem  $\alpha$  (ve vzorcích  $\blacksquare$ ). Později bylo prokázáno, že tato konvence je ve shodě s absolutní konfigurací.

Přirodní steroidy dělíme obvykle na steroly, žlučové kyseliny, steroidní hormony, steroidní alkoholy, sapogeniny a kardiotonické glykosidy.

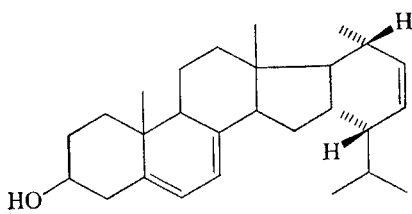
#### 14.5.6.1 Steroly

Steroly jsou přirozené steroidní alkoholy, velmi rozšířené ve všech živých organismech, kde tvoří pravidelnou součást lipidů. Steroly jsou obsaženy v organismu buď přímo, nebo ve formě esterů.

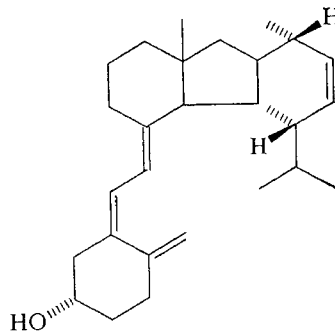
Cholesterol (5-cholesten-3- $\beta$ -ol) je nejrozšířenějším sterolem živočišného původu. Je pravidelnou součástí živočišných tuků.



Z rostlinných sterolů je nejdůležitější ergosterol, který je přítomen ve všech houbách (plísňích, kvasinkách). Zdrojem ergosterolu v technickém měřítku jsou kvasinky. Ozařováním ergosterolu ultrafialovými paprsky vzniká vitamin D.



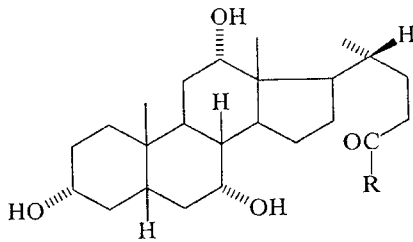
ergosterol  
(24 $\beta$ -methyl-5,7,22-  
-cholestatrien-3 $\beta$ -ol)



vitamin D<sub>2</sub>  
(ergokalciferol)

#### 14.5.6.2 Žlučové kyseliny

Žlučové kyseliny jsou hydroxyderiváty kyseliny cholánové, která se sice v přírodě nevyskytuje, ale jejíž deriváty, vázané na glykokol nebo taurin (kyselina glykocholová, kyselina taurocholová), jsou obsaženy v žluči. Fyziologická funkce žlučových kyselin spočívá v jejich účasti na trávení tuků.

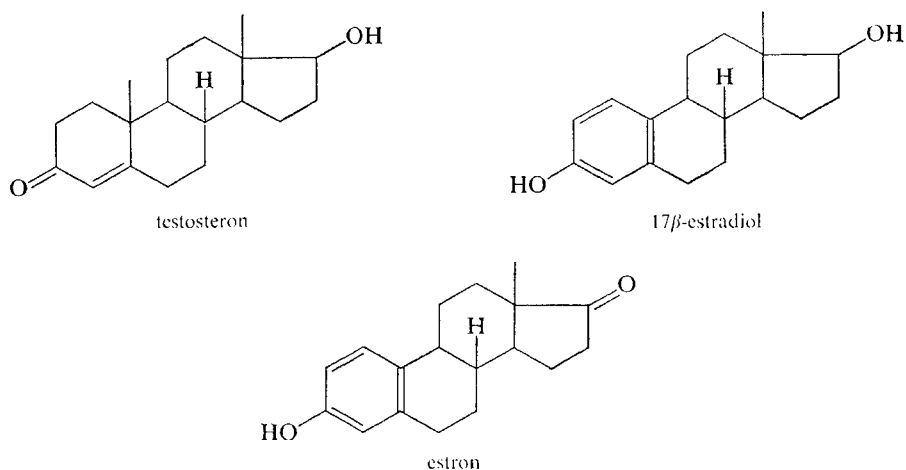


kyselina cholová (R = OH)  
kyselina glykocholová R = NHCH<sub>2</sub>COOH  
kyselina taurocholová R = NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H

