

JIHOČESKÁ UNIVERZITA ČESKÉ BUDĚJOVICE
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

ORGANICKÁ CHEMIE
(Základní část)

Doc. Ing. Pavel Kalač, CSc.

1996

Recenzent: Doc. Ing. Jaromír LACHMAN, CSc.

Česká zemědělská univerzita

Praha

Obsah

1. Úvod	3
2. Obecná část	5
2.1 Struktura a chemické vlastnosti organických sloučenin	5
2.1.1 Struktura organických sloučenin	5
2.1.2 Chemická vazba	11
2.1.3 Charakteristika organických reakcí	16
2.2 Fyzikální vlastnosti organických sloučenin	19
2.2.1 Fyzikální charakteristiky	19
2.2.2 Rozpustnost	24
2.2.3 Barevnost sloučenin	25
2.3 Biologické účinky	26
2.3.1 Základní pojmy	27
2.3.2 Klasifikace jedů	28
2.3.3 Podmínky působení jedů	29
2.4 Přehled systému základních organických sloučenin	30
2.5 Zásady názvosloví organických sloučenin	36
2.5.1 Názvoslovné principy	36
2.5.2 Názvosloví uhlovodíků	37
2.5.3 Názvosloví derivátů uhlovodíků	42
2.5.4 Názvosloví heterocyklických sloučenin	59
3. Systematická část	61
3.1. Uhlovodíky	61
3.1.1 Alkany	61
3.1.2 Alkeny	64
3.1.3 Alkiny	68
3.1.4 Aromatické uhlovodíky	68
3.2. Halogenderiváty uhlovodíků	72
3.3. Hydroxyderiváty uhlovodíků	75
3.3.1 Alkoholy	76
3.3.2 Fenoly	81
3.3.3 Etery	84
3.4. Sírné sloučeniny	85
3.4.1 Thioly	85
3.4.2 Sulfidy	86
3.4.3 Sulfonové kyseliny a jejich deriváty	87
3.5. Dusíkaté deriváty uhlovodíků	88
3.5.1 Nitrosloučeníny	88
3.5.2 Aminy	89
3.6. Karbonylové sloučeniny	94
3.6.1 Aldehydy a ketony	94

3.6.2 Chinony	100
3.7 Karboxylové kyseliny a jejich deriváty	101
3.7.1 Monokarboxylové kyseliny	104
3.7.2 Dikarboxylové kyseliny	106
3.7.3 Nenasycené kyseliny	108
3.7.4 Funkční deriváty karboxylových kyselin	110
3.7.5 Substituční deriváty karboxylových kyselin	116
3.7.6 Deriváty kyseliny uhličitě	127
3.8 Heterocyklické sloučeniny	131
3.8.1 Pětičlenné heterocyklické sloučeniny	132
3.8.2 Šestičlenné heterocyklické sloučeniny	137
3.9 Organokovové sloučeniny	142

Seznam tabulek a obrázků

144

1. Úvod

Organická chemie je pro studenty zemědělské a biologické fakulty Jihočeské univerzity jedním z předmětů teoretického základu. Jejím cílem je především poskytnout dostatek znalostí pro studium biochemie a předmětů biochemii hojně využívajících.

Studenti biologicky zaměřených oborů s rozdílnými znalostmi z různých typů středních škol nemají zatím dostupnou učebnici či učební texty organické chemie určené pro jejich potřeby. Proto vzniklo toto skriptum. Zahrnuje obecnou a systematickou část organické chemie. Další část předmětu - přírodní a kontaminující látky - je obsažena ve skriptu vydaném již dříve (Kalač, P.: Organická chemie. Přírodní a kontaminující látky. ZF JU Č. Budějovice, 1992, 87 s.). Pokud budou v tomto učebním textu **odvolávky** na uvedená skripta, **budou označeny II/ příslušná strana**.

Učební text je pro studenty jen základní informací a nemůže při omezeném rozsahu nahradit studium podrobnější a specializovanější literatury. V souladu s biologickým zaměřením uživatelů jsou výrazně omezeny pasáže týkající se přípravy organických látek, reakčních mechanismů apod., rozšířeny jsou naopak údaje o biologických účincích jednotlivých skupin látek. Jednotlivé kapitoly spolu samozřejmě souvisejí. Proto jsou v textu poměrně často odkazy na další údaje v jiných kapitolách. Tento systém by měl usnadnit studium a umožnit pochopení vzájemných vazeb a souvislostí.

Jako doplňující studijní materiál slouží několik kapitol skripta Kalač, P. - Helclová, Z.: Cvičení z organické chemie. ZF JU Č. Budějovice, 1995, 100 s., shrnujících některé údaje potřebné pro individuální přípravu. To se týká především pomocných názvoslovných tabulek a řešených otázek z fyzikálních a chemických vlastností sloučenin probíraných v systematické části tohoto učebního textu.

Skriptum mohou jako doplňkovou literaturu používat i studenti pedagogické fakulty. Všem uživatelům budu vděčný za kritické připomínky a náměty pro jeho zlepšení.

Za pomoc při přípravě předloh pro tisk děkuji paní Věře Soukupové a pracovnícím edičního střediska ZF paní Jaroslavě Pudivítrové a paní Olze Dobré. Rovněž děkuji recenzentovi rukopisu doc. Ing. Jaromíru Lachmanovi, CSc. za cenné připomínky a náměty.

2. Obecná část

Organická chemie v obecnějším pojetí je chemií sloučenin s kovalentními vazbami. Pro naše potřeby je však přijatelnější pojetí užší, že jde o chemii sloučenin uhlíku. Organických sloučenin je dnes známo již přes 15 milionů a ročně přibývá kolem milionu dalších, a to jak identifikovaných z přírodních zdrojů, tak nově syntetizovaných. Lidstvo z nich využívá kolem 80 tisíc a další asi dva tisíce ročně přibývají, především ve skupinách léčiv a pesticidů. Předmětem organické chemie jsou jevy, které souvisejí se složením, vnitřní stavbou (strukturou) a s přeměnami látek tvořených především sloučeninami uhlíku a vodíku s několika dalšími prvky.

Jednotlivé organické sloučeniny a skupiny příbuzných látek jsou charakterizovány fyzikálními a chemickými vlastnostmi a biologickými účinky. **Fyzikální vlastnosti** jsou takové, kdy se při určitém ději nemění kvalita (chemická struktura). Patří sem zejména teplota tání, teplota varu, hustota, rozpustnost, barevnost. **Vlastnosti chemické** se projevují v různých chemických reakcích látek, které při nich podléhají změnám své kvality. **Biologickými účinky** se rozumí působení látky na živé organismy, v našem pojetí především na člověka, příp. živočichy.

2.1 Struktura a chemické vlastnosti organických sloučenin

2.1.1 Struktura organických sloučenin

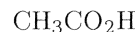
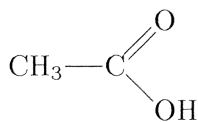
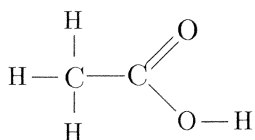
Struktura (konstituce) vyjadřuje způsob, jakým jsou jednotlivé atomy uspořádány v molekule organické sloučeniny. Přestože jsou organické látky tvořeny jen několika prvky, existuje velká variabilita polohy a pořadí atomů a vazeb v molekulách, ale i v jejich prostorové orientaci. Tato různorodost pak určuje odlišné fyzikální i chemické vlastnosti, ale i biologické účinky jednotlivých látek. Projevuje se v **isomerii**, což je jev, kdy sloučeniny o stejných sumárních (souhrnných) vzorcích se liší povahou vazeb, jejich pořadím, nebo prostorovým uspořádáním atomů v molekulách. Tyto sloučeniny se označují isomery.

Ukázkou důsledků isomerie na fyzikální vlastnosti isomerů je dvojice látek se sumárním vzorcem C_2H_6O :

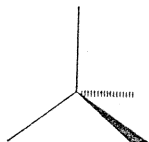
	$CH_3 - CH_2 - OH$	$CH_3 - O - CH_3$
	ethanol	dimethylether
teplota tání [°C]	- 117,3	- 140,0
teplota varu [°C]	78,5	- 24,9
hustota [g.l ⁻¹]	790,0	2,1
rozpustnost ve vodě	neomezená	nerozpustný

Výrazně se liší i chemické vlastnosti a biologické účinky. I z tohoto jednoduchého příkladu je zřejmé, že ze sumárních vzorců bez znalostí struktury nelze usoudit na vlastnosti látek a jejich informační hodnota je minimální.

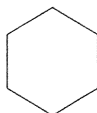
Strukturu organických sloučenin je proto účelné vyjadřovat formou *strukturních* (konstitučních) **vzorců**, a to především v jejich *racionální* formě. Ta účelným způsobem zjednodušuje pracovně i plošně náročnou formu zápisu strukturního vzorce s vypsáním všech vazeb. Příkladem mohou být formy zápisu octové kyseliny:



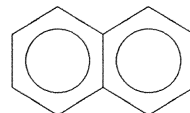
Sumární vzorec $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ je nevhodný, protože by mohl být zaměněn např. isomerním methylesterem mravenčí kyseliny. Dalšími typy vzorců jsou nejpřesnější, avšak graficky nejnáročnější vzorce *perspektivní*. Účelným zápisem cyklických sloučenin jsou vzorce *skeletové*:



methan



cyklohexan



naftalen

Perspektivní vzorce zachycují skutečnost, že organické sloučeniny jsou trojrozměrné, v případě methanu jde o pravidelný čtyřstěn. Pomocí klínků se vyjadřuje, že vazba směřuje před rovinu nákresny, přerušovaná spojnice značí směr za rovinu nákresny a spojnice normální tloušťky znamená polohu vazby v rovině nákresny, v níž leží atom uhlíku.

2.1.1.1 Základní typy isomerií

Takové typy isomerů, které se odlišují *konstitucí* (strukturou), tedy povahou a pořadím atomů a vazeb v molekulách, se označují jako **konstituční isomery**. Další skupinu tvoří isomery, které mají stejnou konstituci, ale liší se *konfigurací*, tj. prostorovým uspořádáním. Ty se nazývají **konfigurační isomery (stereoisomery)**.

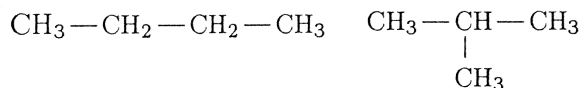
Přehled základních typů isomerií včetně příkladů:

Isomerie

konstituční

a) řetězcová

uspořádání uhlíkového řetězce

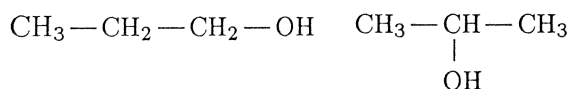


butan

|
CH₃
isobutan
2-methylpropan

b) polohová

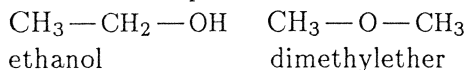
umístění substituentu na řetězci



1-propanol

|
OH
2-propanol

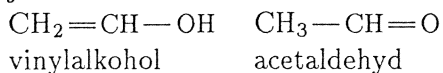
c) skupinová (dříve radikálová) - isomery se liší funkčními skupinami



ethanol

dimethylether

d) tautomerie - liší se polohou dvojně vazby a jednoho atomu vodíku



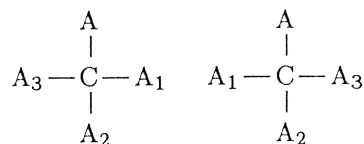
vinylalkohol

acetaldehyd

konfigurační (stereoisomerie)

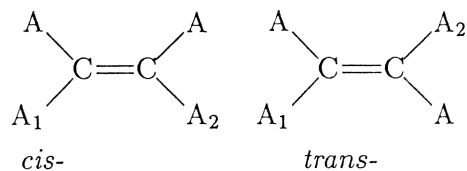
a) optická

u molekul postrádajících prvek symetrie



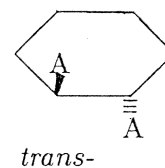
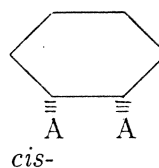
b) geometrická (*cis-trans*)

na dvojných vazbách a na cyklech



cis-

trans-



c) konformace jako důsledek volné otáčivosti kolem jednoduchých vazeb



vaničková

židličková

konformace cyklohexanu

Konformace se často neuvažuje jako samostatný typ stereoisomerie, protože jednotlivé konformery se zpravidla nedají izolovat. Jednotlivé typy isomerií budou podrobněji vysvětleny v dalším textu.

2.1.1.2 Základy strukturní teorie a stereochemie

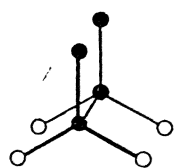
Základní klasické poučky strukturní teorie:

- uhlík je v organických sloučeninách čtyřvazný,
- všechny uhlíkové vazby jsou rovnocenné,
- atomy uhlíku se mohou vzájemně vázat jednoduchými, dvojnými a trojnými vazbami,
- atomy uhlíku mohou vytvářet řetězce otevřené (acyklické) přímé či rozvětvené a kruhy tvořené jen atomy uhlíku (karbocyklické), nebo spolu s dalšími prvky (heterocyklické).

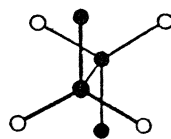
Strukturní vzorce zachycují uspořádání molekuly plošně. To však nevystihuje jevy, vyvolané prostorovým uspořádáním molekul. Již v roce 1874 vyslovili van't Hoff a Le Bel hypotézu, že nejjednodušší atom methanu je *pravidelným čtyřstěnem* (tetraedrem), v jehož středu je atom uhlíku. Z něj do vrcholů čtyřstěnu vycházejí jednotlivé valence k atomům vodíku. Úhel mezi jednotlivými valencemi (*valenční úhel*) jednoduchých vazeb má hodnotu $109^{\circ} 28'$. Toto uspořádání je pro svoji nízkou energii výhodné.

Spojení dvou atomů uhlíku jednoduchou vazbou (např. v nejjednodušší molekule ethanu) představují podle tetraedrové teorie dva čtyřstěny se společným vrcholem. Dvojnou vazbu pak tvoří dva čtyřstěny dotýkající se hranou a vazbu trojnou dva čtyřstěny dotýkající se stěnou.

Kolem jednoduché vazby C—C existuje *volná otáčivost*. Substituenty na dalších valencích tak mohou zaujímat několik poloh, z nichž nejzávažnější jsou *poloha zákrytová* (souhlasná, synperiplanární) a *nezákrytová* (inverzní, antiperiplanární):



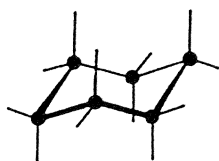
zákrytová



inverzní

Tato různá prostorová uspořádání molekul, ztotožnitelná vnitřní otáčivostí (rotací) jednotlivých částí molekul kolem jednoduchých vazeb, se nazývají **konformace**, příp. konformery. V souhlasné poloze jsou k sobě substituenty (v alkanech jde o skupiny $-\text{CH}_2-$ či koncové $-\text{CH}_3$) nejvíce přiblíženy. To vyvolává maximální vzájemnou přitažlivost a energie molekuly je nejvyšší. Naopak v inverzní poloze, kdy jsou substituenty maximálně vzdáleny, je energie molekuly nejnižší. Mezi jednotlivými konformery se ustavuje rovnováha, v níž zpravidla převládá uspořádání energeticky nejchudší. Konformace hraje významnou roli u přirozených makromolekulárních sloučenin. Příkladem rušivého zásahu do konformačního uspořádání makromolekul jsou srážecí reakce bílkovin (viz II/41).

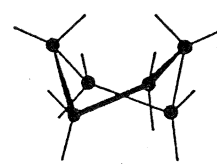
V *cyklických sloučeninách* je volná otáčivost omezená. Míra nestability těchto látek je určována napětím (potenciální energií) v kruhu, které je tím větší, čím více je deformován valenční úhel. To platí především pro tříčlenný kruh, který je rovinný a není u něj volná otáčivost. Čtyřčlenný kruh je útvar, v němž vždy tři sousedící atomy leží v jedné rovině. V pětičlenném kruhu je deformace valenčního úhlu malá, protože v pravidelném pětiúhelníku má obvodový úhel hodnotu 108° . Existují dvě konformace. Při tzv. obábkové leží čtyři uhlíky v jedné rovině a pátý mimo ni, při tzv. položidličkové jsou v rovině tři sousedící uhlíky a po jednom leží nad touto rovinou a pod ní. U šestičlenného kruhu lze dosáhnout stavu bez deformace valenčních úhlů při třech konformacích: *židličkové* (angl. chair), *vaničkové* (boat = loďka) a méně obvyklé *zkřížené vaničky* (twist boat):



židličková



vaničková



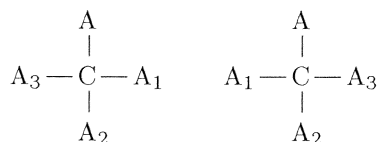
zkřížená vanička

Vazby šesti substituentů (v cykloalkanech atomy vodíku), které směřují téměř kolmo k rovinám určeným sousedními uhlíky, se označují jako *axiální*, zatímco zbývající vazby ležící přibližně na obvodu kruhu jsou *ekvatoriální*. Vzniká tak geometrická isomerie (srovnej kap. 2.1.4). Příkladem jsou důsledky u dnes již jen velmi omezeně používaného insekticidu 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu (HCH). Podle poloh atomů chloru lze odvodit osm geometrických isomerů. Avšak pouze jeden z nich, γ -isomer (lindan), je biologicky účinný (viz II/77).

Z uvedených údajů je zřejmé, že tří- a čtyřčlenné kruhy představují energeticky nevýhodné uspořádání a jejich výskyt je řídký. Naproti tomu šesti- a pětičlenné kruhy jsou běžné. U šestičlenných kruhů převládá židličková konformace, která je energeticky chudší. Méně obvyklé jsou kruhy sedmi- a vícečlenné.

2.1.1.3 Optická isomerie

Optická aktivita je jev, kdy některé organické sloučeniny stáčí rovinu procházejícího polarizovaného světla, tj. světla, jehož paprsky kmitají v jedné rovině. Takovéto látky se označují jako opticky aktivní. Příčinou je zvláštní geometrické uspořádání molekul, které nemají rovinu či střed symetrie. Nejčastěji bývá centrem nesouměrnosti atom uhlíku, který se označuje jako *asymetrický* či *chirální*. Na takovém uhlíku jsou vázány čtyři různé substituenty. Při tomto uspořádání vždy existují dva optické isomery, označované jako *antipody* či *enantiomery*, které se k sobě mají jako předmět a jeho zrcadlový obraz, nebo jako pravá a levá ruka (řecky *cheir* = ruka, odtud termín chiralita), které se nedají ztotožnit:

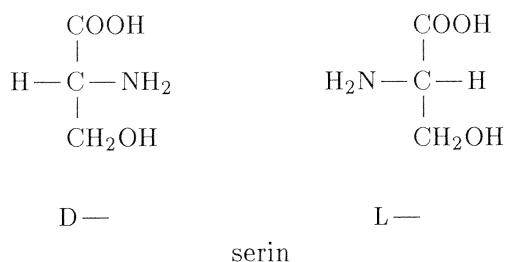


kde $\text{A} \neq \text{A}_1 \neq \text{A}_2 \neq \text{A}_3$

Antipody stáčí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel, ale v opačném směru. Směs obou antipodů v poměru 1:1 není opticky aktivní a označuje se jako *racemická směs* či *racemát*.

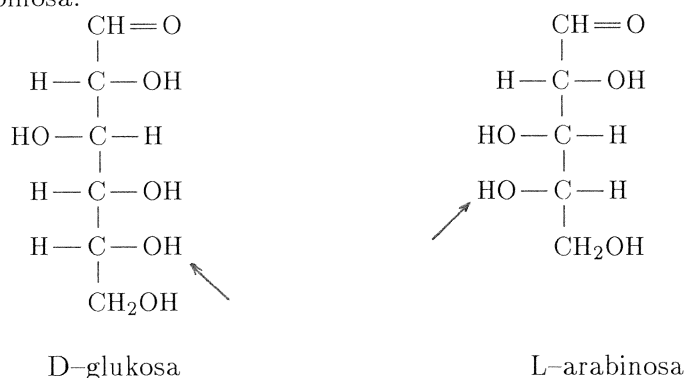
Antipody jsou samozřejmě prostorové molekuly. Pro jejich převedení do plošného zápisu se v aplikované chemii běžně používá Fischerovy projekce. Univerzálnější je popis absolutní konfigurace podle Cahn-Ingold-Prelogovy konvence.

Podle *Fischerovy projekce* se nejvyšší oxidační stupeň v molekule promítne nahoru. Dolů směřuje uhlíkový řetězec a na atomy asymetrického uhlíku se promítnou podle skutečné polohy v prostoru zbývající substituenty. Pokud funkční skupina (nejčastěji $-\text{NH}_2$ či $-\text{OH}$) je v průmětu vpravo, označuje se antipod D- (z lat. *dexter* = pravý), pokud je nalevo, označuje se L- (*laevus* = levý). Pro aminokyselinu serin $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ je zápis obou antipodů následující:



V případě serinu je D-antipod pravotočivý, takže se zapisuje D-(+)-serin, L-antipod je levotočivý se zápisem L-(-)-serin. U jiných látek však je situace D-(-)- a L-(+)-. Označení D- tedy neznamená pravotočivý a L- levotočivý. *Vztah konfigurace D, L- a směru otáčení je nahodilý!*

Jestliže je v molekule více asymetrických uhlíků, což je běžné zejména u sacharidů (srovnej II/15), rozhoduje při Fischerově projekci poloha funkční skupiny na asymetrickém uhlíku nejvzdálenějším od nejvyššího oxidačního stupně, tedy zapsaná nejnižše. Příkladem jsou sacharidy glukosa a arabinosa:



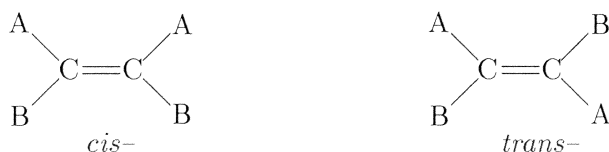
Koncentraci opticky aktivní látky lze stanovit polarimetricky. Běžné fyzikální i chemické vlastnosti obou antipodů jsou shodné. Antipody se však mohou lišit svými biologickými účinky. Přírodní aminokyseliny $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, vázané v bílkovinách a peptidech, patří do řady L-, synteticky připravené D-antipody jsou prakticky nestravitelné. Člověk lépe metabolizuje L-(+)-mléčnou kyselinu (např. z kysaných mléčných výrobků) než její D-(-) antipod.

Podle Cahn-Ingold-Prelogovy konvence se antipody označují R- a S-. Pro běžné přírodní látky, u nichž stále převažuje vžitá Fischerova projekce, vesměs odpovídá D-antipodu označení R- a L-antipodu označení S-.

2.1.1.4 Geometrická (*cis-trans*) isomerie

Geometrická isomerie je stereoisomerií vyskytující se buď na dvojných vazbách, nebo na cyklech. Dvojná vazba představuje určitou formu dvoučlenného cyklu a vytváří rovinu. Pokud jsou substituenty na stejné straně roviny kruhu, označuje se isomer jako *cis* (příp. Z- z něm. zusammen), pokud leží na protilehlých stranách, označuje se *trans* (příp. E- z něm. entgegen).

Cis-trans isomerie na dvojně vazbě vzniká tehdy, jsou-li na obou atomech uhlíku stejné substituenty (A,A) a zároveň na zbývajících dvou valencích jsou substituenty od A odlišné. Ty mohou být stejné (B,B), nebo různé (B,B₁):



- působící mezi opačně nabitými ionty - vazba iontová (elektrovalentní), charakteristická pro anorganické sloučeniny,
- spojující pevnou vazbou jednotlivé atomy v molekuly - vazba kovalentní (chemická), charakteristická pro organické sloučeniny,
- působící mezi jednotlivými molekulami - mezimolekulární síly (van der Waalsovy, vodíkové můstky).

Kovalence znamená sdílení. **Kovalentní vazba** je tedy taková, při níž dva atomy společně sdílejí dva elektrony opačného spinu ve vazebném molekulovém orbitalu (*jednoduchá vazba*), čtyři (*dvojná vazba*), či šest (*trojná vazba*) elektronů. Dvojná a trojná vazba se označují jako vazby *násobné*. Při vzniku kovalentních vazeb dodává obvykle každý z obou atomů polovinu elektronů potřebných k vytvoření vazby. Jako **vaznost** se označuje počet sdílených elektronových párů, které spojují dva atomy. Sdílený elektronový pár a volné elektronové dvojice se v elektronových vzorcích vyznačují čárkou, tečka je symbolem nepárového elektronu. Bez náboje jsou prvky jen při své tzv. **typické vaznosti**, která odpovídá jejich negativnímu mocenství. Zvýšení vaznosti se projevuje kladným nábojem, zatímco snížení vaznosti nábojem záporným (tab.1).

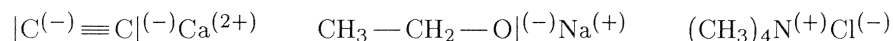
Tab.1 Vztah mezi nábojem a vazností

Skupina period. systému	Typická vaznost		
	(+)	bez náboje	(-)
I.	H	H•	
IV.	•C•	•C•	•C̄•
V.	•N̄•	•N̄•	•N̄•
	•P•	•P•	•P•
VI.	•O•	•O•	•O
	•S•	•S•	•S
VII.	•X•	•X	X

X je souhrnné označení halogenů

Z tabulky 1 je zřejmé, že typicky jednovazné jsou vodík a halové prvky, dvouvalné kyslík a síra, trojvalné dusík a fosfor a čtyřvalný je uhlík.

S využitím těchto vztahů se pak píše vzorce látek, ve kterých mají některé z prvků jinou než typickou vaznost:



karbid vápníku

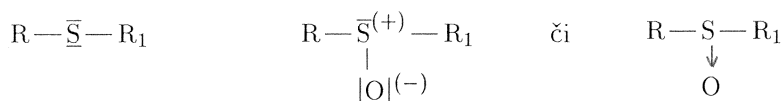
natriumethanolát

tetramethylamoniumchlorid

Ke vzniku zvláštního typu kovalentní vazby může dojít i tak, že celý elektronový pár poskytne jen jeden ze dvojice atomů (dárce, donor), který má ve své valenční vrstvě volný elektronový pár. Přijímající vazebný partner (akceptor) musí mít volný orbital. Tento typ vazby se označuje jako **koordináčně kovalentní** (dativní, koordináční, donor-akceptorová). Pro odlišení se může označit ve vzorci šipkou od donoru k akceptoru:



Charakteristický je tento typ vazby např. pro sulfoxidy, vyskytující se v řadě přírodních sirných sloučenin:



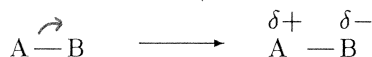
Ze skutečnosti, že se při vzniku běžné kovalentní vazby netvoří ionty, nelze vyvodit, že jsou molekuly s atomy vázanými kovalentními vazbami bez elektrického náboje. **Nepolární kovalentní vazba** se vytváří jen při spojení stejných atomů (C—C, H—H, N≡N), popř. atomů s blízkou elektronegativitou (C—H). Typicky nepolárními sloučeninami jsou proto uhlovodíky.

Elektronegativita je snaha atomu v molekule přitahovat vazebné elektrony. Afinity k elektronům je přímo úměrná velikosti kladného jádra atomu a nepřímo úměrná jeho atomové hmotnosti. Proto elektronegativita stoupá směrem k pravé straně periodického systému prvků a u prvků se stejným počtem valenčních elektronů klesá směrem k těžším (např. u halogenů). Pro orientaci jsou v tabulce 2 uvedeny údaje elektronegativity základních prvků organických sloučenin (hodnoty jsou podle Allreda a Rochowa):

Tab.2 Elektronegativity některých prvků [eV]

Skupina Perioda	I.A	II.A	IV.A	V.A	VI.A	VII.A
1.	H 2,2					
2.			C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1
3.	Na 1,0	Mg 1,2		P 2,1	S 2,4	Cl 2,8
4.	K 0,9	Ca 1,0				Br 2,7
5.						I 2,2

Mezi atomy s rozdílnějšími elektronegativitami proto vzniká **polární kovalentní vazba**. Při značně rozdílné elektronegativitě obou partnerů je sdílený elektronový pár přitahován mnohem silněji k atomu s vyšší elektronegativitou, na němž vznikne částečný (parciální) záporný náboj (δ^-). Stejný náboj opačného znaménka (δ^+) se vytváří na atomu s nižší elektronegativitou. Směr posunu elektronů (zvýšení elektronové hustoty) se označuje šipkou:



v případě, že B má vyšší elektronegativitu než A.



Většina organických sloučenin je víceméně polární. Nepolární kovalentní vazba a vazby iontové jsou pak mezními případy.

Jednotlivé kovalentní vazby jsou charakterizovány délkou, tj. vzdáleností mezi středy obou atomů, valenčním úhlem a energií (pevností) vazby. Jak již bylo uvedeno v části 2.1.1.2, hraje **valenční úhel** roli především u tří- a čtyřčlenných kruhů. **Délka vazby** je ovlivňována především objemem, který zaujímá atomové jádro a jeho subvalenční elektrony. Tento prostorový nárok atomu

se vyjadřuje kovalentním poloměrem. Průměrná délka vazby je součtem kovalentních poloměrů spojených atomů. Pro informaci jsou uvedeny délky některých běžných vazeb [nm]:

C—C	0,154	C—H	0,109	C—O	0,143
C=C	0,133	N—H	0,101	C=O	0,121
C≡C	0,126	O—H	0,097	C—S	0,181
		S—H	0,135	C—N	0,147
				C≡N	0,115

Z údajů je mj. zřejmé, že násobné vazby jsou obecně kratší než vazby jednoduché.

Energie vazby je nepřímo úměrná její délce. Přibližné informativní hodnoty jsou shrnuty v tabulce 3.

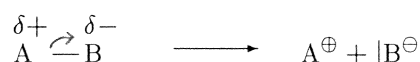
Tab.3 Energie některých kovalentních vazeb [kJ·mol⁻¹]

C—C	347	C—H	414	C—O	351
C=C	611	N—H	391	C=O	732
C≡C	837	O—H	464	C—S	259
		S—H	339	C—N	293
				C≡N	891

Obecně platí, že vazba je tím pevnější, čím je energie vazby větší.

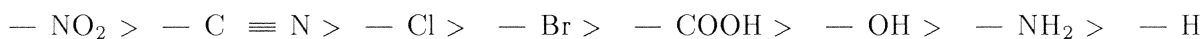
2.1.2.1 Indukční efekt

Při vzniku vazby mezi dvěma různými atomy se polohy těžišť záporného a kladného náboje liší, takže vazba má určitý dipólový moment. Čím více elektronegativnější atom přitahuje valenční elektrony, tím více se k němu posouvá těžiště záporného náboje a sílí **polarita** vazby. Mezním stavem je situace, kdy úplným posunem valenčních elektronů k elektronegativnějšímu atomu přejde kovalentní vazba na vazbu iontovou:



Posun valenčních elektronů u polárních vazeb však ovlivní i vazby sousední. Tento vliv se označuje jako **indukční** (či induktivní) **efekt**. Posun elektronů vyvolá indukovanou polarizaci sousedních vazeb stejným směrem. Tato indukovaná polarizace se vzdáleností rychle klesá: pokud by se účinnost v případě C³—C²—C¹—A považovala za 100 % pro vazbu C¹—A, pak pro vazbu C²—C¹ má hodnotu asi 60 % a pro vazbu C³—C² jen asi 2 %.

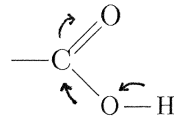
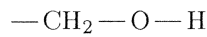
Atomy a funkční skupiny, které přitahují valenční elektrony silněji, než by je na jejich místě přitahoval vodík, se vyznačují *záporným indukčním efektem* (-I). Pro běžné atomy a skupiny klesá záporný indukční efekt přibližně v tomto pořadí:



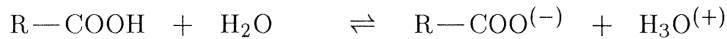
Atomy a funkční skupiny, které přitahují valenční elektrony slaběji než vodík, mají *kladný indukční efekt* (+I). Patří mezi ně především alkyly, kde s určitým zjednodušením platí, že +I je tím silnější, čím delší a rozvětvenější je uhlíkový řetězec. Druhou skupinou jsou atomy nesoucí záporný náboj (—O⁽⁻⁾, —S⁽⁻⁾). Pro vazbu C—H se indukční efekt pokládá za nulový (I = 0).

Tradičním příkladem uplatnění indukčního efektu je jeho vliv na kyselost karboxylových kyselin. V karboxylu se ve srovnání s alkoholickou skupinou uplatní vliv elektronegativní karboxylové

skupiny (>C=O), takže vodík je méně pevně poután a může snadněji oddisociovat:



Disociace karboxylových kyselin ve vodném roztoku probíhá podle rovnice:

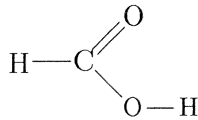


Aciditu, tj. sílu kyseliny, vyjadřuje disociační konstanta, při níž jsou hodnoty v závorkách udávány v molární koncentraci:

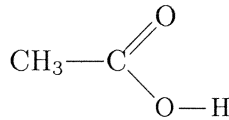
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^{(-)}][\text{H}_3\text{O}^{(+)}]}{[\text{RCOOH}]}$$

Nižší monokarboxylové kyseliny mají disociační konstanty vesměs 10^{-4} až 10^{-5} (tj. disociuje řádově několik molekul z deseti až sta tisíc), nebo při vyjádření ve formě záporných dekadických logaritmu $\text{p}K_a$ nabývá hodnot mezi 4 a 5 (údaje jsou při teplotách 25°C).

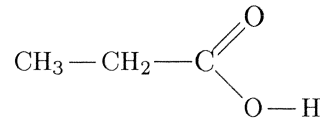
V homologické řadě alifatických monokarboxylových kyselin $\text{R}-\text{COOH}$ je nejsilnější mravenčí kyselina, protože počínaje octovou kyselinou se uplatňuje kladný indukční efekt alkyly. A ten je, jak již bylo uvedeno, tím výraznější, čím delší a rozvětvenější je alkyl:



mravenčí kyselina
 $\text{p}K_a : 3,77$



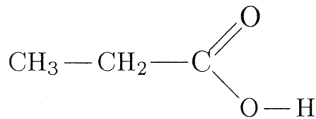
octová kyselina
4,76



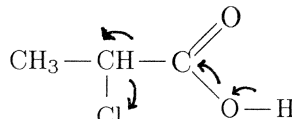
propionová kyselina
4,85

Sílicí kladný indukční efekt alkyly zčásti kompenzuje záporný indukční efekt karbonylu. Nejvýraznější je proto rozdíl acidity kyselin mravenčí a octové (přibližně 10x), další pokles v homologické řadě je již pomalejší.

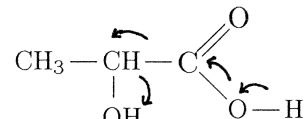
Kyselost substituovaných karboxylových kyselin výrazně zvyšují elektronegativní atomy či skupiny, a to především vázané na uhlíku sousedícím s karboxylem (α -uhlík):



propionová kyselina
 $\text{p}K_a \quad 4,85$



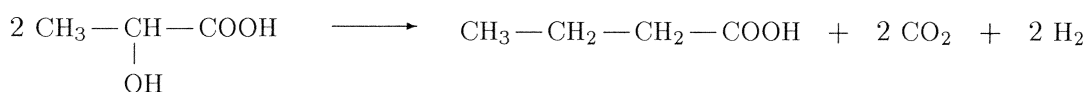
α -chlorpropionová kyselina
2,87



α -hydroxypropionová kyselina
3,86

Z hodnot $\text{p}K_a$ je zřejmé, že nejsilnější kyselinou je α -chlorpropionová, a to v důsledku silnější elektronegativity chloru než hydroxyskupiny. Lze tedy vyvodit, že kyselost substituovaných kyselin bude ovlivňována charakterem, počtem a polohou substituentů vůči karboxylu.

Praktickým příkladem uplatnění těchto vztahů je pokles kyselosti siláže při tzv. zvrhnutí mléčného kvašení na kvašení máselné, kdy je vytvořená mléčná kyselina metabolizována ve slabší máselnou kyselinu:



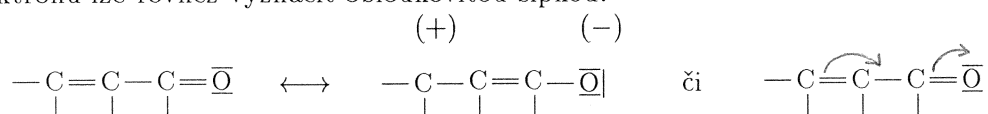
mléčná kyselina

máselná kyselina ($\text{p}K_a \ 4,91$)

Tento pochod vytváří prostor pro hnilobný rozklad krmiva.

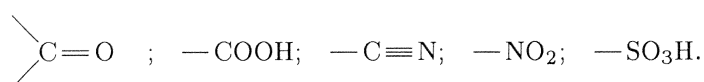
2.1.2.2 Mezomerní efekt

Trvalý posun elektronů může být rovněž vyvolán u nenasycených sloučenin, je-li v přímém sousedství násobné vazby substituent s volným (nevazebným) elektronovým párem. Schopnost substituentu vstoupit se sousední vazbou do mezomerního stavu se označuje jako mezomerní (konjugační, rezonanční) efekt. Jako symbol mezomerních stavů se používá protisměrná šipka. Směr posunu elektronů lze rovněž vyznačit obloukovitou šipkou.



Kladný mezomerní efekt (+M) vyvolávají substituenty, které poskytují svůj volný elektronový pár do konjugace, tedy systému, v němž jsou dvojně vazby odděleny vazbou jednoduchou. Jsou to především atomy a skupiny ---X , ---NH_2 , ---OH , ---SH .

Záporný mezomerní efekt (-M) mají ty substituenty, které elektrony odčerpávají. Jde zejména o skupiny



Mezomerní efekty ovlivňují především reakce v konjugovaných systémech. Setkáváme se s nimi zejména při substitucích na aromatickém jádře (viz kap. 3.3.4). Substituenty uplatňují při konjugaci současně i svůj indukční efekt, takže smysl obou efektů může být někdy souhlasný, jindy opačný.

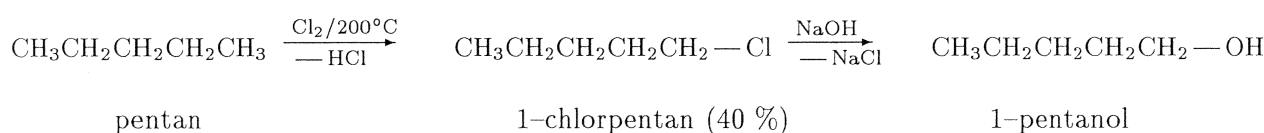
2.1.3 Charakteristika organických reakcí

Zatímco u anorganických látek umožňuje charakter opačně nabitých iontů velmi rychlý průběh reakcí, probíhají reakce mezi molekulami organických sloučenin nesrovnatelně pomaleji, řádově v hodinách až dnech. Průběh organických reakcí je určován třemi kombinujícími se okolnostmi: způsobem zániku starých a vzniku nových kovalentních vazeb, prostorovým uspořádáním molekul a jejich energetickými vlastnostmi.

Tyto faktory způsobují, že *organické reakce neprobíhají jednoznačně* a kvantitativně, ale vzniká více či méně *vedlejších*, vesměs nežádoucích *produktů*. Tomu odpovídá i způsob zápisu těchto dějů. Na rozdíl od anorganických reakcí, vyjadřovaných vesměs stechiometrickými rovnicemi, se organické reakce běžně zachycují **reakčními zápisy**, u nichž se píše výchozí látka (reaktanty) na levou stranu, směr reakce se vyznačí šipkou a na stranu pravou se zapíše reakční produkty. Často, zejména při navazujících reakcích, se pod šipkou se znaménkem minus zapíše produkty nevýznamné pro další sled reakcí (H_2O , CO_2 , NH_3 , N_2 apod.). Nad šipku se běžně zaznamenávají významné podmínky reakce - teplota, tlak, katalyzátor, rozpouštědlo a činidla vstupující do některé další z reakcí při jejich vícestupňovém sledu. Při těchto schématických zápisech se netrvá vždy na stechiometrickém vyjádření. Někdy se k produktu připisuje i dosahovaná výtěžnost z teoretického množství.

Platí zásada, že **v reakčních schématech se uvádějí současně vzorce i názvy** výchozích organických sloučenin i produktů.

Příkladem uvedených zásad je zápis následujících reakcí:

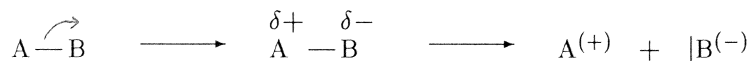


Pro podrobnější pochopení a posouzení průběhu chemického děje je podstatné, jakým způsobem probíhá štěpení (lýza) kovalentní vazby, vedoucí ke vzniku částic, které jsou pak vlastními nositeli

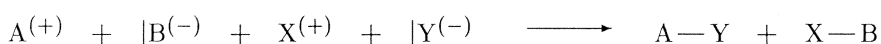
chemických změn. Toto štěpení probíhá buď jako heterolytické, či homolytické. Většina reakcí probíhá v důsledku srážek mezi reagujícími molekulami. Tyto srážky jsou tím četnější, čím je tepelný pohyb molekul intenzivnější. Proto je zvýšená teplota základním faktorem zvýšené reaktivity látek.

2.1.3.1 Heterolytické reakce

Tento asymetrický typ štěpení vazeb je charakteristický pro polární kovalentní vazby. Molekula se vlivem vnějších podmínek v místě této vazby rozštěpí na ionty, přičemž elektronegativnější z obou partnerů získá oba vazebné elektrony. Tím dosáhl parciální náboj mezního stavu a z molekuly vznikl kation a anion:

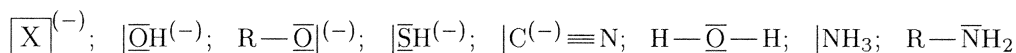


Vznik nových vazeb nastane reakcí iontů s atakujícím činidlem :

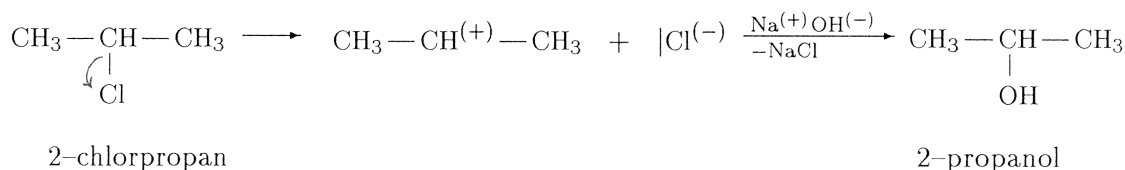


Podle povahy atakujícího činidla se běžně heterolytické reakce třídí do dvou skupin.

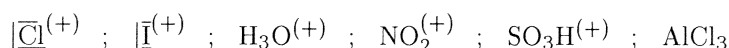
Při **reakcích nukleofilních** vzniká nová vazba sledované organické látky z elektronů, které patřily atakujícímu činidlu. Nukleofilní činidlo proto musí mít volný elektronový pár. Může jít jak o anion, tak o neutrální molekulu, např.:



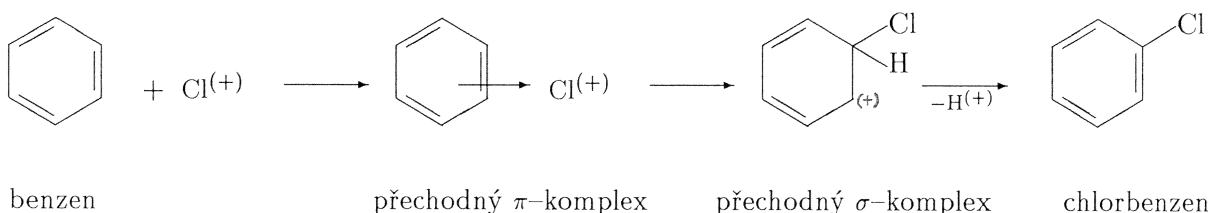
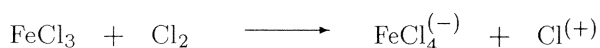
Běžným příkladem nukleofilní reakce je substituce chloru v alkyhalogenidech hydroxylem:



Pokud vzniká nová vazba z elektronů, které poskytla molekula reagující organické látky, označuje se **reakce** jako **elektrofilní**. Elektrofilními částicemi jsou obvykle kationty či sloučeniny, které mají sextet (neúplný oktet) elektronů:

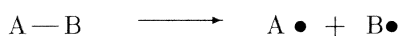


Elektrofilní substituce je charakteristická pro aromatické systémy (srovnej kap. 3.1.4). Příkladem je chlorace benzenu, katalyzovaná chloridem železitým:



2.1.3.2 Homolytické reakce

Nepolární a slabě polární kovalentní vazby, zejména C—H a C—C, se mohou působením vnějších podmínek štěpit homolyticky (symetricky) tak, že každému z obou partnerů připadne po jednom z elektronů z vazebného páru. Vznikají dvě částice s nepárovým elektronem, označované jako **radikály**:



Homolytické štěpení je vyvoláno (iniciováno) působením:

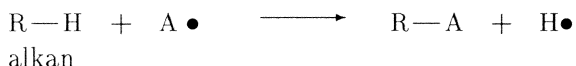
- ultrafialového záření (v zápisech UV - z **ultraviolet**, či $h\nu$), kdy alespoň jeden elektron reagující molekuly se díky absorbovanému záření dostává na vyšší energetickou hladinu (do excitovaného stavu) a při zpětném přechodu do stavu základního dojde k fotochemické reakci,
- radikály vznikajícími např. štěpením organických peroxidů
$$R-O-O-R \longrightarrow 2 R-O\bullet$$
,
- dodáním tepelné energie.