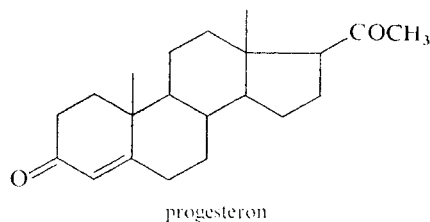
#### 14.5.6.3 Steroidní hormony

Z hormonů obsahujících steroidní skelet zaujímají přední místo pohlavní hormony. Jsou to sloučeniny produkované mužskými a ženskými pohlavními žlázami, ovlivňující činnost těchto orgánů a podmiňující vznik a udržení sekundárních znaků pohlaví. Označení mužské a ženské pohlavní hormony se vztahuje na jejich fyziologický účinek, a nikoliv na jejich výskyt. Nejdůležitější z mužských pohlavních hormonů je testosteron.

Z ženských pohlavních hormonů jsou důležité esterogeny, hormony ovládající menstruační cyklus. Nejdůležitější z těchto tzv. folikulárních hormonů je  $17\beta$ -estradiol, nejsnáze přístupný redukcí dalšího hormonu esteronu:

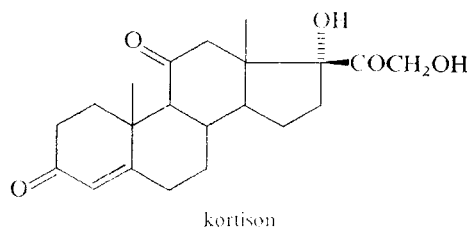


Ženský hormon progesteron je produkován žlutým tělískem. Přípravuje děložní sliznici pro zachycení oplozeného vajíčka a ovlivňuje i ostatní orgány během vývoje plodu.



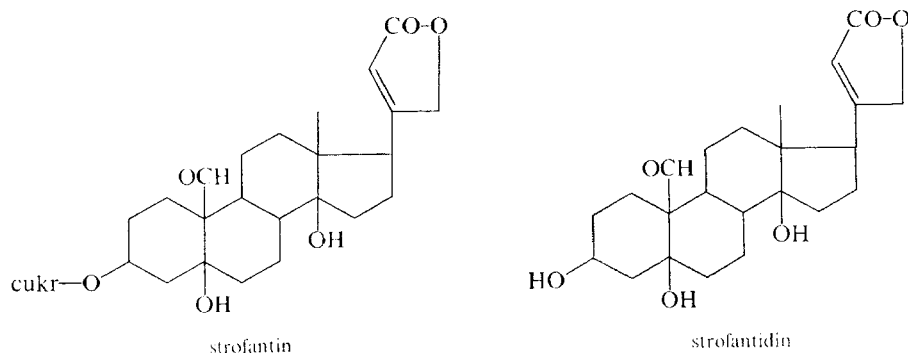
#### 14.5.6.4 Hormony kůry nadledvin (kortikoidy)

Hormony produkované kůrou nadledvin regulují metabolismus minerálních látek v organismu a glykolýzu. Nejdůležitější z nich jsou kortikosteron, dehydrokortikosteron a kortison. Poslední z nich se s úspěchem používá při léčení reumatických onemocnění.



#### 14.5.6.5 Kardiotonické steroidy

Kardiotonické steroidy (srdeční jedy) jsou ve formě glykosidů obsaženy např. v náprstniku červeném (*Digitalis purpurea*). Při jejich hydrolyze vznikají vedle cukrů aglykony, z nichž byly izolovány digitoxigenin, digoxigenin a gitoxigenin. Při léčbě srdeční slabosti se stal nepostradatelný strofantin, obsažený v semenech krutikvětů (*Strophantus combé*). Jeho hydrolyzou vzniká strofantidin. Cukry (glukosa, některé desoxycukry a jejich ethery) jsou vázány na uhlíku C<sub>3</sub>.