Tyto faktory se označují jako *iniciátory*, či v technické praxi startéry. Obecně platí, že homolytické štěpení je spjato s dodáním většího množství aktivační energie než štěpení heterolytické.

Vznik nové vazby může nastat spojením (rekombinací) dvou radikálů



nebo interakcí radikálu s kovalentně vázaným atomem jiné molekuly:



alken

Vysoká reaktivita radikálů vyvolává **řetězový charakter** homolytických (radikálových) reakcí, kdy reakce lavinovitě následují jedna po druhé.

Reakce mají tři fáze: *iniciace*, tedy vznik radikálů, *propagace* (z lat. *propago* = udržovat, zachovávat), při níž se mnohokrát opakuje děj vlastní reakce a *terminace* (z lat. *terminatio* = ukončení), kdy se poslední radikály spojí v molekuly a reakce se zastaví.

Radikálovým mechanismem probíhají např. reakce alkanů (kap. 3.3.1), řada reakcí alkenů (kap. 3.3.2), či žluknutí tuků (II/10).

Děje v živých organismech jsou katalyzovány enzymy. Mechanismy jejich účinku jsou součástí biochemie.

2.1.3.3 Základní typy reakcí

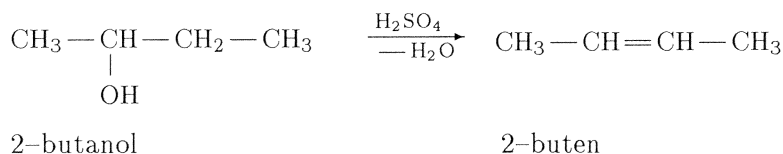
Při **substituci** (= záměně) dochází k přerušení jedné a vytvoření jiné vazby na témže atomu. Příkladem jsou obě heterolytické reakce uvedené v kapitole 2.1.3.1. Odtud je patrné, že se substituce člení na elektrofilní a nukleofilní.

Adice (z lat. *addo* = přidávat, připojovat) je reakce, při níž dochází ke slučování dvou i více částic v jednu, aniž se přitom odštěpují jiné částice. Příkladem je reakce ethenu s bromovodíkem:

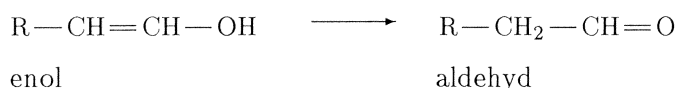


Rovněž adice jsou elektrofilní či nukleofilní, ale také radikálové.

Eliminace (z lat. *elimino* = rozvésti) je opakem adice. Jedna částice se štěpí na dvě i více částic jednodušších. Terminologicky se před typ reakce udává předpona de- (dehydratace, dehalogenace, atd.). Příkladem je dehydratace alkoholu:



Přesmyky jsou změny výchozí sloučeniny, které vedou ke vzniku jejího isomeru. Jednoduchým příkladem je tautomerní přesmyk (srovnej kap. 2.1.1.1) enolu v karbonylovou sloučeninu (aldehyd či keton):



Dalšími typy reakcí jsou např. esterifikace a hydrolýza esterů, kondenzace aj., které budou uvedeny až v příslušných kapitolách systematické části.

2.2 Fyzikální vlastnosti organických sloučenin

Mezi základní fyzikální vlastnosti organických sloučenin patří teplota (bod) tání, teplota (bod) varu, rozpustnost, hustota, index lomu, absorpční spektra a u chirálních sloučenin optické veličiny. Organické sloučeniny, zejména nepolární, jsou špatnými vodiči elektrického proudu. Fyzikální hodnoty organických látek lze získat např. z knihy Večeřa, M. - et al.: Chemické tabulky organických sloučenin. Praha, SNTL 1975, 888 s.

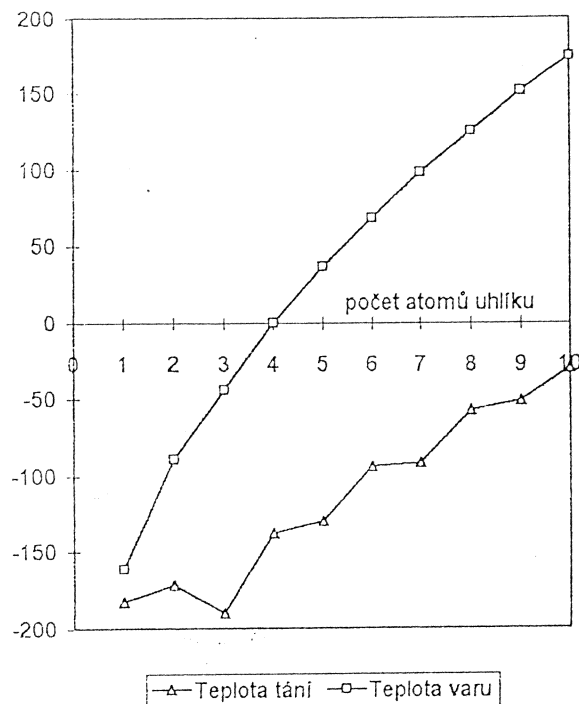
2.2.1 Fyzikální charakteristiky

Opačně nabití ionty krystalové mřížky anorganických sloučenin jsou k sobě pevně poutány. K překonání těchto sil je třeba značné energie. To se projeví teplotami tání - např. KNO_3 336°C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 513°C, NaCl 801°C.

U organických sloučenin je situace jiná. Strukturální jednotkami jejich krystalů jsou molekuly. Soudržnost mezi nimi se uskutečňuje mezimolekulárními přitažlivými silami - zejména mezi dipóly na vazbách polárnějších molekul a van der Waalsovými a disperzními silami, vyplývajícími ze vzájemného ovlivňování elektromagnetických polí vytvářených atomy a vazbami. Tyto síly jsou podstatně slabší než síly v anorganických krystalech. Tuhé organické látky proto mají zpravidla teploty tání jen do 200°C.

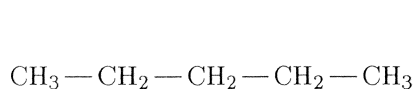
Při odhadu skupenství - tj. zda látka bude za normální teploty 20°C pevná, kapalná, či tuhá - je třeba brát v úvahu především relativní molekulovou hmotnost látky a konstituci uhlíkových řetězců. U látek obsahujících silněji polární funkční skupiny se výrazněji uplatňují dipólové momenty. Pro nejjednodušší organické látky - alkany - platí tyto zásady:

- alkany s přímým řetězcem jsou do C_4 (butany) za normální teploty 20°C plynné, alkany $\text{C}_5 - \text{C}_{17}$ kapalné a od C_{18} tuhé,
- teploty tání n-alkanů závisejí kromě relativní molekulové hmotnosti i na tom, zda má látka sudý či lichý počet uhlíků. To vyplývá ze skutečnosti, že se molekuly ukládají do krystalové mřížky v energeticky nejvýhodnější poloze. Řetězec o sudém počtu uhlíků umožňuje uspořádanější organizaci molekul a snadnější vyplnění krystalové mřížky, což způsobí zvýšení teploty tání. Závislosti teplot tání a varu n-alkanů na relativní molekulové hmotnosti jsou zřejmé z obrázku 1:

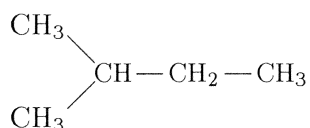


Obr.1. Závislost teplot varu a tání [°C] na počtu uhlíkových atomů v homologické řadě n-alkanů

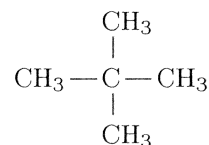
- rozvětvené isomery mají nižší teploty tání než isomery s přímým řetězcem, protože rozvětvení může znesnadňovat uložení molekul do krystalové mřížky. Jakmile se však tvar rozvětvené molekuly blíží kulovitému, lze předpokládat snadnější vyplnění krystalové mřížky a teploty tání se zvyšují. Příkladem mohou být isomerní pentany:



n-pentan
teplota tání -131°C



isopentan
-160°C

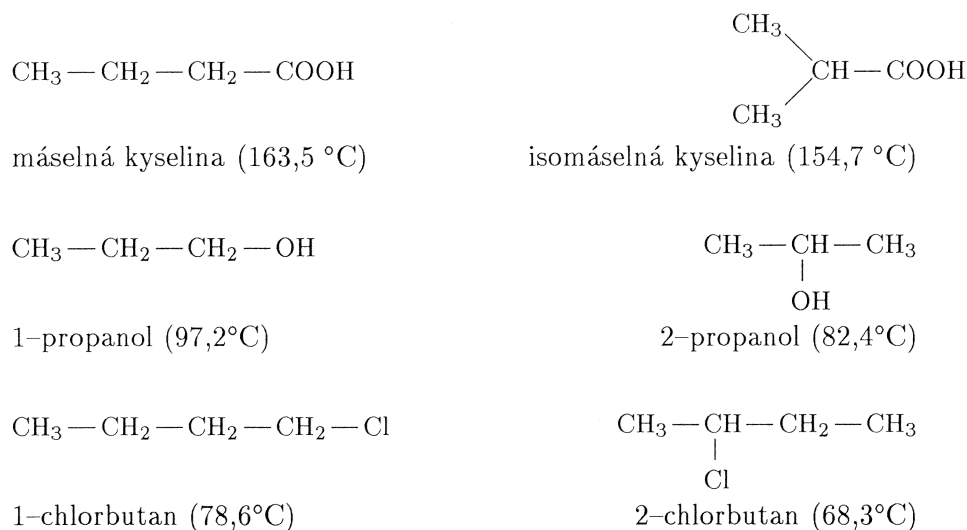


neopentan
-20°C

Isoalkany mají teploty varu nižší než n-alkany. Obecně platí, že čím rozvětvenější je řetězec, tím více klesá teplota varu isomeru. Je to způsobeno tím, že část van der Waalových sil se spotřebovává uvnitř molekul na přitahování postranních řetězců, takže klesají mezimolekulové přitažlivé síly. Je to patrné opět na příkladu pentanů:

	n-pentan	isopentan	neopentan
teplota varu	36 °C	28°C	9,5°C

Tyto zásady platí i pro deriváty uhlovodíků, jak je zřejmé z teplot varu následujících isomerních dvojic:



Uvedené zásady jsou značně pozměněny v těch sloučeninách, ve kterých se vyskytují **vodíkové můstky** (vodíkové vazby). Ty vznikají tehdy, když se vodíkový atom vázaný na kyslík, dusík, resp. fluor, tedy dostatečně elektronegativní a objemově malé atomy, dostane do interakce s elektrony jiného kyslíkového, dusíkového či fluorového atomu. Jde vlastně o poměrně stálý přechodný (transitní) stav, v němž původní vazba vodíku ještě úplně nezanikla a nová se dosud plně nevytvořila. Vodík tak vlastně spojuje dva elektronegativní atomy:



Tím se vytvářejí větší celky než odpovídá relativní molekulové hmotnosti dané sloučeniny a výrazně proto vzrůstají teploty varu ve srovnání s látkami o srovnatelné hmotnosti, které vodíkové můstky nevytvářejí:

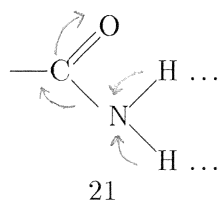
	n-butan	1-propanol	toluen	fenol
rel.mol.hmotnost	58	60	92	94
teplota varu [°C]	-0,5	97	111	182

Při zahřívání látky spojené ve větší celky vodíkovými můstky je proto třeba nejdříve tyto můstky narušit, takže spotřebovaná tepelná energie, měřená teplotou varu, roste. Vazebná energie vodíkového můstku mezi kyslíky ($\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$) představuje asi desetinu průměrné energie vazeb mezi atomy v organických sloučeninách.

Vodíkové můstky vytvářejí sloučeniny obsahující hydroxylovou ($-\text{OH}$) skupinu, tedy alkoholy, fenoly, karboxylové kyseliny, hydroxykyseliny a samozřejmě také voda. Velmi silně se vodíkový můstek projevuje u amidů ($-\text{CONH}_2$), takže jejich body varu jsou vyšší než příslušných karboxylových kyselin a velmi výrazně vyšší, než by se dalo usoudit z jejich molekulové hmotnosti:

	octová kyselina	acetamid
rel.mol.hmotnost	60	59
teplota varu [°C]	118,5	221

Příčinou je velká polarita způsobená záporným indukčním efektem sousedního karbonylu:



U thiolů (—SH) je vznik vodíkových můstků prakticky zanedbatelný, někdy se však zvažuje při biochemických reakcích některých přirozených látek obsahujících —SH skupiny.

Slabší mezimolekulární přitažlivé síly existují i u řady dalších polárních látek. Například u aldehydů a ketonů způsobuje polarita karbonylové skupiny

($\text{C}=\text{O}$), která je slabší než polarita vyvolávající vodíkový můstek, že teploty varu jsou vyšší než u alkanů, avšak nižší než u alkoholů o srovnatelné relativní molekulové hmotnosti:

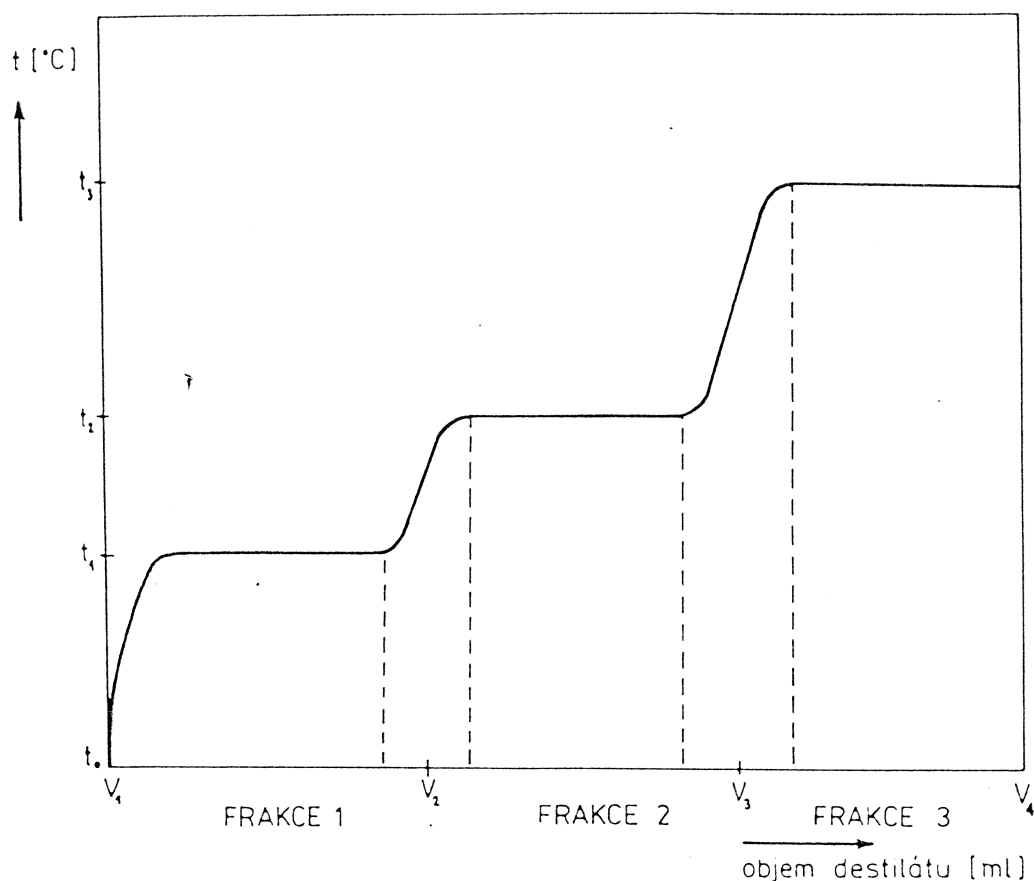
	propan	acetaldehyd	ethanol
rel.mol.hmotnost	44	44	46
teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	-44,5	20,8	78,5

Většina organických látek se při teplotách kolem 400°C rozkládá. I v tomto směru se liší od teplotně vesměs daleko stálejších látek anorganických.

Destilace

Směsi kapalných látek, které mají dostatečně odlišné body varu ($30 - 40^{\circ}\text{C}$), lze dělit destilací. Při této izolační a čistící metodě se směs přivádí k varu za normálního, sníženého, či zvýšeného tlaku. Páry v chladiči zkondenzují a kondenzát stéká do jímadla. Při destilaci směsi je v parách při teplotě varu vždy více níževroucí, tedy těkavější složky. Kondenzát těchto par má proto jiné složení než výchozí směs - je obohacen o níževroucí složku. Několikrát opakovanou destilací (rektifikací) takto postupně získávaných kondenzátů lze získat prakticky čistou složku (frakci). Samovolná rektifikace směsi se provádí v destilačních kolonách různé konstrukce. Dají se tak s větší či menší účinností dělit i mnohočetné směsi. Asi nejznámějším příkladem je frakční destilace ropy.

Grafickým vyjádřením závislosti bodů varu jednotlivých složek směsi kapalin na objemu destilátu je destilační křivka (obr. 2). Dá se z ní přibližně zjistit počet, procentuální zastoupení a teploty varu jednotlivých frakcí destilované směsi. Její sestavení však značně závisí na podmínkách provedení.



Obr.2 Destilační křivka směsi tří látek

Pojem *azeotropie* bude vysvětlen v kapitole o fyzikálních vlastnostech alkoholů (s. 77).

Hořlavost

Páry většiny organických látek na vzduchu hoří. Tuhý zbytek (popel) vzniká jen z těch organických sloučenin, které obsahují v molekule kovové prvky. Základní prvky uhlík a vodík shoří v závislosti na poměru ke kyslíku až na oxid uhličitý a vodu (při dostatku až přebytku kyslíku), nebo na oxid uhelnatý, příp. pouze na amorfní uhlík (saze) při nedostatku kyslíku. Při hoření složitějších organických látek však může vznikat celá řada akutně či chronicky působících jedovatých látek - chlorovodík, fosgen, dioxiny, oxid siřičitý, oxidy dusíku apod. Údaje o některých z nich budou uvedeny v systematické části.

Pro halogenderiváty uhlovodíků je charakteristické, že se stoupajícím počtem atomů halogenů v jejich molekule klesá hořlavost. Některé z nich se proto používají jako náplň tzv. halonových hasících přístrojů. Nesmějí se však používat v uzavřených prostorách, protože při vysokých teplotách vzniká jejich částečnou oxidací (hořením) značně jedovatý fosgen COCl_2 (viz kap. 3.7.6.1). Pro snížení hořlavosti bytového textilu (kobereců apod.) se přidávají polybromované bifenyle (PBB) a další bromované sloučeniny. Při spalování se z nich však uvolňují toxické bromované dioxiny.

Hořlavé kapaliny se zařazují podle teploty vzplanutí do čtyř tříd nebezpečnosti (tabulka 4):

Tab. 4 Třídění hořlavých kapalin

Třída nebezpečnosti	Teplota vzplanutí [°C]	Součinitel pro přepočítání objemů	Příklady
I	do 21	–	jednotlivé nižší alkany, petrolether, benzin, sirouhlík, diethylether, benzen, toluen, methanol, aceton, pyridin
II	21 - 55	5	xyleny, n-butanol, cyklohexanol, cyklohexanon, formalin, acetaldehyd, mravenčí kyselina, octová kyselina, motorová nafta
III	55 - 100	10	topné oleje
IV	100 - 250	100	motorové oleje

Zvláště vysoká opatrnost je nezbytná při skladování a manipulaci s diethyletherem a sirouhlíkem. Součinitel pro přepočítání objemů vyjadřuje, kolikrát více hořlavin vyšších tříd odpovídá hořlavině I. třídy.

Zvláštním případem hoření je **samovznícení**. Dochází k němu např. u nedosušeného sena či silně zavádlé siláže při sušičce alespoň části hmoty kolem 70%. Příčinou je prodýchání jednoduchých sacharidů za aerobních podmínek až na oxid uhličitý a vodu, při kterém se chemická energie přemění na tepelnou. Na uvolnění tepelné energie se rovněž podílejí některé bakteriální pochody, takže teplota může dosáhnout kolem 75°C. Pak se uplatní chemická oxidace, zejména přímá přeměna celulosy na oxid uhličitý, kdy se uvolní další energie, takže teplota vzrůstá na více než 150°C. V této fázi již dochází k tzv. suché destilaci rostlinné hmoty, takže vznikají určitá množství hořlavých plynů - oxidu uhelnatého a nižších uhlovodíků. Tím jsou již vytvořeny podmínky k plnému hoření, pokud má ke hmotě přístup vzdušný kyslík.

Tímto sledem dějů se mohou samovznítit i jiné biologické materiály. Odlišná je situace v těch případech, kdy došlo chemickou exotermní reakcí, bez iniciace mikrobiálními ději, k uvolnění takového množství tepla, že se dosáhlo teploty vzplanutí. Znamé je například samovznícení organických hmot (pilin, hadrů apod.) nasycených fermeží. Při styku velkého měrného povrchu fermeže se vzduchem dochází k rychlé oxidaci četných dvojných vazeb nenasycených mastných kyselin a uvolněné teplo stačí k samovznícení.

2.2.2 Rozpustnost

Při rozpouštění dochází k rušení přitažlivých sil mezi molekulami sloučeniny a vznikají interakce mezi molekulami rozpouštědla a molekulami sloučeniny. Tento děj se označuje jako solvatace. Nové přitažlivé interakce mohou být charakteru dipól–dipól, jde-li o rozpouštění polární látky v polárním rozpouštědle, či jde o vznik nových disperzních sil, pokud se jedná o rozpouštění nepolární látky v nepolárním rozpouštědle. Tím se vysvětluje empirické pravidlo pocházející již od alchymistů, že „podobné je rozpouštěno podobným“.

Nelze tedy používat častého obratu, že „látka se rozpouští v organických rozpouštědlech“, protože to není přesná formulace. Je třeba vždy zvážit polaritu dané látky a pro rozpouštění volit rozpouštědlo o polaritě co možná nejbližší. Rozpouštědla jsou vesměs individuální organické sloučeniny, někdy však i směsi - např. uhlovodíků (benziny, petrolether), jejichž charakteristikou je především rozpětí teplot varu. Běžně se používá následujících rozpouštědel, která jsou seřazena podle rostoucí polarity:

n-hexan	ethylacetát (octan ethylnatý)
cyklohexan	pyridin
petrolether	aceton (propanon)
benzin	1-butanol
tetrachlormethan	1-propanol
benzen	ethanol
toluen	methanol
xyleny	voda
chloroform (trichlormethan)	octová kyselina
diethylether	dinitromethan

Časté je rovněž dělení látek na **hydrofilní**, tedy rozpustné ve vodě a **lipofilní**, rozpustné v téměř nepolárních lipidech (tucích, voscích a příbuzných látkách).

Prvá skupina je pak lipofobní, druhá hydrofobní. Toto dělení, známé např. u vitaminů, je časté i u dalších biologicky účinných látek, jako jsou jedy či léky.

Významnou výjimkou z uvedených zásad jsou halogenderiváty uhlovodíků. Přes svoji polaritu jsou ve vodě jen málo rozpustné a velmi dobře se rozpouštějí v nepolárních a slabě polárních rozpouštědlech.

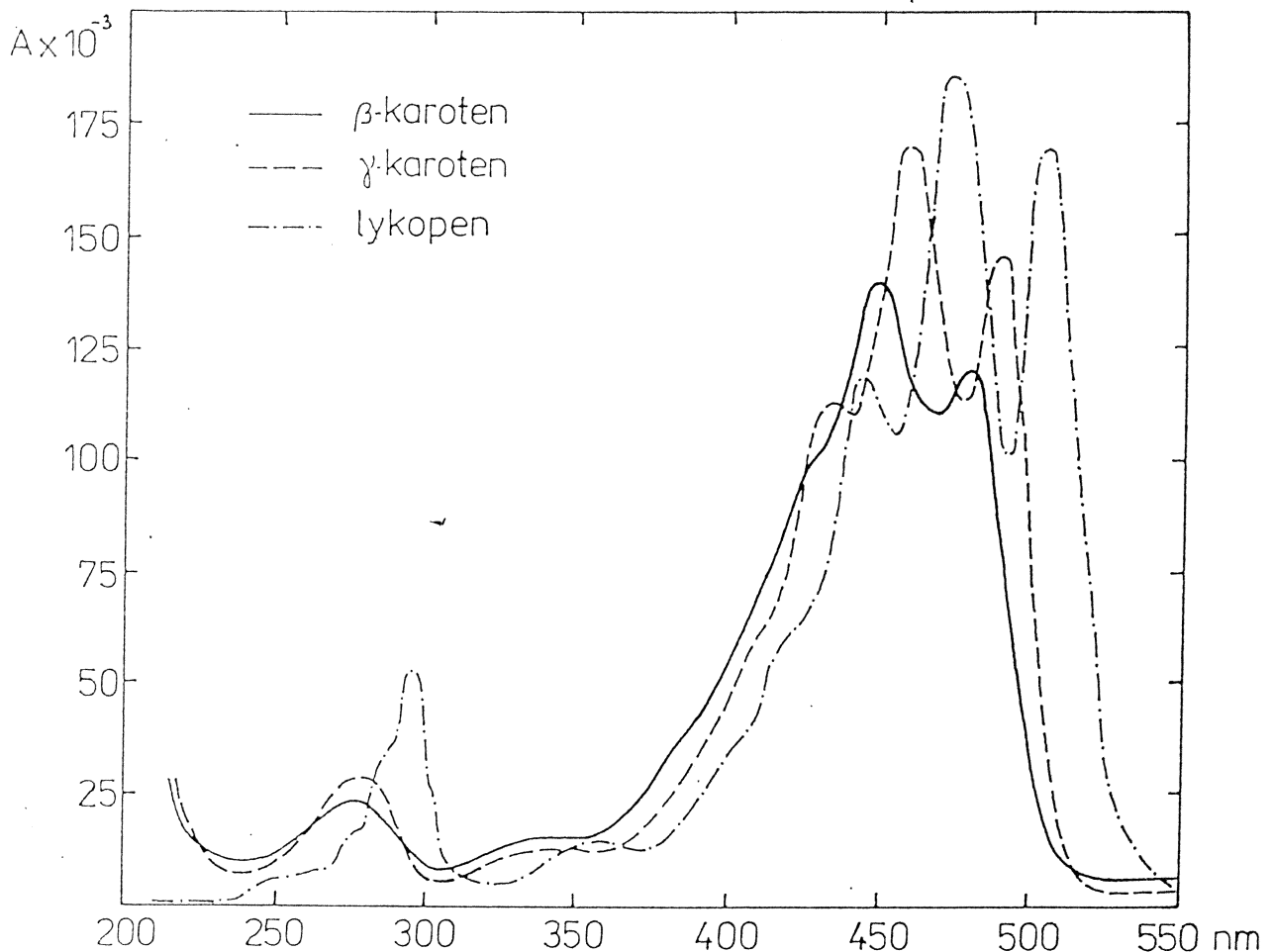
Z přítomnosti polární a nepolární části molekuly v určitém poměru se odvozuje čistící a prací účinnost **mýdel**. Sodná (jádrová) a draselná (mazlavá) mýdla jsou soli vyšších mastných kyselin $R-COO^{(-)}Me^{(+)}$. Polární je skupina $-COO^{(-)}Me^{(+)}$, zatímco řetězec s vesměs 17 či 15 atomy uhlíku je nepolární. Většina nečistot je nepolárních, takže je obalena řetězci mýdel, jejichž polární skupiny jsou orientovány do vody. Ještě účinnějšími smáčecími (detergentními) prostředky jsou **saponáty**, v nichž je na nepolární řetězec, vesměs podobný jako u mýdel, navázána sodná sůl silně polární sulfonové či sulfátové (síranové, hydrogensíranové) skupiny.

Celá řada významných makromolekulárních přírodních látek nevytváří pravé roztoky, ale *roztoky koloidní*. Typickým příkladem vedle mýdel jsou bílkoviny.

2.2.3 Barevnost sloučenin

Různé části molekul organických látek absorbují světlo různých vlnových délek. V oblasti vlnových délek 10 - 800 nm se jedná o absorpci valenčními elektrony, v oblasti 800 - 50000 nm o vibraci vazeb a rotaci molekul. Absorpci světla v ultrafialové (200 - 400 nm) a viditelné oblasti (400 - 800 nm) způsobují seskupení, obsahující násobné vazby alifatického i aromatického charakteru. Nasycené sloučeniny v uvedených oblastech světlo neabsorbují. Atomová seskupení absorbující světlo se nazývají **chromofory**. Ve spektru se projevují charakteristickými absorpčními maximy. Přítomnost určitých skupin - **auxochromů** - v blízkosti chromoforu posouvá původní maxima ke kratší či delší vlnové délce. Účinnými auxochromy jsou hydroxyl ($-OH$), methoxyl ($-OCH_3$) a aminy ($-NH_2$; $-NHR$). Podobný účinek se projevuje u *cis-trans* isomerů, kde *trans* forma má vždy maximum o vyšší vlnové délce. **Odstín barvy** organické látky je závislý na tom, které vlnové délky z bílého světla jsou absorbovány nejméně. Odstín je tím temnější, čím dokonalejší je konjugace systému nenasyčených vazeb absorbující sloučeniny.

Při identifikaci přírodního či syntetického barviva se látka musí izolovat, vesměs zkoncentrovat na měřitelnou úroveň a proměřit se její absorpční spektrum na vhodném spektrometru. Získané spektrum se porovná se spektrem standardním, přičemž se musí brát v úvahu i vliv použitého rozpouštědla. Ukázka spekter třech běžných karotenoidů je uvedena na obrázku 3. Při spektrofotometrickém stanovení koncentrace barevné látky se měří při vlnové délce některého z maxim, vesměs nejvyššího.



Obr. 3 Ultrafialová a viditelná absorpční spektra karotenů a lykopenu v petroletheru.

2.3 Biologické účinky

Zaměření předmětu na organickou chemii aplikovanou pro studenty biologických směrů vyžaduje výrazně rozšířit partii týkající se biologických účinků jednotlivých skupin látek, tedy jejich působení na živočichy, příp. i na rostliny. Jedná se ovšem o velmi rozsáhlou problematiku, zahrnující zejména:

- nutričně významné látky - buď ve smyslu pozitivním, nebo negativním (tzv. antinutriční látky),
- toxikologická hlediska, tedy látky působící jako jedy,
- farmakologická hlediska u látek využitelných jako léky,
- látky znečišťující (kontaminující) přírodní či životní prostředí, zejména pokud jde o jejich průnik do potravních řetězců,
- allelochemická hlediska, zabývající se látkami vytvořenými určitým organismem, které podporují (stimulují), či narušují (inhibují) biochemické pochody jiného organismu. V užším pojetí jde o působení mezi rostlinami či mikroorganismy.

Řada těchto souvislostí je náplní jiných předmětů - obecné biologie, mikrobiologie, fyziologie, výživy, veterinární prevence, ochrany rostlin a dalších. V této kapitole budou proto uvedeny jen základní údaje nezbytné pro pochopení dalších souvislostí. V žádném případě nemohou nahradit

specializovanou literaturu. Pro podrobné informace a škodlivosti určité organické sloučeniny lze doporučit knihu Marhold, J.: Přehled průmyslové toxikologie. Organické látky. Praha, Avicenum 1986, svazky 1 a 2, 1700 s.

2.3.1 Základní pojmy

Toxikologie je vědní lékařský obor, který se zabývá naukou o toxickém působení jedů na organismus člověka či zvířete. Jako **jed** se označuje látka, která vnikne do těla v malém množství (miligramy až max. desítky gramů) a po vstřebání (resorbci) vyvolá chorobné změny, které mohou vést až k zániku organismu. Jedy se podle účinku dělí na *zvláště nebezpečné*, které mohou organismus poškodit již v minimálních dávkách a na jedy *ostatní*, které mohou působit toxicky až ve vyšších dávkách, při vysokých koncentracích, nebo při nesprávné aplikaci. Zařazení chemických látek do obou skupin uvádí nařízení vlády ČSR č. 192 z roku 1988, publikované v částce 42/1988 Sb.

Jako **otrava** (intoxikace) se označuje celkové onemocnění organismu vstřebanou škodlivinou (noxou). Ta se mohla do organismu dostat zejména ústní cestou (perorálně), přes pokožku (perkutánně), dýchacími cestami (inhalačně). Méně běžný je vstup poraněními, injekčně apod. Otrava může probíhat jako akutní či chronická, v úvahu je však třeba brát i subakutní a subchronické formy, protože snižují odolnost organismu, u zvířat i užítkovost. Pro častou otravu potravinami a krmivý, příp. nápoji, se běžně používá termínu alimentární intoxikace.

Vedle tradičních přirozených škodlivých látek se zvyšuje význam látek cizorodých (xenobiotik), které znečišťují složky prostředí a označují se jako kontaminanty či polutanty. Vyskytují se často ve velmi nízkých koncentracích, takže se běžně používá následujících rozměrů:

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	(resp. $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	ppm	(10^{-6})
$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		ppb	(10^{-9})
$\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$		ppt	(10^{-12}) n=nano
$\text{pg} \cdot \text{kg}^{-1}$		ppq	(10^{-15}) p=piko

Označení *pp* je z latinského *pars per ...*, tedy částic z milionu, bilionu atd., ovšem v anglickém vyjádření, v němž není termín miliarda.

U řady kontaminantů (např. pesticidů) se uvádí údaj o **persistenci** (stálosti, přetrvání) v určitém prostředí. Závažné jsou **biokoncentrační faktory**, které vyjadřují poměr koncentrace škodliviny v organismu, nebo jeho části (orgánu, tkáni, pletivu), ve srovnání s koncentrací v substrátu (potravě), či v prostředí (např. rostlina - půda, játra - krmivo, ryba - voda atp.). Mohou se pohybovat v mimořádně širokém rozpětí od desetin až po desetitisíce.

Při posuzování zdravotní neškodnosti kumulativních škodlivin se stále častěji používá termín **přijatelná denní dávka**, resp. příjem, se zkratkou ADI (z angl. acceptable daily intake či income). Jedná se o dávku, která podle soudobého stavu poznání nevyvolá poškození lidského zdraví ani při pravidelném celoživotním příjmu. Tato hodnota se odvozuje z akutní perorální toxicity zjištěné na krysách. Dávka, která nevyvolala žádný zjistitelný nepříznivý účinek (tzv. NOAEL - no observed adverse effect level) se ještě dělí bezpečnostním faktorem, jehož hodnota je tím vyšší, čím méně je poznatků o působení látky na člověka či zvíře. Někdy se používá hodnot AWI (W = weekly, tedy týdenní). Pro látky, o nichž je ještě méně dostupných poznatků, se používá hodnot bezpečné dávky (VSD - virtually safe dose).

Jiným způsobem vyjadřování zdravotní neškodnosti jsou **nejvyšší přípustné koncentrace** (NPK), často označované jako hygienické limity v jednotlivých složkách potravního řetězce - krmivech, pitné vodě, potravinách. Pro jejich stanovení je mj. třeba objasnit přenos (carry-over) škodliviny potravním řetězcem.

U několika skupin chemicky velmi příbuzných látek, které se příliš neliší svojí strukturou, ale mohou se již výrazněji lišit svými biologickými účinky, se používá **faktorů ekvivalentní toxicity (FET)**. Např. u polychlorovaných bifenylů či dioxinů se příbuzné látky liší jak počtem, tak polohami atomů chloru v molekule. Pro celou skupinu se pak používá termínu kongenery (příbuzné látky, „sourozenci“). Účinky nejtoxičtějšího, příp. nejvíce prozkoumaného kongeneru se označují jako

jednotkové a s nimi se srovnávají účinky ostatních příbuzných látek. Protože se obvykle vyskytuje těchto kongenerů několik současně, vypočítává se souhrnná toxicita jako součet součinů koncentrací a faktorů ekvivalentní toxicity jednotlivých kongenerů.

Pro posuzování osudu škodliviny v organismu živočicha je významný **poločas vylučování**, tedy doba, za níž se vyloučila polovina z přijatého množství. **Přechodový koeficient (F)** je podíl škodliviny vyloučený do moči, trusu, mléka či potu z přijatého množství za setrvalého stavu, tedy při vyrovnaném delším příjmu určité škodliviny. Např. ve vztahu krmivo-mléko jde o poměr

$$F_{mléko}[d \cdot l^{-1}] = \frac{\text{koncentrace v mléce (mg} \cdot l^{-1}\text{)}}{\text{přijaté množství (mg} \cdot d^{-1}\text{)}}$$

Mezi další časté termíny při posuzování zdravotních účinků mnoha látek patří mutagenní účinky, tedy rušivé zásahy do genetického systému, v jejichž rámci jsou velmi závažné účinky karcinogenní (kancerogenní, rakovinotvorné), vyvolávající zhoubné bujení. Látky s teratogenním působením poškodí zárodek či plod. Další účinky jsou zřejmě z názvu orgánu, na nějž škodliviny působí (hepatotoxicita, nefrotoxicita, embryotoxicita atp.).

2.3.2 Klasifikace jedů

Jedy se třídí podle řady hledisek. Obvyklé je členění podle chemické povahy (anorganické, organické) a původu (syntetické a přirozené - mikrobiální, rostlinné, živočišné). Jako účelné se jeví *dělení podle povahy účinku*:

1. Krevní jedy

- (a) vyvolávající nedostatečné zásobení tkání kyslíkem (anoxii) tím, že blokují transportní funkci hemoglobinu (oxid uhelnatý, dusitany),
- (b) blokují enzymy tkáňového dýchacího řetězce, které umožňují využití kyslíku (kyanidy, fluoridy, sulfan),
- (c) způsobující hemolýzu erythrocytů, tedy poškození červených krvinek (aminokyselina S-methylcysteinsulfoxid),
- (d) porušující krvetvorné orgány (olovo, radioaktivní látky).

2. Leptavé jedy (silné kyseliny, louhy, fenol aj.).

3. Protoplasmatické jedy - zasahují zejména do funkce enzymů (těžké kovy).

4. Působící na nervový systém (řada alkaloidů, některé glykosidy).

5. Karcinogenní látky, které se v závislosti na stupni poznání člení na prokazatelně (benzen, saze, dehet), či pravděpodobně (některé mykotoxiny, PCB, nižší N-nitrosaminy) karcinogenní, nebo jsou podezřelé (DDT, HCH, trichlorethylen).

Základním vodítkem pro posouzení akutní nebezpečnosti pro člověka je následující zařazení (tabulka 5):

Tab. 5 Základní zařazení látek podle akutní nebezpečnosti pro člověka

Třída nebezpečnosti	Nebezpečnost	Srovnávací látky		
		Plyn	Kapalina	Pevná látka
O	(prakticky) bez nebezpečí	kyslík	voda	chlorid sodný
A	velmi slabě nebezpečná	methan	ethanol	chlorid draselný
B	slabě nebezpečná	oxid uhličitý	benzen	síran měďnatý oxid vápenatý
C	středně nebezpečná	oxiran oxid siřičitý	sirouhlík	dusitan sodný hydroxid sodný
D	silně nebezpečná	oxid uhelnatý	anilin	kyanid sodný
E	velmi silně nebezpečná	sulfan, fluór	kyanovodík	veratrin
F	mimořádně nebezpečná	arsan	tetramethylpyrofosfát	ricin

2.3.3 Podmínky působení jedů

Látka působí toxicky tehdy, má-li určité fyzikálně chemické vlastnosti a je-li podána v určité minimální dávce. Z fyzikálních vlastností je základní podmínkou rozpustnost ve vodě či v tucích, aby se látka mohla vstřebat a krevním řečištěm se dostala na místo svého působení. Z vlastností chemických je to zjednodušeně afinita k některým látkám či jejich aktivním skupinám na buněčné úrovni.

Dávky se člení do čtyř stupňů :

- indiferentní čili tolerantní, tedy neškodná,
- terapeutická (léčebná), která pomáhá k normalizaci narušené funkce či funkcí organismu,
- toxická, která se vesměs projeví klinickými příznaky onemocnění,
- letální (smrtná).

Pro nejzávažnější čtvrtý stupeň je běžným ukazatelem **střední letální dávka** (*dosa letalis*) LD₅₀, při níž uhne polovina testovaných jedinců. Pro ryby se udává střední letální koncentrace LC₅₀. Běžný je rozměr mg·kg⁻¹ tělesné hmotnosti, méně často mg·ks⁻¹, u ryb mg·l⁻¹. Z tohoto rozměru vyplývá, že těžší jedinci jsou odolnější než drobnější, dospělí než mláďata a zejména matka než plod. Samozřejmě se zde může projevit překrytí těchto zásad zvýšenou individuální odolností či citlivostí. Tyto zásady platí i pro toxické a terapeutické dávky.

Jedy mohou podléhat v živočišném organismu celé řadě přeměn, kterými se může výchozí toxicita jak snížit, tak zvýšit. Vzhledem k odlišnému uspořádání a funkci orgánů existují v tomto směru značné rozdíly mezi savci, ptáky a rybami a samozřejmě i mezi přežvýkavci a monogastriky. Živočich má určitou *detoxikační kapacitu*, vázanou především na játra, na níž se podílejí především kyselina sírová, kyselina glukuronová a aminokyseliny glycin a cystein.

Mezi některými jedy se projevuje **synergismus**. Výsledné působení dvou či více jedů se stejným biologickým účinkem je potom silnější, než odpovídá součtu jejich dílčích účinků. Opakem je **antagonismus**, který se projeví zeslabením až úplným potlačením účinků jednoho jedu druhým. Dochází k tomu buď na principu *antagonismu chemického*, kdy jedy spolu zreagují na méně škodlivý, či neškodný produkt, nebo *antagonismu funkčního*, kdy mají jedy protichůdné biologické účinky. Toho se využívá při výběru *protilátek* (protijedů, antidot).

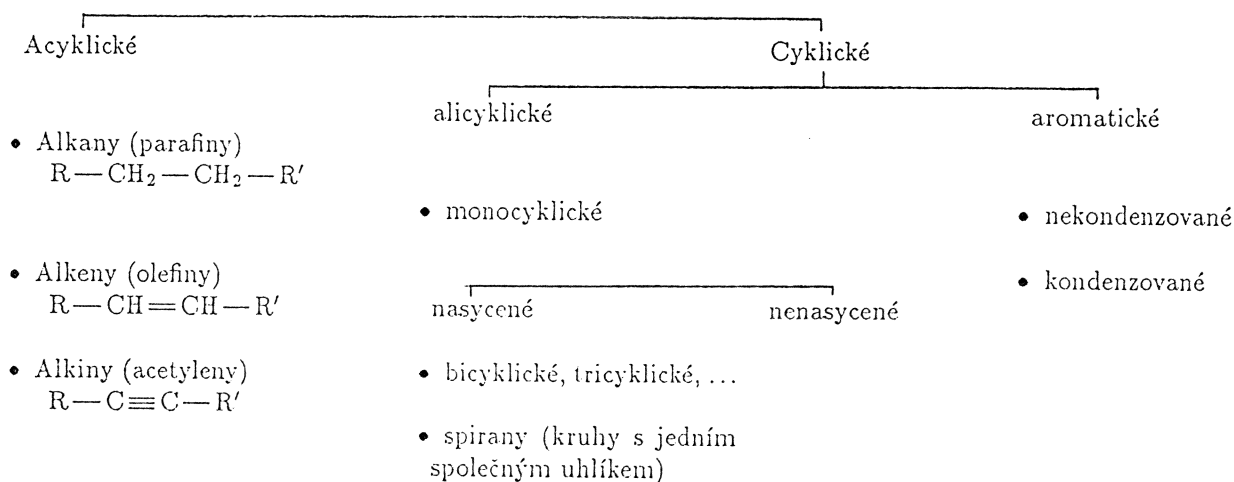
Řada škodlivin, které jsou opakovaně, příp. až soustavně přijímány v indiferentních dávkách a vyznačují se jen pomalým vylučováním z organismu (tedy dlouhým poločasem vylučování), se postupně v organismu hromadí. Často to bývá v určitém orgánu či tkáni - těžké kovy v ledvinách a v játrech, chlorované uhlovodíky v tucích. Tyto **kumulativní jedy** vyvolávají po určité době **chronickou otravu**, která může být ve svých důsledcích závažnější než jednorázová otrava akutní. V řadě případů dochází tímto způsobem k oslabení imunitního systému organismu.