### 14.6 Alkaloidy

Mezi alkaloidy řadíme organické dusíkaté sloučeniny zásadité povahy, které se vyskytují v rostlinách. Jsou obsaženy téměř ve všech částech rostlin a je zajímavé, že rostliny určitého druhu vždy obsahují chemicky příbuzné alkaloidy. Funkcí alkaloidů je nejpravděpodobněji ochrana rostliny před různými živočichy, ať již býložravci, či hmyzem. Chemická struktura alkaloidů bývá složitá. Obsahují v molekule obvykle jeden nebo více heterocyklických kruhů. V rostlině jsou alkaloidy částečně volné, z větší části pak ve formě solí s organickými kyselinami. Při jejich izolaci se obvykle postupuje tak, že z rozdrceného usušeného rostlinného materiálu se zásady, pokud jsou těkavé, vydestilují s vodní párou, nebo se extrahují různými s vodou se nemísícími rozpouštědly. Při dělení směsi alkaloidů se vychází z některých typických chemických vlastností (rozdílné chování primárních, sekundárních a terciárních aminů, přítomnost fenolických hydroxyskupin apod.), které umožňují hrubé rozdělení směsi; pak obvykle následuje dělení různými chromatografickými metodami.

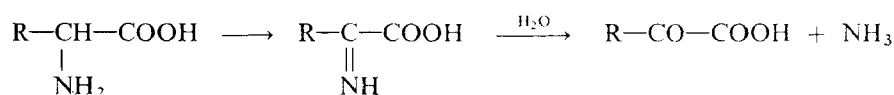
Rozřešení konstituce a na ni navazující syntéza alkaloidů nejsou dnes jedinými úkoly, které si kladou organičtí chemici při studiu těchto rostlinných zásad. Pozornost se obrací k řešení stereochemických otázek, dále se zajímáme o vznik těchto látek v rostlinné buňce (jejich biogenezi), o jejich význam pro život rostliny a o jejich event. použití jako léčiva nebo jiných farmakologicky významných látek — což je z hlediska praktické aplikace nejvýznamnější.

### 14.6.1 Biogeneze alkaloidů

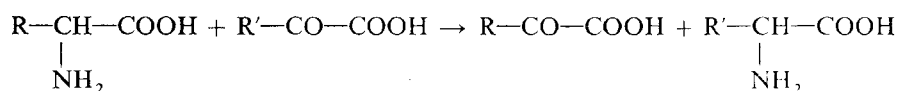
S vývojem organické chemie se měnily názory na vznik alkaloidů v přírodě. Vycházelo se ze srovnání struktur, zjišťování vzájemného biologického vztahu jednotlivých alkaloidů a z jejich výskytu v určitém druhu rostlin. Podle teorie vyslovené anglickým chemikem R. Robinsonem a doplněné a rozšířené novějšími pracemi C. Schöpf a R. B. Woodwarda, E. Wenkerta a jiných, vznikají alkaloidy v živé buňce jako produkty přeměny aminokyselin. Vedle aminokyselin se při vzniku alkaloidů uplatňují v menší míře i produkty metabolismu sacharidů, terpenů a steroidů.

Z hlavních přeměn aminokyselin, které vedou k alkaloidům, jsou nejdůležitější jejich dezaminace a transaminace.