Dalším jevem je **návyk** na určitý jed (závislost). U lidí je znám především jako drogová závislost, ale vyskytuje se i u zvířat. Návyk vzniká u některých jedů, především působících na nervový systém, při jejich pravidelném a dlouhodobém podávání v malých dávkách. Organismus pak nejen snáší, ale vyžaduje takové dávky, které by původně působily toxicky, někdy dokonce letálně. Náhlé přerušení přívodu jedu pak velmi nepříznivně působí na zdravotní stav jak lidí, tak zvířat. Návyk je nežádoucí, protože snižuje celkovou odolnost organismu a u zvířat i užitek.

2.4 Přehled systému základních organických sloučenin

Stovky typů organických sloučenin jsou tříděny do různých systémů. V tomto učebním textu je použit nejběžnější z nich, členící látky v zásadě do třech skupin: na uhlovodíky, jejich deriváty a heterocyklické sloučeniny. Následující schéma systému zahrnuje jen základní typy sloučenin. Chybějí v něm např. sloučeniny heterocyklické, organokovové aj. V některých případech nelze uvést obecný vzorec, takže je nahrazen vzorcem konkrétní charakteristické sloučeniny.

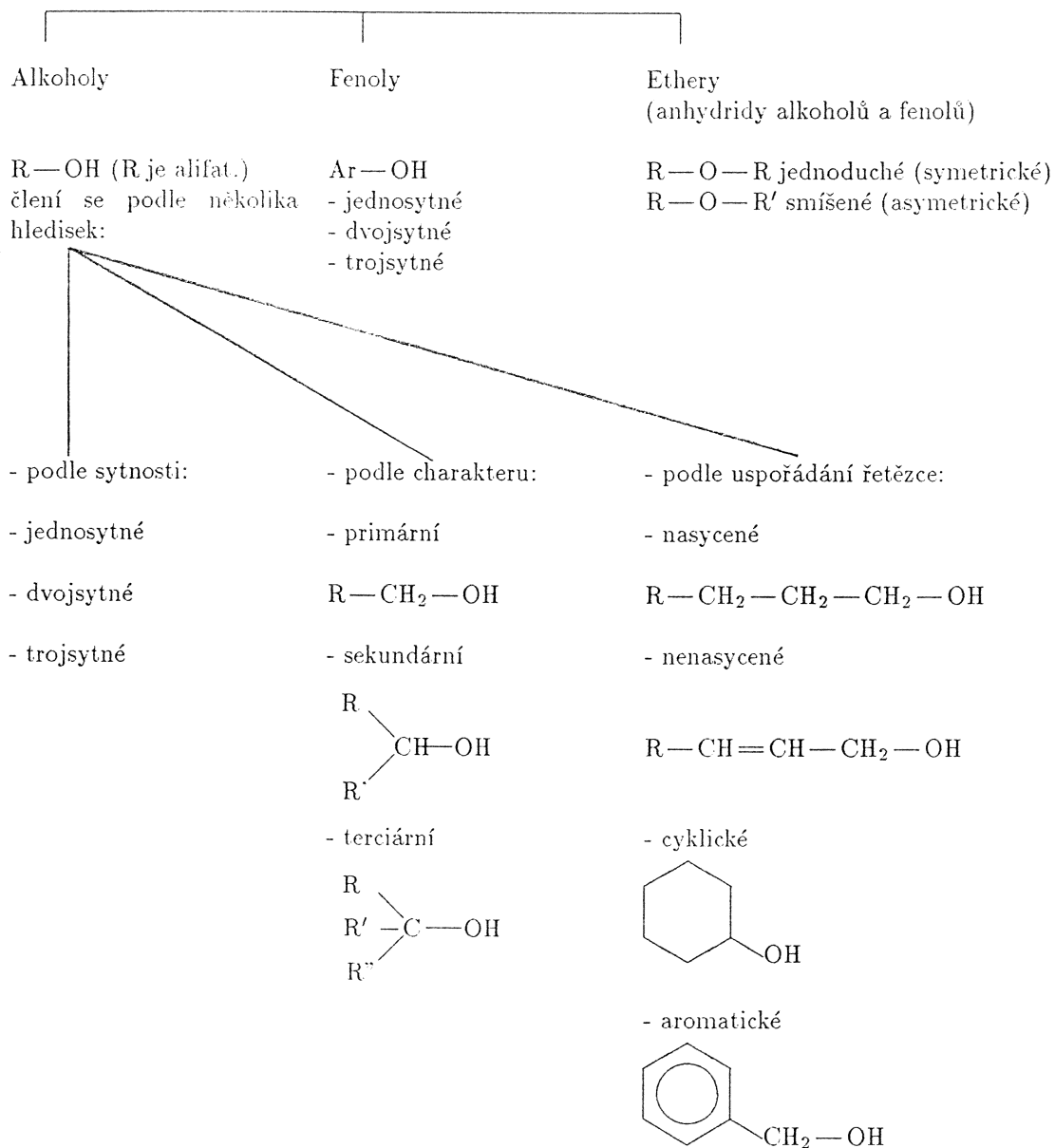
A. Uhlovodíky



B. Halogenderiváty uhlovodíků

$R-X$, $Ar-X$ kde $X \dots F, Cl, Br, I$

C. Hydroxyloučiny



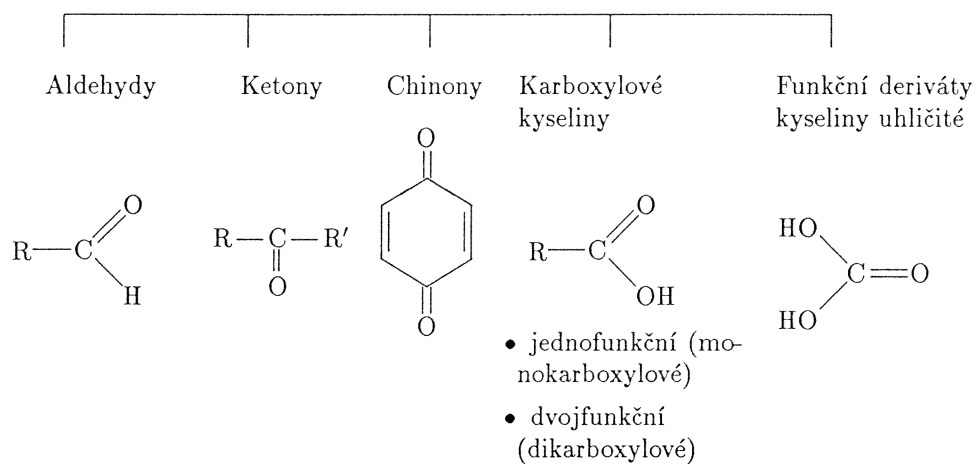
D. Org. sloučeniny síry

Thioly	Sulfidy	Disulfidy	Sulfonové kyseliny
(merkaptany, sirné alkoholy a fenoly) R—SH, Ar—SH	(thioethery) R—S—R, R—S—R'	R—S—S—R	R—SO ₃ H, $\left(\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{-} \text{OH} \\ \text{//} \text{O} \end{array} \right)$ - deriváty sulfonových kys. - soli $\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{-} \text{O}^{(-)}\text{Me}^{(+)} \\ \text{//} \text{O} \end{array}$ - sulfonylhalogenidy $\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{-} \text{X} \\ \text{//} \text{O} \end{array}$ - sulfonamidy $\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{-} \text{NH}_2 \\ \text{//} \text{O} \end{array}$

E. Org. sloučeniny dusíku

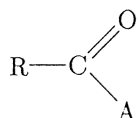
Aminy	Hydroxylaminy	Substituované hydraziny	Nitroso-sloučeniny	Nitrosloučeniny	Azosloučeniny
- primární R—NH ₂ - sekundární R—NH—R' - terciární $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{-} \text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$ - kvartérní amoniové kationty $\text{R}-\text{N}^{(+)} \begin{array}{l} \\ \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}-\text{R}$	R—NH—OH	R—NH—NH ₂	R—NO	R—NO ₂ $\left(\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{-} \text{O} \end{array} \right)$	Ar—N=N—Ar

F. Karbonylové sloučeniny

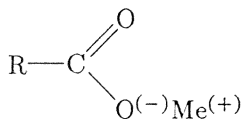


Deriváty karboxylových kyselin

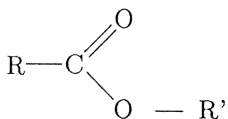
funkční (v karboxyl. skupině)



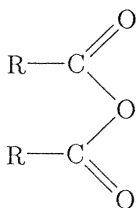
- soli



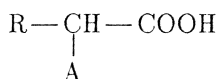
- estery



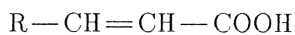
- anhydridy



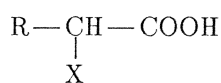
substituční (v řetězci)



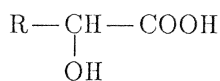
- nenasycené kyseliny



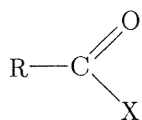
- halogenkyseliny



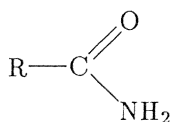
- hydroxykyseliny



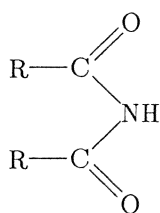
- acylhalogenidy



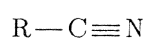
- amidy



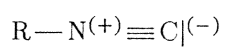
- imidy



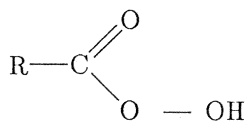
- nitrily (kyanidy)



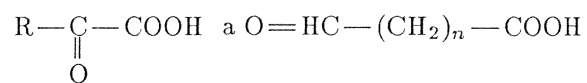
- isonitrily (isokyanidy)



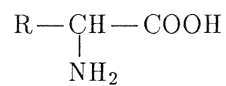
- peroxykyseliny



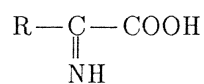
- oxokyseliny



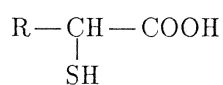
- aminokyseliny



- iminokyseliny

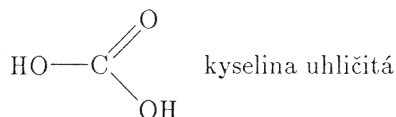


- merkaptokyseliny

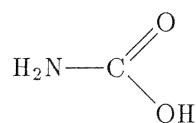


Funkční deriváty kyseliny uhličité

(stabilní jsou jen disubstituované deriváty)

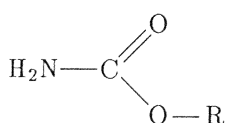


monosubstituované deriváty

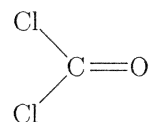


kyselina karbamová

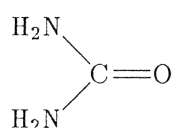
disubstituované deriváty



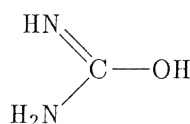
karbamát



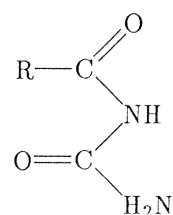
dichlorid kys. uhličité (fosgen)



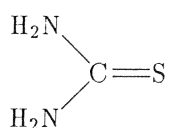
diamid kys. uhličité (močovina, urea, karbamid)



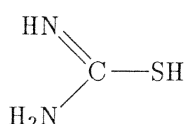
isomočovina



ureid (N-acylmočovina)



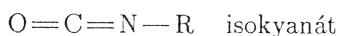
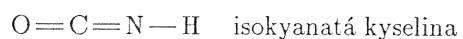
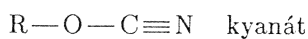
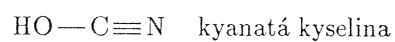
thiomočovina



isothiomočovina



Kyanové deriváty:



2.5 Zásady názvosloví organických sloučenin

Názvosloví (nomenklatura) je nedílnou složkou každé vědní disciplíny. Názvy organických sloučenin jsou písemným či ústním záznamem struktury určité látky a pro komunikaci jsou proto nezbytné. Současné názvosloví se řídí pravidly shrnutými v publikaci Bláha, K. - Ferles, M. - Staněk, J.: Nomenklatura organické chemie, Praha, Academia 1985, 448 s.

Nejstarší jsou **názvy triviální**. Týkají se především jednoduchých látek, u nichž se natolik vžily, že se stále používají. Jejich slovním základem jsou vesměs latinské či řecké názvy, které se buď převzaly do češtiny, nebo byly přizpůsobeny charakteru češtiny. Jen v menším rozsahu se používají české ekvivalenty původních názvů. Názvoslovný základ těchto látek vesměs vychází ze suroviny, odkud byla látka izolována (mravenčí kyselina, citronová kyselina, nikotin z rostliny *Nicotiana tabacum*), nebo z charakteristické vlastnosti (chlorofyl podle zelené barvy). Použití triviálních názvů i v současném názvosloví je opodstatněné u látek natolik složité struktury, že jejich systematické názvy by byly velmi komplikované - např. u velké části přírodních látek. Přechodnou formou jsou **názvy semitriviální**, kdy se ke vžitému triviálnímu názvu připojuje systematické zakončení, které vystihuje charakteristickou skupinu (alditoly jako alkoholické deriváty aldolů).

Systematické názvy, které mají v současném názvosloví přednost, se vytvářejí podle průběžně modernizovaného systému pravidel. Zásady, podle nichž se názvy vytvářejí, se označují jako názvoslovné (nomenklaturní) principy.

2.5.1 Názvoslovné principy

Vývojově překonaným typem nomenklatury je radikálově funkční princip, podle něhož se vytvářejí **názvy radikálové**. Umožňuje vytvářet jen omezený rozsah názvů, a to s jedinou charakteristickou (funkční) skupinou - např. methylalkohol, diethylether, dimethylketon, ethylpropylamin apod.

Obecné použití pro deriváty uhlovodíků má **substituční nomenklaturní princip**. Vychází z náhrady jednoho či několika vodíkových atomů základní sloučeniny jinými atomy, nebo skupinami atomů - např. 2-butanol, 1,3-dichlorbenzen, 3-hydroxybutanová kyselina. Tyto **názvy** se pak označují jako **substituční**.

Současná platná **systematická nomenklatura** (nomenklatura IUPAC, tj. International Union for Pure and Applied Chemistry) tedy používá především substitučního principu, ale v řadě případů se přípouští použití dvou i více zásad (aceton - dimethylketon - propanon). Je zřejmé, že tento systém není homogenní. Pro heterocyklické sloučeniny, obsahující v řetězci kromě uhlíku i jiné atomy, byl vypracován samostatný názvoslovný systém (viz s. 59)

Jazyková struktura názvů

Názvy organických sloučenin jsou vytvořeny uměle a od charakteru češtiny se zřetelně liší. Jsou často komplexní a dlouhé, zahrnují číslice, řecká písmena i další znaky. Jsou tvořeny ze základního názvu a významových morfemů. Zde je třeba brát v úvahu tyto pojmy :

Morfemy jsou nejmenší jazykové jednotky, z nichž se vytváří slovo. Každý charakterizuje určitý strukturní rys. Na rozdíl od slova není samostatný. Např. název 2-butanol se skládá ze čtyř morfemů (2-, but, an, ol).

Základní název je základem, z něhož se vytvářejí určitými obměnami další názvy. Např. pentan, benzen, octová kyselina.

Kmen názvu je morfem charakterizující základní chemickou strukturu. Např. hex- je kmen značící šest uhlíků.

Zakončení (přípona, sufix) je část názvu, která se připojuje ke kmeni názvu přímo (-ol, -on, -thiol, -amin), nebo jako oddělené slovo (-ová kyselina).

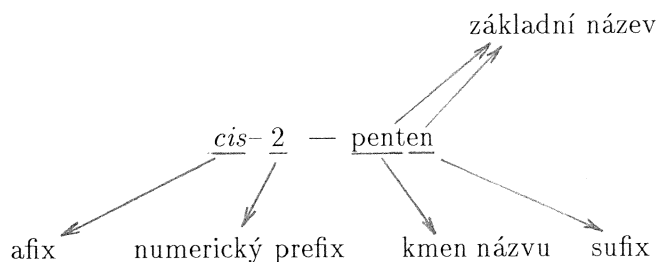
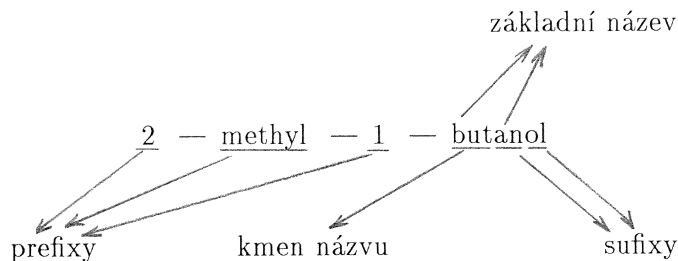
Předpony (prefixy) se uvádějí před kmenem názvu a pro jejich řazení platí zvláštní pravidla. Při řazení prefixů stejného typu (alkyly, písmena řecké či latinské abecedy) se používá abecedního pořadí. Výjimkou je písmeno CH, které se v souladu s angličtinou řadí jako C.

Numerické prefixy (lokanty) doprovázejí předpony, zakončení i afixy. Umísťují se vždy před nimi a spojují se spojovníkem (pomlčkou). Mezi sebou se oddělují čárkou (např. 1,3-butadien, 2,2-dichlorpropan, 3-penten-1-in).

Násobící prefixy slouží k vyjádření opakujících se struktur: di-, tri-, tetra-, penta- (dvakrát atd.), např. 2,4-dimethylpentan. Méně běžné jsou prefixy bis-, tris- atd.

Afixy jsou části názvů, které vesměs charakterizují stereochemické uspořádání molekuly (např. *cis-*, *trans-*), nebo konfigurační symboly (D,L či R,S).

Uvedené členění morfemů je zřejmé z příkladů :



Pojmy strukturních složek

Funkční skupinové jméno či zakončení, používané v radikálově funkční nomenklatuře (alkohol, glykol, keton, chlorid), slouží k vyjádření základního chemického charakteru sloučeniny.

Substituent je atom či skupina atomů, které nahrazují atomy vodíku v matečné sloučenině. Vyjadřuje se předponou či zakončením.

Radikál je v přesném pojetí sloučenina s nepárovým elektronem. Nicméně v názvosloví je tento pojem vžitý i pro zbytky uhlovodíků, karboxylových kyselin aj. (R = alkyly, Ar = aryly, Ac = acyly), avšak používat by se neměl. Je vhodné používat názvy uhlovodíkový zbytek, skupina, substituent.

Hlavní skupina v molekule je taková, která je podle názvoslovných zásad nadřazena ostatním. V názvu je obvykle posledním zakončením (4-penten-2-ol). Obecně platí, že názvoslovně nadřazené skupiny se v gradujícím pořadí řadí jako zakončení.

Nadřazenost (seniorita) vyjadřuje pořadí v souboru substituentů. Řídí se zásadami platné nomenklatury (viz tab.6 na s. 44)

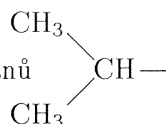
2.5.2 Názvosloví uhlovodíků

Z hlediska názvoslovného systému tvoří základ uhlovodíky. V řadě alkanů s přímými řetězci mají prvé čtyři triviální názvy, další jsou podle počtu uhlíků odvozeny od řeckých (výjimečně latinských) číslovek se zakončením -an. Připojením zakončení -yl ke kmeni se od alkanů odvozují **jednovazné** uhlovodíkové zbytky - **alkyly**:

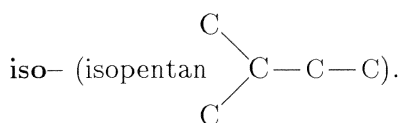
počet uhlíků	vzorec	alkan	alkyl (R-)
1	CH ₄	methan	methyl
2	C ₂ H ₆	ethan	ethyl
3	C ₃ H ₈	propan	propyl
4	C ₄ H ₁₀	butan	butyl
5	C ₅ H ₁₂	pentan	pentyl
6	C ₆ H ₁₄	hexan	hexyl
7	C ₇ H ₁₆	heptan	heptyl
8	C ₈ H ₁₈	oktan	oktyl
9	C ₉ H ₂₀	nonan	nonyl
10	C ₁₀ H ₂₂	dekan	decyl

Alkany

Pro nejjednodušší rozvětvení na konci řetězce alkanů používat vžitá předpony



s jinak přímým řetězcem se může



U alkylů se při číslování řetězce respektuje zásada, že atom uhlíku s volnou valencí má mít vždy nejnižší číslo:



propyl

pentyl

(pokud není uveden lokant, rozumí se 1-)



2-propyl

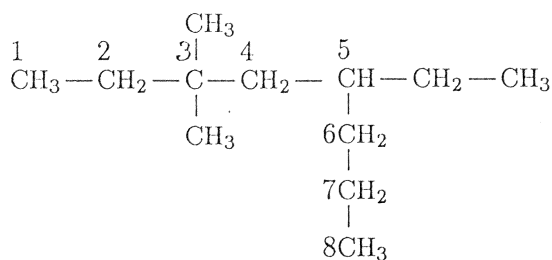
2-pentyl

(isopropyl jako méně vhodné)

Při vytváření názvů bohatěji větvených alkanů platí zásady, které mají obecnou platnost pro další uhlovodíky i jejich deriváty. Základní pravidla jsou následující :

- vyhledá se nejdelší přímý řetězec. Počet jeho uhlíků určuje základní název alkanu,
- pomocí lokantů a prefixů se určí poloha a druh alkylů vytvářejících postranní řetězce,
- nejdelší řetězec se očíslovuje tak, aby soubor lokantů obsahoval co nejnižší čísla. Přednost má číslování z toho konce řetězce, kdy prvému z alkylů odpovídá nižší číslo,
- počet stejných alkylů se vyjádří násobícími prefixy.

Uplatnění těchto pravidel je patrné z příkladu :



Nejdelší přímý řetězec (pozor, přímý znamená s uhlíky bezprostředně vzájemně vázanými, nikoli vodorovný !) má osm uhlíků, základní název je tedy oktan. Při číslování zleva odpovídají alkylům lokanty 3,3,5-, zatímco při opačném směru (zdoła) 4,6,6-. Výhodnější je proto číslování zleva. Na 3. uhlíku jsou dva methyly (tedy 3,3- dimethyl), na pátém je ethyl (5-ethyl). Ty se řadí v abecedním pořadí, takže celý název uhlovodíku je :

5-ethyl-3,3-dimethyloktan

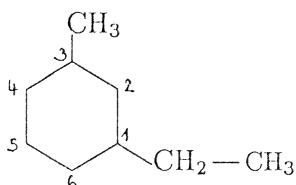
Mezi posledním prefixem a základním názvem není ani mezerá, ani spojovník.

Cykloalkany

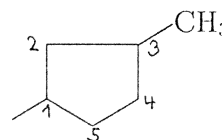
V cykloalkanech vytvářejí uhlíky, nebo jejich část, kruhovou (cyklickou) strukturu, jejíž přítomnost se vyjadřuje prefixem **cyklo-**. Jestliže je v molekule jak cyklická, tak acyklická část, volí se za kmen názvu ta část vzorce, která umožňuje vytvořit jednodušší název. Ostatní pravidla uvedená pro alkyany zůstávají v platnosti.



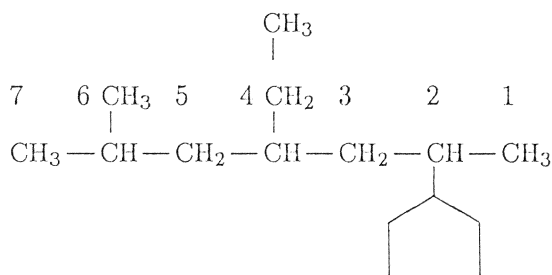
cyklopentan



1-ethyl-3-methylcyklohexan

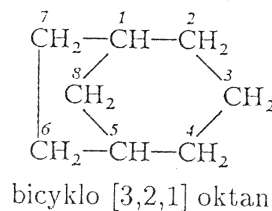
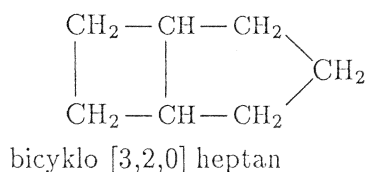


3-methylcyklopentyl



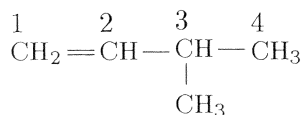
2-cyklopentyl-4-ethyl-6-methylheptan

Nasycené bicyklické uhlovodíky se označují názvem alkanu o celkovém počtu uhlíků v molekule, přičemž se před názvem uvede prefix **bicyklo-**. Počet uhlíkových atomů v každém ze tří můstků spojujících oba společné atomy uhlíku se uvede čísla v sestupném pořádku umístěnými v hranatých závorkách:

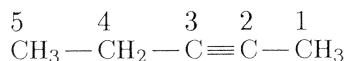


Nenasycené alifatické uhlovodíky

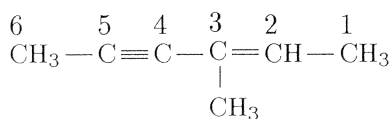
Přítomnost násobných vazeb se vyjádří v názvu náhradou zakončení **-an** zakončením **-en** (alken) vyjadřující dvojnou vazbu, či **-in** (alkin) vyjadřující trojnou. Při větším počtu násobných vazeb se mezi kmen názvu a násobící prefixy zakončení vsouvá samohláska -a- usnadňující výslovnost: hexadien, oktatriin. Hlavní řetězce nenasycených uhlovodíků se očíslovají tak, aby pro násobné vazby vyšly lokanty co nejnižší, přičemž lokant se týká uhlíku, z něhož vychází násobná vazba ve směru číslování řetězce. Dvojná vazba má při číslování přednost před trojnou, lokant trojné vazby se v tom případě přesouvá před zakončení **-in** :



3-methyl-1-buten



2-pentin



3-methyl-2-hexen-4-in

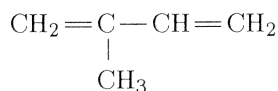
Vžitě jsou triviální názvy :



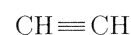
ethylen
(ethen)



propylen
(propen)



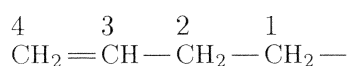
isopren
(2-methyl-1,3-butadien)



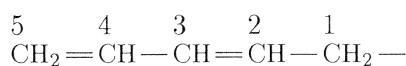
acetylen
(ethin)

Od alkenů se odvozuje několik typů substituentů:

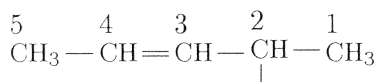
- a) názvy jednovazných zbytků se vytvářejí z názvu alkenu a zakončení **-yl** (**alkenyl**), přičemž při číslování má přednost uhlík s volnou valencí:



3-butenyl

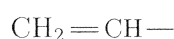


2,4-pentadienyl

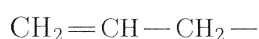


3-penten-2-yl

Běžné jsou triviální názvy :

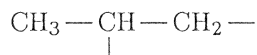
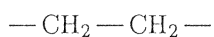


vinyl



allyl

- b) méně běžné jsou názvy zbytků, u nichž jsou dvě valence na různých uhlících (až na jednovazný zbytek). Názvy se vytvářejí zakončením **-ylen** (**alkylen**) :

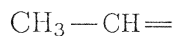


methylen

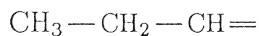
ethylen

1,2-propylen

c) jen omezeně se vyskytují dvojnásobné zbytky s oběma volnými valencemi na jednom uhlíku. Názvy se vytvářejí z názvu alkyly a zakončení **-iden** (alkyliden):

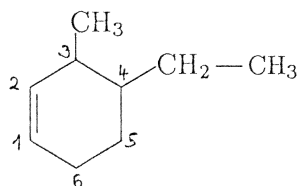


ethyliden

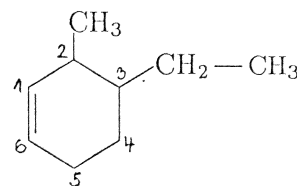


propyliden

Dosud uvedená pravidla platí rovněž pro vytváření názvů cyklických nenasycených uhlovodíků. Násobné vazby mají při číslování přednost před substituenty. Pozor však na možnost chyby, způsobenou snahou o co nejnižší lokant dvojnásobné vazby:



a nikoli

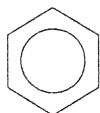


4-ethyl-3-methyl-1-cyklohexen

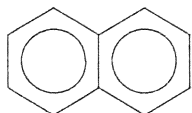
Byla by porušena zásada, že nejnižší lokant má ten uhlík, z něhož vychází dvojnásobná vazba ve směru číslování cyklického řetězce.

Aromatické uhlovodíky

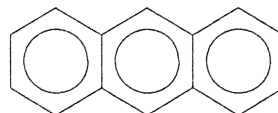
Pro nejběžnější aromatické uhlovodíky se používá vžitých triviálních názvů :



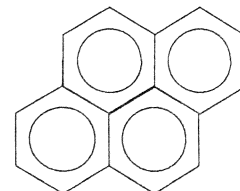
benzen



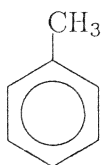
naftalen



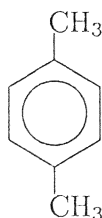
antracen



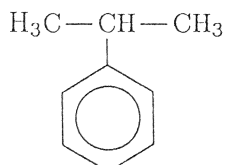
pyren



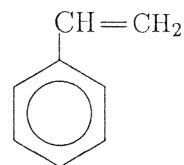
toluen



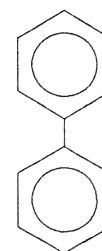
p-xylen



kumen

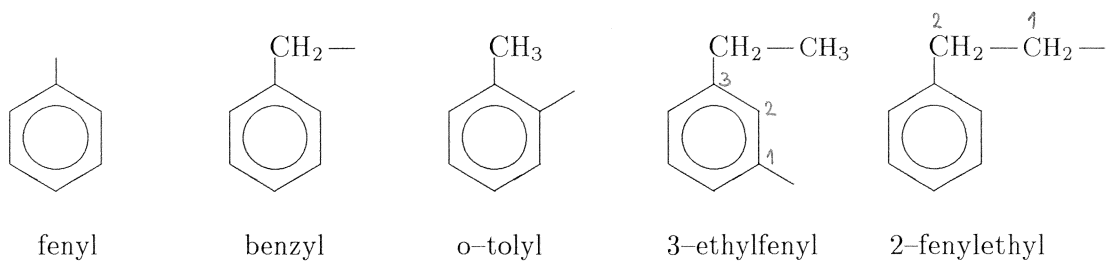


styren

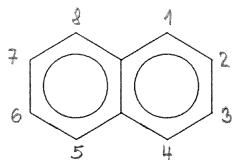


bifenyl

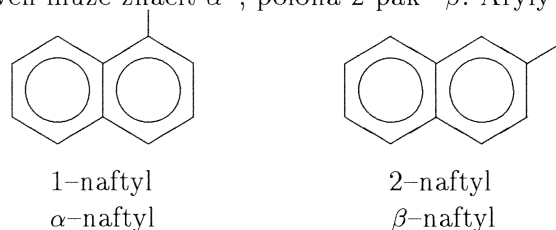
Jednovazné substituenty odvozené od aromatických uhlovodíků (arenů) jsou **aryly**:



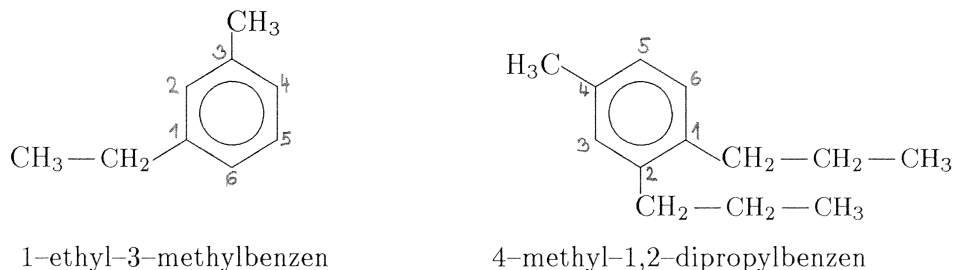
Zatímco u benzenu je všech šest poloh rovnocenných, pro značení atomů uhlíku v naftalenu platí:



Poloha 1 se zároveň může značit α -, poloha 2 pak $-\beta$. Aryly se nazývají :



U substituovaného benzenu se substituenty řadí abecedně. Stále platí zásada co možná nejnižších lokantů:



U disubstituovaného benzenu lze vzájemnou polohu substituentů vyjádřit též známými písmenkovými prefixy:

o- (*ortho-*) pro 1,2-; *m-* (*meta-*) pro 1,3-; *p-* (*para-*) pro 1,4-

Při třech stejných substituentech jsou opět tři isomery. Dává se přednost číslování, ve starší literatuře se však vyskytuje :

1,2,3- *vic-* (vicinální = sousední)
1,2,4- *asym-* (asymetrický)
1,3,5- *sym-* (symetrický)

2.5.3 Názvosloví derivátů uhlovodíků

Obecné zásady

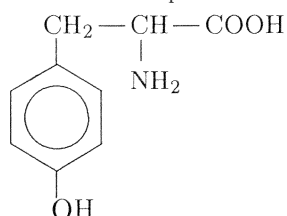
Deriváty uhlovodíků obsahují v molekule alespoň jeden atom jiného prvku, či skupinu s jiným prvkem. Při tvoření jejich názvů je třeba postupovat podle těchto základních pravidel:

a) zvolí se nejvhodnější názvoslovný princip - nejobecnější je substituční,

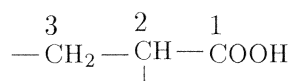
- b) určí se základní struktura sloučeniny, která se stává základem názvu a pojmenuje se,
- c) určí se hlavní skupina a vyjádří se příslušným zakončením,
- d) určí se ostatní skupiny a substituenty a vyjádří se příslušnými předponami,
- e) podle zásad uvedených již u uhlovodíků se sestaví úplný název sloučeniny. Předpony se řadí abecedně.

Pojmem **topicita** se vyjadřuje, na kolika místech uhlíkového řetězce došlo k substituci atomů vodíku jinými atomy či skupinami atomů. Substituované sloučeniny se pak označují jako mono-, di- až polytopické.

Příkladem může být vytvoření systematického názvu přirozené aminokyseliny tyrosinu :



Podle substitučního názvoslovného principu je základní strukturou tříuhlíková nasycená karboxylová kyselina - propanová kyselina. Karboxyl $-\text{COOH}$ je názvoslovně nejvýznamnější, číslování proto začíná od něj :

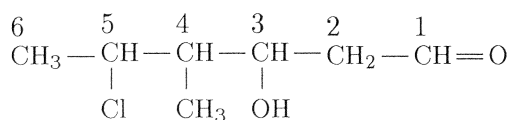


Na druhém uhlíku je aminoskupina (2-amino-), na třetím fenyl, který však je ještě v *para*-poloze substituován hydroxylovou skupinou: 3-(*p*-hydroxyfenyl-). Úplný systematický název pak zní :

2-amino-3-(*p*-hydroxyfenyl)-propanová kyselina

Závorka v názvu znamená, že se celá tato část vztahuje k lokantu 3.

Obdobně se vytváří název sloučeniny:



Základem je šestiuhlíkový aldehyd hexanal, čísluje se od jeho funkční skupiny - tedy zprava. Při abecedním řazení substituentů je třeba připomenout, že písmeno **ch** se považuje za **c**. Název tedy bude:

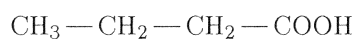
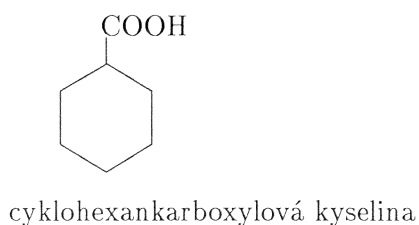
5-chlor-3-hydroxy-4-methylhexanal

Pro určování hlavního názvu a pojmenování ostatních skupin je třeba znát nadřazenost základních skupin. Následující přehled je seřazen podle klesající priority (tab.6).

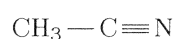
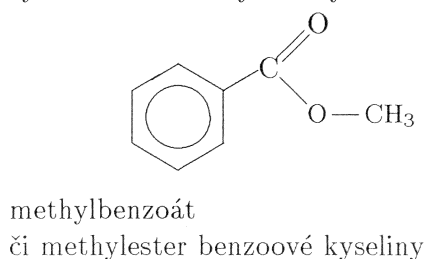
Tab.6 Charakteristické skupiny a substituenty podle klesající priority

Typ látky	Vzorec	Předpona	Zakončení
Kationty	— Y(+)	-	-onium
Karboxylová kyselina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	karboxy-	-karboxylová kyselina
Sulfonová kyselina	— (C)OOH	-	-ová kyselina
Sůl karbox. kyseliny	— (C)OOMe (Me=kov)	-	-át, -oát, -an
Ester	— (C)OOR	-	-át, -oát, -an
Acylohalogenid	— (C)OX	-	-oylohalogenid -ylhalogenid
Amidy	— (C)ONH ₂	-	-amid
Nitril	— C≡N	kyan-	-karbonitril
	— (C)≡N	-	-nitril
Aldehyd	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—(C)} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	oxo-	-al
Keton	$\begin{array}{c} \text{—(C)—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	oxo-	-on
Alkohol	— OH	hydroxy-	-ol
Fenol	— OH	hydroxy-	-ol
Thiol	— SH	merkpto-	-thiol
Amin prim.	— NH ₂	amino-	-amin

Atomy uhlíku uvedené v závorkách jsou zahrnuty do názvu základní sloučeniny, nikoli však do zakončení nebo prefixu. Je to zřejmé na příkladu karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů:

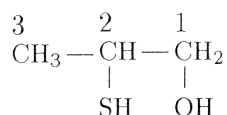
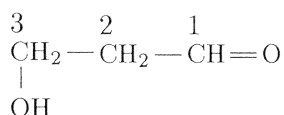


butanová kyselina



acetonitril
či nitril octové kyseliny

Jako základní struktura se tedy vyhledá část molekuly s charakteristickou skupinou řazenou v tabulce 6 nejvýše. Ostatní skupiny se již řadí jako předpony:

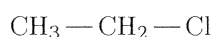


Název levé sloučeniny je 3-hydroxypropanal, nemůže být obráceně 3-oxopropanol. Obdobně 2-merkaptopropanol a nikoli hydroxy-2-propanthiol.

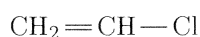
Násobné vazby se v souladu s předchozí kapitolou vždy vyznačují zakončením a jsou nadřazeny (mají tedy přednost při číslování řetězců) skupinám, které se používají v substitučním názvosloví vždy jako předpony: -X (tj. F, Cl, Br, I), -NO₂ (nitro-), -NO (nitroso-), -OR (alkoxy-) a uhlíkové zbytky (R-). Všechny tyto skupiny se řadí abecedně.

Halogenderiváty

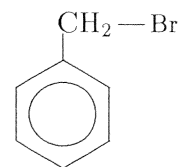
Halogeny budou souhrnně v dalším textu značeny -X. Pro trihalogenderiváty methanu CHX₃ se používají vžitá triviální názvy haloformy - chloroform, bromoform, jodoform. *Radikálové názvy* se vytvářejí z názvu alkyly či arylu a zakončení -halogenid:



ethylchlorid

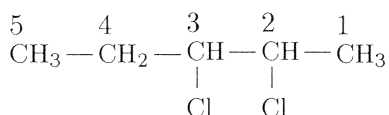


vinylchlorid

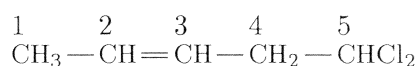


benzylbromid

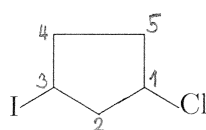
Nejobecnější použití mají *substituční názvy*, které se vytvářejí podle zásad uvedených v předešlé části kapitoly:



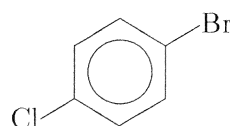
2,3-dichlorpentan



5,5-dichlor-2-penten



1-chlor-3-jodcyklopentan



1-brom-4-chlorbenzen

Substitučního principu se používá i v názvech sloučeniny, kde je halogen vedlejší skupinou.

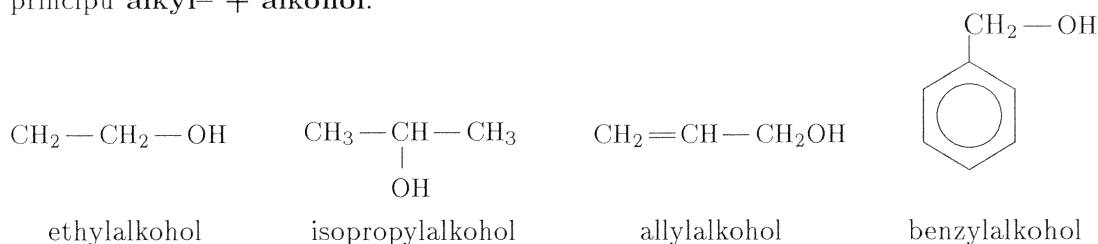
Hydroxyderiváty

Alkoholy a fenoly

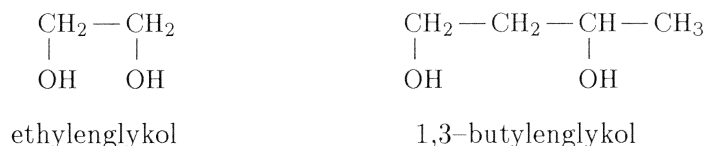
Je-li hydroxylová skupina -OH názvoslovně skupinou hlavní, existují tři možnosti :

- Omezený počet sloučenin má vžitá **triviální** názvy: glycerol (1,2,3-propantriol), fenol, resorcinol (1,3-benzendiol) a řada dalších, zejména u fenolů. Pětuhlíkové alkoholy se dříve běžně označovaly jako amylalkoholy.