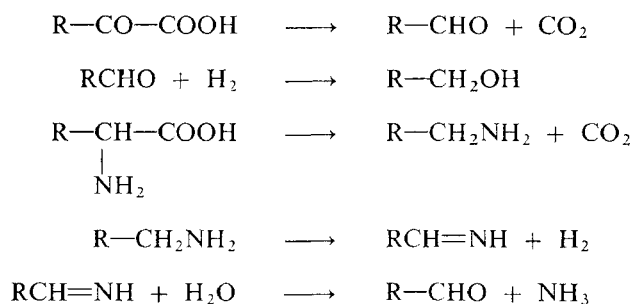
Odbourání dusíku z aminokyselin v rostlinách způsobují různé enzymy. Je známo, že reakce probíhá přes stadium iminokyseliny a její hydrolyzou pak vzniká ketokyselina a amoniak:



Při transaminaci nastává účinkem enzymů přenos aminoskupiny z jedné aminokyseliny na jinou ketokyselinu podle schématu

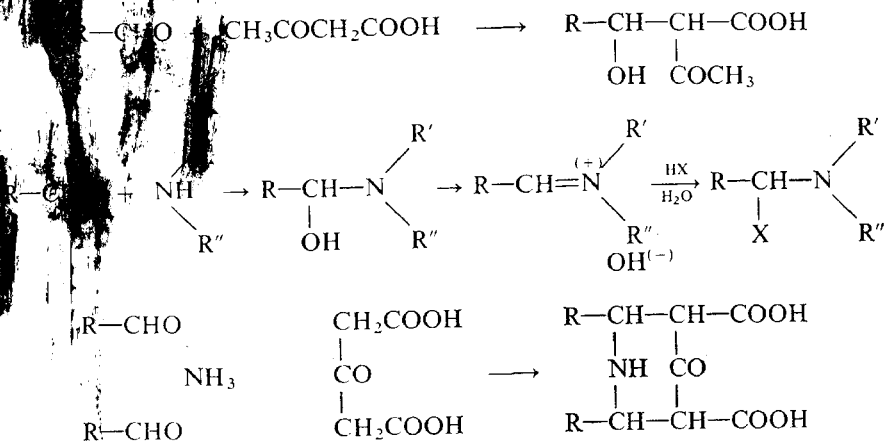


Z ketokyselin mohou vznikat dekarboxylací aldehydy, popř. redukcí až alkoholy. Jiným způsobem odbourávání aminokyselin je dekarboxylace, vedoucí k aminům. Tyto reakce se uskutečňují v živé buňce pomocí specifických enzymů – dekarboxylas. Biochemickou oxidací aminů se tvoří iminy a jejich hydrolyzou opět dospějeme k aldehydům:

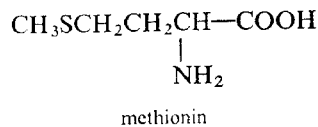


Ze všech produktů uvedených odbourávacích reakcí jsou nejreaktivnější aldehydy a ketokyseliny. Proto právem předpokládáme, že dalším stupněm biogeneze alka-

loidů jsou přeměny aldehydů a ketokyselin, zejména aldolizace a kondenzace s aminy, spojená někdy s reakcí s látkami obsahujícími aktivní vodík. Tyto přeměny vedou k sloučeninám z nichž snadno vznikají vlastní alkaloidy, a to nejčastěji oxidací a redukcí, popř. dehydrogenací. Uvedené reakce jsou většinou vratné a předpokládáme, že produkty byly ve většině případů z rostlin izolovány.



Methoxylové a methylaminoskupiny vznikají dodatečnou methylací účinkem methioninu:



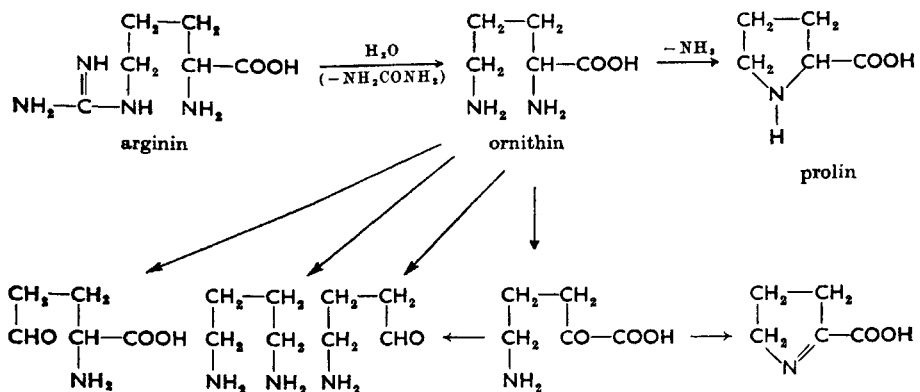
Prvým krokem k ověření správnosti uvedených představ jsou pokusy o syntézu alkaloidů in vitro za podmínek, které se podobají podmínkám v živé buňce. Tyto syntézy, poněkud nepřesně nazývané syntézy za fyziologických podmínek, byly již v řadě případů uskutečněny.