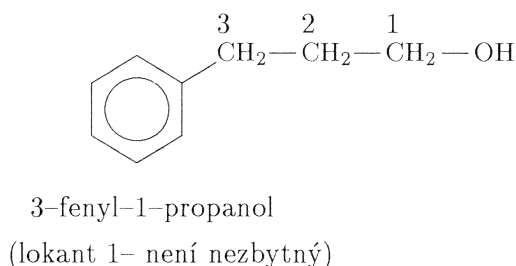
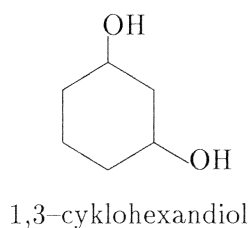
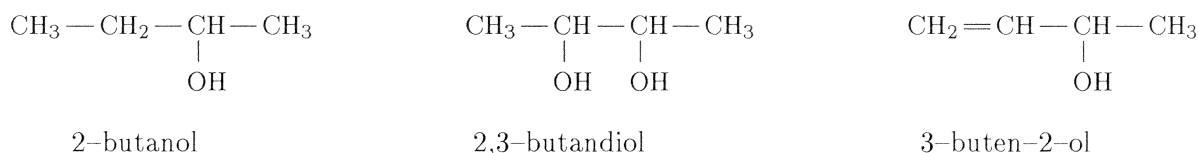
b) Pro hydroxyl vázaný na alifatický uhlík lze pro jednofunkční alkoholy použít radikálového principu **alkyl-** + **alkohol**:



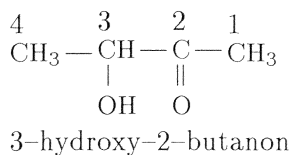
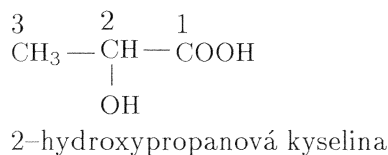
Radikálový princip se dříve používal i pro dvojfunkční alkoholy, takže se s ním můžeme setkat ve formě **alkylen-** + **-glykol**:



c) Obecnou platnost má opět substituční názvosloví, kdy se hydroxyskupina vyjádří zakončením **-ol**. Ostatní zásady zůstávají v platnosti :

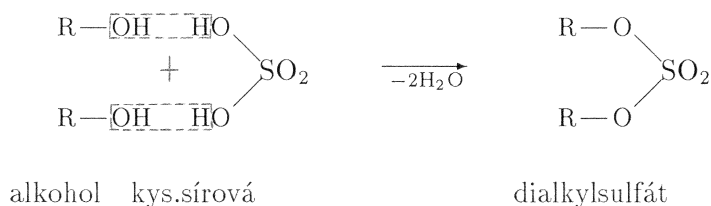


Pokud je **-OH** skupina názvoslovně *vedlejší*, vyjádří se předponou **hydroxy-**:



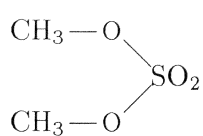
Estery anorganických kyselin

Tyto sloučeniny lze odvodit od alkoholů či fenolů náhradou hydroxylu aniontem anorganické kyseliny, nebo naopak náhradou jednoho či více vodíků kyseliny alkyly či aryly :

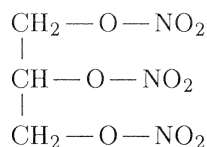


Názvy esterů se tvoří takto:

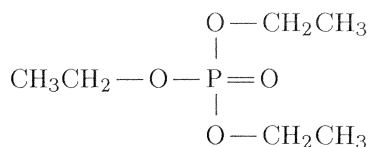
- a) jsou-li nahrazeny všechny vodíky anorganické kyseliny, utvoří se název z prefixů názvů alkylů či arylů, kmene latinského názvu kyseliny a zakončení **-át**:



dimethylsulfát

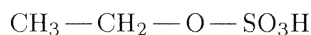
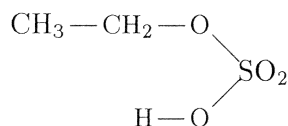


trinitrát glycerolu



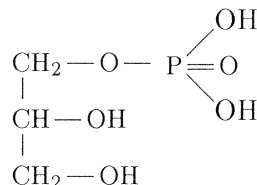
triethylfosfát

- b) Je-li substituován jen jeden vodík vícesytné kyseliny, vytvářejí se názvy esterů obdobně jako názvy anorganických solí s prefixy **hydrogen-** k určení nesubstituovaných vodíků kyseliny :



ethylhydrogensulfát (ethylsírová kyselina)

(Pozor, nejde o sulfonovou skupinu $-\text{SO}_3\text{H}$, protože síra není vázána přímo na uhlík)



2,3-dihydroxypropyldi-
hydrogenfosfát
(α -glycerolfosforečná kyselina)

Pro přesnost je třeba doplnit, že vedle zakončení **-át** mohou být i estery se zakončením **-it**. Ty se odvozují od anorganických kyselin nižšího oxidačního stupně, jak je patrné z tabulky 7.

Tab. 7 Názvosloví aniontů základních anorganických kyselin

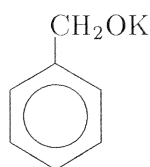
Anion	Název		Anion	Název	
	český	z latiny		český	z latiny
SO_4^{2-}	síran	sulfát	SO_3^{2-}	siřičitan	sulfit
HSO_4^-	hydrogensíran	bisulfát	HSO_3^-	hydrogensiřičitan	bisulfit
NO_3^-	dusičnan	nitrát	NO_2^-	dusitan	nitrit
PO_4^{3-}	fosforečnan	fosfát	PO_3^{3-}	fosforitan	fosfit
ClO_3^-	chlореčnan	chlorát	ClO_2^-	chloritan	chlorit
ClO_4^-	chloristan	perchlorát	ClO^-	chlornan	hypochlorit
CO_3^{2-}	uhličitan	karbonát			
HCO_3^-	hydrogenuhličitan	bikarbonát			

Soli alkoholů a fenolů

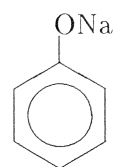
Anionty odvozené od alkoholů nebo fenolů se utvářejí zakončením **-olát** a název soli má dvě varianty:



ethanolát sodný
natriumethanolát



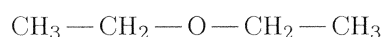
benzylalkoholát
draselný
kaliumbenzylalkoholát



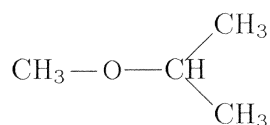
fenolát sodný
natriumfenolát

Ethers

Pro většinu jednoduchých etherů je použitelné radikálové názvosloví, řadící alkyly či aryly abecedně před funkční název **-ether**:

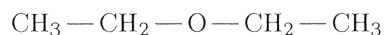


diethylether

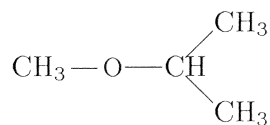


isopropylmethylether

Obecnější použití má substituční princip označující skupinu R-O- jako **alkoxy-** u běžných skupin (methoxy-, fenoxo- atp.), avšak přesněji **alkyloxy-** :

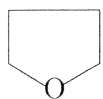


ethoxyethan



2-methoxypropan

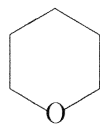
U cyklických etherů je třeba si zapamatovat:



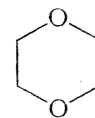
oxolan
(tetrahydrofuran)



oxiran
(dříve ethylenoxid)



oxan

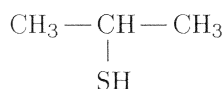


1,4-dioxan

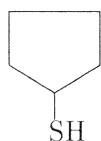
Sloučeniny obsahující síru

Thioly

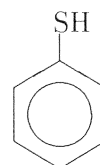
Je-li skupina -SH názvoslovně hlavní, připojuje se zakončení **-thiol** substitučním principem k názvu uhlovodíku (**alkanthiol**), nebo starším a méně vhodným způsobem radikálově zakončením **-merkaptan** (alkylmerkaptan). Pokud je skupina -SH vedlejší, vyjadřuje se prefixem **merkapto-**:



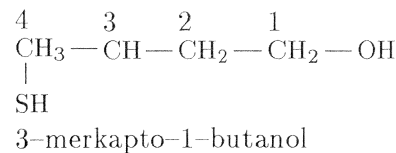
2-propanthiol
isopropylmerkaptan



cyklopentanthiol
cyklopentylmerkaptan

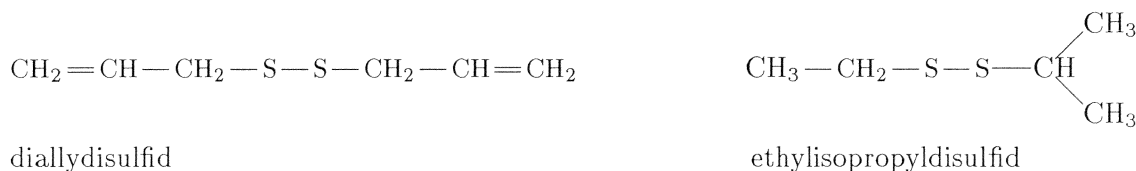
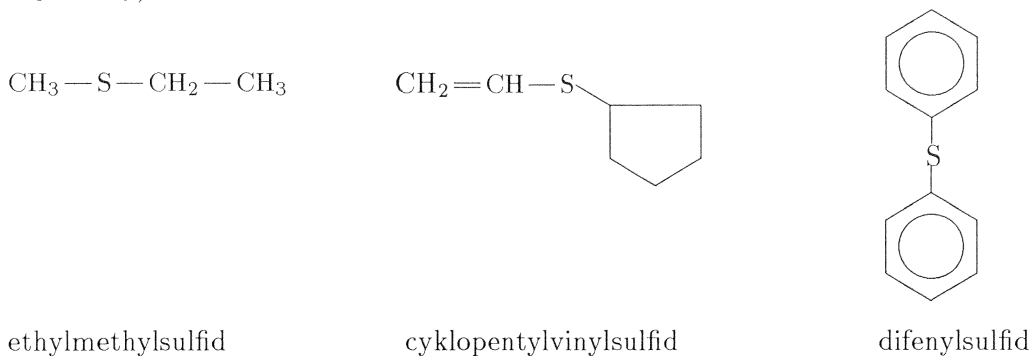


benzenethiol
(vžitý název thiolenol)

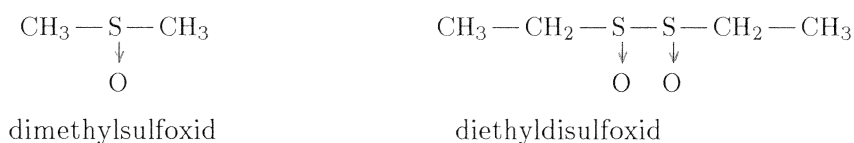


Sulfidy a disulfidy, sulfoxidy

Z názvoslovných možností je nejjednodušší radikálový princip, zřejmý z následujících příkladů (srovnej ethery):

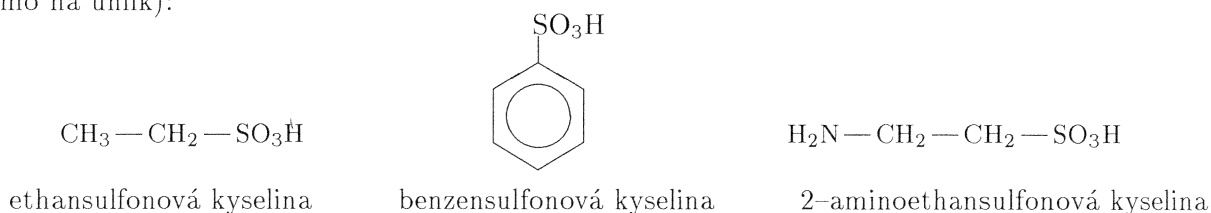


V sulfoxidech došlo k oxidaci síry, názvoslovně se sulfid (či disulfid) nahradí zakončením **sulfoxid** (disulfoxid):

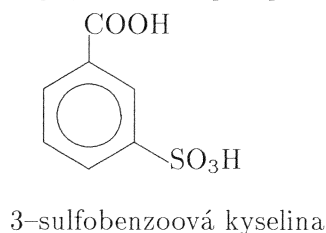


Sulfonové kyseliny a jejich deriváty

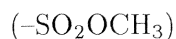
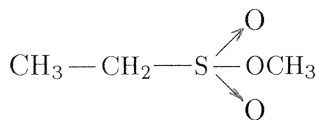
Pokud je sulfonová skupina $-\text{SO}_3\text{H}$ skupinou hlavní, připojuje se substitučním principem zakončením **-sulfonová kyselina** k názvu základní sloučeniny (pozor, na rozdíl od sulfátů je síra vázána přímo na uhlík):



Je-li sulfonová skupina názvoslovně vedlejší, označí se předponou **sulfo-**:

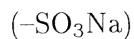
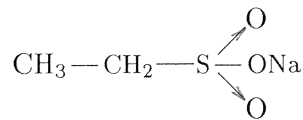


Názvy funkčních derivátů sulfonových kyselin se vytvářejí obdobně jako deriváty kyselin karboxylových připojením příslušného zakončení k základnímu názvu:

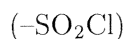
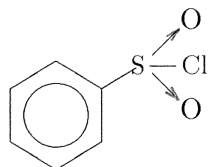


Methylethansulfonát

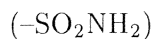
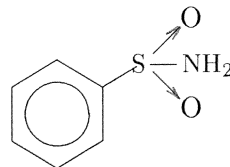
methylester ethansulfonové kyseliny



natriumethansulfonát



benzonsulfonylchlorid

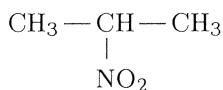


benzonsulfonamid

Sloučeniny dusíku

Nitro- a nitrososloučeniny

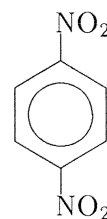
Názvosloví je velmi jednoduché, protože se podle substitučního principu použije předpony **nitro-** pro skupinu $-\text{NO}_2$ a **nitroso-** pro skupinu $-\text{NO}$:



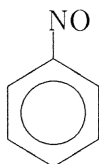
2-nitropropan



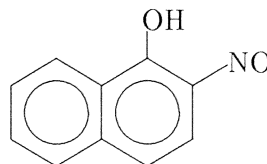
dinitromethan



1,4-dinitrobenzen



nitrosobenzen



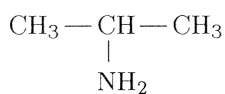
2-nitroso-1-naftol (β -nitroso- α -naftol)

Aminy a amoniové soli

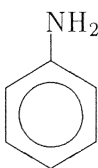
Aminy jsou sloučeniny, které se odvozují od amoniaku náhradou jeho vodíků uhlíkovými zbytky. Formální náhradou jednoho vodíku vznikají aminy **primární** ($\text{R}-\text{NH}_2$), dvou vodíků **sekundární**

($\text{R}-\text{NH}-\text{R}$) a třech vodíků **terciární** ($\text{R}-\text{N}(\text{R})_2$).

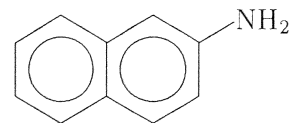
Běžné jsou názvy využívající radikálového principu:



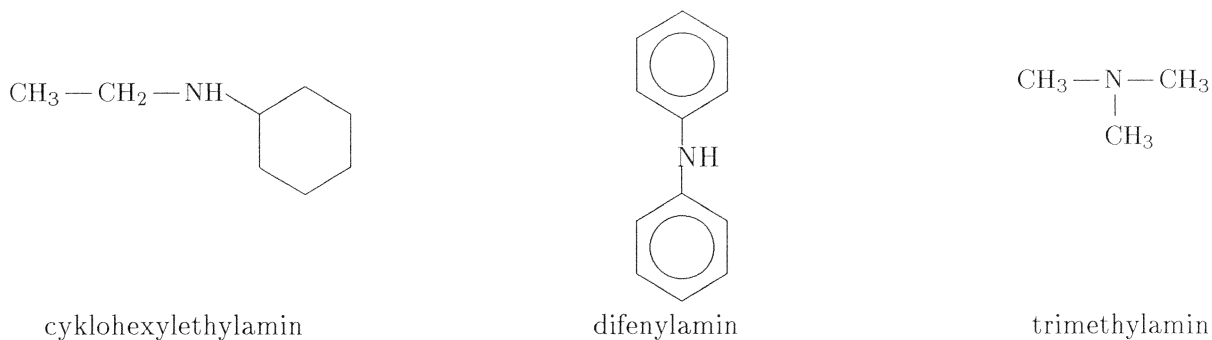
2-propylamin
isopropylamin



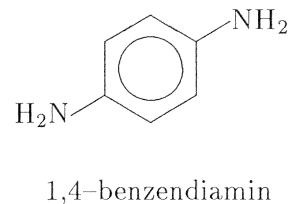
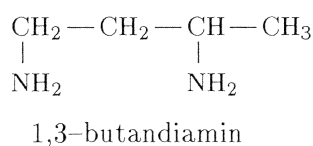
fenylamin
(vžitý triviální název anilin)



2-naftylamin

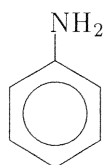


Substitučního principu se zakončením **-amin** k základnímu názvu se používá zejména u více-funkčních primárních aminů:

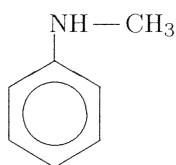


Jestliže je třeba vyjádřit substituci v $-\text{NH}_2$ skupině uhlíkovými zbytky ($-\text{NHR}$, $-\text{N}(\text{R})_2$),

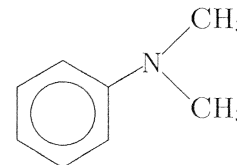
předradí se před prefix(y) morfem(y) N, příp. N,N :



anilin

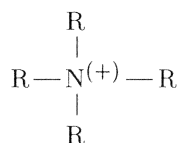


N-methylanilin

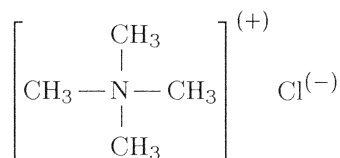


N,N-dimethylanilin

Jako amoniové kationty se označují skupiny odpovídající plně substituovanému amonnému iontu (amoniu) $\text{NH}_4^{(+)}$:



Česká varianta názvu amoniové soli uvádí nejdříve anion a poté kation jako název uhlíkových zbytků se zakončením amonný :



chlorid tetramethylamonný
tetramethylamoniumchlorid

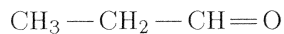
Sloučeniny obsahující skupinu $\text{C}=\text{NH}$ se nazývají **iminy**.

Karboonylové sloučeniny

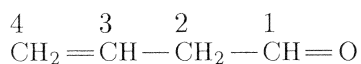
Jedná se o látky obsahující karboonylovou funkční skupinu $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$. V užším pojetí se sem řadí aldehydy, ketony a chinony.

Aldehydy

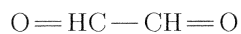
Je-li aldehydická skupina názvoslovně hlavní, tvoří se název zakončením **-al**, připojeným k názvu uhlovodíku, nebo jeho derivátu. Lokant 1- se neuvádí, protože aldehydická skupina je na začátku hlavního řetězce:



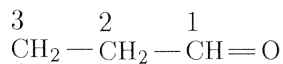
propanal



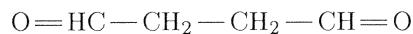
3-butenal



ethandial



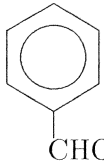
3-hydroxypropanal



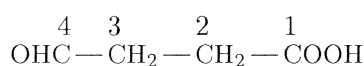
butandial

Druhý běžný typ názvosloví vyplývá z toho, že aldehydy úzce souvisejí s karboxylovými kyselinami, které z nich snadno vznikají oxidací. Tyto názvy se vytvářejí z kmene latinského názvu kyseliny (acidum ...) a zakončení **-aldehyd**. Přehled názvů běžných aldehydů je zahrnut v tabulce 8.

Tab.8. Názvy běžných aldehydů

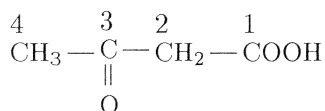
Vzorec	Odvozen od kyseliny		Názvy	
	acidum	česky		
Jednofunkční:				
H—CHO	formicum	mravenčí	formaldehyd	methanal
CH ₃ —CHO	aceticum	octová	acetaldehyd	ethanal
CH ₃ CH ₂ —CHO	propionicum	propionová	propionaldehyd	propanal
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	butyricum	máselná	butyraldehyd	butanal
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	isobutyricum	isomáselná	isobutyraldehyd	isobutanal
CH ₂ =CH—CHO	acrylicum	akrylová	akrylaldehyd (běžně akrolein)	propenal
	benzoicum	benzoová	benzaldehyd	benzenkarbaldehyd
Dvojfunkční:				
OHC—CHO	oxalicum	šťavelová	glyoxal	ethandial
OHC—CH ₂ —CHO	malonicum	malonová	malonaldehyd	propandial
OHC—(CH ₂) ₂ —CHO	succinicum	jantarová	sukcinaldehyd	butandial

Pro odvozování názvů dalších aldehydů lze využít latinských názvů kyselin v tabulce 9 na str. 102. Je-li aldehydická skupina názvoslovně vedlejší, uvádí se předponou **oxo-** :



4-oxobutanová kyselina

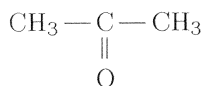
Lokant je třeba uvádět, protože stejnou předponu oxo- má i ketoskupina, která by mohla být vázána v polohách 2- či 3- :



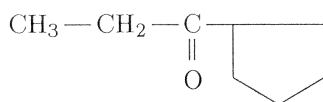
3-oxobutanová kyselina

Ketony

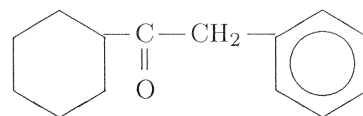
Substitučním principem se názvy ketonů vytvářejí připojením zakončení **-on** k základnímu názvu. Je tím vyjádřena záměna —CH₂— skupiny skupinou —CO—. Pro jednoduché ketony se využívá rovněž radikálově funkčního principu: skupina —CO— se vyjádří funkčním jménem **-keton**, před které se abecedně řadí prefixy obou uhlíkových zbytků:



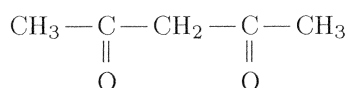
propanon
dimethylketon



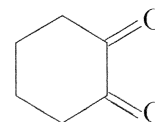
cyklopentylethylketon



benzylcyklohexylketon



2,4-pentandion

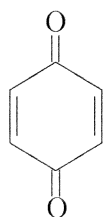


1,3-cyklohexandion

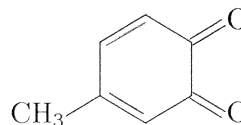
Jak již bylo uvedeno, názvoslovně vedlejší ketoskupina se vyjadřuje prefixem **oxo-**.

Chinony

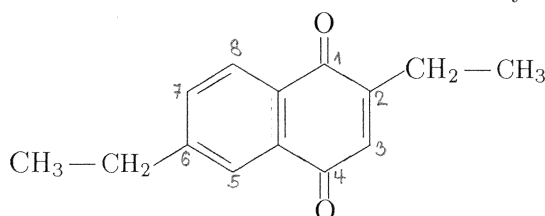
Jedná se o skupinu diketonů odvozených od aromatických uhlovodíků přeměnou dvou $-\text{CH}=\text{CH}-$ skupin na $-\text{CO}-$ skupiny a s tím spojeného přesunu dvojných vazeb do nového konjugovaného systému. Názvy se vytvářejí připojením zakončení **-chinon** k poněkud upravenému názvu aromatické sloučeniny:



1,4-benzochinon



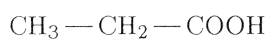
4-methyl-1,2-benzochinon



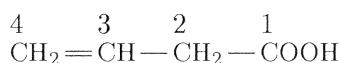
2,6-diethyl-1,4-naftochinon

Karboxylové kyseliny

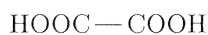
Obsahují v molekule jednu či více karboxylových skupin $-\text{COOH}$. Název karboxyl je formálně vytvořen z **karbonylu** $-\text{CO}-$ a **hydroxyly** $-\text{OH}$. Protože je karboxyl názvoslovně prakticky nejvýznamnější (viz tab. 6 na s. 44), vytvářejí se systematické názvy zakončením **-ová** či **-diová kyselina** k názvu uhlovodíku či jiné sloučeniny. Přítomnost jiných skupin se vyjadřuje předponami:



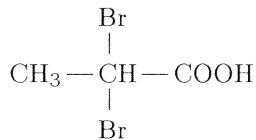
propanová kyselina



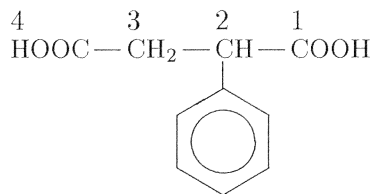
3-butenová kyselina



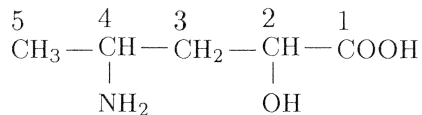
ethandiová kyselina



2,2-dibrompropanová kyselina



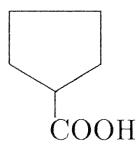
2-fenylbutandiová kyselina



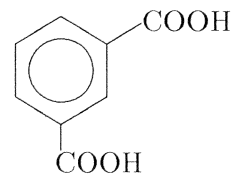
4-amino-2-hydroxypentanová kyselina

U karboxylových kyselin však ve velkém rozsahu přetrvávají triviální názvy (methanová = mravenčí kyselina, atd.), jejichž přehled bude uveden v tabulkách 9 a 10 na s. 102, 103.

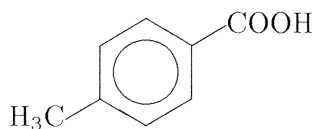
Pokud je karboxyl substituentem cyklu, používá se alternativního názvosloví, v němž se $-\text{COOH}$ vyjádří zakončením **-karboxylová kyselina**. V tom je již zahrnut uhlíkový atom karboxylu:



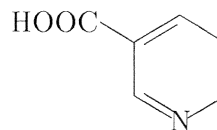
cyklopentankarboxylová kyselina



1,3-benzendikarboxylová kyselina

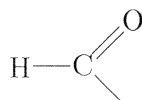


4-methylbenzenkarboxylová kyselina

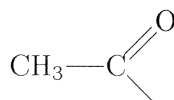


3-pyridinkarboxylová kyselina

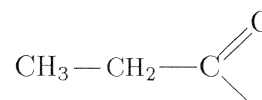
Formálním odtržením $-\text{OH}$ skupiny z karboxylu vzniká zbytek kyseliny označovaný **acyl** (z lat. *acidum* = kyselina). Název se vytváří z latinského kmene triviálního názvu a zakončení **-yl**, nebo z kmene systematického názvu, v němž se zakončení **-ová kyselina** nahradí **-oyl**:



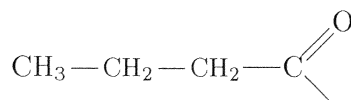
formyl; methanoyl



acetyl; ethanoyl



propionyl; propanoyl



butyryl; butanoyl

Názvy acylů jsou potřebné pro vytváření názvů některých funkčních derivátů kyselin. Jejich přehled je v tabulce 10 na s. 103.

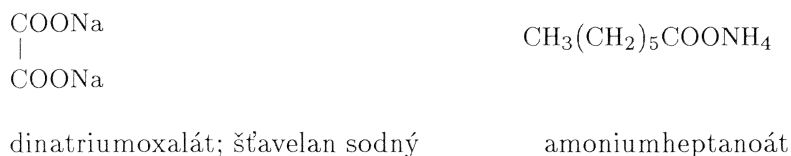
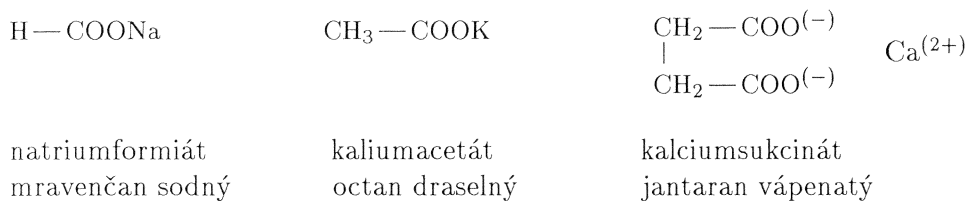
Funkční deriváty karboxylových kyselin

Funkční deriváty jsou takové, kdy došlo v karboxylu k záměně vodíku ($\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O—A} \end{array}$),

hydroxyly ($\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{A} \end{array}$), popř. celé skupiny (nitrily $\text{—C}\equiv\text{N}$) jinou charakteristickou skupinou.

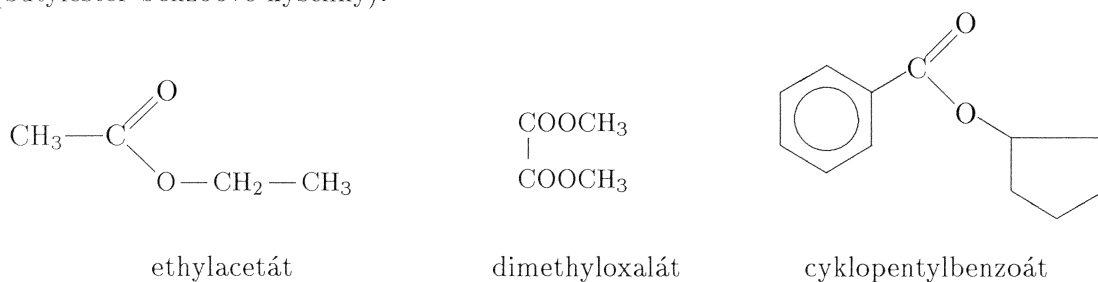
Soli

Pro soli jednodušších kyselin, s nimiž se budeme nadále setkávat, se názvy vytvářejí z latinského názvu kationtu, kmene latinského či systematického názvu kyseliny a zakončení **–át**. Pro soli kyselin, které mají triviální názvy českého původu, lze použít obdobného způsobu jako při tvorbě anorganických solí:



Estery

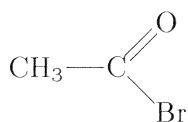
Zásady názvosloví jsou obdobné jako u solí, název kationtu je nahrazen názvem uhlíkového zbytku. Starší názvy jednoduchých esterů kyselin s českými triviálními názvy (mravenčan methylnatý, máselnan ethylnatý) by se již neměly používat. Pro ústní komunikaci se připouštějí opisné názvy (butylester benzoové kyseliny).



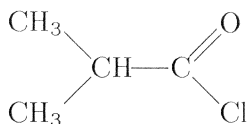
Halogenidy kyselin

Vyznačují se skupinou $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{X} \end{array}$.

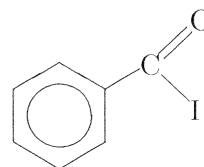
Názvy se vytvářejí z názvu acylu příslušné kyseliny a zakončení **–halogenid**. Připouští se i opisný způsob: halogenid příslušné kyseliny:



acetylbromid
ethanoylbromid
bromid octové
(ethanové) kyseliny



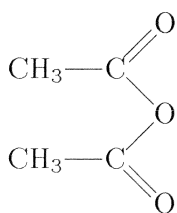
isobutyrylchlorid
isobutanoylchlorid
chlorid isomáselné
(isobutanové) kyseliny



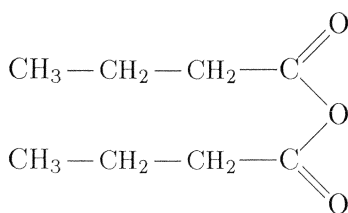
benzoyljodid
benzenkarbonyljodid
jodid benzoové kyseliny

Anhydridy kyselin

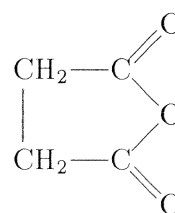
Deriváty, které se odvozují formálním odtržením vody ze dvou karboxylů, se jmenují anhydridy. Názvy se vytvářejí z kmene latinského či systematického názvu kyseliny a zakončení **-anhydrid**. Je možný i opisný způsob: anhydrid příslušné kyseliny:



$(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$
acetanhydrid
anhydrid
octové kyseliny

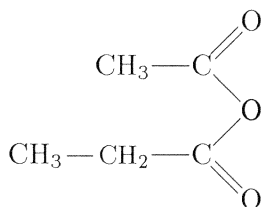


$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$
butyranhydrid
anhydrid
máselné kyseliny



sukcinanhydrid
anhydrid
jantarové kyseliny

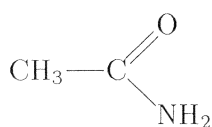
Anhydridy dvou různých kyselin (smíšené) se tvoří opisně, pořadí kyselin je abecední:



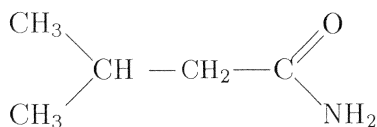
anhydrid octové a propionové kyseliny

Amidy

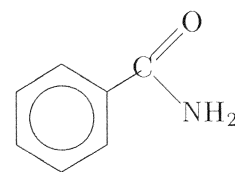
Je-li hydroxyl v karboxylu nahražen skupinou $-\text{NH}_2$, vznikají amidy $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, jejichž názvy se vytvářejí z kmene základního systematického či latinského názvu kyseliny a zakončení **-amid**. Možný je i opisný způsob:



ethanamid
acetamid
amid octové kyseliny

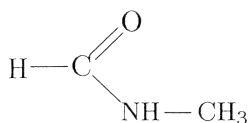


isopentanamid
isovaleramid
amid isovalerové kyseliny

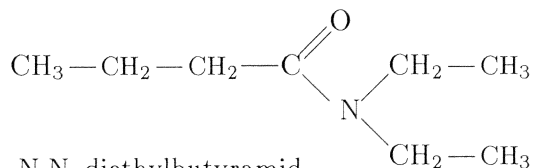


benzenkarboxamid
benzamid
amid benzoové kyseliny

Amidy mono- či disubstituované na dusíku se pojmenovávají takto :



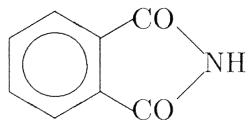
N-methylformamid
N-methylmethanamid



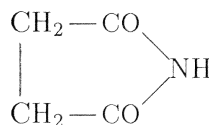
N,N-diethylbutyramid
N,N-diethylbutanamid

Imidy

Jedná se o derivát dikarboxylové kyseliny, obsahující uspořádání $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$. Vyskytuje se zejména u triviálních názvů, kde se zakončení $-\text{ová}$ kyselina nahradí zakončením **-imid**.



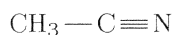
ftalimid
(imid ftalové kyseliny)



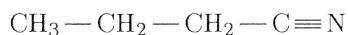
sukcinimid
(imid jantarové kyseliny)

Nitrily

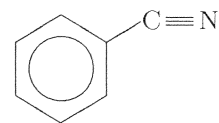
Skupina $-\text{C}\equiv\text{N}$, formálně odpovídající kyanidovému aniontu, se názvoslovně vyznačí zakončením **-nitril** k názvu základní sloučeniny (přičemž se do ní počítá i uhlík nitrilové skupiny). Z triviálních názvů kyselin se název vytvoří náhradou **-yl** v acylu zakončením **-onitril**:



ethannitril
acetonitril
nitril octové kyseliny



butannitril
butyronitril
nitril máselné kyseliny

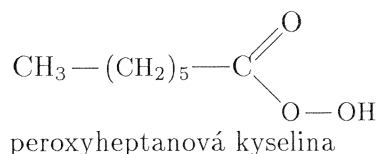


benzenkarbonitril
benzonitril
nitril benzoové kyseliny

Peroxykyseliny

Kyseliny typu $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$ se nazývají peroxykyseliny.

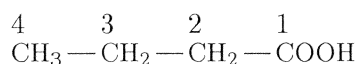
Názvosloví je jednoduché: před triviální či systematický název kyseliny se uvede prefix **peroxy-**:



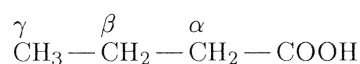
Určitou variantou jsou vžitě názvy: permravenčí, peroctová, perbenzoová kyselina.

Substituční deriváty karboxylových kyselin

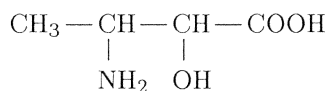
Substituční deriváty jsou takové, u nichž došlo k náhradě jednoho či několika vodíků v alifatickém či aromatickém řetězci různými charakteristickými skupinami. Pro označování poloh substituentů na aromatickém jádře platí zásady uvedené v pasáži o názvosloví aromatických uhlovodíků. Alifatický řetězec systematických názvů se čísluje tak, že karboxyl má lokant 1- a předponami se doplní poloha, počet a druh substituentů. U názvů triviálních se používá písmen řecké abecedy, přičemž α -uhlík je ten, který sousedí s karboxylem. Ostatní zásady zůstávají stejné:



butanová kyselina



másečná kyselina



3-amino-2-hydroxybutanová kyselina

β -amino- α -hydroxymásečná kyselina

2.5.4 Názvosloví heterocyklických sloučenin

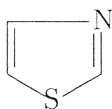
Názvy běžnějších heterocyklických sloučenin, které obsahují na rozdíl od uhlíkových (karbocyklických) sloučenin v kruhu jeden nebo několik heteroatomů (O, N, S, vzácněji Se, P, Si a další), jsou ve většině případů **triviální**. **Systematické názvy** se vytvářejí z předpony, vyjadřující druh heteroatomu a z kmene, který vystihuje počet všech článků tvořících kruh. Předpony pro jednotlivé heteroatomy jsou:

- oxa-** pro kyslík,
- thia-** pro síru,
- aza-** pro dusík.

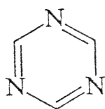
Jsou-li v heterocyklu různé heteroatomy, uvádějí a číslují se v pořadí O > S > N. Pro zakončení názvů existují pravidla, z nichž pro naši potřebu postačí :

- ol pro pětičlenný nenasycený kruh,
- in pro šestičlenný nenasycený kruh,
- an pro šestičlenný nasycený kruh neobsahující dusík.

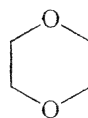
Aplikace těchto zásad je zřejmá z příkladů :



1,3-thiazol

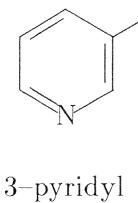
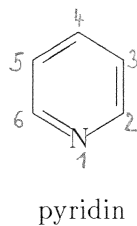
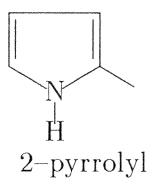
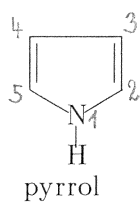


1,3,5-triazin

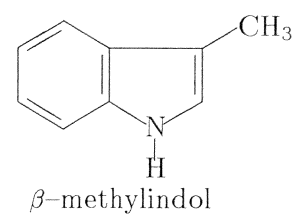
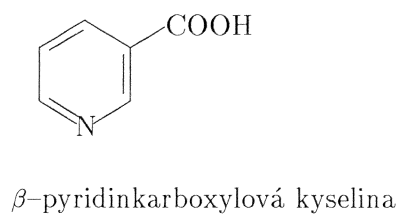
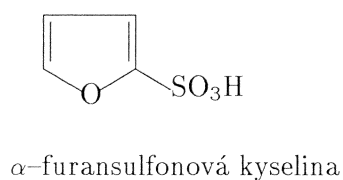
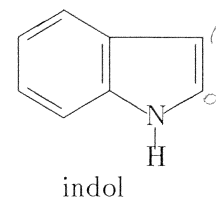
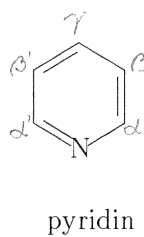
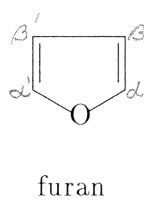


1,4-dioxan

Pro číslování článků heterocyklů potřebné pro udání polohy substituentu neplatí vždy zásada, že heteroatom má nejnižší číslo. Konkrétní číslování proto bude uvedeno podle potřeby až v kapitole 3.8. Názvy heterocyklických zbytků se vytvářejí zakončením -yl ke kmeni triviálního či systematického názvu:



Ve starších názvech se setkáváme s dříve častým označováním poloh substituentů řeckými písmeny u heterocyklů s jedním heteroatomem :



3. Systematická část

3.1. Uhlovodíky

Uhlovodíky, tedy nejjednodušší sloučeniny pouze dvou prvků, jsou základem systému organických sloučenin. Kromě členění uvedeného na s. 30 se často dělí na nasycené (alkany) a nenasycené (alkeny, alkiny, aromáty), nebo na alifatické (alkany, alkeny, alkiny) a aromatické.

3.1.1 Alkany

Alkany (dříve parafiny) mají rovný či rozvětvený uhlíkový řetězec a obsahují pouze vazby C—C a C—H. Jejich názvosloví je uvedeno na s. 38. Alkany s přímým řetězcem (n-alkany) lze odvodit od methanu CH₄ náhradou vodíku skupinou —CH₃. Takto se vytváří *homologická řada*, jejíž členy se navzájem liší o *homologický přírůstek* —CH₂—. S homologickými řadami se budeme setkávat u všech typů derivátů uhlovodíků.

V rozvětvených řetězcích je zřejmé, že postavení jednotlivých atomů uhlíku v molekule není rovnocenné. Podle počtu vazeb, kterými váže uhlíkový atom jiné atomy uhlíku, se rozlišuje :

- *primární* uhlík - váže jen jeden další atom uhlíku,
- *sekundární* uhlík - váže dva,
- *terciární* uhlík - váže tři,
- *kvarterní* uhlík - váže čtyři.

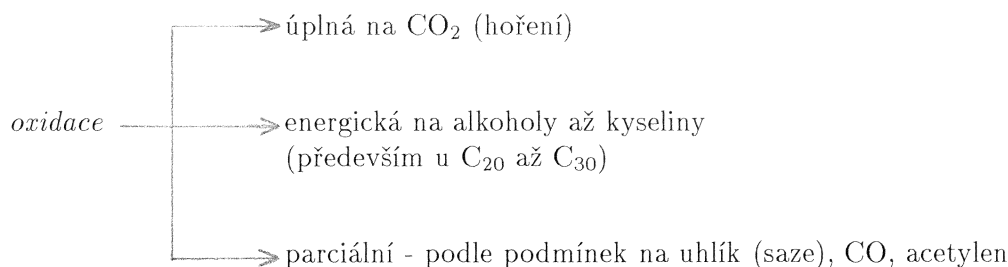
Hlavními **zdroji** alkanů jsou ropa a zemní plyn, v menší míře i bioplyn. Je zajímavé, že se nevelká množství (do 1 g.kg⁻¹ suš.) n-alkanů, především s řetězcem C₂₉ a C₃₁, vyskytují i v běžných travách a jetelovinách.

Z fyzikálních vlastností je třeba brát v úvahu, že alkany jsou lehčí než voda (0,6 - 0,8 g.cm⁻³), a jako typické nepolární látky jsou lipofilní, tedy ve vodě nerozpustné. Tyto skutečnosti hrají roli při kontaminaci životního prostředí ropnými produkty (viz II/82). Vztah mezi strukturou a skupenstvím alkanů byl podrobně uveden na s. 19.

Z obr. 1 je zřejmé, že teplota tání n-dekanu je -30°C. Proto musí být motorová nafta, která má průměrnou délku uhlíkového řetězce C₁₅, pro zimní provoz vozidel zbavena výšemolekulárního podílu.

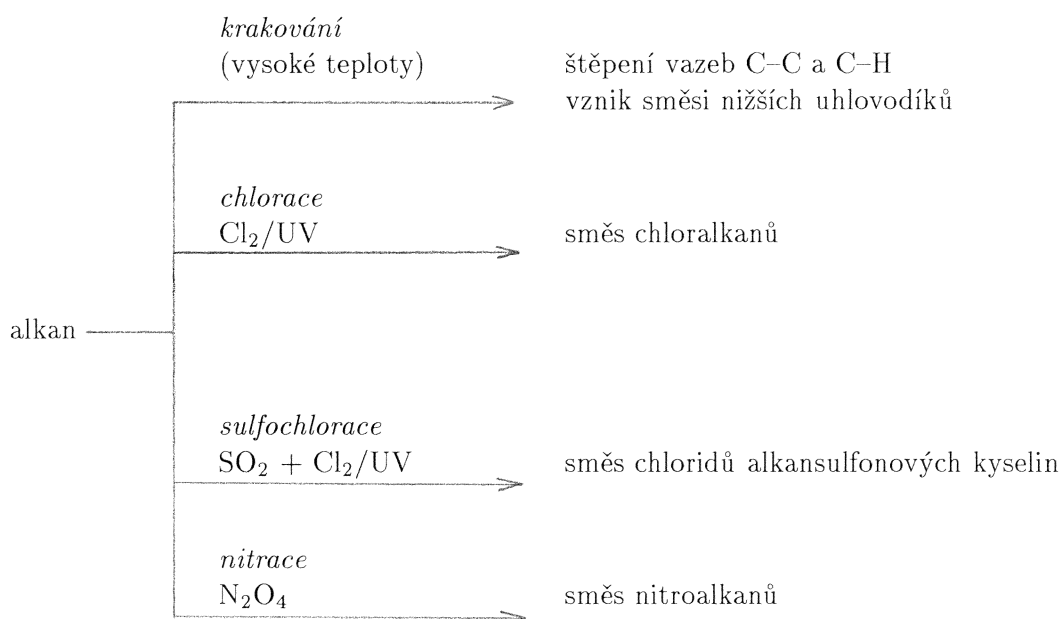
Biologické účinky se projevují především u lidí exponovaných parám pohonných hmot a rozpouštědel na bázi alkanů. Základní je akutní účinek na nervový systém. Nejnižší alkany mají slabý narkotický účinek, maximum je při C₅ až C₉ (tj. u benzinových produktů). S rostoucí délkou řetězce klesá vstřebatelnost, takže např. parafinový olej (kolem C₂₀) se používá jako projímadlo. Schopnost rozpouštět lipidy vede k odtučňování pokožky, největší rizika hrozí při zasažení oční rohovky. Při velké akutní expozici, či při dlouhodobém působení dávek nižších, může dojít i k poškození jater, ledvin, srdce a cév. U olovnatých benzinů navíc přistupuje přítomnost tohoto těžkého kovu.

Chemické vlastnosti jsou určovány jejich nepolárním charakterem. Jsou proto málo reaktivní, což vystihoval jejich původní název parafiny (z lat. *parum affinis* = netečný). Heterolytickým reakcím podléhají pouze za extrémních podmínek. Z omezeného počtu *homolytických* (radikálových) *reakcí* (srovnej s. 18) probíhají následující:



Páry alkanů, především nižších, vytvářejí se vzduchem snadno vznětlivé až výbušné směsi. Toho se jednak využívá v zážehových motorech, ale k hoření může docházet také za nežádoucích okolností.

Typickými reakcemi alkanů jsou:



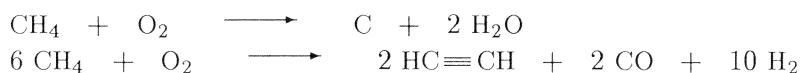
Nevýhodou těchto reakcí je vznik směsi příbuzných látek. Nejvýznamnější je proto krakování některých ropných frakcí a sulfochlorace alkanů s délkou řetězce asi C₂₀ pro výrobu saponátů (srovnej s. 25).

Plynné alkany

Z plynných alkanů je nejvýznamnější methan. Směs propanu a butanů vzniká při krakování některých ropných frakcí a široce se využívá jako palivo. Je sice na rozdíl od svítiplynu obsahujícího oxid uhelnatý prakticky nejedovatá, ovšem rovněž výbušná.

Methan se vyskytuje jako *zemní plyn* a důlní plyn, nebo se vytváří jako různé formy *bioplynu*: při řízených pochodech v čistírnách odpadních vod, u některých velkochovů hospodářských zvířat, ale rovněž ve značných množstvích vzniká jako bahenní plyn v mokřadech, střevní plyn, skládkový plyn, ale také např. životními pochody termitů, či při suché destilaci dřeva. Bioplyn se vytváří za anaerobních podmínek z celulosy činností celulolytických (methanogenních) bakterií. Děj je dvoustupňový: nejdříve z celulosy vznikají karboxylové kyseliny a z těch posléze methan.

Zemní plyn a bioplyn se využívají energeticky jako ušlechtilé palivo, nebo chemicky pro výrobu sazí (gumárenské využití, tiskařská čerň) a acetylenu:



Methan je jedním z plynů, které se mohou podílet na vytváření tzv. skleníkového efektu (viz II/83) tím, že absorbují infračervené záření. Zajímavý je roční odhad globální tvorby methanu až 500 milionů tun, na čemž se podílejí (v milionech tun) zejména:

115	mokřady
70	rýžoviště
80	zvířata (z toho 60 skot)
55	spalování vegetace
45	únik při těžbě zemního plynu
40	termiti

Ropné produkty

Ropa (angl. crude oil, crude petroleum) je velmi pestrá směs alkanů, cykloalkanů, aromátů, ale rovněž znečišťujících siřných a dusíkatých sloučenin. Zastoupení jednotlivých složek je velmi různé podle ložisek. Ropa se dělí frakční destilací na **frakce** (podíly), které jsou stále směsí mnoha složek. Základní frakce s jejich teplotami varu a rozhodující délkou uhlíkových řetězců jsou následující:

benzinová	40 - 180°C	C ₅ - C ₉
petrolejová	180 - 250°C	C ₉ - C ₁₃
plynové oleje (nafta)	250 - 320°C	C ₁₂ - C ₁₆
mazací oleje a parafin	nad 300°C	C ₁₅ - C ₃₀
dest.zbytek (mazut,asfalt)		C ₃₀ - C ₄₀

Pro zvýšení výtěžnosti určitých frakcí se část produktů krakuje. Např. z petrolejové frakce se tak získává benzin a krakovací plyny, které jsou jednak nasycené (methan až butany), jednak nenasycené (ethen, propen a buteny). Nejniževroucí benzinovou frakcí je *petrolether*, který se často používá k extrakci lipidů a dalších nepolárních látek z biologických materiálů.

Pro n-alkany je charakteristické, že po stlačení (kompresi) se vzduchem dochází k jejich samovznícení (detonaci). To je žádoucí u vznětových (dieselových) motorů, ale nežádoucí u motorů zážehových. U těch by docházelo ve směsi alkanů s různou teplotou vzplanutí k zažehnutí v nestejnou dobu, což by mělo velmi nepříznivý vliv na výkon a opotřebení motoru. Tomuto jevu brání *antidetonytory*:

- aromatické uhlovodíky, kterých je v benzínu asi 45 %. S rostoucím podílem se kvalita benzínu zvyšuje, ovšem roste riziko polyaromatických uhlovodíků ve výfukových plynech (viz II/81),
- tetraethyl-, resp. tetramethylolovo (C₂H₅)₄Pb a (CH₃)₄Pb uvolňují po spálení olovo ve formě jeho oxidů a kontaminují prostředí. Obsah olova v tuzemských benzínech sice klesl z 0,7 g·l⁻¹ v 70. letech na současných 0,15 g Pb v litru, ale i to je ekologicky stále nežádoucí,
- organický antidetonátor methyl-terc.butylether (MTBE) se u nás používá od r. 1982, avšak jeho účinnost je nižší než antidetonátorů olovnatých. Využívá se v českém benzínu Natural.

Kvalita benzínu se hodnotí *oktanovým číslem*. Hodnotu 100 má osmiuhlíkový 2,2,4-trimethylpentan, zatímco n-heptan má hodnotu nulovou. Pro motorovou naftu je kritériem *cetanové číslo* (cetan je C₁₆H₃₄) s opačným přístupem: n-cetan má hodnotu 100, zatímco 1-methylnaftalen nulovou.

Ekologická rizika ropných produktů jsou uvedena v části II/82.

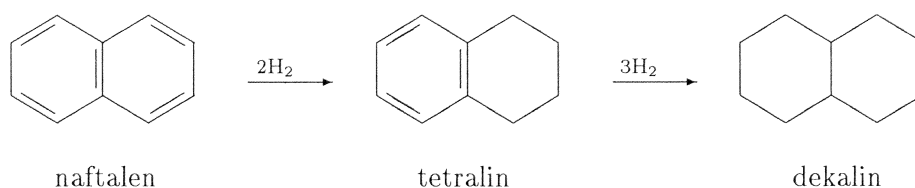
Alternativní pohonné hmoty

Vyčerpávání světových zásob ropy a zemního plynu, které by měly být uchovány jako chemická surovina (tj. zdroj uhlíku), je jedním z důvodů pro hledání obnovitelných (recentních = soudobých) zdrojů energie. Menší význam má zatím využití *bioplynu*. Z přebytků rostlinných produktů s vyšším obsahem sacharidů se v některých zemích vyrábí ethanol, který asi v 15 % přídatku k benzínu slouží jako tzv. *gasohol*.

V našich podmínkách se rychle rozvíjí výroba tzv. *bionafty*. Ta se získává z řepkového oleje, protože délka jeho převážně nenasyčených vyšších mastných kyselin (VMK) je obdobná jako u motorové nafty. VMK však obsahují karboxyl, který zvyšuje svým vodíkovým můstkem teplotu varu a tím i vzplanutí. Proto se musí VMK převést na své estery, nejlépe methylestery, které již vodíkový můstek nemají.

Cykloalkany

Názvosloví bylo uvedeno na s. 39. Vlastnostmi se značně podobají acyklickým alkanům. Cyklopropan se používá jako inhalační narkotikum. Cyklopentan a cyklohexan se vyskytují v některých ropách a využívají se jako nepolární rozpouštědla. Podobné užití mají i tetralin a dekalin, které se získávají hydrogenací naftalenu :



Tetracyklický gonan je základem pestré skupiny přírodních látek - steroidů (viz II/53).

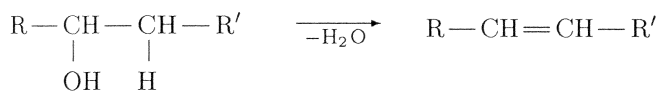
3.1.2 Alkeny

Alkeny (dříve olefiny) se dělí podle počtu dvojných vazeb na monoalkeny, dieny, trieny až polyeny. Jejich názvosloví je uvedeno na s. 40.

Příprava

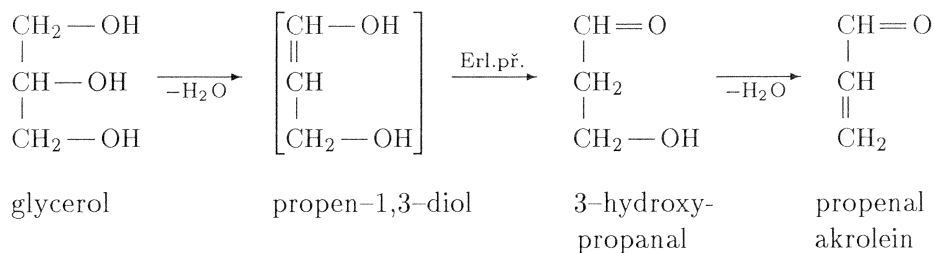
Alkeny C_2 až C_4 používané v těžkém organickém průmyslu se získávají z krakovacích plynů při zpracování ropy. Pro přípravu alkenů slouží **eliminální reakce**:

- **dehydratace alkoholů**:

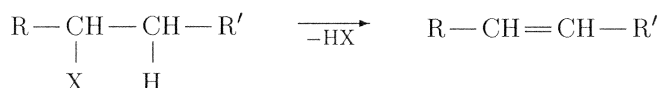


Pro dehydrataci platí několik zásad:

- dehydratačními činidly jsou v laboratorním měřítku H_2SO_4 , H_3PO_4 a další látky, v průmyslové výrobě procházejí páry alkoholu přes katalyzátor (např. Al_2O_3),
- nejdříve jsou dehydratovány terciární alkoholy, nejobtížněji alkoholy primární,
- pro dehydrataci sekundárních a terciárních alkoholů platí *Zajcevovo pravidlo*: vodík se odštěpuje z toho sousedního atomu uhlíku, který má nejmenší počet vodíků. Tyto zásady se uplatní např. při dehydrataci trojfunkčního glycerolu, k níž dochází např. při intenzivním zahřátí tuků. Přednostně se odštěpí sekundární alkoholická skupina, vzniklý enol však podlehne tautomernímu Erlenmeyerovu přesmyku a vzniklý hydroxyaldehyd je dále dehydratován na nenasyčený aldehyd akrolein:

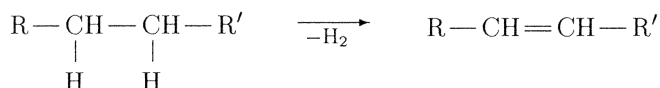


-dehydrohalogenace alkylhalogenidů:



Eliminace se vesměs provádí alkoholickým roztokem KOH. Platí obdobné zásady jako pro dehydrataci alkoholů. Nelze odštěpit pevně vázaný fluor.

-dehydrogenace alkanů:



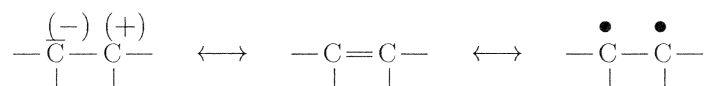
Provádí se při vysokých teplotách za použití katalyzátorů (např. Cr_2O_3). Nevýhodou je vznik směsi alkenů (příp. dienů atd.) s různými polohami dvojných vazeb.

Fyzikální vlastnosti alkenů jsou dost podobné odpovídajícím alkanům. Výraznější rozdíly jsou u teploty tání, která je u alkenů nižší. Konjugovaný systém u některých polyenů (např. karotenoidů) je příčinou jejich barevnosti (srovnej kap. 2.2.3 a II/51).

Rovněž **biologické účinky** alkenů jsou podobné jako u analogických alkanů. Dieny mají silnější dráždivý účinek na dýchací cesty, oči a kůži. Ethen patří mezi regulátory růstu rostlin (fytohormony). Je jediným plynným regulátorem. Vyvíjí se zejména při zrání plodů a omezuje růst mladých částí rostlin. Nejvýznamnější je aplikace při dozrávání banánů.

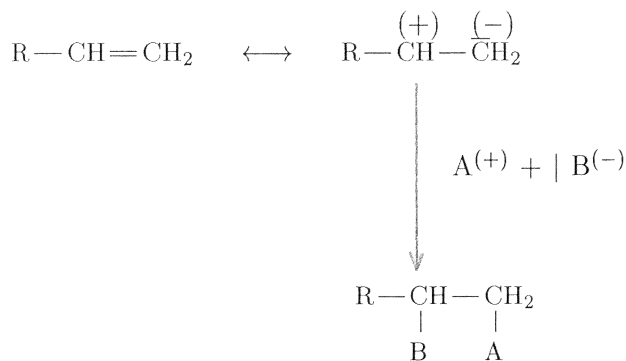
Chemické vlastnosti

Elektronové páry ve dvojně vazbě mají rozdílný charakter. Jedna sdílená dvojice je σ -vazbou, druhá π -vazbou. Elektronové páry π jsou vázány volněji a jsou proto vnímavější vůči vlivům, které mohou způsobit změnu jejich polohy mezi partnery. V závislosti na podmínkách může dojít ke vzniku mezních struktur, které umožňují heterolytický (iontový), či homolytický (radikálový) průběh reakcí (viz s. 17):

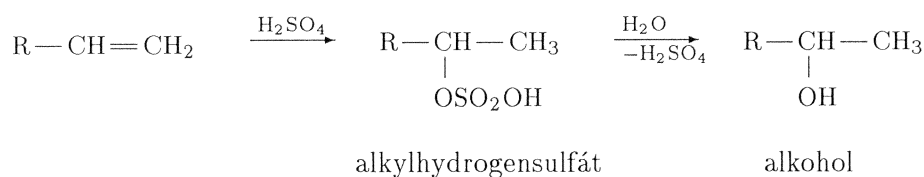


Alkeny jsou proto ve srovnání s alkanami daleko reaktivnější a podléhají reakcím adičním a polymeračním, v menší míře i substitučním.

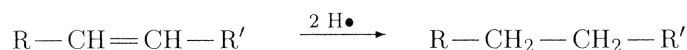
Iontová adice na asymetrické vazby (tj. takové, kdy vázané uhlíky nemají stejný počet atomů vodíku) se řídí *Markovnikovovým pravidlem*: anion se aduje na ten uhlík dvojně vazby, který má menší počet atomů vodíku:



Tímto mechanismem probíhá především *adice halogenovodíků a hydratace*. Přímá adice vody není možná, proto se používá zředěný roztok H_2SO_4 . Polární kyselina sírová se váže za vzniku svého esteru (srovnej s. 46), který se rozloží následnou hydrolýzou :

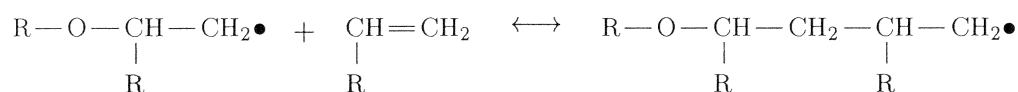
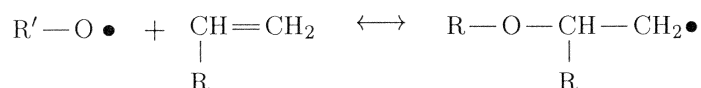


Charakter **radikálové adice** mají zejména *katalyzovaná hydrogenace a polymerační reakce*. Hydrogenace probíhá jako adice atomárního vodíku a významně ji ovlivňují katalyzátory (Pt, Pd):

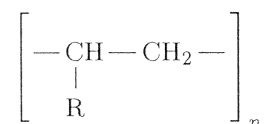


Tato reakce je známá např. ze ztužování rostlinných olejů, tedy nenasycených vyšších mastných kyselin (viz II/48).

Při polymeračních reakcích atakuje radikál (nejčastěji produkt štěpení organického peroxidu) molekulu nenasycené sloučeniny tak, že vzniká jiný radikál. Ten reaguje s další nenasycenou molekulou a děj se mnohokrát opakuje:



takže v molekule polymeru se opakuje uspořádání

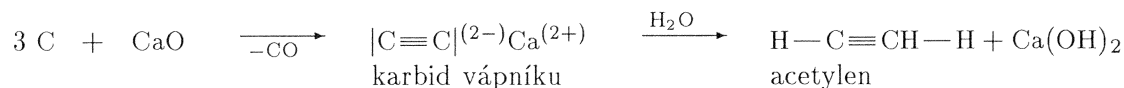


Jestliže je R- rovno:

Mravenčí kyselina podlehne v silně oxidačním prostředí oxidaci na kyselinu uhličitou. Ta se v kyselém prostředí rozloží na CO₂ a vodu. Podobným sledem reakcí, avšak daleko pomaleji, probíhají rovněž postupné změny při žluknutí, uvedené v prvním bodu.

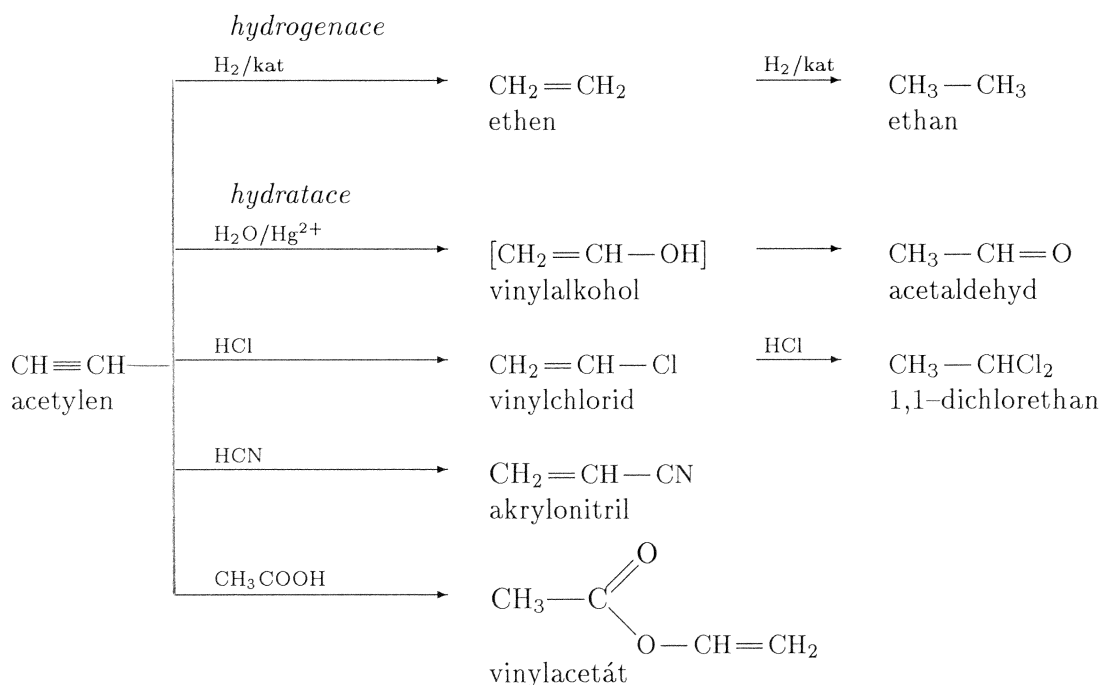
3.1.3 Alkiny

Výskyt trojných vazeb je omezený. Ze skupiny alkinů (acetylenických uhlovodíků) je pro naše potřeby závažný pouze acetylen (ethin), který je především meziproduktem významných chemických výrob. Vyrábí se jednak tradičně rozkladem karbidu vápníku vodou, přičemž výchozí látka se získává při velmi vysokých teplotách z koksu a páleného vápna:



Modernějším způsobem je výroba z methanu (zemního plynu - viz s. 62).

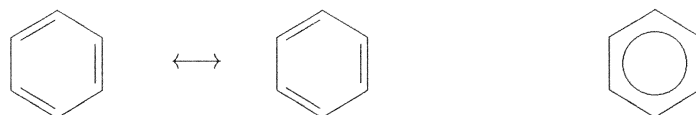
Acetylen se chová jako slabá kyselina a vytváří soli nazývané *acetylidy* či *karbidy*. Acetylen je značně reaktivní, což se projeví zejména v řadě **adičních reakcí**. Z nich jsou technicky důležité zejména:



V závislosti na reakčních podmínkách mohou adice probíhat i do druhého stupně. Při adici chlorovodíku se pak uplatňuje Markovnikovovo pravidlo. Hydratace acetyleny poskytne nestabilní vinylalkohol (enol), který tautomerním (Erlenmeyerovým) přesmykem poskytne acetaldehyd. Tato technicky významná výroba acetylaldehydu se často nazývá *Kučerovova reakce*. Akrylonitril se používá zejména pro výrobu elastických vláken, vinylacetát pro výrobu nátěrových hmot.

3.1.4 Aromatické uhlovodíky

Názvosloví aromatických uhlovodíků (aromátů, arenů) je shrnuto na s. 41. Jako aromatické se označují takové uhlovodíky, které obsahují alespoň jeden *benzenoidní systém*, což je *planární* (rovinový) šestičlenný kruh (jádro), v němž je rovnoměrně rozloženo (delokalizováno) šest π-elektronů. Základní z nich, **benzen**, se zapisuje buď staršími rezonančními vzorci, přičemž oba zápisy jsou rovnocenné, nebo přesněji kružnicí vepsanou do kruhu, která představuje šest delokalizovaných π-elektronů:



Základními **zdroji** arenů jsou kamenouhelný dehet, který vzniká při suché destilaci uhlí v koksárnách a plynárnách a některé druhy ropy (např. bornejská, rumunská). Alkylderiváty aromatických uhlovodíků lze vyrobit Friedelovou–Craftsovou syntézou (viz část chemické vlastnosti).

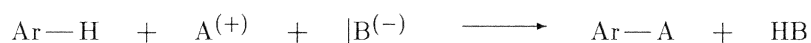
Fyzikální vlastnosti jsou určovány chemickou strukturou. Benzen a jeho běžné alkylderiváty jsou bezbarvé kapaliny lehčí než voda. Naftalen a vyšší areny jsou krystalické. Jako nepolární látky jsou areny nerozpustné ve vodě, jsou však dobře rozpustné v diethyletheru a ethanolu.

Závažnější než u alifatických uhlovodíků jsou **biologické účinky** na člověka. *Benzen* je považován za látku zdravotně velmi nebezpečnou, proto byl a je nahražován rozpouštědly méně nebezpečnými (toluen, xyleny, benziny). Akutní otrava po jeho vdechnutí se projevuje narkózou, křečemi, poškozením dýchacích cest. Chronická otrava se vyvíjí plíživě, dochází k poškození krve a k narušení kostní dřevě. Benzen se rovněž řadí mezi mutageny. *Toluen* působí narkoticky silněji než benzen, což je zneužíváno při fetování. Nenarušuje však krvetvorbu a není mutagenní. Hygienicky je proto podstatně přijatelnější než benzen. Při užití jako rozpouštědla však nesmí být silněji znečištěn benzenem a je třeba brát v úvahu, že se vůči němu může vyvinout závislost. *Xyleny* (dimethylbenzeny) se vesměs používají jako rozpouštědla ve formě technické směsi (tzv. trixylen). Mají rovněž narkotické a dráždivé účinky, přičemž inhalačně je nejvíce jedovatý p-xylen, nejméně m-xylen.

Rizikovou skupinu představují *polyaromatické uhlovodíky* se čtyřmi a více jádry, které jsou uvedeny samostatně (II/81).

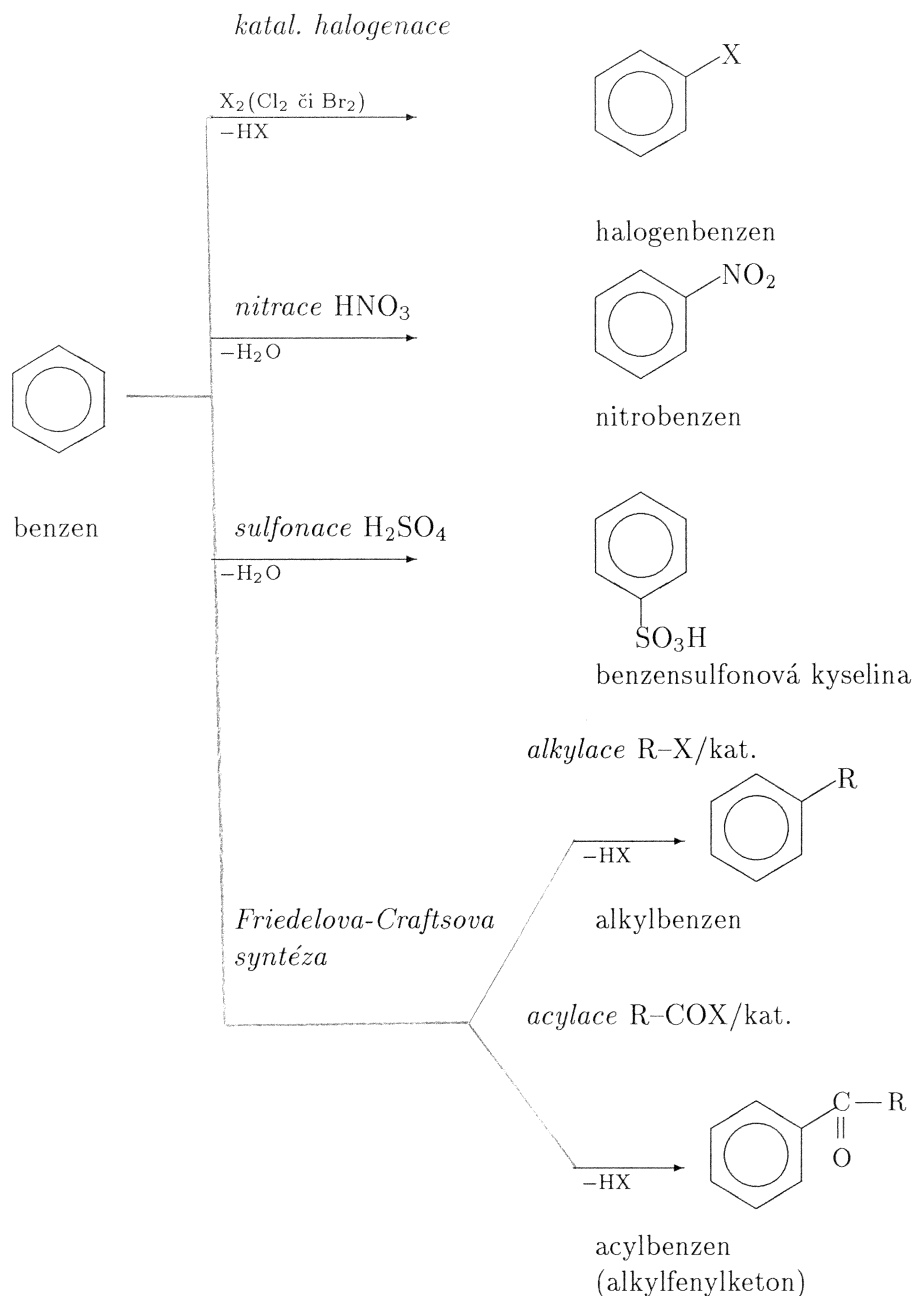
Chemické vlastnosti

Pravidelný benzenoidní systém se vyznačuje zřetelně nižší energií, než by odpovídalo 1,3,5-cyklohexatrienu. Každé narušení tohoto stabilního uspořádání je proto spjato s dodáním energie. Proto jsou adiční reakce, typické pro alkeny, které vedou k trvalému porušení aromatického systému, energeticky nevýhodné. Schůdnější jsou reakce, během nichž dochází jen k dočasnému narušení aromatického systému. K tomu dochází při omezeném počtu **substitučních reakcí**:



Ar- je symbol arylu. K rozštěpení látky A–B na ionty dojde pomocí katalyzátoru, či zvýšené teploty.

Na jádro se naváže vždy kation, jedná se proto o *elektrofilní substituci*. Ta má několik fází (srovnej s. 17). Reakce tohoto typu jsou čtyři:

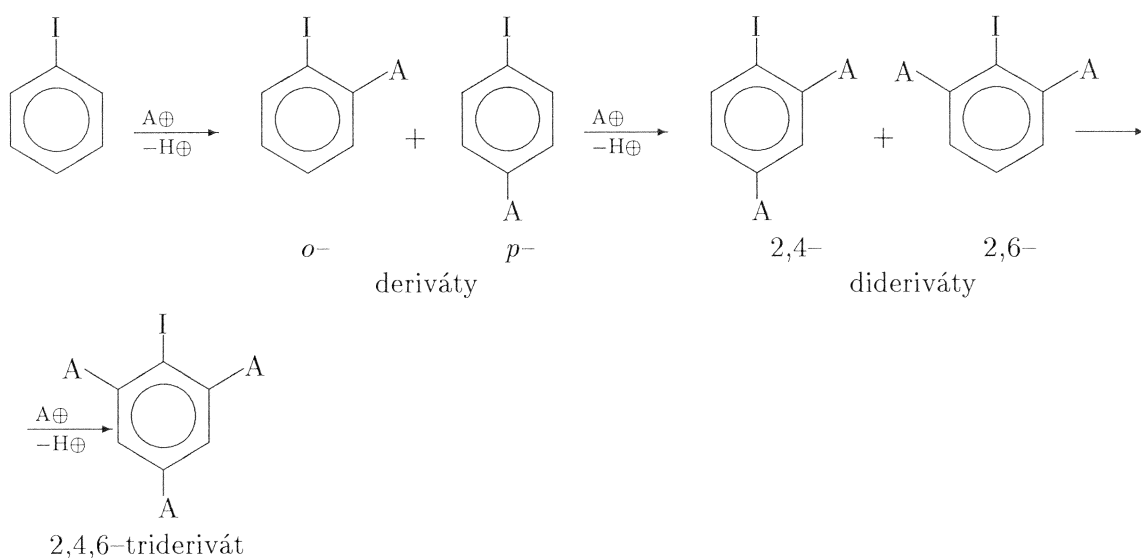


Reakce nemusí končit v prvním stupni, substituce může pokračovat. V tomto případě se uplatní mezomerní efekt a rozdílnost skupin vázaných na jádře (srovnej s. 16). Podle ovlivnění hustoty elektronů se další substituce na benzenovém jádře řídí následujícími empirickými pravidly:

— *substituenty I. třídy* (řádu) aktivují benzenové jádře, takže další substituce probíhá snadněji než u nesubstituovaného benzenu. Substituenty obohacují aromatické jádře o elektrony a záporný náboj se vytváří především v polohách 2- a 4- (*o-* a *p-*). Do této skupiny patří zejména:



Substituce probíhá třístupňově podle schématu (bez stechiometrického vyjádření):



— *substituenty II.třídy* ochuzují aromatické jádro o elektrony a zvyšují záporný náboj v poloze 3- (*m*-). Substituce do druhého stupně (3,5-didervát) probíhá už jen omezeně. Tyto substituenty dezaktivují jádro ve srovnání s nesubstituovaným benzenem. Patří sem zejména skupiny:

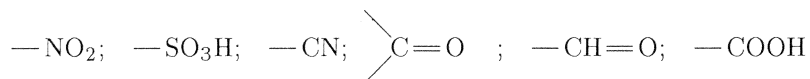
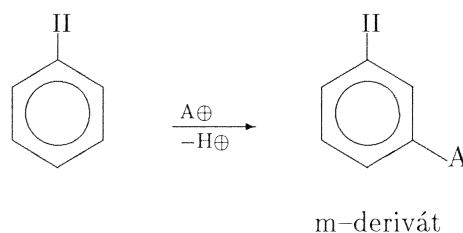
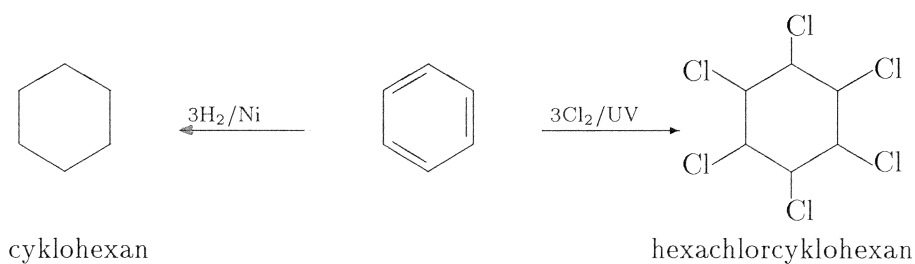


Schéma substituce:

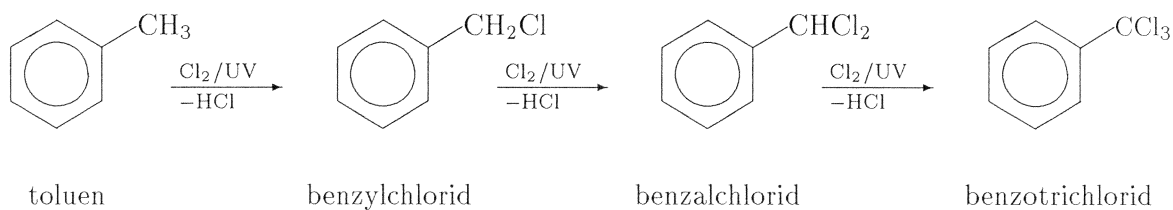


Pro pravidla substituce na vícejaderných arenech je třeba použít učebnic organické chemie.

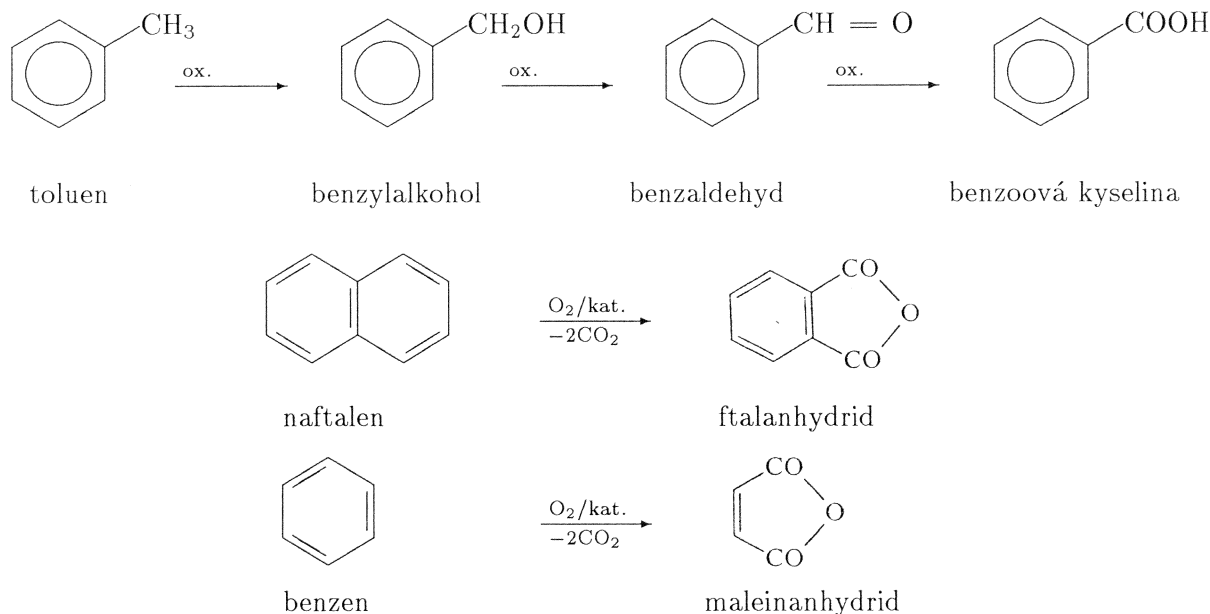
Adiční reakce probíhají radikálovým mechanismem. Technicky významné jsou *katalyzovaná hydrogenace a radikálová chlorace* benzenu:



U toluenu probíhá radikálová chlorace v bočním řetězci (zatímco chlorace katalyzovaná se řídí pravidly substituentů I. třídy):



Dalším typem reakce je **oxidace** arenů. Patří sem *hoření*, které je vzhledem k nízkému poměru vodíku k uhlíku nedokonalé a důsledkem je tvorba sazí a silně čadivý plamen. U alkylderivátů arenů probíhá oxidace v bočním řetězci a může poskytnout až karboxylovou kyselinu. Oxidace naftalenu vede k odbourání dvou atomů a k vytvoření anhydridu ftalové kyseliny. Obdobná oxidace benzenu vede k anhydridu maleinové kyseliny:



3.2. Halogenderiváty uhlovodíků

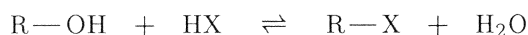
Alkyl- a arylhalogenidy jsou deriváty uhlovodíků, v nichž je alespoň jeden atom vodíku nahrazen některým halogenem, nejčastěji chlorem. Alkylhalogenidy se v přírodě nevyskytují. Jód je vázán na benzenové jádro v molekulách hormonů štítné žlázy thyroxinu (T_4) a trijódthyroninu (T_3) (srovnej II/63). Názvosloví halogenderivátů je uvedeno na s. 45.

Příprava halogenderivátů je možná řadou způsobů, z nichž jsou nejvýznamnější:

a) z *uhlovodíků*:

Tyto postupy byly zahrnuty v chemických vlastnostech jednotlivých skupin uhlovodíků v předešlé kapitole.

b) z *alkoholů* reakcí s halogenovodíky:



Při těchto přípravách je třeba brát v úvahu, že nejnáze reagují alkoholy terciární a nejobtížněji primární, z halogenovodíků nejlépe reaguje HI, nejhůře HCl a HF nereaguje .

c) z *aldehydů a ketonů* lze získat monotopické dihalogenderiváty:



Fyzikální vlastnosti závisí na druhu a počtu halogenů a samozřejmě rovněž na struktuře uhlíkového řetězce. Teploty varu a tání vzrůstají s rostoucí relativní molekulovou hmotností, (např. teplota varu CH_3Cl je -24°C , ale CH_2Cl_2 již 41°C), současně klesá těkavost a hořlavost. Stoupá rovněž hustota, která je u většiny halogenderivátů vyšší než u vody.

Přestože jsou kovalentní vazby mezi atomy uhlíku a halogeny polarizovány, je dipólový moment molekul většiny halogenderivátů nízký. To se týká především vícesubstituovaných sloučenin, protože

dipólový moment molekuly je vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb, takže může dojít k oslabení až úplnému rušení (např. v symetrických molekulách CCl_4 či *trans*-1,2-dichlorethenu). Alkylhalogenidy jsou proto *nepolárními rozpouštědly* schopnými extrahovat škálu nepolárních a slabě polárních sloučenin. Rozpustnost alkyl- a arylhalogenidů ve vodě je nepatrná. Naopak se rozpouštějí v lipidech, takže např. rezidua chlorovaných pesticidů a dalších chlorovaných sloučenin se hromadí v tukových tkáních a podílech (srovnej II/76).

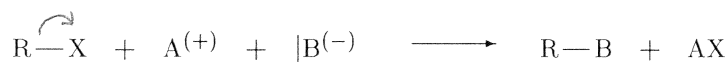
Biologické účinky halogenderivátů uhlovodíků jako celé skupiny jsou nepříznivé a projevují se škálou důsledků. Existují výrazné rozdíly mezi jednotlivými sloučeninami, takže následující zobecnění v sobě skrývá značné výkyvy. Dráždivý účinek je výrazný zejména u nenasycených alifatických halogenderivátů a u alkylaromátů halogenovaných v postranním řetězci. Mnoho látek působí i na nervový systém, a to narkoticky (např. chloroform), či stimulací i depresí centrální nervové soustavy.

Všeobecně, i když s velkými rozdíly, se projevují účinky hepatotoxické a kardiotoxické. Příznaky se obvykle dostavují až se zpožděním. Trvalý výzkumný zájem je věnován mutagenitě a příbuzným jevům. Vznik nádorů u lidí je prokázán po expozici vinylchloridu a obecně jsou obavy i z dalších látek s vinylovou skupinou. U zvířat byly nádory vyvolány řadou halogenovaných uhlovodíků. Obavy jsou i z arylhalogenidů, jako jsou PCB a dioxiny (II/77).

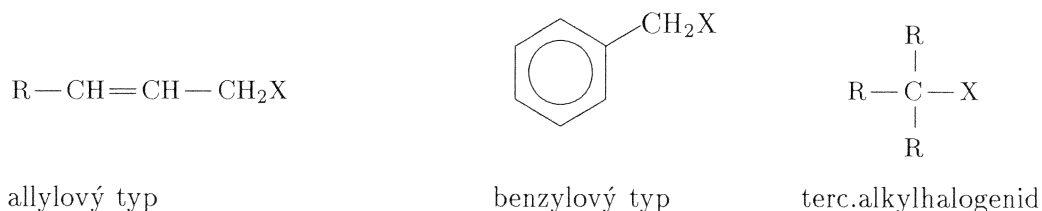
Obecně platí, že vstup halogenu zvyšuje toxicitu ve srovnání s matečnými uhlovodíky. To se plně týká alifatických uhlovodíků, výjimkou je snížení toxicity halogenovaných benzenů vůči benzenu. Výjimečné postavení má rovněž řada fluorovaných derivátů, které jsou nepatrně jedovaté. Pro vícesubstituované alifatické halogenderiváty platí pravidlo, že toxicita roste při rozložení halogenů na více atomech uhlíkového řetězce.

Chemické vlastnosti

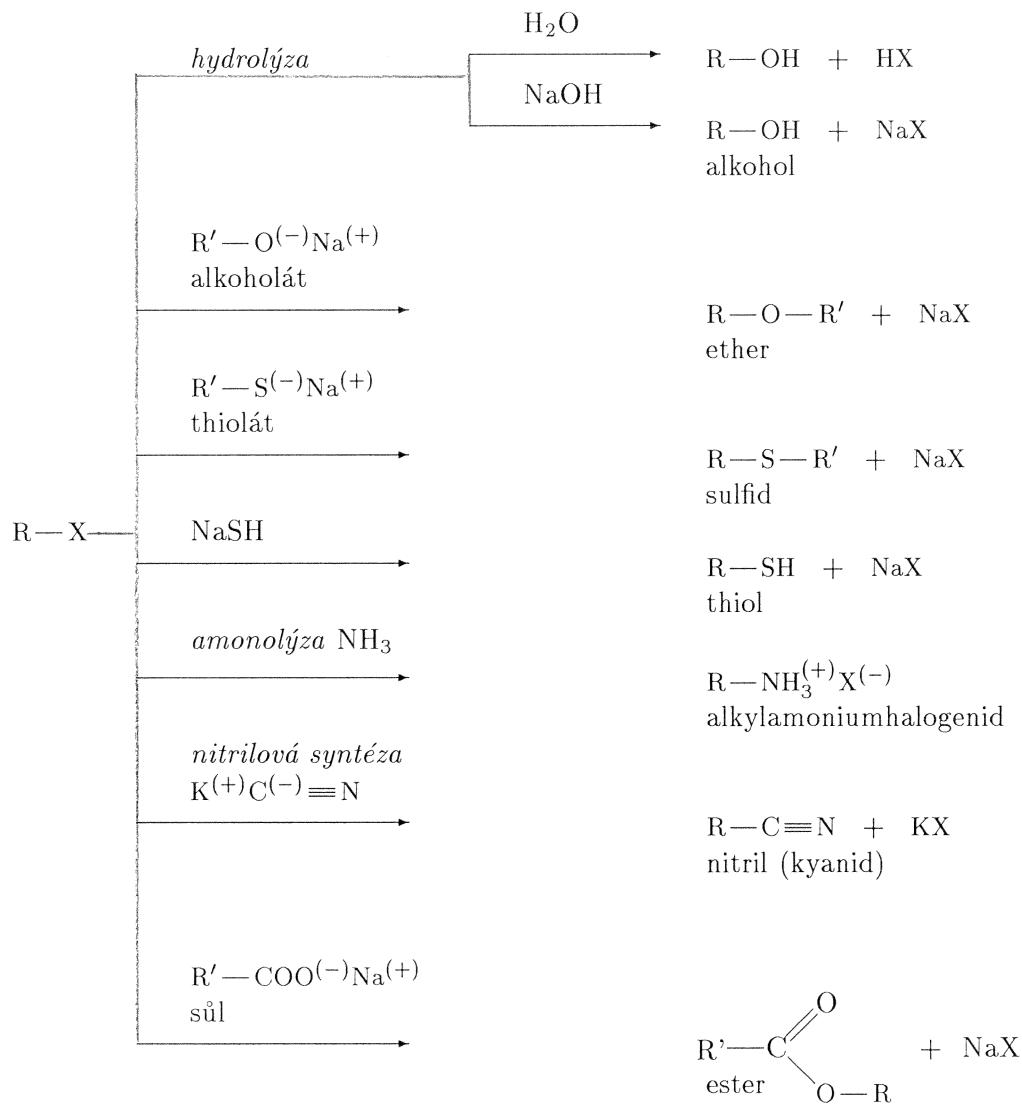
Alkylhalogenidy jsou v důsledku polarizace vazby C–X reaktivní, protože heterolytickou reakcí je možné halogenidový anion nahradit jinou skupinou, která má charakter aniontu, nebo má k dispozici volný elektronový pár:



Probíhá tedy *nukleofilní substituce*. Tomuto typu reakce podléhají nejnárodněji alkyljodidy, nejobtížněji alkylfluoridy, v nichž je fluor vázán velmi pevně. Závisí rovněž na charakteru uhlíkového řetězce. Dobře takto reagují halogenidy allylového a benzylového typu a sloučeniny s halogenem vázaným na terciárním uhlíku:



Těmito substitučními reakcemi je možné připravit širokou škálu derivátů alifatických uhlovodíků, do nichž alkylhalogenidy vnášejí celý uhlíkový skelet, nebo alespoň jeho významnou část. Alkylhalogenidy jsou proto nejvýznamnějšími **alkylačními činidly**:



Při amonolyze reakce nekončí soli primárního aminu ($\text{—NH}_2 \cdot \text{HX}$ čili $\text{—NH}_3^{(+)}\text{X}^{(-)}$), ale pokračuje náhradou dalších atomů vodíku alkyly, takže postupně vznikají soli sekundárního aminu, terciárního aminu až tetraalkylamoniová sůl (srovnej s. 32).