Většina alkaloidů obsahuje v molekule buď pětičlenný pyrrolidinový kruh, nebo šestičlenný kruh piperidinový, popř. seskupení vzniklá jejich vzájemnou kombinací. Jednoduché alkaloidy, které obsahují tato seskupení, byly zařazeny do kapitoly o heterocyklických sloučeninách. Předpokládá se, že tyto kruhy vznikají odbourávacími reakcemi z diaminokyselin ornithinu a lysinu (str. 654).

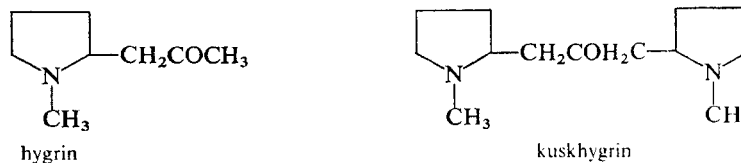
Rozdělení alkaloidů podle aminokyselin, ze kterých vznikají, ukazuje názorně souvislost biogeneze těchto zásad v rostlinách příbuzných druhů. Tato skutečnost umožnila mnohdy určit ve velmi krátké době strukturu nově izolovaných alkaloidů z botanicky příbuzných rostlin. V naší literatuře poprvé použil toto dělení R. Lukeš.

Od ornithinu odvozujeme skupinu alkaloidů, které mají v molekule kruh pětičlenný – pyrrolidinový.

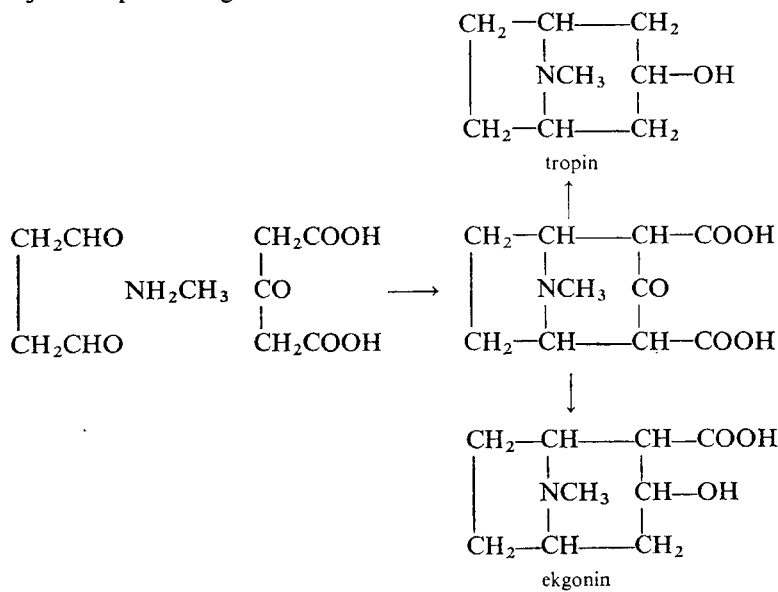




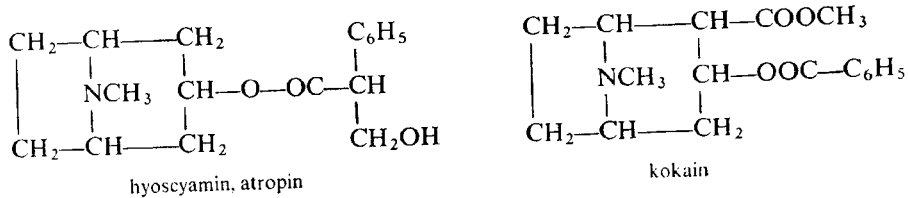
Kokain z některých druhů *Erythroxylon coca* provázejí alkaloidy hygrin a kuskhygrin:



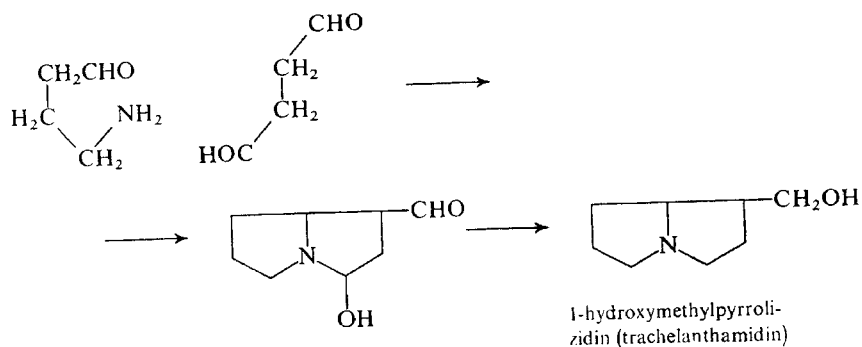
Z dialdehydu kyseliny jantarové, methylaminu a kyseliny acetondikarboxylové vznikají výchozí látky pro tzv. tropanové alkaloidy. Alkaloidy patřící do této skupiny se odvozují od tropinu a ekgoninu:



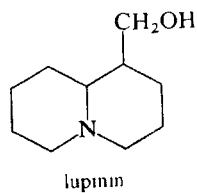
Ester tropinu s opticky aktivní kyselinou tropovou (kyselinou  $\alpha$ -fenyldrakrylovou) je hlavní alkaloid blínu černého (*Hyoscyamus niger*), hyoscyamin, ester s racemickou kyselinou tropovou, je obsažen v rulíku zlomocném (*Atropa belladonna*) jako alkaloid atropin. Atropinu se používá pro jeho mydriatický účinek v očním lékařství. Kokain je hlavním alkaloidem vyskytujícím se v listech jihoamerického keře koky. Jeho základní látkou je ekgonin; kokain sám je methylester benzoylovaného ekgoninu. V klinické praxi se dnes již zřídka používá pro lokální anestézii.



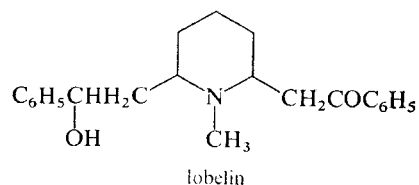
Zajímavé jsou alkaloidy obsahující pyrrolizidinové seskupení. Vyskytují se zejména v složnokvětých rostlinách rodu starček (*Senecio*). Po chemické stránce jsou pyrrolizidinové alkaloidy estery tzv. necinových kyselin a různých alkoholů odvozených od pyrrolizidinu, zvaných také neciny. Neciny vznikají v rostlině kondenzací  $\gamma$ -amino-butyraldehydu s dialdehydem kyseliny jantarové:



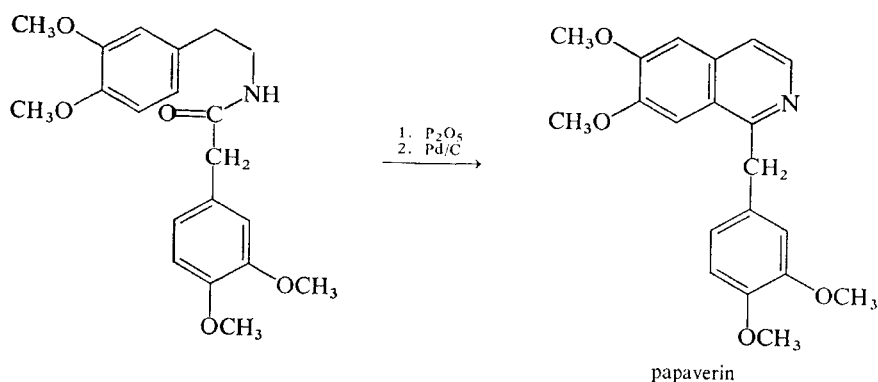
Analogickou kondenzací  $\delta$ -aminovaleraldehydu s dialdehydem kyseliny jantarové vzniká lupinin, izolovaný z různých druhů vlničko bobu (*Lupinus luteus*)