Tyto reakce se však netýkají arylhalogenidů, v nichž jsou halogeny vázány pevněji a jejich substituce probíhá jen velmi omezeně.

Použití halogenderivátů uhlovodíků je velice široké, avšak vzhledem k ekologickým a zdravotním důsledkům je od 70. let omezováno. To platí především pro chlorované pesticidy, PCB a freony, ale rovněž mimořádně toxické dioxiny, které však vznikají jen jako nežádoucí vedlejší produkty (viz II/76-81). Nahrazeny byly rovněž trichlorethylen a tetrachlorethylen používané zejména pro čištění tkanin a odmašťování kovů.

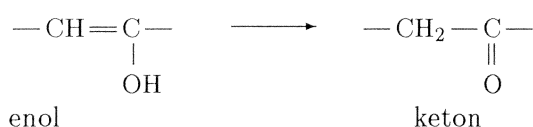
Zvláštní skupinu představují fluorované a fluorchlorované alkylderiváty. Do této skupiny patří kromě freonů (II/80) teflony a inhalační anestetika. Teflony se vyrábějí polymerizací tetrafluorethylenu a pro svoji chemickou stabilitu a fyzikální vlastnosti se používají jako povrchová ochrana proti korozivním látkám a jako samomazná ložiska. Jsou tepelně stálé do teplot asi 300°C , při vyšších teplotách se rychle rozkládají. Produkty rozkladu nejsou zdaleka tak nebezpečné, jak se kdysi zdálo. Nejrozšířenějším inhalačním anestetikem této skupiny je 1-brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethan, u nás vyráběný pod názvem Narcotan.

3.3 Hydroxyderiváty uhlovodíků

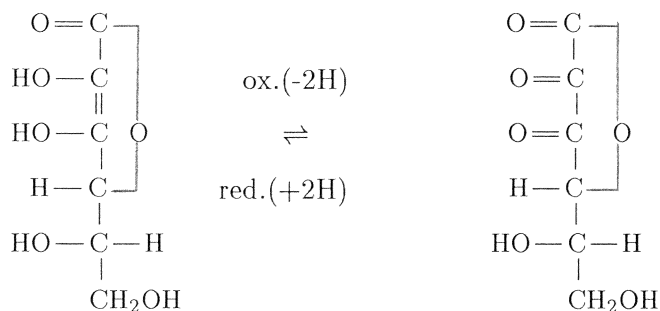
Hydroxyderiváty jsou deriváty uhlovodíků obsahující alespoň jednu *hydroxylovou skupinu* —OH. Pokud je vázána na alifatický uhlík, jedná se o **alkoholy** (R—OH), pokud je vázána na uhlík, který je součástí aromatického jádra, hovoříme o **fenolech** (Ar—OH). Hydroxylová skupina se pak konkrétněji označuje jako alkoholická či fenolická. Zvláštní skupinou jsou **ethery** (R—O—R'), které se často řadí jako samostatný typ organických sloučenin. Pro naše účely je však budeme považovat za hydroxysloučeniny, které vznikají mezimolekulární dehydratací alkoholů a/nebo fenolů:



Zvláštním typem hydroxysloučenin jsou *enoly*, které mají hydroxyl vázaný na uhlík zapojený do řetězce dvojnou vazbou. Snadno přecházejí tautomerním (Erlenmeyerovým) přesmykem ve svůj isomer – aldehyd či keton:



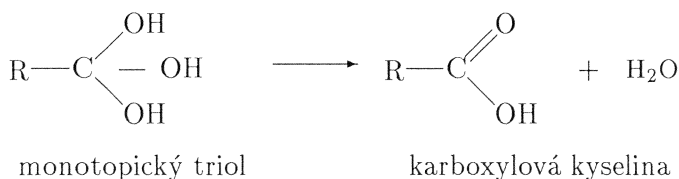
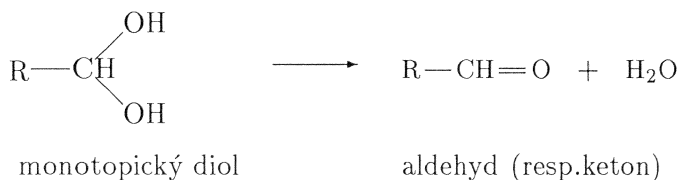
Příkladem přirozeného endiolu je L-askorbová kyselina (vitamin C), která se snadno oxiduje na L-dehydroaskorbovou kyselinu, která je diketonem:



L-askorbová kyselina

L-dehydroaskorbová kyselina

V molekulách vícesytných alkoholů může kterýkoli atom uhlíku vázat jen jednu alkoholickou skupinu. Monotopický diol či monotopický triol proto snadno odštěpují vodu:



Názvosloví hydroxysloučenin je shrnuto na s. 45.

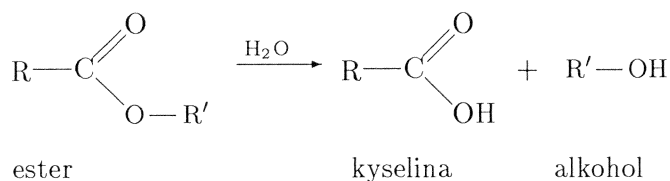
3.3.1 Alkoholy

Alkoholy se dělí podle počtu hydroxylových skupin v molekule na jednosytné, dvojsytné (dioly, dříve glykoly) a trojsytné (trioly). Vícesytné (či vícefunkční) alkoholy se již řadí mezi alkoholické cukry (srovnej II/23). Druhý způsob dělení je podle charakteru na primární, sekundární a terciární. V tomto případě závisí na charakteru uhlíku nesoucího alkoholickou skupinu (přehled viz s. 31).

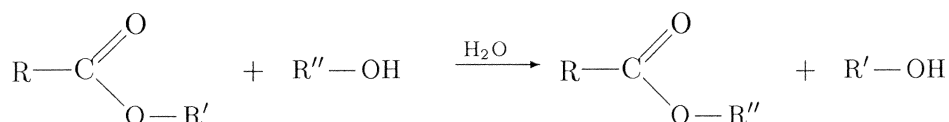
Alkoholy je možné laboratorně **připravovat** a průmyslově **vyrábět** řadou postupů, které lze shrnout do několika skupin:

a) *hydrolytické* postupy:

- *hydrolyza esterů* (srovnej kap. 3.7.4.2) poskytne kyselinu a alkohol. Pokud probíhá v zásaditém prostředí, vzniká sůl a alkohol:



Variantou tohoto postupu je *reesterifikace*:



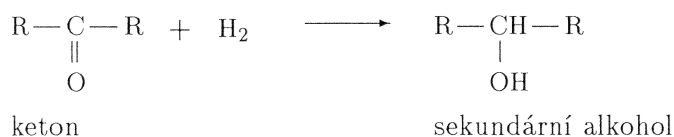
- *hydrolyza alkylhalogenidů* - viz s. 74
- *hydrolyza esterů kyseliny sírové* - viz s. 66

b) *oxidační* postupy:

- *energická oxidace alkenů* poskytující vicinální dioly - viz s. 67
- *oxidace alkylarenů* v řetězci alkyly - viz s. 72

c) *redukční* postupy:

- *hydrogenace aldehydů a ketonů* vedoucí k primárním či sekundárním alkoholům:

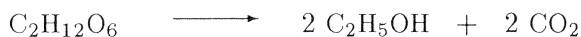


d) *kvasné* postupy :

Některé bakterie a kvasinky vytvářejí z cukerných substrátů jako svůj metabolit některý z alkoholů. Technicky se využívá kvašení pro výrobu:

- čistého glycerolu kvasinkami rodu *Saccharomyces* za přítomnosti siřičitanů,
- 1-butanolu bakterií *Clostridium acetobutylicum*, současně vzniká aceton (aceton-butanolové kvašení),

- 2,3-butandiol např. bakterií *Aerobacter aerogenes*,
- ethanolového kvašení, které je nejvýznamnější. Kvasinka *Saccharomyces cerevisiae* může zkvašovat jen jednoduché sacharidy. Proto se používané polysacharidy musí nejdříve hydrolyzovat: škrob z brambor či obilí se štěpí enzymově amylasami obsaženými ve sladu, celuloza z papírenských odpadů se štěpí kyselou hydrolýzou, sacharosu z melasy si kvasinky štěpí samy. Základní schéma ethanolového kvašování hexos:



Ethanol (líh) se oddělí destilací, přičemž se odstraní zejména výševroucí čtyř- a pětiuhlíkové alkoholy, tzv. přiboudlina.

Z **fyzikálních vlastností** alkoholů jsou nápadné značně vyšší teploty varu, než odpovídá jejich relativní molekulové hmotnosti. Jedná se o důsledek vodíkových můstků hydroxyskupin (viz s. 21). Alkoholy $\text{C}_1 - \text{C}_{11}$ jsou kapalné. Rozpustnost v různých rozpouštědlech je dána poměrem polárních alkoholických skupin a nepolárního řetězce. Methanol až propanoly jsou ve vodě rozpustné neomezeně, s rostoucí délkou řetězce rozpustnost ve vodě poměrně rychle klesá a zvyšuje se rozpustnost v nepolárních a slabě polárních rozpouštědlech.

Nižší alkoholy kromě methanolu vytvářejí s vodou směsi, které vřou za určité teploty při konstantním poměru obou složek, tzv. *azeotropické směsi*. Destilací nelze tuto směs rozdělit. Nejvýznamnější je tento jev u ethanolu. Jeho azeotropická směs vře při $78,1^\circ\text{C}$ v poměru 95,6 % ethanolu a 4,4 % vody. Proto se k této dvousložkové (binární) směsi přidá např. benzen. Z vytvořené tříložkové (ternární) směsi oddestiluje spolu s benzenem i většina zbývajících vody a získá se tzv. bezvodý či absolutní líh vroucí při $78,3^\circ\text{C}$ a obsahující 99,7 % ethanolu.

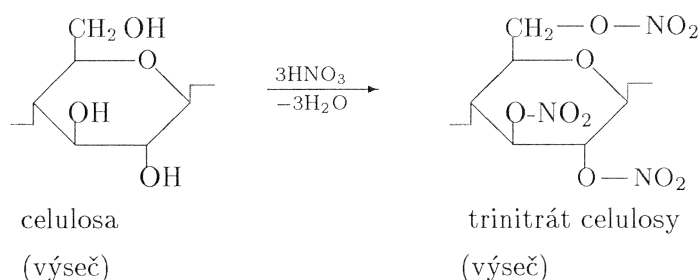
Vodné roztoky nižších vícesytných alkoholů, především ethandiolu (ethylenglykolu) a glycerolu, mají nízké teploty tuhnutí. Používají se proto jako rozšířené tzv. nemrznoucí kapaliny do chladičů vozidel, náplní ústředního topení apod.

Biologické účinky alkoholů jako skupiny jsou především narkotické a dráždivé, výjimečný svojí toxicitou je methanol. Narkotický účinek je slabší než u odpovídajících alkanů. Zesiluje se vzrůstající molekulovou hmotností. Nejsilnější je u terciárních alkoholů, nejslabší u primárních. Podobně je tomu i s dráždivostí. Alkoholy mohou být rizikové jak akutně, tak chronicky.

Nebezpečnost *methanolu* je dána jeho zaměnitelností s ethanolem, protože obě látky v čistém stavu je obtížné smyslově rozlišit. V citlivosti na methanol jsou značné individuální rozdíly. Oslepnutí může způsobit již 7 - 15 ml, smrtelné je požití 30 - 100 ml. Podstata otravy je zřejmě v oxidaci methanolu na mravenčí kyselinu. Je zajímavé, že pro zvířata, a to i primáty, je methanol daleko méně toxický než pro člověka. Kromě požití existuje i riziko otravy inhalací jeho par, zatímco vstřebávání kůží se považuje za méně rizikové.

Ethanol se rychle vstřebává žaludeční sliznicí a dostává se do krve. Koncentrace 0,05 - 0,08 % v krvi představuje počáteční opilost, 0,1 - 0,2 % zřetelnou opilost a nad 0,35 % je ohrožen život (0,1 % = 1 promile). Při požití usmrcuje asi 6 - 8 g/kg těl. hmotn., u dospělého asi 300 - 500 g čisté látky. Individuální citlivost je značná. Děti jsou daleko citlivější než dospělí. Až 90 % vstřebeného ethanolu se v organismu oxiduje na acetaldehyd, octovou kyselinu a až na oxid uhličitý a vodu. Alkohol zvyšuje citlivost organismu vůči otravám. Navíc je teratogenem a představuje riziko již při častém příjmu 30 g denně během těhotenství, nebo nárazové větší konzumaci. U vyvíjejícího se plodu pak může vzniknout tzv. fetální alkoholový syndrom (FAS), což je poškození centrální nervové soustavy (CNS), projevující se mj. snížením inteligence.

Ethandiol je pro člověka značně jedovatý, zřejmě v důsledku metabolické oxidace na šťavelovou kyselinu a glykolovou (hydroxyoctovou) kyselinu. Poškozuje CNS, ledviny a cévy. Těžká otrava vzniká vypitím asi 50 ml ethandiolu, smrt může způsobit asi 100 ml. Vstřebávání kůží nepředstavuje příliš velké riziko.

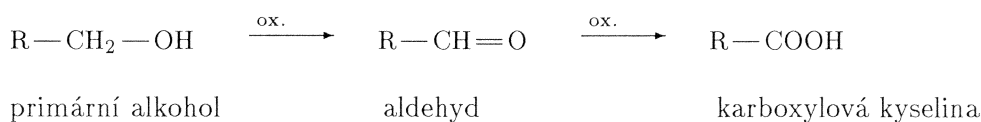


- estery kyseliny trihydrogenfosforečné (fosfáty) se vyskytují především jako aktivované biochemické formy sacharidů (viz II/22), v glycerolfosfatidech (II/13), či v insekticidních organofosfátech,
- v některých učebnicích se za estery halogenovodíkových kyselin považují i alkylhalogenidy, protože je lze získat z alkoholů analogií esterifikačních reakcí kyslíkatých minerálních kyselin:

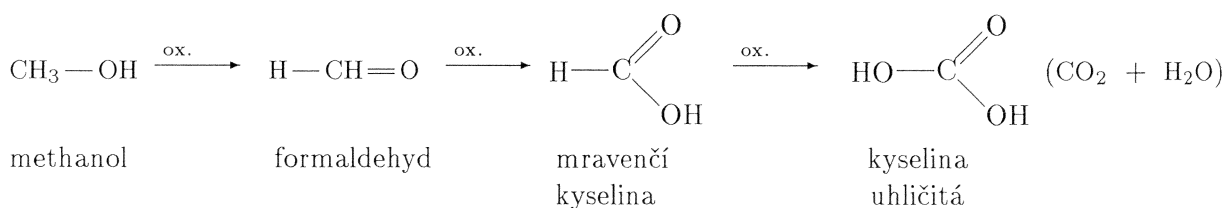


Průběh **oxidace** alkoholů závisí na jejich charakteru a na podmínkách oxidace. *Mírná* oxidace se provádí slabým oxidačním činidlem, nebo silnějším činidlem o nízké koncentraci, *energická* silnými oxidačními činidly (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 aj.) a za vyšších teplot. Primární alkoholy se oxidují nejsnadněji, terciární nejobtížněji.

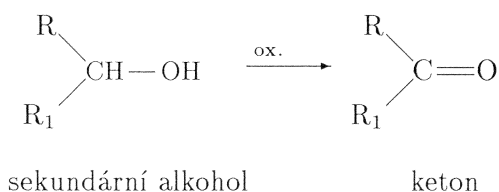
Primární alkoholy se oxidují snadno na aldehydy a ty rovněž snadno až na karboxylové kyseliny:



Ze schématu je zřejmé, že oxidační činidlo je zdrojem kyslíku a samo se samozřejmě redukuje. Zvláštním případem oxidace primárního alkoholu je oxidace methanolu. Vznikající mravenčí kyselina je vlastně hydroxyaldehyd, takže podlehe další oxidaci na kyselinu uhličitou:



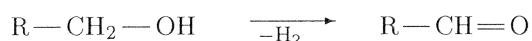
Sekundární alkoholy se oxidují pomaleji než alkoholy primární a poskytují ketony:



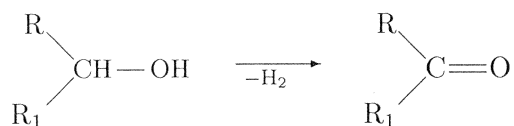
Ketony se mírnou oxidací již dále nemění. Při oxidaci energické dochází k oxidačnímu štěpení vazeb mezi atomy uhlíku, především těch, které vycházejí z karbonylového uhlíku. Vzniká směs štěpných oxidačních produktů - zejména karboxylových kyselin.

Terciární alkoholy mírné oxidaci nepodléhají, za podmínek energické oxidace dochází ke štěpení podobně jako u alkoholů sekundárních.

Zvláštním druhem oxidace je **dehydrogenace**. Technicky se provádí vedením značně zahřátých par alkoholů přes vhodný dehydrogenační katalyzátor. Tento typ reakcí je častý i při biochemických dějích, kde je katalyzován enzymy alkoholdehydrogenasami. Z primárního alkoholu vzniká aldehyd, ze sekundárního keton:



primární alkohol aldehyd

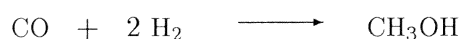


sekundární alkohol keton

Terciární alkoholy za podmínek dehydrogenace podléhají dehydrataci.

Významné alkoholy

Methanol se vyrábí synteticky hydrogenací oxidu uhelnatého:



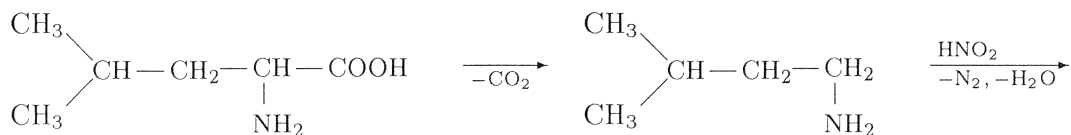
syntézní plyn

Používá se jako poměrně polární rozpouštědlo, k výrobě různých methylesterů (např. bionafty) a k výrobě formaldehydu. V rostlinných materiálech je vázán ve formě esterů např. v pektinu (II/27) či v chlorofylu. Odtud se může např. při kvašení uvolňovat a zjišťuje se ve vínech, především ovocných, či v siláži. Obsahy však jen výjimečně představují určité zdravotní riziko.

Čistý *ethanol* se vyrábí lihovým kvašením, technický líh se vyrábí hydratací ethenu (ethylenu), pocházejícího vesměs z krakovacích plynů. Slouží pro výrobu lihovin, jako relativně polární rozpouštědlo, pro výrobu acetaldehydu a octové kyseliny. Pro užití jako rozpouštědlo se denaturuje některými látkami, které znehodnocují jeho použitelnost pro konzumaci a dají se jen obtížně odstranit (benzin, benzen, pyridin).

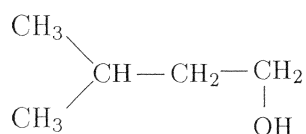
Čistý *1-butanol* se vyrábí aceton-butanolovým kvašením. Patří mezi rozšířená rozpouštědla.

Amylalkoholy je označení pentanolů, které jsou součástí přiboudliny vznikající při lihovém kvašení. Mají silně narkotické a dráždivé účinky. Původní představa, že vznikají ze škrobu (lat. *amylum*) se ukázala mylná. Vznikají z aminokyselin uvolněných z bílkovin, a to mikrobiální dekarboxylací a van Slykeho reakcí (viz s. 92). Touto cestou např. vzniká isoamylalkohol z leucinu:



leucin

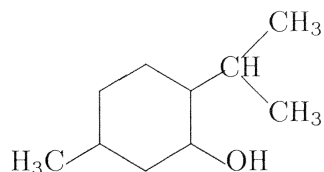
isopentylamin



isoamylalkohol

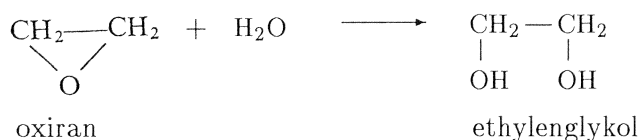
Cyklohexanol se vyrábí mj. katalyzovanou hydrogenací fenolu. Vyrábějí se z něj polyamidy pro výrobu vláken typu silonu.

Menthol je příkladem alicyklických alkoholů, které jsou součástí různých silic:



Je hlavní složkou silice máty peprné (*Mentha piperita* L.) a je široce využíván ve farmacii, potravinářství a kosmetice.

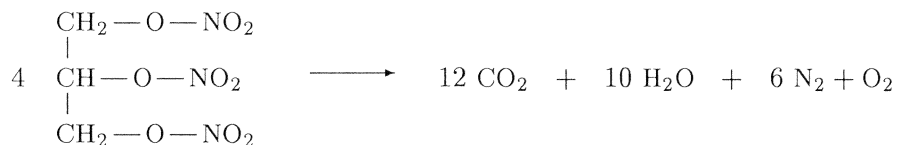
Ethylenglykol (ethandiol) se vyrábí zejména hydrolyzou oxiranu (ethylenoxidu), který se získává specifickou oxidací ethenu:



Používá se především do nemrznoucích směsí.

Glycerol (1,2,3-propantriol) je značně hygroskopická, nasládlá, vazká kapalina (teplota varu 290°C), neomezeně rozpustná ve vodě a alkoholu. S vodou vytváří směsi s nízkými teplotami tuhnutí, takže se spolu s ethylenglykolem používá do nemrznoucích směsí. Je složkou tuků a příbuzných látek, proto je prakticky neškodný. Teprve požití asi 100 ml glycerolu vyvolává bolesti hlavy a žaludeční nevolnost.

Čistý glycerol se získává při výrobě mýdel (II/9), nebo glycerolovým kvašením. Technický glycerol se vyrábí z propenu. Glycerol se dobře vstřebává pokožkou a používá se proto jako součást léčebných masť a kosmetických krémů. Trinitrát glycerolu je základem výbušniny dynamitu, protože se jeho rozkladem uvolňuje veliký objem plynů:



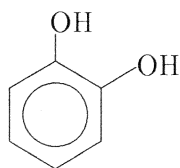
trinitrát glycerolu

Slabý alkoholický roztok trinitrátu glycerolu („nitroglycerinu“) se používá jako lék při angině pectoris, protože rozšiřuje cévy.

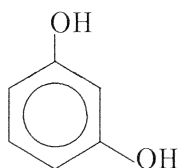
3.3.2. Fenoly

Označení fenoly pochází od někdejšího názvu benzenu „phen“. Jejich názvosloví je uvedeno na str. 45.

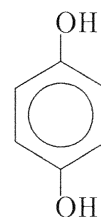
Pro nejběžnější fenoly se používají vžitě triviální, příp. racionální názvy :



pyrokatechol



resorcinol



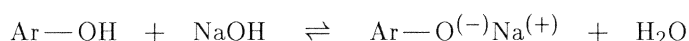
hydrochinon

Řada fenolů má mikrobicidní účinky a některé se používají k hrubé dezinfekci v lékařství. Roztok fenolu byl použit jako vůbec prvé antiseptikum (1867), ale pro jeho nekrotické účinky nemohl být dále aplikován. Směs fenolu a hašeného vápna, zvaná karbolové vápno a směs kresolů s draselným mýdlem (lysol) se používají k hrubé dezinfekci. V kožním lékařství se aplikuje resorcinol a některé fenoly obsahující v molekule alifatické řetězce.

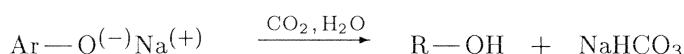
Z uvedených údajů se může zdát, že všechny fenoly mají na člověka nepříznivé účinky. V rostlinných pletivech se však vyskytuje pestrá škála fenolických sloučenin s různou biologickou účinností - např. třísloviny, lignin, fenolické kyseliny (viz II/47-50), či flavonoidy (II/59) a isoflavonoidy (II/62).

Chemické vlastnosti

Jak již bylo uvedeno, fenolická skupina je polárnější než alkoholická. Proto se z ní snadněji odštěpí proton $H^{(+)}$ a disociační konstanta fenolů je řádově 10^{-10} , zatímco alkoholů 10^{-17} , vody 10^{-14} a kyseliny uhličitě 10^{-7} . Fenoly jsou tedy výrazně *silněji kyselé* než alkoholy. S louhy a některými zásadami proto vytvářejí fenoláty:



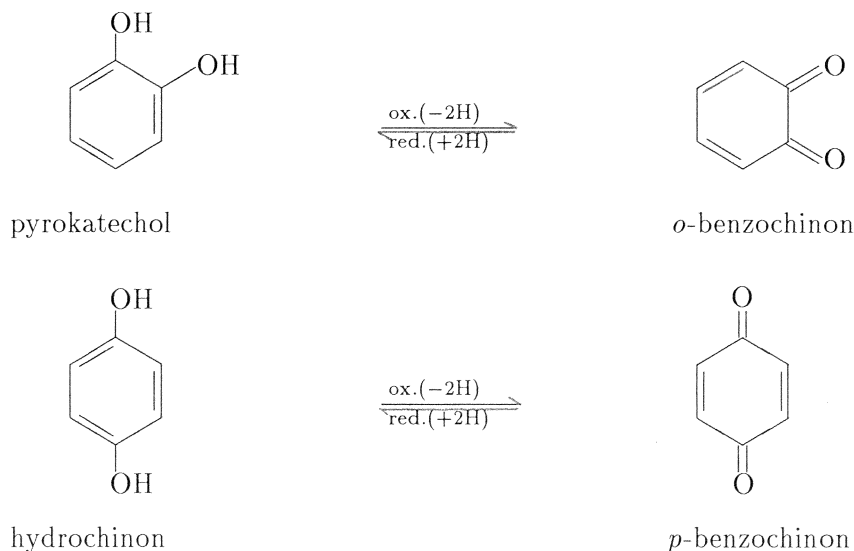
Z nich se fenoly dají vytěsnit již kyselejším oxidem uhličitým:



Acidita fenolů výrazně vzrůstá, jestliže jsou v *orto-* či *para-* poloze vůči hydroxyly některé substituenty II. třídy (srovnej s. 71). Ty přitahují elektrony z jádra a indukují zvýšený posun elektronů na vazbě O-H, takže vodík daleko snadněji oddisociuje jako proton. Výrazným příkladem je pikrová kyselina (2,4,6-trinitrofenol), jejíž disociační konstanta je řádu 10^{-1} . Vůči nesubstituovanému fenolu se tedy kyselost zvýšila o devět řádů !

Fenolická skupina je substituentem I. třídy (viz s. 70) a umožňuje přípravu řady derivátů.

Dvojfunkční fenoly s hydroxyskupinami v polohách 1,2- a 1,4- lze *oxidovat* za vzniku *chinonů*, což jsou oxosloučeniny, jejichž karbonylové skupiny jsou v konjugaci s jádrem. Jsou však energeticky bohatší než příslušné fenoly a poměrně snadno se na ně zpět redukuje:



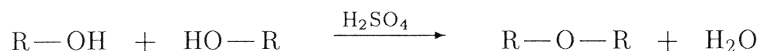
Fenoly poskytují se železitými solemi komplexní soli, jejichž zbarvení závisí na počtu a poloze fenolických skupin. Tato reakce byla podstatou přípravy inkoustu z duběnek, které obsahují hydrolyzovatelné třísloviny (II/47).

Fenoly poskytují ftaleinová barviva (viz kap.3.7.4.4), s formaldehydem reagují fenol a resorcinol za vzniku pryskyřic (viz kap. 3.6.1)

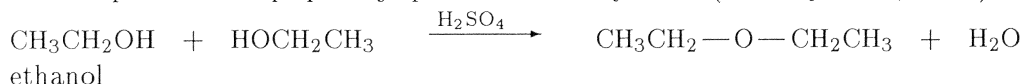
3.3.3 Ethers

Ethers jsou sloučeniny, v nichž jsou na atom kyslíku vázány uhlovodíkové zbytky (alkyly či arily). Dělí se na *jednoduché* (symetrické) se stejnými zbytky ($R-O-R$) a *smíšené* (asymetrické) se zbytky různými ($R-O-R_1$). Názvosloví bylo uvedeno na s. 48.

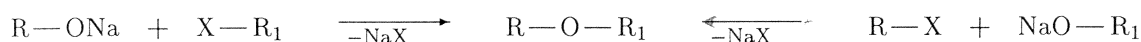
Jednoduché ethers se **připravují** dehydratací alkoholů za jiných podmínek, než jaké vedou k intramolekulární dehydrataci za vzniku dvojně vazby:



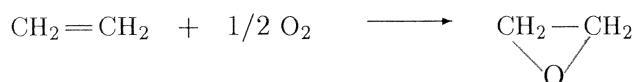
Tímto způsobem se připravuje především diethylether (též ethylether, ether):



Smíšené ethers se získávají reakcí alkalického alkoholátu či fenolátu s alkyhalogenidem (srovnej s. 74):



Oxiran (ethylenoxid) se vyrábí mírnou oxidací ethenu:



Z **fyzikálních vlastností** ve srovnání s alkoholy a fenoly vyplývá, že ethers nevytvářejí vodíkové můstky. Dimethylether (t.v. $-24^\circ C$) a ethylmethylether (t.v. $8^\circ C$) jsou za normální teploty plyny, diethylether má teplotu varu jen $34,6^\circ C$. Proto je těkavý. Páry jsou snadno vznětlivé a ve směsi se vzduchem explozivní. Diethylether má příjemnou nasládlou vůni. Většina etherů je špatně rozpustná ve vodě.

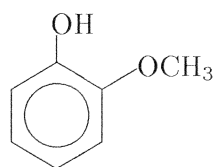
Biologické účinky etherů jsou podobné účinkům alkoholů. Žádný z nich však nedosahuje závažnosti methanolu. Diethylether má výrazný narkotický účinek a nevelký účinek dráždivý. Oxiran, který má teplotu varu $11^\circ C$, potlačuje růst plísní a současně hmyzu, takže se používá jako fumigant proti skladištním škůdcům. Je však dost silně toxický a páry se vzduchem vybuchují.

Chemické vlastnosti etherů jsou poměrně omezené. Diethylether je výborné rozpouštědlo a extrakční činidlo nepolárních a slabě polárních látek. Působením vzdušného kyslíku a světla se však vytvářejí *peroxydy* $-O-O-$. Ty mají vyšší teplotu varu a při destilaci či odpařování diethyletheru zůstávají v destilačním zbytku. Po dosažení určité koncentrace působí jako silná oxidační činidla a mohou vyvolat výbuch. Proto je třeba diethylether (především nestabilizovaný) před použitím protřepat s železnatou solí za přídavku H_2SO_4 . Peroxydy se spotřebují na oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} a peroxidů prostý ether se oddestiluje.

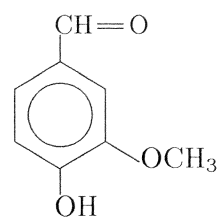
V minerálních kyselinách se ethers rozpouštějí a vytvářejí *dialkyloxoniové soli*, např.:



Etherová vazba se vyskytuje v řadě rostlinných látek. Nejčastější je methoxylová skupina $-OCH_3$, vázaná na uhlík aromatického jádra. Ta je hojná např. v ligninu (II/49), ale i v sili-cích a glykosidech. Např. guajakol, hojný v bukové smůle, se používá při léčení zánětů dýchacích cest, vanilin se používá jako vonná látka potravin a v parfumerii:



guajakol



vanilin

3.4 Sirné sloučeniny

Do této skupiny jsou řazeny sloučeniny obsahující kovalentní vazbu C—S. Nepatří sem např. estery kyseliny sírové s vazbou přes kyslík, sirné deriváty kyseliny uhličitě a další. Přehled těch organických sloučenin síry, kterými se budeme zabývat, je uveden na s. 32. Výčet není úplný, chybějí např. sulfinové kyseliny (R—SOH), sulfenové kyseliny (R—SO₂H) a jejich deriváty, či polysulfidy. Názvosloví bylo uvedeno na s. 48.

Řada sirných sloučenin se vyskytuje v biologických materiálech.

3.4.1 Thioly

Thioly (dříve merkaptany) jsou sirnými analogy alkoholů a fenolů, což je obsaženo již v jejich názvu. Obsahují funkční skupinu —SH. Formálně je lze považovat za alkyl- a arylderiváty sulfanu (sirovodíku) H₂S.

Alifatické thioly se připravují alkyací alkalických hydrogensulfidů:



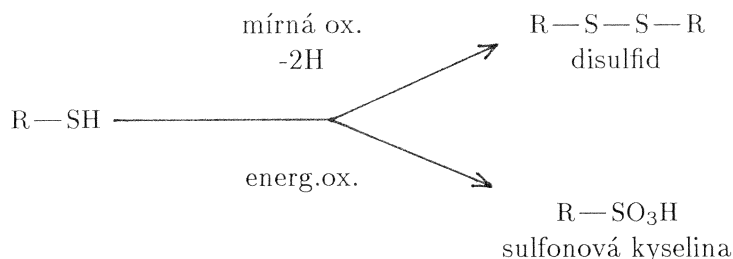
Thiolová skupina prakticky nevytváří vodíkové můstky. Proto jsou teploty varu a tání úměrné relativní molekulové hmotnosti a jsou výrazně nižší než u analogických alkoholů a fenolů. Za normální teploty je methanthiol plyn (t.v. 6°C), ethanthiol (t.v. 37°C) je již kapalina. Rozdíly mezi teplotami varu analogických thiolů a alkoholů se však s rostoucí délkou uhlíkového řetězce snižují, od C₇ se poměr obrací. Nepřítomnost vodíkových můstků způsobuje nízkou rozpustnost thiolů ve vodě. Methanthiol a ethanthiol jsou toxické, i když slaběji než sulfan. Jejich zápach však riziko otravy omezuje.

Podobně jako u matečného sulfanu se thioly (až do asi C₂₀) vyznačují pronikavým zápachem, který je čichem zjistitelný již ve zředění asi 1 : 10⁸. Některé jsou produktem bakteriálního hnilobného rozkladu bílkovin. Methanthiol je součástí střečních plynů, 1-butanthiol je složkou obranného sekretu tchoře a *trans*-2-butenthiol a 3-methylbutanthiol ještě účinnějšího sekretu skunka amerického. Methanthiol a příp. ethanthiol se přidávají jako odoranty topných plynů, které by jinak byly bez zápachu.

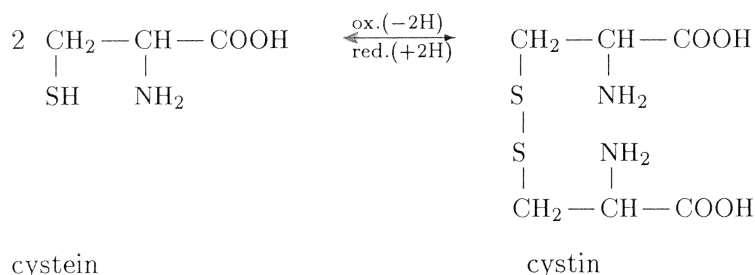
Nižší elektronegativita síry než kyslíku by měla vyvolávat nižší polaritu v —S—H skupině než v hydroxyly —O—H. Skutečnost je však opačná, např. disociační konstanta ethanthiolu je o sedm řádů vyšší (10⁻¹⁰) než ethanolu (10⁻¹⁷). Zvýšená kyselost (tj. polarizace) thiolové skupiny je způsobena větším atomovým objemem síry a větším kovalentním poloměrem než u kyslíku. Vazba S—H je proto poměrně dlouhá a slabší. Thioláty snadno vznikají reakcemi thiolů s alkalickými hydroxidy:



Výraznou odlišností od alkoholů je oxidovatelnost. Zatímco u alkoholů probíhala oxidace na uhlíku, u thiolů probíhá pouze na síře. Mírná oxidace poskytuje disulfidy, energická až sulfonové kyseliny:

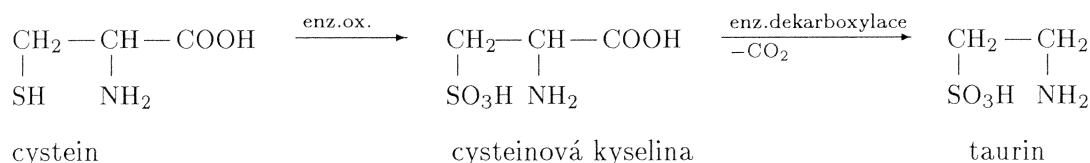


Mírná oxidace, probíhající formou enzymové dehydrogenace thiolové skupiny, je častou biochemickou reakcí. Nejběžnější je to v případě aminokyseliny cysteinu:



Disulfidický můstek představuje např. významnou formu vazby v bílkovinách (II/41), hojný je zejména ve stavební bílkovině keratinu, vytvářející tzv. kožní deriváty.

Zajímavá je energetická enzymová oxidace a následná dekarboxylace při metabolickém odbourávání cysteinu:

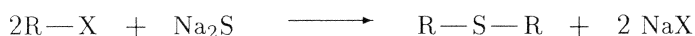


Taurin je součástí taurocholové kyseliny (II/54), která se podílí na emulgačních účincích žluči.

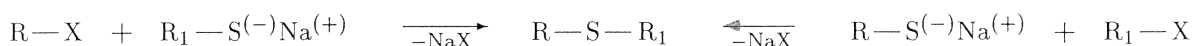
3.4.2 Sulfidy

Sulfidy lze formálně chápat jako dialkyl/arylderiváty sulfanu, příp. jako thioethery (= sírné ethery). Toto označení však není příliš vhodné. Sulfidy se obdobně jako ethery člení na jednoduché (symetrické, R—S—R) a smíšené (asymetrické, R—S—R_1).

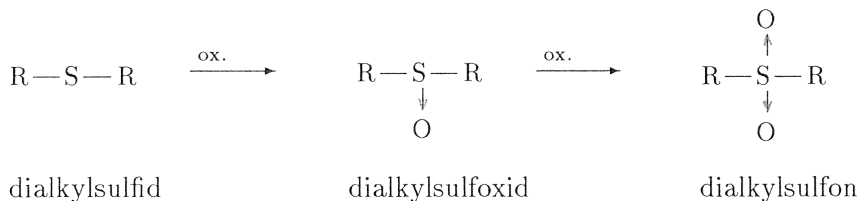
Jednoduché sulfidy se dají připravit alkylací alkalických sulfidů:



Smíšené sulfidy se připravují alkylací thiolátů analogicky jako ethery z alkoholátů (s. 84):



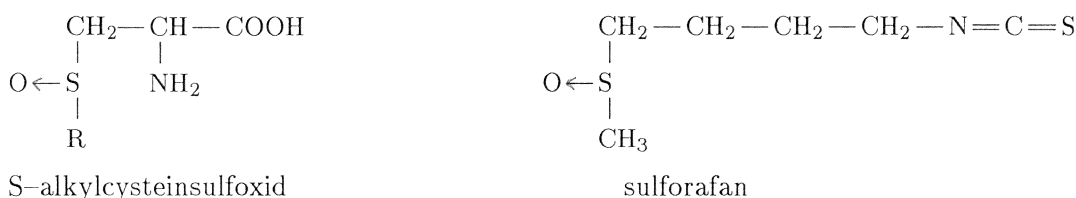
Sulfidy jsou silně páchnoucí kapaliny. Jejich toxicita je srovnatelná s thiooly, ale i v tomto případě je riziko sníženo zápachem. Z chemických vlastností je pro sulfidy charakteristická snadná oxidovatelnost síry, která vede k dialkylsulfoxidům a dialkylsulfonům, v nichž se vyskytuje koordinačně kovalentní vazba $\text{S} \rightarrow \text{O}$:



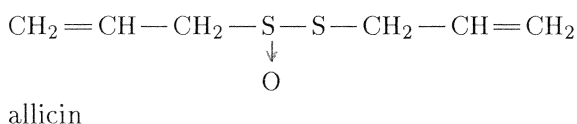
Sulfidová vazba se vyskytuje např. v esenciální aminokyselině methioninu (II/32). Častá je přítomnost sulfoxidů v řadě rostlin. V řepce a v dalších brukvovitých rostlinách se vyskytuje volná aminokyselina S-methylcysteinsulfoxid (SMCO), která je pro přežvýkavce hemolytická (srovnej II/45).

V česneku, cibuli a v menší míře i v póru a pažitce se vyskytují S-alkylcysteinsulfoxidy, kde alkylem jsou methyl-, propyl-, allyl- (zejména v česneku) a 1-propenyl- (zejména v cibuli). Při mechanickém porušení pletiv dojde k enzymovým přeměnám především 1-propenylderivátu za vzniku přechodné látky vyvolávající slzení. Ta se zejména zahřátím rychle rozkládá za vzniku disulfidů a trisulfidů. Z česneku už bylo izolováno více než 200 látek podílejících se na jeho vůni.

Uvedeným látkám se věnuje v posledních letech značná pozornost, protože řada z nich má zřejmě schopnost aktivovat živočišné enzymy, které detoxikují karcinogeny. Zatím nejúčinnější složkou z této skupiny je sulforafan (*Raphanus* = rod ředkev), izolovaný zejména z brokolice, který však má i biologicky účinnou isothiokynátovou skupinu:

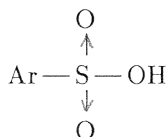


Disulfidy $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ vznikají mírnou oxidací thiolů. Spolu s trisulfidy a dalšími látkami se vyskytují zejména v česneku, jehož příznivé účinky využívá ve značné míře lidová medicína. Nejvíce zastoupenou složkou je dialkyldisulfomonoxid s triviálním názvem allicin (*Allium* = rod česnek):



3.4.3 Sulfonové kyseliny a jejich deriváty

Sulfonové kyseliny lze odvodit náhradou hydroxyskupiny v molekule kyseliny sírové uhlovodíkovým zbytkem, především arylem. Protože síra je typicky dvojjazná, jsou vlastně obě vazby s kyslíkem koordinačně kovalentní a zápis by měl být



a obdobně i ve funkčních derivátech. Tato forma je správnější než zápis použitý v přehledu na s. 32.

Sulfonová skupina se v biologických materiálech vyskytuje jen vzácně. Příkladem může být taurin (s. 86).

Alifatické sulfonové kyseliny lze připravit energickou oxidací thiolů (s. 86), aromatické přímou sulfonací arenů kyselinou sírovou (s. 70).

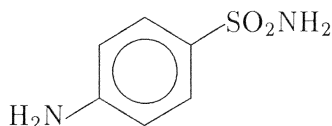
Vysoká polarita sulfonové skupiny způsobuje rozpustnost ve vodě, resp. emulgační účinky a zároveň značnou kyselost. Toho se využívá při výrobě saponátů (správněji tenzidů), které jsou

vesměs sodnými solemi (srovnej s. 25). Předností proti mýdlům je mj. skutečnost, že rozpustné ve vodě jsou i vápenaté a hořečnaté soli sulfonových kyselin. Ekologickou nevýhodou je však jejich obtížná odbouratelnost v odpadních vodách.

Tavením pevných solí sulfonových kyselin s louhy vznikají fenoláty (srovnej s. 82).

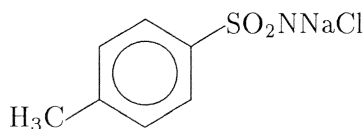
Sulfonové kyseliny vytvářejí řadu funkčních derivátů (obdobně jako karboxylové kyseliny): soli, estery (sulfonáty), halogenidy (sulfonylhalogenidy, amidy (sulfonamidy)). Východiskem pro přípravu ostatních derivátů jsou především reaktivní sulfonylchloridy.

Biologicky nejzajímavější jsou **sulfonamidy**, z nichž některé mají baktericidní účinky a používají se jako léčiva zejména proti streptokokům a stafylokokům (původci anginy, různých zánětů). Vesměs se jedná o deriváty sulfanilamidu (Dipron):



sulfanilamid

Chlorsulfonamidy uvolňují reaktivní kyselinu chlornou a slouží tak jako účinné dezinfekční, bělicí a dezodorační prostředky. Nejvýznamnější je chloramin T, rozpustný ve vodě.