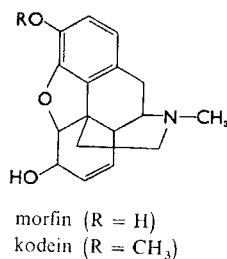
Do skupiny alkaloidů, které lze odvodit od lysinu, patří alkaloidy z rostlin druhu *Lobelia*. Lobelin z lobelky nadmuté (*Lobelia inflata*) má povzbuzující účinek na dýchací centrum, proto se aplikuje při otravách narkotiky, při „zadušení“, „utonutí“ a jiných případech zdánlivé smrti.



Od benzyloisochinolinu jsou odvozeny alkaloidy obsažené v opiu, zaschlé šťávě nezralého máku (*Papaver somniferum*). Alkaloid papaverin je zástupcem tzv. spazmolytik, látek, které zmírňují bolesti vyvolané stahy hladkého svalstva. Jelikož opium ho obsahuje pouze 1 %, připravuje se papaverin synteticky:

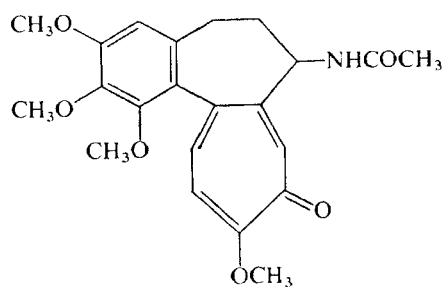


V opiu se vyskytují i alkaloidy morfinové, obsahující v molekule fenanthrenové jádro. Nejdůležitější z nich je morfin, kodein:



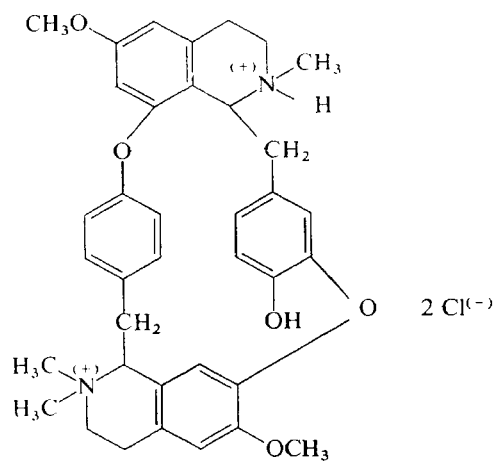
Morfin patří mezi tzv. narkotika, což je skupina analgetik, která potlačují pocit bolesti nejrůznějšího původu. Až 90 % izolovaného morfinu se převádí na kodein, používaný v lékařství např. k tišení kašle.

Z alkaloidů izolovaných z ocunu jesenního (*Colchicum autumnale*) je nejdůležitější kolchicin, zajímavý tím, že obsahuje v molekule sedmičlenný kruh tropolonový



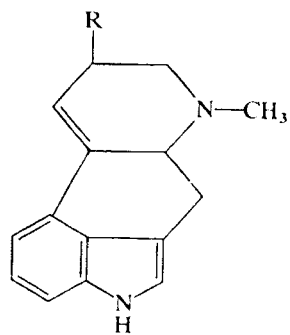
kolchicin

Bisbenzylisochinolinové alkaloidy obsahují dvě 1-benzylisochinolinová jádra spojená jedním nebo dvěma etherovými můstky. Patří sem kurarové alkaloidy. Označení této skupiny je odvozeno od názvu jihoamerického šípového jedu kurare. Praktické použití má hlavně tubokurare, obsahující alkaloid tubokurarinchlorid. Kurarové alkaloidy uvolňují svalstvo, což je výhodné při některých operacích.

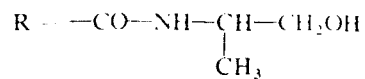


tubokurarinchlorid

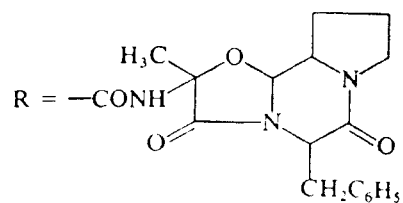
Mezi alkaloidy odvozené biogeneticky od tryptofanu patří námelové alkaloidy. Námel je produktem houby paličkovice nachové (*Claviceps purpurea*), která se vyskytuje a uměle pěstuje zejména na žitu. Je velmi bohatý na fyziologicky účinné látky. Námelové alkaloidy jsou amidy a peptidy kyseliny lysergové. Používá se jich zejména v porodnictví; diethylamid je známá halucinogenní droga LSD.



kyselina lysergová  
(R = COOH)

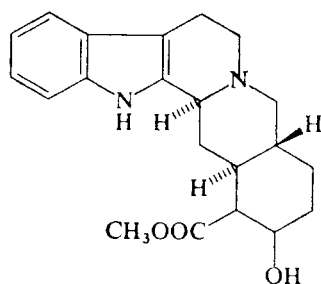


ergometrin

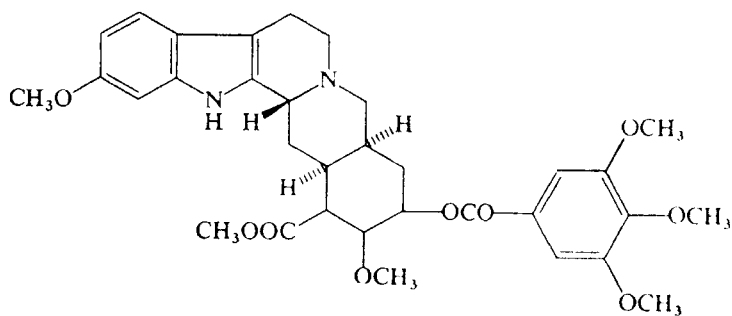


ergotamin

Jiným typem je yohimbin a reserpin, používaný v lékařství ke snižování krevního tlaku a jako ataraktikum.

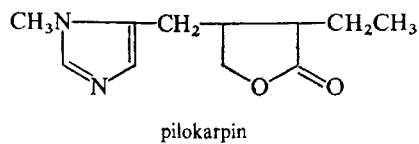
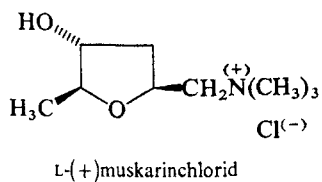
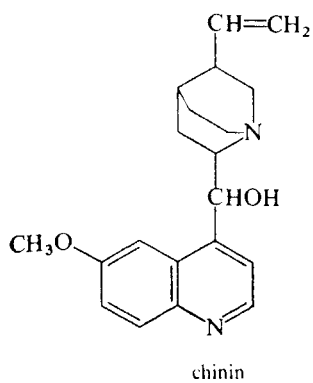


yohimbin



reserpin

Obměnami yohimbinového skeletu dospějeme k alkaloidům kůry chinové, z nichž nejznámější, chinin, je dosud nejúčinnějším lékem proti malárii.



V některých druzích muchomůrek (např. *Amanita muscaria*) je obsažen alkaloid muskarinchlorid. Hlavním alkaloidem jihoamerických rostlin rodu *Pilocarpus* je pilokarpin. Přítomné imidazolové jádro má původ v aminokyselině histidinu. V lékařství se uplatňuje jako prostředek potopudný a expektorační (uvolňující hleny).