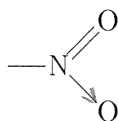
chloramin T

3.5 Dusíkaté deriváty uhlovodíků

Do skupiny organických sloučenin dusíku se řadí široká škála látek, z nichž nejzávažnější jsou uvedeny v přehledu na s. 32. Názvosloví vybraných typů dusíkatých sloučenin je uvedeno na s. 50. Do jiných skupin systému se řadí např. amidy, nitrily, aminokyseliny, estery kyseliny dusičné či dusíkaté heterocykly. Většina těchto látek se vyskytuje v přírodě.

3.5.1 Nitrosloučeniny

Nitrosloučeniny lze odvodit od kyseliny dusičné náhradou hydroxyskupiny alkylem či častěji ary-lem. Protože je kovalentně vázaný dusík trojvazný, zapisuje se nitroskupina $-\text{NO}_2$ nejvýhodněji mesomerním vzorcem:



Ve skutečnosti jsou vazby dusíku s oběma atomy kyslíku rovnocenné a představují přechod mezi jednoduchou a dvojnou vazbou.

Nitrosloučeniny se v přírodě téměř nevyskytují. Zajímavostí je miserotoxin v některých severoamerických druzích rodu kozinec (*Astragalus*), který je tvořen 2-nitro-1-propanolem a α -nitropropionovou kyselinou. V bacheru se z těchto látek uvolňuje toxický dusitanový anion.

Příprava nitrosloučenin je odlišná v alifatické a aromatické řadě:

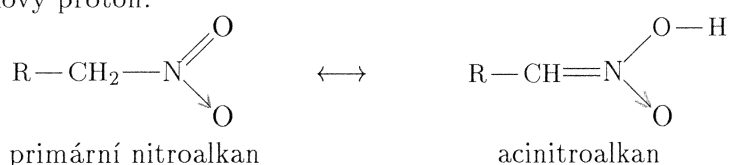
- nitroalkany se připravují radikálovou nitrací alkanů (viz s. 62), vzniká však směs produktů. Touto cestou se např. vyrábí silně polární rozpouštědlo dinitromethan $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$,
- aromatické nitrosloučeniny se získávají přímou nitrací arenů (viz s. 70).

Nitroskupina je živé hmotě cizí, takže nitrosloučeniny mají poměrně **značnou toxicitu**. Dráždivé účinky jsou silnější u alifatických (zejména nenasycených), než aromatických nitrosloučenin. To se týká např. nitroalkanů, které jsou součástí smogu a vznikají zejména ve spalovacích motorech. Výrazným projevem otravy především aromatickými nitrosloučeninami je cyanóza (zmodráání rtů, nosu, ušních boltců atd.) Vzniká methemoglobin (s Fe^{III} místo Fe^{II}), který není schopen přenášet kyslík do tkání. Současně dochází k hemolýze erytrocytů. Nitrosloučeniny jsou i látky hepato-, nefro- a kardiotoxické, některé jsou i karcinogenní. V tomto směru jsou obavy z nitrovaných polyaromatických uhlovodíků, obsažených rovněž ve výfukových plynech (srovnej II/81).

Nižší nitroalkany jsou bezbarvé polární kapaliny použitelné jako rozpouštědla. Aromatické nitrosloučeniny jsou žluté kapaliny či pevné látky (při vyšším počtu nitroskupin) a vyznačují se hořkomandlovou vůní.

Chemické vlastnosti

Naprostá většina organických dusíkatých sloučenin je zásaditá. Primární a sekundární nitroalkany jsou však kyselé. Důvodem je tautomerní přesmyk na *acinitroformu*, z níž může oddisociovat vodíkový proton:

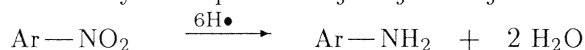


Stabilnější látkou je však nitroalkan.

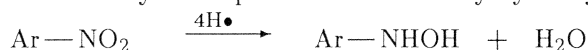
Nitroskupina je *substituentem II.třídy*, takže deaktivuje aromatické jádro a diriguje další substituci do polohy *meta*- (srovnej s. 71).

Technicky významnou reakcí je **redukce** aromatických nitrouhlovodíků. Provádí se vodíkem ve stavu zrodu (atomárním) a její produkty závisejí na aciditě prostředí:

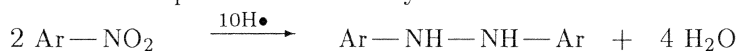
- v silně kyselém prostředí je nejučinnější a vede ke vzniku arylaminů:



- ve slabě kyselém prostředí vzniká arylhydroxylamin:



- v zásaditém prostředí vzniká hydrazolátka:



Užití nitrosloučenin je různorodé:

- nitroalkany slouží jako polární rozpouštědla,
- nitrobenzen je surovinou pro výrobu anilinu (aminobenzenu) a dalších dusíkatých derivátů,
- jako výbušniny slouží zejména 2,4,6-trinitrotoluen (TNT, tritol), pikrová kyselina (2,4,6-trinitrofenol) spolu s trinitronaftaleny tvoří ekrasit,
- pesticidy na bázi dinitro-*o*-kresolu (Arborol, Nitrosan), používané především v sadařství proti hmyzu a plísním, byly pro ekologické problémy v minulých létech zakázány.

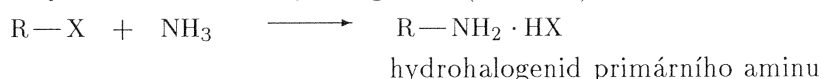
3.5.2 Aminy

Aminy lze považovat za deriváty amoniaku, v němž jsou atomy vodíku nahrazovány alkyly či aryly. Podle počtu nahrazených vodíků vznikají aminy primární, sekundární a terciární (s. 50). Pozor na odlišný obsah těchto pojmů např. u alkoholů! Aminy a aminosloučeniny patří k velmi běžným skupinám přírodních látek.

Pro **přípravu** aminů slouží řada method. Z nich jsou nejvýznamnější:

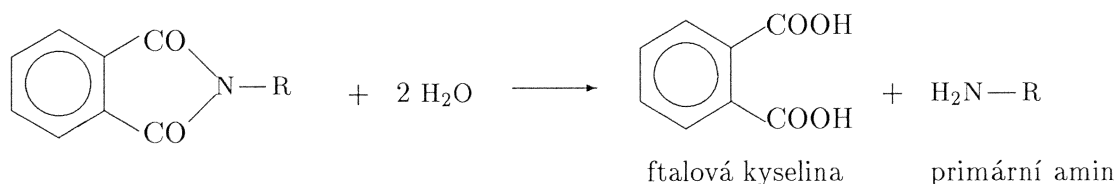
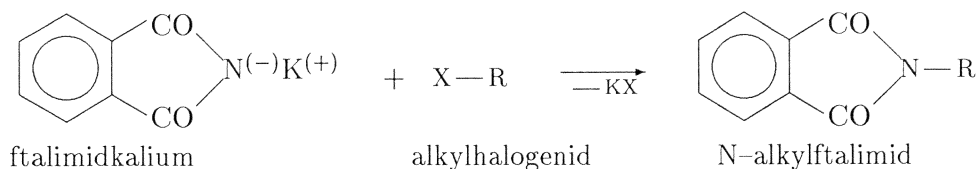
a) pro přípravu *primárních alifatických aminů*:

- alkylace amoniaku alkylhalogenidy (viz s. 74):



Vznikající primární amin však zreaguje s další molekulou R—X, vytvoří se sekundární amin, dále pak amin terciární a konečně až kvartérní amoniová sůl. Vzniká směs, která se obtížně dělí. Proto je tento postup málo vhodný,

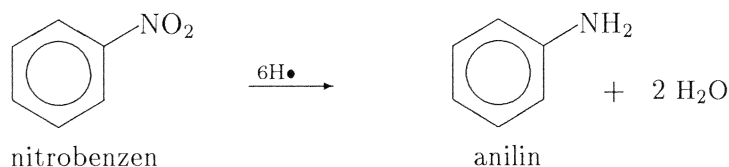
- Gabrielova metoda je výhodná tím, že se primární amin uvolní až v prostředí, kde již nepřijde do styku s alkylhalogenidem. Zdrojem dusíku je draselná sůl ftalimidu:



- Hofmannovo odbourání amidů je dalším ze schůdných postupů (viz s. 115).

b) pro přípravu *primárních aromatických aminů*:

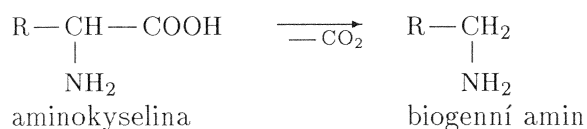
redukce nitrosloučenin v silně kyselém prostředí, jak byla uvedena v předešlé kapitole :



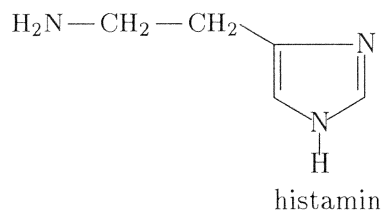
Z fyzikálních vlastností je třeba vzít v úvahu, že primární a sekundární aminy vytvářejí jen slabé vodíkové můstky. Methylamin až trimethylamin a ethylamin jsou proto za normální teploty plynné, od propylaminů a ethylmethylaminu jsou kapalné. Nižší aminy jsou dobře rozpustné ve vodě v důsledku polaritý aminoskupiny. Nižší aminy se vyznačují čpavkovým zápachem, trimethylamin (CH₃)₃N je hlavním nositelem rybiho pachu.

Biologické účinky aminů jsou různorodé. Dráždivý účinek alifatických aminů, nebezpečný především pro oči, je dán jejich značnou zásaditostí. Ohrožují i CNS a orgány krevního oběhu. Anilin vyvolává tvorbu methemoglobinu, stimuluje či potlačuje v závislosti na dávce ústřední nervstvo a působí nefrotoxicky. Karcinogenní jsou β-naftylamin, benzidin, obavy jsou i z benzendiaminů (fenylendiaminů), které jsou např. součástí fotografických vývojek.

Zvláštní skupinu představují tzv. **biogenní aminy**, které vznikají zejména enzymovou dekarboxylací přirozených aminokyselin (srovnej II/45):

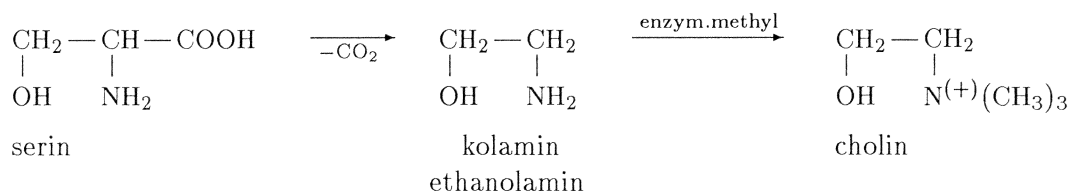


Ty plní v rostlinách i u živočichů řadu biologických funkcí. Jsou obsaženy i v potravinách a krmivech. Při obvyklém výskytu jsou detoxikovány ve střevním traktu enzymy monoaminoxidasou (MAO) a diaminooxidasou (DAO), které umožní jejich přeměnu na neškodné oxidy. Při vyšším příjmu, nebo je-li účinek uvedených enzymů zeslaben inhibitory, mezi něž patří např. ethanol, mohou biogenní aminy ovlivňovat krevní tlak a/nebo nervový systém. Nejúčinnější je z této skupiny histamin, který se vyskytuje především v řadě druhů špatně ošetřených mořských ryb a rybích výrobků:

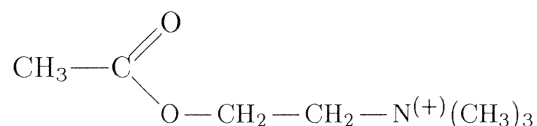


Zvýšený zájem je v současnosti věnován tzv. **heterocyklickým aminům**. Ty vznikají z volných aminokyselin, ale i bílkovin a peptidů, v potravinách vystavených vysokým teplotám přes 200°C, kdy dochází k připalování. Mají mutagenní a karcinogenní účinky.

Další biologicky významnou skupinou jsou **aminoalkoholy**. Odvozují se od aminokyseliny serinu:

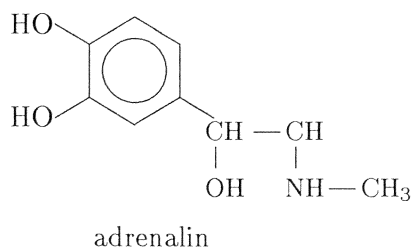


Jsou vázány ve fosfatidech: serin ve fosfatidylserinech, kolamin v kefalinech a cholin v lecitinech (viz II/12). Cholin ve formě acetylcholinu



se podílí na přenosu nervového vzduchu. Biochemicky je zdrojem methylových skupin podobně jako aminokyselina methionin. Je proto esenciální zejména pro mláďata, nejcitlivější na jeho nedostatek je drůbež.

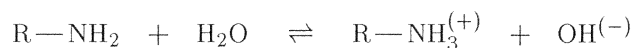
Důležitým derivátem kolaminu je hormon dřeně nadledvinek *adrenalin* (epinefrin):



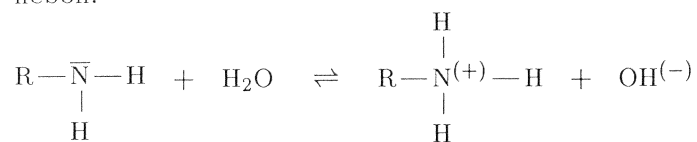
Vyvolává rychlé zvýšení krevního tlaku a podporuje štěpení glykogenu, což vede ke zvýšení hladiny glukosy v krvi.

Chemické vlastnosti

Alifatické aminy reagují *zásaditě*. Jsou dokonce silnějšími zásadami než amoniak v důsledku kladného indukčního efektu alkylu:

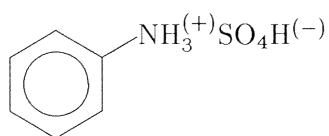


neboli:



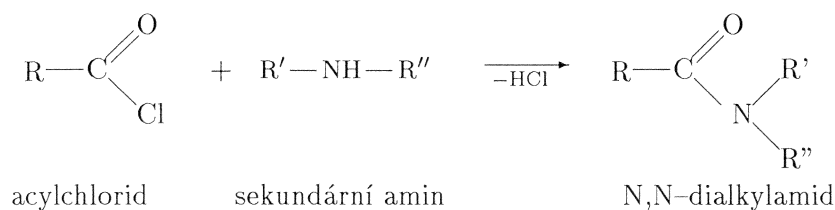
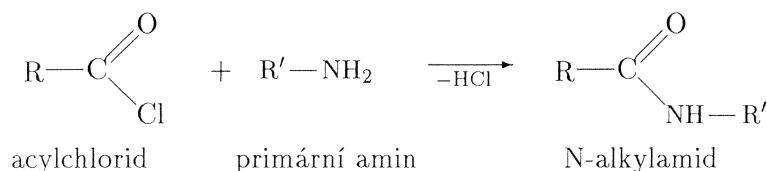
Aromatické aminy jsou slabšími zásadami, protože aminoskupina elektronovým párem na dusíku vstupuje do konjugace se systémem π -elektronů jádra. Tím se snižuje elektronová hustota na dusíku a tím i jeho snaha poutat protony. Aromatické aminy jsou proto slabšími zásadami než amoniak.

Oba typy aminů vytvářejí se silnými minerálními kyselinami (HCl, HBr, H₂SO₄) **amoniové soli**. Jejich názvy se často vytvářejí, jako by šlo o adiční produkty s kyselinou:



aniliniumhydrogensulfát či hydrogensulfát anilinu

Primární a sekundární aminy reagují s reaktivními deriváty karboxylových kyselin (acylchloridy, anhydridy) za náhrady vodíku aminoskupiny acylem. Z primárních aminů vznikají N-alkyl(aryl)amidy, z aminů sekundárních N,N-dialkyl(aryl)amidy (srovnej kap. 3.7.4.5). Tyto reakce se označují jako **acylace aminů**:

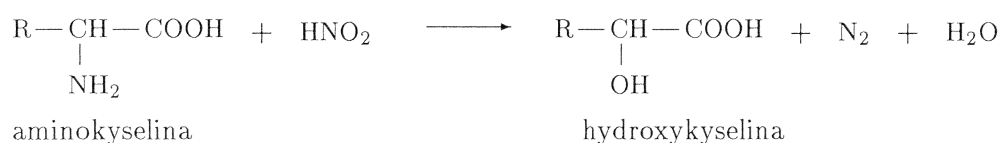


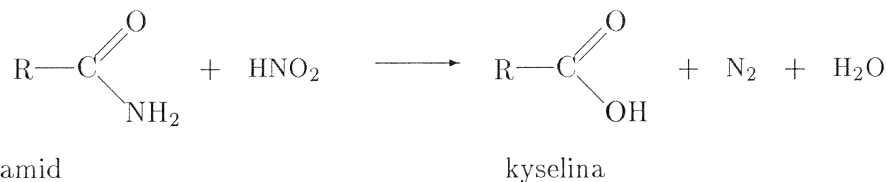
Primární, sekundární a terciární alifatické aminy lze rozlišit reakcí s **kyselinou dusitou**. Ta se jako nestálá látka vytváří až v reakční směsi reakcí alkalického dusitanu s minerální kyselinou:

- primární aminy poskytují tzv. *van Slykeho reakci*, při níž se z aminoskupiny vytváří hydroxyskupina a uvolňuje se plynný dusík:



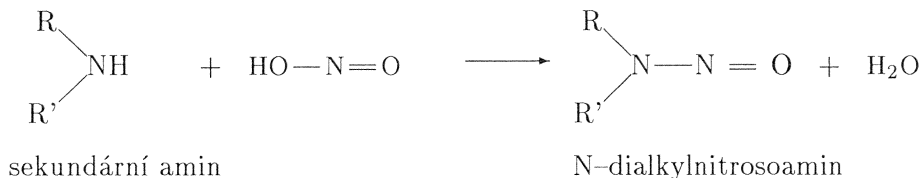
Obdobně reagují i aminokyseliny či amidy:





Tato reakce se uplatňuje v biologických materiálech. Setkali jsme se s ní např. při vzniku alkoholů tvořících přiboudlinu (viz s. 80). Využívá se i v biochemii pro stanovení primárních aminoskupin,

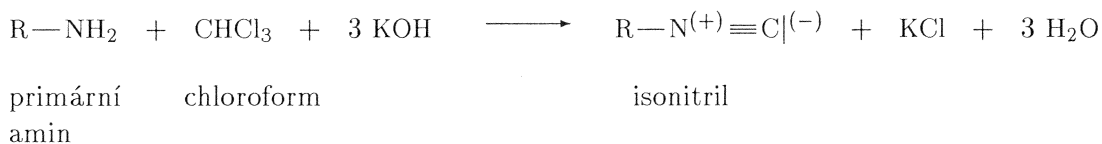
- sekundární aminy reagují v silně kyselém prostředí za vzniku *N*-nitrosoaminů:



Tyto látky s $\text{R}, \text{R}' \leq \text{C}_3$ jsou karcinogenní. Vznikají i v kyselém prostředí žaludku. Největším zdrojem v naší potravě je zřejmě pivo. Z krmiv se nejčastěji vyskytují v silážích,

- terciární aminy s kyselinou dusitou nereagují,
- primární aromatické aminy reagují s HNO_2 v kyselém prostředí za vzniku reaktivních *diazoniových solí* $\text{Ar}-\text{N}^{(+)} \equiv \text{N} | \text{An}^{(-)}$ ($\text{An} = \text{anion}$), využívaných např. pro výrobu barviv.

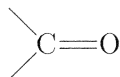
Pro důkaz přítomnosti primárních aminů v biologických materiálech, indukujících hnilobný rozklad bílkovin, se využívá **isonitrilová reakce**, při níž se vznikající isonitril projeví výrazným zápachem:



Aminoskupina primárních aromatických aminů je **substituentem I.třídy**, takže aktivuje aromatické jádro a usnadňuje substituci do *orto*- a *para*- poloh.

3.6 Karbonylové sloučeniny

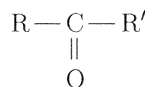
Karbonylové sloučeniny, nověji označované jako oxosloučeniny, obsahují alespoň jednu karbonylovou skupinu (oxoskupinu):



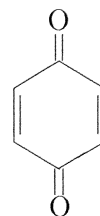
Podle substituentu vázaného na zbývající valence se karbonylové sloučeniny dělí na aldehydy, ketony a chinony, které však lze chápat i jako diketony:



aldehyd



keton



chinon

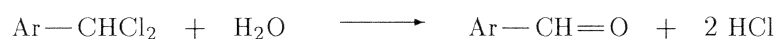
V některých systémech se do této skupiny řadí i karboxylové kyseliny a jejich deriváty. Ty však budou uvedeny v samostatné kapitole. Názvosloví karbonylových sloučenin bylo uvedeno na s. 52.

Všechny typy karbonylových sloučenin jsou biologicky významné.

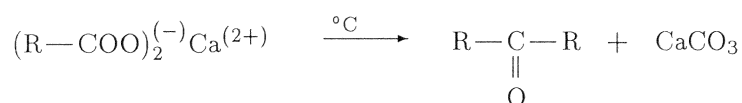
3.6.1 Aldehydy a ketony

Aldehydy a ketony se v mnoha případech **připravují** postupy, které již byly uvedeny v předchozích kapitolách:

- z *alkoholů* buď oxidací, nebo dehydrogenací (viz s. 79),
- *hydratací alkinů*: z acetylenu vzniká acetaldehyd (viz s. 68), z propinu aceton a z dalších alkinů ketony,
- *hydrolýzou monotopických dihalogenderivátů* (zejména alkylaromatických) v kyselém prostředí:



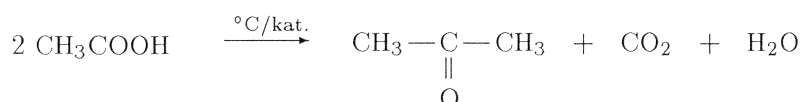
- *tavením* vápenatých či barnatých *solí karboxylových kyselin* vznikají symetrické ketony a nerozpustné uhličitany:



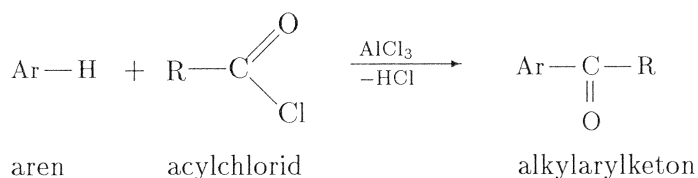
vápenatá sůl

sym. keton

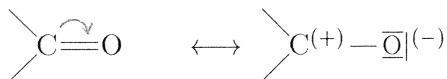
Modifikací této metody je katalyzované tepelné štěpení octové kyseliny při výrobě acetonu:



- aromatické ketony, zejména odvozené od benzenu (pak se nazývají fenony), se připravují *Friedelovou-Craftsovou syntézou* (srovnej s. 70):



Fyzikální vlastnosti jsou určovány přítomností polární karbonylové skupiny a jejím poměrem k nepolární části molekuly. V karbonylu existuje posun elektronů



ktej je zdrojem mezimolekulárních přitažlivých sil. Ty sice nedosahují účinnosti vodíkových můstků, ale ve srovnání s uhlovodíky zřetelně ovlivňují teploty varu a tání (srovnej s. 22). Proto je za normální teploty pouze formaldehyd plynný (t.v. -21°C), acetaldehyd má teplotu varu $20,8^{\circ}\text{C}$ právě na pomezí a další nižší aldehydy a ketony jsou kapalné - např. aceton má t.v. $56,1^{\circ}\text{C}$.

Rozpustnost je určována počtem karbonylových skupin a jejich poměrem vůči uhlíkovému řetězci. Značná polarita molekul formaldehydu, acetaldehydu a acetonu způsobuje velmi dobrou rozpustnost ve vodě, s rostoucí molekulovou hmotností rozpustnost ve vodě klesá.

Biologické účinky nižších aldehydů jsou dráždivé a tlumivé na ústřední nervstvo. Mimořádně silné dráždivé účinky mají formaldehyd a akrolein (propenal $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$). Dlouhodobé působení aldehydů může vyvolat alergická onemocnění - zejména kožní či astma. Nejnižší aldehydy mají karcinogenní účinky.

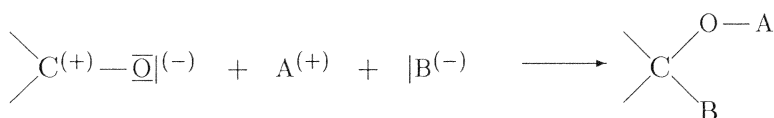
Technické roztoky *formaldehydu* (30 až 40 % formalin) obsahují současně dost methanolu a mravenčí kyseliny. Formaldehyd při inhalační expozici dráždí oči a horní cesty dýchací, z plic se rychle vstřebává. Jeho výrazný zápach však působí varovně. Roztoky i páry formaldehydu poškozují kůži. *Acetaldehyd* je méně toxický než formaldehyd. V běžných koncentracích vyvolává slzení a podráždění nosní sliznice a dráždí kůži. Jedovatější je jeho cyklický tetra- až hexamer *metaldehyd* (tzv. tuhý líh), který má navíc značné moluskocidní účinky a používá se např. ve sklenících jako ochrana proti plžům. Velmi silné dráždivé účinky mají nenasycené aldehydy *akrolein* a *krotonaldehyd* (2-butenal). S akroleinem se lze setkat při intenzivním přepálení tuků, kdy došlo k dehydrataci uvolněného glycerolu (srovnej s. 65), krotonaldehyd snadno vzniká dehydratací acetaldolu (viz chemické vlastnosti aldehydů). *Benzaldehyd* je v důsledku nízké těkavosti hygienicky málo významný.

Ketony mají ve srovnání s aldehydy mírnější účinek dráždivý, ale poněkud silnější účinek narkotický. Citlivost vůči parám *acetonu* se snižuje u lidí, kteří jsou jim často vystaveni. Nejčastější příznaky expozice odpovídají „špičce“ po požití alkoholu. Aceton se dobře vstřebává kůží, kterou odmašťuje, avšak nebezpečí otravy touto cestou není významné. Jako polární látka se rychle dostává do krve a vylučuje se dechem, močí i kůží. Může vznikat i při metabolických poruchách, např. při cukrovce, hladovění a horečkách a vylučuje se především dechem.

Nepříznivé účinky aldehydů a ketonů se výrazně snižují u přirozených sloučenin typu hydroxyaldehydů a hydroxyketonů (např. glycerinaldehyd a dihydroxyaceton). Zřetelné je to především u sacharidů, které jsou vlastně chemicky polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony.

Chemické vlastnosti

Aldehydy i ketony jsou velmi reaktivní sloučeniny. Jak již bylo uvedeno u fyzikálních vlastností, karbonylová skupina je značně polarizována. To umožňuje **iontové adiční reakce**:

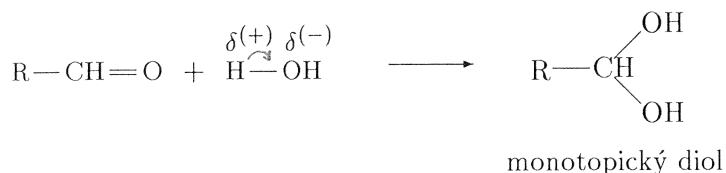


Snadnost, s jakou se bude adovat nukleofilní částice $|\text{B}^{(-)}$ na uhlík karbonylu, závisí jak na charakteru této částice, tak na polaritě karbonylové skupiny a velikosti substituentů, které mo-

hou představovat pro adici prostorové překážky. Alkyly vázané na uhlík karbonylové skupiny mají kladný indukční efekt, tzn. poskytují elektrony a zvyšují tak jejich hustotu na uhlíku. Proto klesá reaktivita s $|B^{(-)}$ v řadě formaldehyd > acetaldehyd > vyšší aldehydy, aceton > vyšší ketony. Reaktivita je výrazně vyšší u aldehydů a ketonů, které mají na α -uhlíku vůči karbonylu elektronegativní skupinu. Mezi **adiční reakce nukleofilních činidel** patří zejména:

- adice vody:

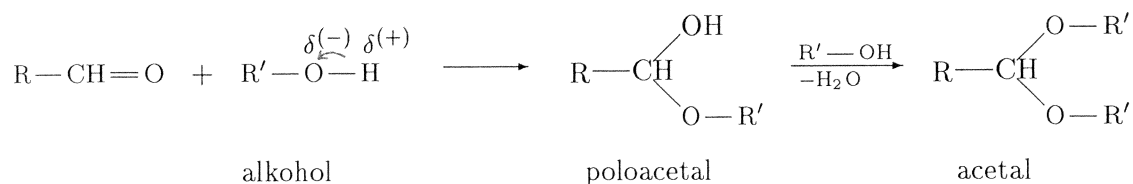
ve vodných roztocích aldehydů a ketonů probíhá částečná hydratace za vzniku monotopických diolů:



Ty jsou však nestálé a snadno zpětně dehydratují (srovnej s. 75.),

- adice alkoholů:

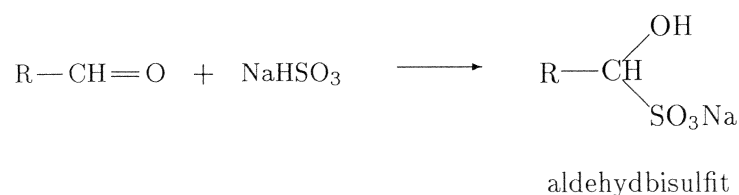
adice nižších, tedy polárnějších alkoholů, probíhá zejména na aldehydickou skupinu za vzniku *poloacetalů* (též semi- či hemiacetalů) a v kyselém prostředí až za vzniku *acetalů*:



Vznik poloacetalů je významný při cyklizaci sacharidů (viz II/19-21),

- adice NaHSO₃:

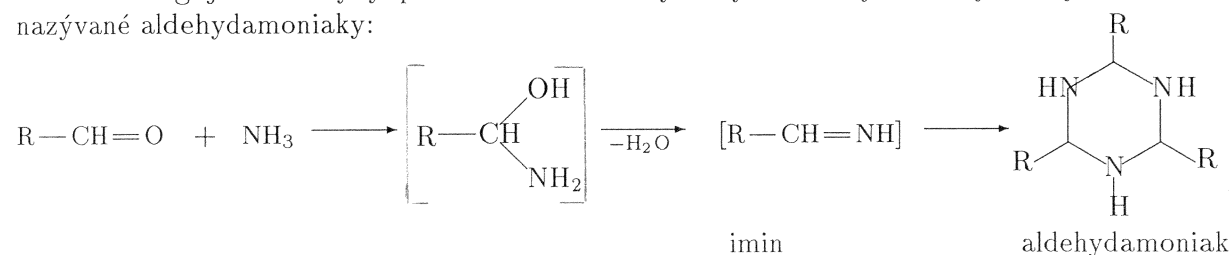
alifatické aldehydy reagují s alkalickým hydrogensířičitanem za vzniku *aldehydbisulfitu*:



Tato reakce je součástí konzervačních účinků sířičitanů, protože zablokuje aldehydy jako substráty a metabolické meziprodukty mikroorganismů,

- adice amoniaku a aminů:

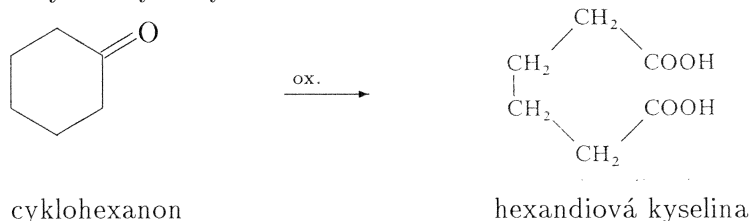
amoniak reaguje s aldehydy přes nestálé aminohydroxysloučeniny a iminy na cyklické trimery, nazývané aldehydamoniaky:



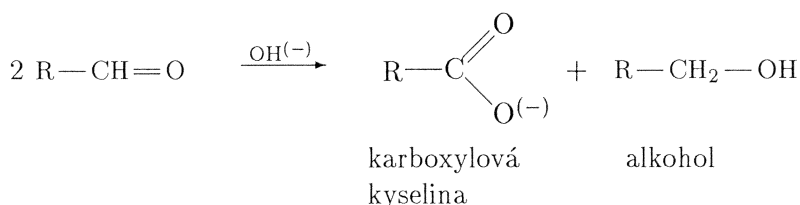
– *oxidace* aldehydů kyslíkatými oxidačními činidly, popř. i vzdušným kyslíkem, probíhá snadno na karboxylové kyseliny:



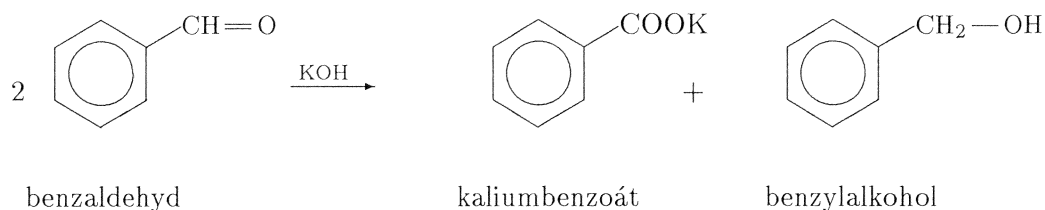
Ketony mírné oxidaci nepodléhají. Energickými oxidačními činidly dochází ke štěpení uhlíkového řetězce především v sousedství uhlíku karbonylové skupiny a vzniká směs štěpných oxidačních produktů, zejména karboxylových kyselin (srovnej s. 79). Cyklické ketony se oxidačně štěpí na acyklické dikarboxylové kyseliny:



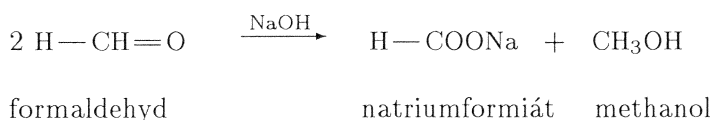
– zvláštním typem oxidačně-redukční reakce je **Cannizzarova reakce**. Jedná se o *disproporcionaci*, při níž se jedna molekula oxiduje a druhá o stejný stupeň redukuje. Z aldehydu tak vzniká sůl karboxylové kyseliny a alkohol. Reakce probíhá v silně zásaditém prostředí jen u těch aldehydů, které nemají na α -uhlíku atom vodíku:



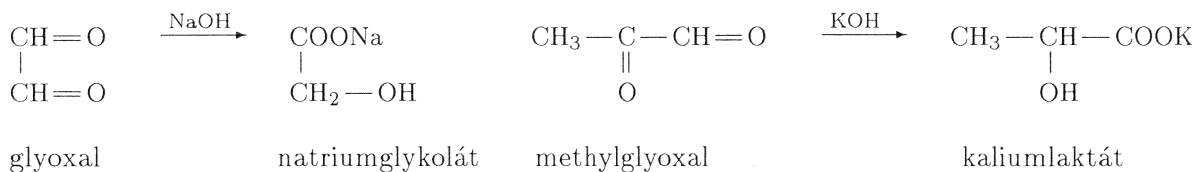
Nejběžnější je tato reakce u aromatických aldehydů



ale praktický význam má i u formaldehydu (který nemá α -uhlík):



Variantou této reakce je tzv. vnitřní (intramolekulární) disproporcionace:



Významné aldehydy a ketony

Řada údajů o jednotlivých sloučeninách již byla uvedena, takže budou doplněny jen některé další.

Formaldehyd se vyrábí oxidací methanolu a používá se ve formě 30-40 % vodného roztoku (formalin). Při teplotách skladování pod asi 10°C formaldehyd polymerizuje a usazuje se jako pevný *paraformaldehyd* $[-CH_2(OH)-]_n$. Tím koncentrace roztoku značně klesá. Zahřátím či přidáním minerální kyseliny však paraformaldehyd snadno depolymerizuje. Jako konzervační látka potravin a krmiv se již formaldehyd nepoužívá vzhledem k mutagenním účinkům, ale stále má užití pro uchovávání biologických preparátů. Velká množství formaldehydu se spotřebují v průmyslu plastických hmot pro výrobu fenol-, močovino- a melaminoformaldehydových pryskyřic. Z méně kvalitních umělých hmot se však uvolňuje a stává se hygienickým problémem.

Acetaldehyd se vyrábí buď hydratací acetylenu (viz s. 68), nebo oxidací či dehydrogenací ethanolu. V kyselém prostředí snadno polymerizuje na kapalný cyklický trimer, zvaný *paraldehyd*, nebo

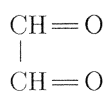
na pevnou směs tetra- až hexamerů, zvanou *metaldehyd* (tuhý líh) $\left[\begin{array}{c} -CH-O- \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n$.

Acetaldehyd je surovinou především pro výrobu octové kyseliny a acetaldolu.

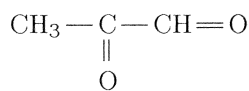
Základní údaje o *akroleinu* a *krotonaldehydu* již byly uvedeny v pasážích o vlastnostech aldehydů a ketonů.

Aceton se vyrábí tepelným štěpením octové kyseliny. Je široce používaným, poměrně polárním rozpouštědlem nátěrových hmot.

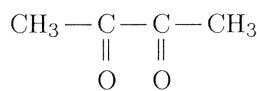
Mezi biochemicky významné aldehydy a ketony a jejich hydroxyderiváty patří zejména:



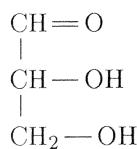
glyoxal
ethandial



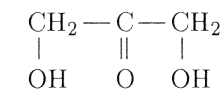
methylglyoxal
propanonal



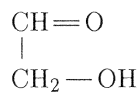
biacetyl
2,3-butandion



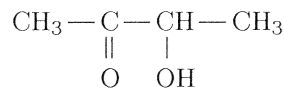
glyceraldehyd



dihydroxyaceton



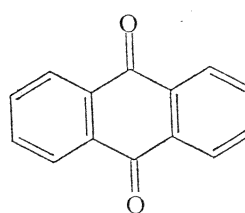
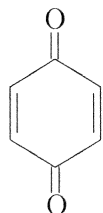
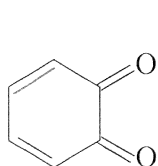
glykolaldehyd



acetoin

3.6.2 Chinony

Chinony jsou vlastně dvojfunkční ketony, jejichž karbonylové skupiny jsou v konjugaci se čtyřmi elektrony šestiuhlíkového cyklu, nebo více elektrony systému složeného z více kruhů:

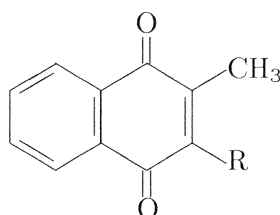


Z této charakteristiky je zřejmé, že nemohou vznikat chinony s karbonylovými skupinami v poloze *meta*-.

Názvosloví chinonů bylo uvedeno na s. 54. Chinony vznikají poměrně snadno oxidací příslušných dvojfunkčních fenolů (srovnej s. 83), příp. aminofenolů a diaminů. Jsou energeticky bohatší než fenoly, takže se na ně snadno zpět redukuje.

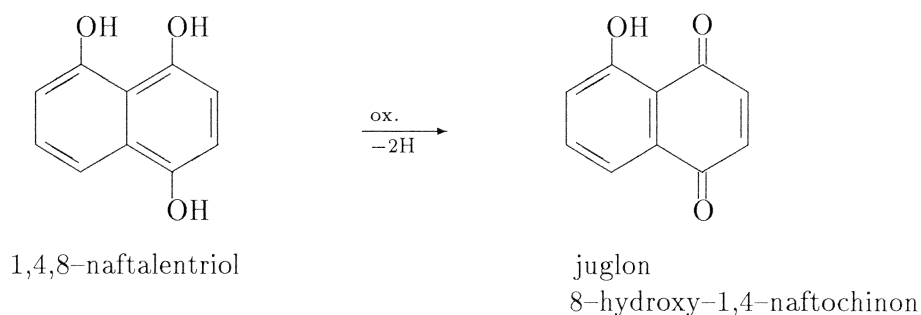
Chinony jsou značně reaktivní. V biologických systémech reagují zejména s thiolovými (sulfhydrylovými, -SH) skupinami, takže narušují aktivitu řady enzymů a vyvolávají denaturaci bílkovin. Některé syntetické chinony jsou karcinogenní.

Některé chinony se vyskytují v přírodě. Vitaminy K₁ (fylochinon) a K₂ (farnochinon) jsou 3-alkenylderiváty 2-methyl-1,4-naftochinonu:



Řetězec v poloze 3- není podmínkou biologické účinnosti, kterou je účast na srážení krve. Jako léku se proto používá jen základní sloučeniny.

Ve slupce (češuli) vlašských ořechů (*Juglans regia* L.) je obsažen trojfunkční fenol, který se na vzduchu oxiduje na chinoidní juglon, který hnědě barví:

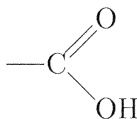


Ještě známější jsou obdobné děje při tmavnutí a hnědnutí mechanicky porušených pletiv brambor, jablek aj. Rostlinné fenoly z porušených buněk se dostanou do styku s enzymy polyfenoloxidasami, které katalyzují oxidaci na chinony. Tyto produkty nejsou škodlivé, ale vstupují do redoxních dějů zejména s askorbovou kyselinou (vitaminem C), kterou oxidují.

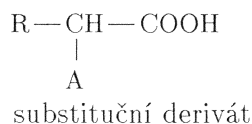
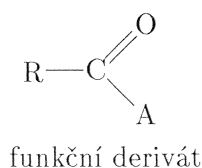
Chinoidní uspořádání se rovněž vyskytuje v některých antibiotikách i v dalších přirozených látkách.

3.7 Karboxylové kyseliny a jejich deriváty

Karboxylové kyseliny obsahují v molekule alespoň jednu karboxylovou skupinu



Podle počtu funkčních skupin se dělí na mono-, di-, tri- a polykarboxylové kyseliny. Spolu se svými deriváty tvoří velmi rozsáhlou a významnou skupinu jak přirozených, tak syntetických sloučenin. *Deriváty* jsou jednak *funkční*, u nichž došlo ke změně v karboxylové, tedy funkční skupině, jednak *substituční*, u nichž došlo k substituci alespoň jednoho atomu vodíku v uhlíkovém skeletu jiným prvkem či skupinou:



Přehled nejvýznamnějších derivátů je uveden na s. 33. Svěbytnou skupinu tvoří deriváty kyseliny uhličitě, které budou uvedeny v samostatné kapitole 3.7.6.

Názvosloví bylo uvedeno na s. 54. V tabulce 9 jsou uvedeny české a latinské triviální názvy jednofunkčních a dvojfunkčních alifatických kyselin, v tabulce 10 pak mezinárodní názvy u kyselin, u nichž se běžně používají názvy české.

Tab. 9 České a latinské triviální názvy alifatických karboxylových kyselin s přímými řetězci

Počet uhlíků	Kyselina	Acidum	Soli, estery
A. Monokarboxylové kyseliny R—COOH			
C ₁ (R=H)	mravenčí	formicum	formiáty
C ₂	octová	aceticum	acetáty
C ₃	propionová	propionicum	propionáty
C ₄	máselná	butyricum	bytyráty
C ₅	valerová	valericum	valeráty
C ₆	kapronová	caproicum	kaproáty
C ₇	enanthová	enanthicum	enantháty
C ₈	kaprylová	caprylicum	kapryláty
C ₉	pelargonová	pelargonicum	pelargonáty
C ₁₀	kaprinová	caprinicum	kaprináty
C ₁₂	laurová	lauricum	lauráty
C ₁₄	myristová	myristicum	myristáty
C ₁₆	palmitová	palmiticum	palmitáty
C ₁₈	stearová	stearicum	stearáty
B. Dikarboxylové kyseliny HOOC—(CH₂)_n—COOH			
C ₂	šťavelová	oxalicum	oxaláty
C ₃	malonová	malonicum	malonáty
C ₄	jantarová	succinicum	sukcináty
C ₅	glutarová	glutaricum	glutaráty
C ₆	adipová	adipicum	adipáty

Tab. 10 Přehled mezinárodních názvů karboxylových kyselin se vžitými českými triviálními názvy

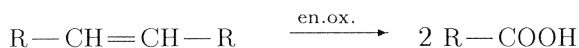
Triviální názvy	Acyly Triviální název	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$	Vzorec	Soli, estery
A. Nasycené alifatické monokarboxylové kyseliny				
C ₁	mravenčí	formyl	HCO—	formiáty
C ₂	octová	acetyl	CH ₃ —CO—	acetáty
C ₄	máselná	butyryl	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CO—	butyráty
C _{4i}	isomáselná	isobutyryl	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CO}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	isobutyráty
B. Nasycené alifatické dikarboxylové kyseliny				
C ₂	šřavelová	oxalyl	—CO—CO—	oxaláty
C ₄	jantarová	sukcinyl	—CO—(CH ₂) ₂ —CO—	sukcináty
C ₈	korková	suberoyl	—CO—(CH ₂) ₆ —CO—	suberáty
C. Substituované kyseliny				
	mléčná	laktoyl	CH ₃ —CH(OH)—CO—	laktáty
	jablečná	maloyl	—CO—CH ₂ —CH(OH)—CO—	maláty
	vinná	tartaroyl	—CO—CH(OH)—CH(OH)—CO—	tartaráty
	pyrohroznová	pyruvoyl	CH ₃ —CO—CO—	pyruváty
	skořicová (<i>trans</i>)	cinnamoyl	C ₆ H ₅ —CH=CH—CO—	cinnamáty
	mandlová	mandeloyl	C ₆ H ₅ —CH(OH)CO—	mandeláty

3.7.1 Monokarboxylové kyseliny

Dají se **připravit** řadou postupů, z nichž se většina objevila již v předcházejících kapitolách. Základní metody se dají rozdělit na oxidační, hydrolytické a kvasné.

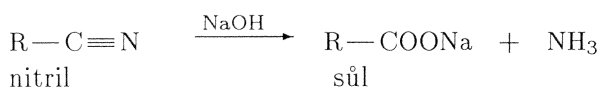
Mezi **oxidační** metody patří zejména:

- oxidace primárních alkoholů a aldehydů (viz s. 79),
- oxidace alkylderivátů aromatických uhlovodíků v postranním řetězci (viz s. 72),
- energetická oxidace symetrických alkenů (srovnej s. 67):

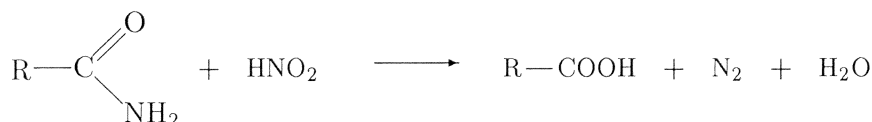


Při **hydrolytických** postupech se kyseliny získávají z jejich funkčních derivátů kyselou či zásaditou hydrolyzou:

- okyselením solí, zejména alkalických,
- hydrolyzou esterů na kyselinu a alkohol (srovnej s. 76),
- hydrolyzou nitrilů, které se dají snadno získat nitrilovou syntézou (viz s. 74):



- rozkladem amidů kyselinou dusitou (van Slykeho reakce - srovnej s. 93):

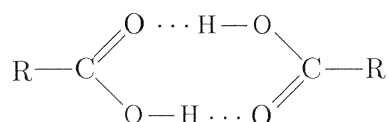


Z **kvasných** postupů je třeba se zmínit o propionovém a máselném zkvašování sacharidů bakteriemi z rodu *Clostridium* a octovém kvašení (viz dále).

Fyzikální vlastnosti monokarboxylových kyselin jsou určovány přítomností silně polární karboxylové skupiny a jejím poměrem k velikosti a charakteru uhlíkového skeletu. Teploty varu kyselin jsou v porovnání s jejich relativní molekulovou hmotností nápadně vysoké:

	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ n-butan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 1-propanol	CH_3COOH octová kyselina
M_r	58	60	60
t.v. [°C]	-0,5	97,2	118,5

To je dáno skutečností, že molekuly karboxylových kyselin vytvářejí vodíkové můstky ještě účinněji než alkoholy, protože vazba O—H je sousedním karboxylovým uhlíkem ještě silněji polarizována. Dokonce ještě v parách jsou kyseliny v dimerním stavu, který zaniká až při teplotách vyšších než teplota varu:



Alifatické kyseliny $\text{C}_1 - \text{C}_9$ jsou za normální teploty kapalné, vyšší jsou tuhé, voskovité. Aromatické kyseliny jsou krystalické. Nejnižší kyseliny ($\text{C}_1 - \text{C}_3$) mají ostrý zápach, u kyselin C_4 a C_5 je zápach značně nepříjemný, s rostoucí délkou řetězce slábne.

Kyseliny C_1 až C_4 jsou ve vodě neomezeně rozpustné, od valerové kyseliny (C_5) je rozpustnost jen omezená. Vyšší mastné kyseliny (nad C_{10}) jsou již výrazně lipofilní. Benzoová kyselina a další aromatické kyseliny se ve vodě rozpouštějí jen velmi málo.

Biologické účinky jsou určovány kyselostí a těkavostí. U nejnižších kyselin, které jsou nejkyselejší a nejtěkavější, hrozí při zasažení poleptání kůže a očí, ale rovněž dýchacích cest a orgánů při inhalační expozici. Nejzávažnější jsou účinky mravenčí kyseliny. Páry mravenčí a octové kyseliny při časté expozici vyvolávají kažení zubů. Pevné kyseliny již nepříznivé účinky nemají.

Kyseliny mravenčí, octová, propionová a benzoová mají konzervační účinky, tzn. potlačují růst, či usmrcují určité nežádoucí mikroorganismy. Účinné jsou především jejich nedisociované formy, takže se uplatní v kyselém prostředí. Propionová kyselina je účinná proti plísním. Uvedené kyseliny se používají pro konzervaci určitých potravin a krmiv.

Karboxylové kyseliny vyvolávají při stejné koncentraci různý pocit kyselosti. Intenzita chuťového vnímání není přímo úměrná disociačním konstantám. Pro běžné kyseliny obsažené v potravinách klesá pocit kyselosti v pořadí: fumarová > vinná > jablečná > octová > jantarová > citronová > mléčná > askorbová > glukonová kyselina.

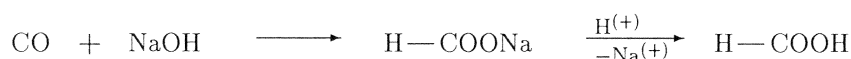
Z **chemických vlastností** je třeba připomenout faktory ovlivňující *kyselost* (aciditu) monokarboxylových kyselin, které již byly uvedeny na s. 15.

Z dalších vlastností karboxylu:

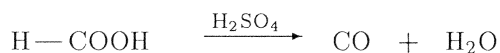
- snadno vznikají *solí*, které jsou vesměs dobře rozpustné ve vodě. Příkladem tohoto typu solí je aluminiumacetát (octan hlinitý), používaný pro odstraňování otoků. Odlišné jsou vlastnosti koloidních solí vyšších mastných kyselin, tj. mýdel (viz II/9),
- poměrně obtížně probíhá *redukce* až na primární alkohol, v laboratorním měřítku pomocí LiAlH_4 . Proto se raději než kyseliny redukuje estery,
- rovněž *dekarboxylace*, tj. odštěpení CO_2 z $-\text{COOH}$, neprobíhá snadno. Biologicky významná je enzymová dekarboxylace, která se však týká především přirozených aminokyselin (srovnej s. 90),
- mravenčí kyselina je vlastně hydroxyaldehyd ($\text{HO}-\text{CH}=\text{O}$), takže se snadno oxiduje na kyselinu uhličitou a má proto poměrně silné redukční účinky.

Z monokarboxylových kyselin jsou **významné** zejména:

Mravenčí kyselina se vyrábí synteticky z oxidu uhelnatého a hydroxidu sodného za tlaku a zvýšené teploty. Volná kyselina se z vytvořeného mravenčanu sodného uvolní působením silnější kyseliny:



Působením dehydratačního činidla (H_2SO_4) se mravenčí kyselina rozkládá:



Mravenčí kyselina se vyskytuje jako obranná a ochranná látka v mravencích, žihadlech bodavého hmyzu, kopřivách, jehličí a.j. Její přítomnost v jehličí se podílí na kyselosti lesních půd. Má značné baktericidní účinky. V potravinářství se používá zejména ke konzervaci ovocných polotovarů, z nichž se odpaří s vodou při jejich zahušťování, protože má teplotu varu $100,7^\circ\text{C}$. Je stále nejúčinnější konzervační látkou pro silážování píce. Pro svoji korozivitu a nebezpečí poleptání při manipulaci se doporučuje používat pro silážování bezpečnější amoniumtetraformiát $\text{HCOONH}_4 \cdot 3 \text{HCOOH}$.

Octová kyselina se používá již od starověku jako ochucující přísada. Vzniká tzv. zvrhnutím alkoholového kvašení. Na stejném principu se dosud vyrábí potravní ocet. Kvasný líh je oxidován octovými bakteriemi (*Acetobacter aceti*) na acetaldehyd a ten dále vzdušným kyslíkem na octovou kyselinu. Zředěné roztoky (vesměs 8-10 %) se barví kulérem, aby nedošlo k záměně za vodu u malých dětí.

Rovněž octová kyselina má konzervační účinky, avšak značně slabší než mravenčí kyselina. Vzniká ze sacharidů spolu s mléčnou kyselinou při tzv. heterofermentativním kvašení některými mléčnými bakteriemi. Nejznámějšími produkty tohoto způsobu konzervace jsou kyselé zelí a siláže.

Průmyslově se octová kyselina vyrábí katalyzovanou oxidací acetaldehydu vzdušným kyslíkem. Bezvodá látka se označuje jako ledová octová kyselina, protože při teplotách pod 17°C tuhne a podobá se ledu.

Octová kyselina ve formě acetylu je jednou z velmi významných součástí biochemických dějů.

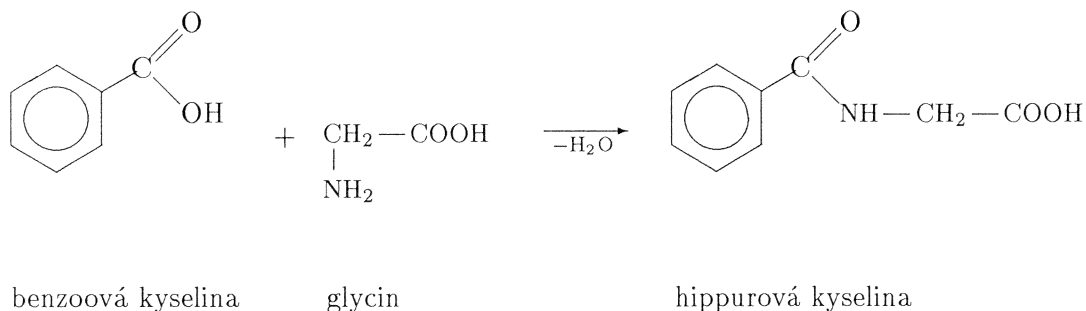
Propionová kyselina se vyrábí synteticky z ethenu a oxidu uhelnatého. Vzniká rovněž ze sacharidů zkvašováním bakterií *Clostridium propionicum* např. v bacheru skotu a dalších přežvýkavců. Sama a ve formě solí je fungicidem, účinným zejména pro potlačování růstu plísní v nedosušeném obilí, seně apod. Její využití je však limitováno cenou, vyplývající z vysokých nákladů energeticky velmi náročné syntézy.

Máselná kyselina vzniká máselným kvašením některými bakteriemi (např. *Clostridium butyricum*) ze sacharidů, příp. i mléčné kyseliny (srovnej s. 15). Tento děj je nežádoucí při silážování pícnin, protože hmota je nedostatečně kyselá a dojde k hnilobnému rozkladu bílkovin. V bacheru se máselná kyselina vytváří spolu s kyselinami propionovou a octovou a jsou využívány ke tvorbě mléčného tuku.

Fungicidní vlastnosti má isomáselná kyselina a její soli (např. amoniumisobutyrate), které se používají v omezené míře ke konzervaci sena a siláží ze zavadlé píce proti plísním.

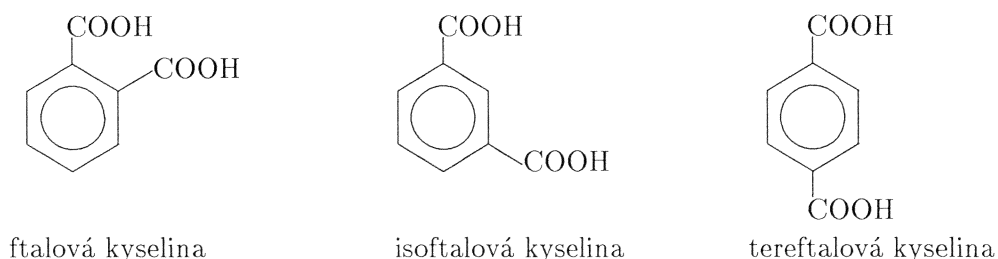
Vyšší mastné kyseliny jsou charakterizovány v části II/7.

Benzoová kyselina je krystalická látka jen velmi málo rozpustná ve vodě, proto se pro konzervaci spíše používá lépe rozpustný benzoan sodný. Je účinná zejména proti plísním, což se projevuje např. u borůvek a brusinek, které jí obsahují poměrně hodně. V organismu je detoxikována reakcí s aminokyselinou glycinem za vzniku hippurové kyseliny vylučované močí:

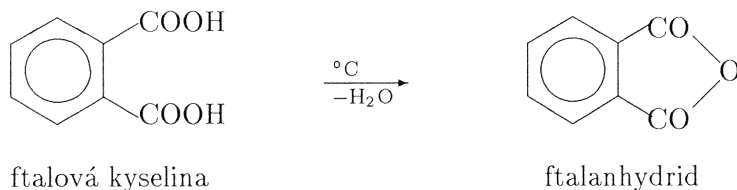
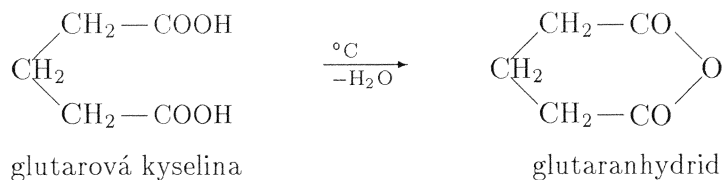


3.7.2 Dikarboxylové kyseliny

Názvosloví dikarboxylových kyselin bylo uvedeno na s. 54, přehled nejnižších alifatických kyselin v tab. 9 na s. 102. Z aromatických dikarboxylových kyselin jsou nejvýznamnější:



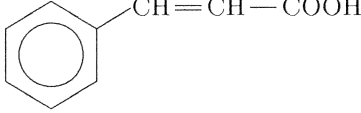
Tyto kyseliny se dají **připravit** obdobou postupů uvedených u monokarboxylových kyselin. K alifatickým dikarboxylovým kyselinám, především adipové (C₆) a glutarové (C₅) vede rovněž oxidační štěpení cyklických sloučenin o stejném počtu atomů uhlíku - alkenů, ketonů a alkoholů, příp. i vicinálních diolů:



3.7.3 Nenasycené kyseliny

Pro řadu nenasycených kyselin se používají vžití triviální názvy, shrnuté v tabulce 11. Kromě nich jsou běžné i triviální názvy vyšších mastných nenasycených kyselin (viz II/7). Kyseliny s trojnými vazbami jsou vzácné a produkují je především některé mikroorganismy.

Tab. 11 Nenasycené kyseliny se vžitými triviálními názvy

Triviální	Název		Vzorec
		Systematický	
Akrylová		propenová	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$
Metakrylová		2-methylpropenová	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOH}$
Krotonová		<i>trans</i> -2-butenová	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
Sorbová		2,4-hexadienová	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
Fumarová		<i>trans</i> -butendiová	$\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
Maleinová		<i>cis</i> -butendiová	
<i>cis</i> -Akonitová		<i>cis</i> -1-propen-1,2,3- -trikarboxylová	$ \begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array} $
Skořicová		<i>trans</i> -3-fenylpropenová	

Nenasycené kyseliny se dají **připravit** postupy, které vycházejí:

- z vytvoření dvojné vazby eliminačními reakcemi (viz s. 64) z hydroxykyselin či halogenkyselin,
- z vytvoření karboxylu selektivní oxidací nenasycených aldehydů, příp. nenasycených primárních alkoholů,
- jsou kombinacemi obou předchozích postupů.

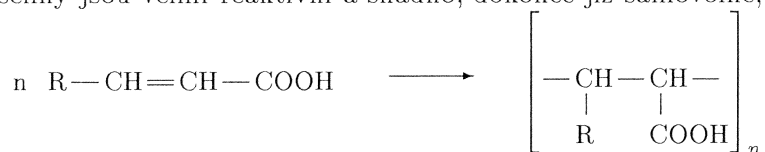
Nižší nenasycené kyseliny jsou kapaliny štiplavého zápachu, rozpustné ve vodě. S rostoucí délkou řetězce klesá polarita, takže vyšší mastné kyseliny (> C₁₀) jsou olejovité kapaliny rozpustné

v nepolárních rozpouštědlech, nikoli však ve vodě. Páry akrylové kyseliny velmi intenzívně dráždí dýchací cesty.

Chemické vlastnosti vyplývají z přítomnosti dvojně vazby a karboxylu a dají se proto odvodit z již popsanych charakteristik (srovnej s. 65 a 105). Odlišný je průběh iontové adice na α , β -nenasycené kyseliny, který probíhá proti Markovnikovovu pravidlu v důsledku záporného indukčního efektu sousedícího karboxylu:



Mezi technicky využívanými nenasyčenými kyselinami převládají *trans*-isomery. Významnými reakcemi vyšších mastných nenasyčených kyselin jsou hydrogenace a oxidace (viz II/8,10). Nižší kyseliny jsou velmi reaktivní a snadno, dokonce již samovolně, polymerizují:



Přítomnost reaktivního karboxylu (resp. nitrilu) pak umožňuje získávat kopolymery.

Výskyt a užití nenasyčených kyselin jsou různorodé:

Akrylová kyselina

Kyselina i její deriváty (estery, akrylonitril) jsou spjaty s plastickými a nátěrovými hmotami. Snadno polymerizují. Kyselina se vyrábí např. selektivní oxidací propenu, akrylonitril $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ adicí kyanovodíku na acetylen (viz s. 68). Je vysoce toxický inhalačně i při potřísnění kůže.

Metakrylová kyselina

Ve formě esteru se vyskytuje v heřmánkovém oleji. Především se však vyrábí pro průmysl plastických hmot. Nejznámější je polymer jejího methylesteru, tj. polymethylmetakrylát, používaný jako tzv. organické sklo („plexisklo“).

Krotonová kyselina

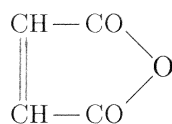
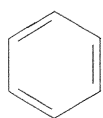
Vyrábí se selektivní oxidací krotonaldehydu, který se získává dehydratací acetaldolu (srovnej s. 98). Rovněž se používá pro výrobu plastických hmot.

Sorbová kyselina

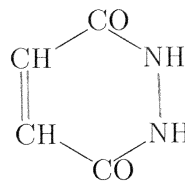
Kyselina omezeně rozpustná ve vodě a její lépe rozpustné alkalické soli se využívají v potravinářství k potlačení růstu plísní, čímž se snižuje riziko tvorby mykotoxinů. Nepotlačuje však řadu nežádoucích běžných bakterií.

Maleinová kyselina

Vyrábí se oxidací benzenu ve formě maleinanhydridu analogicky jako ftalanhydrid z naftalenu (srovnej s. 72):



maleinanhydrid



maleinhydrazid

Reaktivní maleinanhydrid se používá při výrobě lakařských pryskyřic aj. Maleinová kyselina se v přírodě nevyskytuje.

Maleinhydrazid se používá jako selektivní herbicid. Inhibuje mitosu růstových vrcholků, rostliny pak mají krátké stonky.

Fumarová kyselina

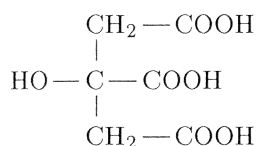
V přírodě je poměrně běžná, protože je meziproduktem citrátového (Krebsova) cyklu. Ve větším množství se vyskytuje ve vyšších houbách, lišejnících, ale i v rostlinách, např. v rodu zeměděm (*Fumaria*).

V čistém stavu se získává kvasnou cestou z glukosy, technický produkt se vyrábí isomerizací maleinové kyseliny. Používá se k výrobě pryskyřic, ale také jako přísada do nápojů a některých pekařských výrobků.

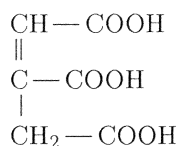
Fumarová a maleinová kyselina byly prvou dvojicí geometrických isomerů, u nichž bylo v roce 1887 dokázáno *cis-trans* uspořádání.

Akonitová kyselina

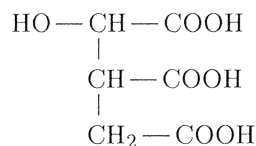
Cis-forma je meziproduktem v citrátovém cyklu. Vzniká dehydratací citronové kyseliny a enzymovou hydratací poskytuje isocitronovou kyselinu:



citronová kyselina



cis-akonitová kyselina



isocitronová kyselina

Ve velmi mladých travních porostech při nízkých jarních teplotách se může vytvořit i více než 10 g *trans*-akonitové kyseliny v kg sušiny. Ta inhibuje enzym katalyzující dehydrataci citronové kyseliny v Krebsově cyklu. Citronová kyselina se tak hromadí v těle zvířete a vyváže značný podíl vápníku a hořčíku. Důsledkem je pohybové onemocnění skotu, označované jako pastevní tetanie.

Skořicová kyselina

V přírodě se volná, častěji však ve formě esterů, vyskytuje převážně v *trans*-formě. *Cis*-forma se označuje jako alloskořicová kyselina. Je součástí koření skořice (lat. *cinnamum*, odtud *acidum cinnamicum*), ale také dalších vonných olejů, např. zázvorového. Proto se tyto látky využívají především v kosmetice a ve farmacii.

Vyšší mastné nenasycené kyseliny jsou uvedeny samostatně (II/7).

3.7.4 Funkční deriváty karboxylových kyselin

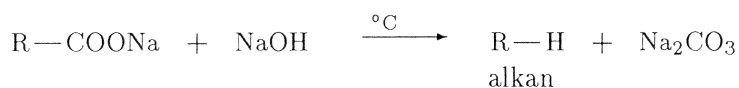
Přehled nejvýznamnějších funkčních derivátů je na s. 33, jejich názvosloví na s. 56.

3.7.4.1 Soli

Karboxylové kyseliny vytvářejí soli zejména reakcemi s hydroxidy, nebo s uhličitany kovů. Soli karboxylových kyselin jsou vesměs rozpustné ve vodě a jsou silně hydrolyzovány. Dikarboxylové kyseliny vytvářejí dvě řady solí - normální a hydrogensoli:



Při zahřívání (tavení) bezvodých solí - především sodných - s louhy dochází k dekarboxylaci:



Významnými představiteli solí jsou mýdla (II/9).

3.7.4.2 Estery

Estery karboxylových kyselin se odvozují náhradou vodíku v karboxylu alkylem nebo arylem:

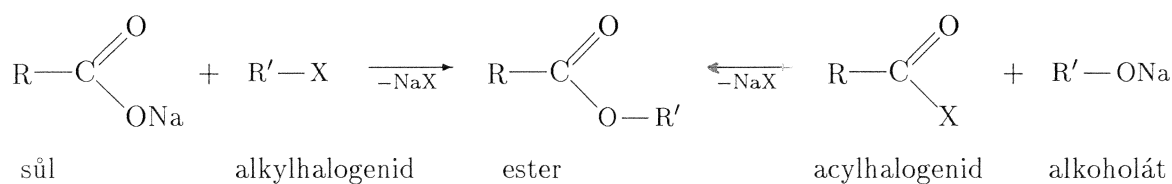


Estery anorganických kyselin byly uvedeny u chemických vlastností alkoholů na s. 78.

Estery se v biologických materiálech vyskytují hojně, zejména mezi lipidy, tj. tuky, vosky a příbuznými látkami.

Estery lze **připravit**:

- *přímou esterifikací*, tj. reakcí kyseliny s alkoholem (viz s. 78),
- *reesterifikací* (viz s. 78),
- alkylací solí karboxylových kyselin (srovnej s. 74), nebo reakcí acylhalogenidů s alkalickým alkoholátem (srovnej s. 113)

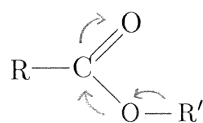


Z **fyzikálních vlastností** esterů je třeba brát v úvahu, že na rozdíl od kyselin a alkoholů, ze kterých vznikly, nevytvářejí vodíkové můstky. Již nejnižší estery jsou sice kapalné (t.v. methylformiátu je 31°C při Mr 60), ale teploty varu jsou nízké. Jsou bezbarvé, řada nižších těkavých esterů příjemně voní a je součástí ovocného aromatu. Některé se používají v potravinářství jako tzv. esence. Vyšší estery jsou až pevné látky bez zápachu či vůně. Jako poměrně nepolární látky jsou omezeně rozpustné ve vodě a dobře např. v acetonu a ethanolu. Téměř nepolární vyšší estery jsou lipofilní.

Biologické účinky většiny nižších esterů nejsou výrazněji nepříznivé. Jejich dráždivé působení je slabé, na nervový systém působí převážně depresivně. V těle částečně hydrolyzují na kyselinu a alkohol. Proto se za nejrizikovější z nižších esterů považuje methylformiát, ale i další estery kyselin mravenčí (formiáty), šťavelové (oxaláty) a akrylové (akryláty). Naproti tomu ethylacetát, používaný jako rozpouštědlo a při preparaci hmyzu, se považuje za jen málo rizikový.

V posledních letech se zvyšuje zájem o zdravotní působení *esterů ftalové kyseliny*. Ty mají poměrně široké užití, především jako změkčovadla (plastifikátory) řady umělých hmot. Nejběžnější jsou dibutylftalát a bis-(2-ethylhexyl)-ftalát. Protože jsou lipofilní, poměrně dobře rozpustné v ethanolu a jen málo rozpustné ve vodě, přecházejí zejména z obalů do potravin obsahujících větší množství tuku a do alkoholických nápojů. Dostávají se však i do vody z potrubí z plastů, a to jak do vody pitné, tak např. drenážní. Dnes jsou již prakticky všudypřítomné. Jsou kumulativními látkami, které se hromadí v tukích živočichů. Za závažnější se považuje negativní vliv na reprodukční orgány, zatímco teratogenní a mutagenní riziko je pravděpodobně nižší. Ftaláty se tak staly dalšími xenobiotiky, jejichž vstupy do potravního řetězce je třeba řešit. Naštěstí jsou v biologických systémech, zejména v půdě, méně stálé vůči bakteriálnímu odbourávání, než např. chlorované uhlovodíky.

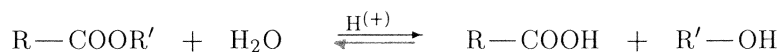
Chemické vlastnosti jsou určovány především reaktivitou karbonylové skupiny karboxylu. Estery jsou však méně reaktivní než odpovídající aldehydy a ketony, protože parciální kladný náboj na uhlíku je částečně kompenzován posunem elektronů z vazby O—R':



Nejběžnější jsou následující reakce:

- **hydrolýza**, která může probíhat třemi způsoby:

– působením kyselin jako rovnovážný děj:

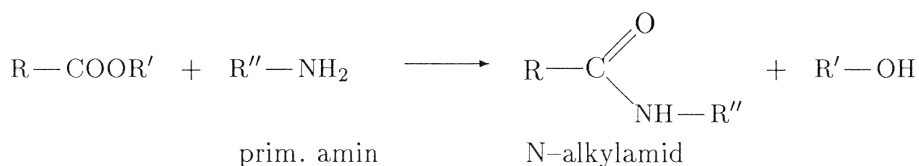
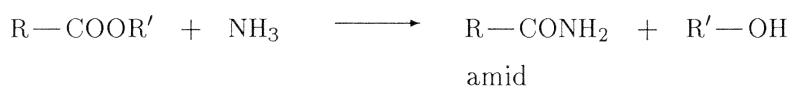


– působením alkalických hydroxidů (tzv. zmýdelňování), kdy nevratně vznikají soli a volný alkohol:



– působením příslušných hydrolytických enzymů na přirozené estery - např. lipas na tuky a další lipidy,

- **reesterifikace** (též alkoholýza) je obdobou hydrolýzy a představuje přeměnu jednoho esteru v jiný (srovnej s. 78),
- **amonolýza** probíhá reakcí esterů s amoniakem či aminy. Produkty jsou amidy a na dusíku substituované amidy:



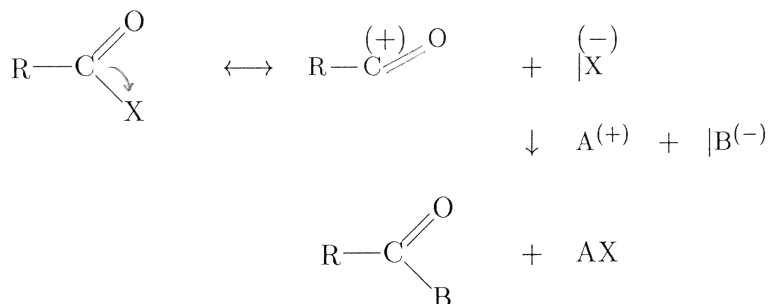
Estery se dají redukovat na alkoholy vodíkem ve stavu zrodu a podléhají několika typům kondenzačních reakcí. Tyto reakce však mají preparativní význam a přesahují zaměření předmětu.

3.7.4.3 Acylhalogenidy

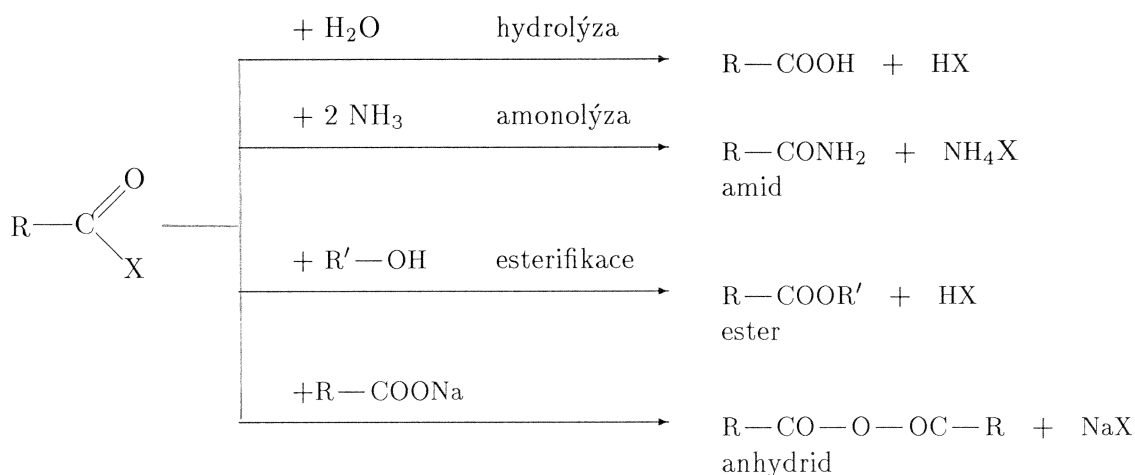
Z acylhalogenidů čili halogenidů karboxylových kyselin jsou nejvýznamnější chloridy a bromidy. Jsou to kapaliny až pevné látky s teplotami varu nižšími než kyseliny, od nichž jsou odvozeny, protože nevytvářejí vodíkové můstky. Nižší těkavé acylhalogenidy mají ostrý zápach, jsou vysoce

dráždivé při vdechování i při potřísnění kůže a především očí. To je způsobeno tím, že ve vlhku snadno hydrolyzují na karboxylovou kyselinu a halogenovodík. V přírodě se acylhalogenidy nevyskytují.

Acylhalogenidy jsou daleko reaktivnější než matečné karboxylové kyseliny. Proto se používají pro přípravu dalších funkčních derivátů kyselin jako účinná **acylační činidla**. V tom jsou srovnatelné s alkylhalogenidy, které slouží jako činidla alkylační (viz s. 74). U acylhalogenidů snadno dochází k náhradě elektronegativního halogenu jinými nukleofilními skupinami:

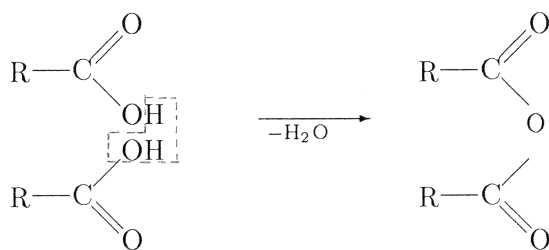


Typickými acylačními reakcemi jsou:



3.7.4.4 Anhydridy

Anhydridy karboxylových kyselin lze odvodit, nikoli však připravit, odštěpením molekuly vody ze dvou molekul kyseliny:



Příprava je zřejmá z předchozí kapitoly a spočívá v reakci acylhalogenidu se solí karboxylové kyseliny.

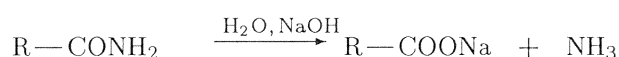
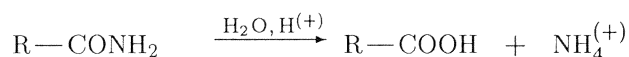
Anhydridy se v přírodě nevyskytují. Jejich nepříznivé biologické účinky jsou způsobeny snadným rozkladem ve vlhkém prostředí na příslušné kyseliny, ale současně odnímají vodu a mohou i reagovat s některými složkami tkání. Proto mají dráždivé a leptavé účinky.

Anhydridy jsou sice méně reaktivní než acylhalogenidy, ale reaktivnější než kyseliny. Proto se i ony užívají jako **acylační činidla**. Nejčastěji se využívají k esterifikaci alkoholů a fenolů, např.:

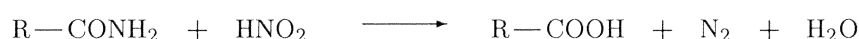
Amidy se v přírodě vyskytují, i když ne zcela běžně. Příkladem jsou přirozené aminokyseliny asparagin a glutamin (viz II/33), či nikotinamid (vitamin PP, s. 139). Významným amidem je močovina, která bude probírána v kapitole 3.7.6.2. Syntetické amidy patří mezi látky poměrně toxické, a to i karcinogenní, některé jsou však prakticky neškodné.

Z **chemických vlastností** jsou nejvýznamnější:

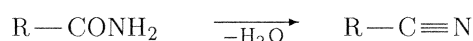
- **hydrolyza** zahříváním se zředěnými kyselinami vede k uvolnění kyseliny, se zředěnými louhy ke vzniku soli:



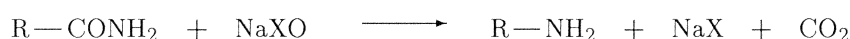
- reakce s **kyselinou dusitou** (van Slykeho reakce) je analogická reakci primárních aminů, resp. aminokyselin (viz s. 92 a 125). Z amidů vznikají kyseliny:



- **dehydratace** působením dehydratačních činidel vede k nitrilům:



- **Hoffmannovo odbourávání** proběhne jako dekarboxylace vyvolaná působením silně oxidačních alkalických chlornanů či bromnanů. Vzniká primární amin o jeden uhlík kratší, než měl výchozí amid:



3.7.4.6 Nitrily

Nitrily čili kyanidy obsahují funkční skupinu $-\text{C}\equiv\text{N}$. Nejjednodušší je kyanovodík (resp. kyanovodíková kyselina), který je vlastně nitrilem mravenčí kyseliny. V přírodě se vyskytují ve formě kyanogenních glykosidů (viz II/28), z nichž se za určitých podmínek uvolňuje kyanovodík.

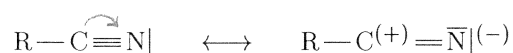
Alifatické nitrily se dají **připravit**:

- *nitrilovou syntézou* reakcí alkylhalogenidu s alkalickým kyanidem



- nebo *dehydratací amidů* (viz předešlou kapitolu).

Nitrily nevytvářejí vodíkové můstky. Nitrilová skupina je značně polarizována, avšak velmi pevná:

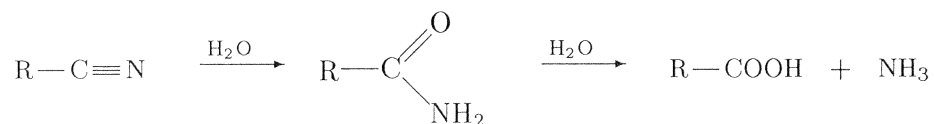


Tato polarita jednak vyvolá zvýšení teplot varu a tání mezimolekulárními přitažlivými silami (HCN má t.v. 26°C, CH₃-CN 82°C atd.), jednak vyvolá značnou reaktivitu.

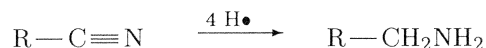
Nitrilová (kyanidová) skupina blokuje enzymy tkáňového dýchání, takže vyvolává dušení živočichů. Jedovatost jednotlivých nitrilů je však velmi rozdílná. Zatímco kyanovodík patří mezi nejznámější jedy (letální dávka pro dospělého člověka je jen asi 40 mg), acetonitril (methylkyanid), hojně používaný při kapalinové chromatografii, má účinky daleko slabší. V těle se rozkládá jen zvolna a uvolňuje CN⁽⁻⁾ a další toxické skupiny (kyanáty, thiokyanáty). Podobně je tomu u akrylonitrilu (vinylkyanidu). Naproti tomu butyronitril (propylkyanid) je značně jedovatý.

Významné **chemické vlastnosti**:

- **hydrolyza** nitrilu, a to jak kyselá, tak zásaditá, vede přes amid ke kyselině (resp. soli):



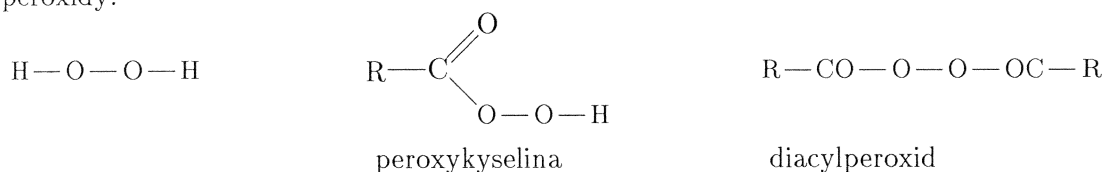
- úplná **redukce** vodíkem ve stavu zrodu či hydridy poskytuje primární aminy:



S nitrily jsou isomerní **isokyanidy** (méně vhodně isonitrily) $\text{R}-\text{N}^{(+)}\equiv\text{C}^{(-)}$, kapaliny odpuzujícího zápachu, jedovatější než analogické nitrily. V přírodě se nevyskytují.

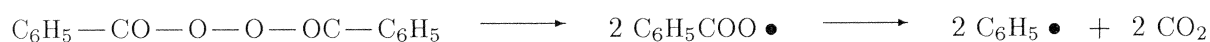
3.7.4.7 Peroxykyseliny

Peroxykyseliny lze pokládat za acylderiváty peroxidu vodíku. Disubstituované deriváty jsou diacylperoxydy:



Získávají se reakcí kyselin, či jejich reaktivních derivátů, tj. acylhalogenidů či anhydridů, s koncentrovaným H_2O_2 .

Peroxykyseliny jsou silná oxidační činidla náchylná k explozím. Peroctová kyselina pod názvem Persteril se používá k dezinfekci. Dibenzoylperoxid se používá jako iniciátor radikálových polymerací, protože se zahřátím rozkládá na fenylové radikály a oxid uhličitý:



3.7.5 Substituční deriváty karboxylových kyselin

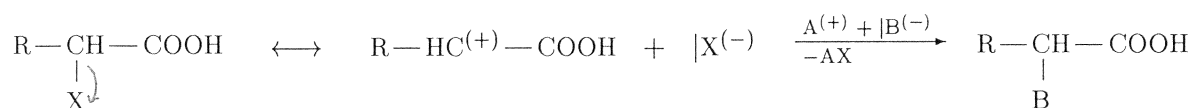
Přehled substitučních derivátů je uveden na s. 33, obecné zásady jejich názvosloví na s. 59.

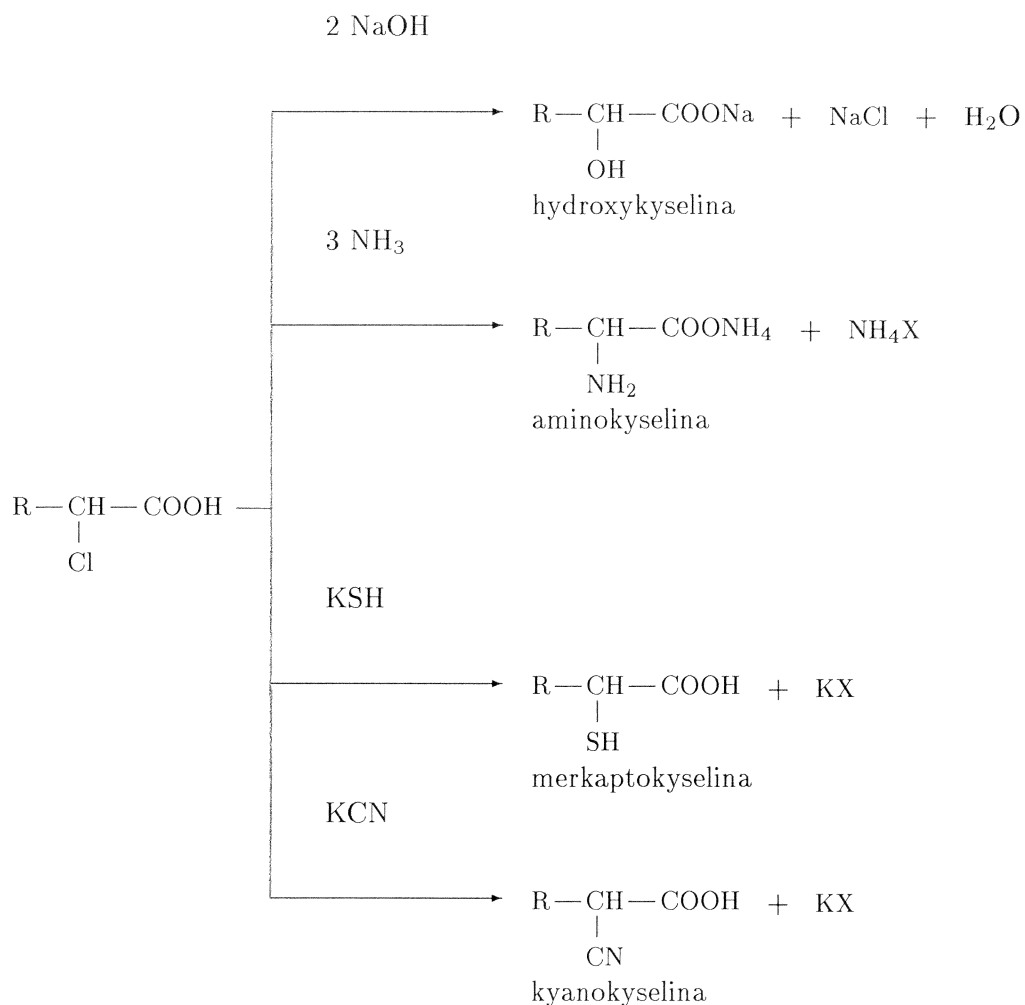
3.7.5.1 Halogenkyseliny

Halogenkyseliny obsahují v alifatickém řetězci či na aromatickém jádru alespoň jeden atom halogenu. V přírodě se vyskytují jen ojediněle. Příkladem jsou fluorkyseliny v jihoafrickém „černém keři“ (giftblaar). Fluorooctová kyselina, popř. další s přímými řetězci a sudým počtem uhlíků, jsou mimořádně toxické, protože blokují citrátový cyklus.

Halogenkyseliny jsou silnými kyselinami v důsledku záporného indukčního efektu halogenů (srovnej s. 15). Je zřejmé, že kyselost bude záviset na poloze substituentů v řetězci vůči karboxylu (nejúčinněji na α -uhlíku), jejich počtu a druhu ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$). Jako polární látky jsou dobře rozpustné ve vodě. Coby silné kyseliny mají značné leptavé účinky.

Jestliže alkyhalogenidy sloužily jako běžná alkylační činidla (s. 74) a acylhalogenidy jako činidla acylační (s. 113), slouží především α -halogenkyseliny (nejčastěji chlor-) pro přípravu řady substitučních derivátů karboxylových kyselin nukleofilní substitucí:



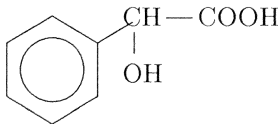
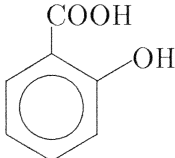
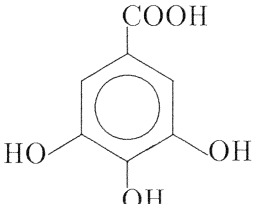


Soli některých chlorovaných alifatických i aromatických kyselin se používaly jako herbicidy, ale jsou již vývojově překonány.

3.7.5.2 Hydroxykyseliny

Hydroxykyseliny představují rozsáhlou skupinu látek, z níž se mnohé vyskytují v přírodě. Proto se u nich často používají triviální názvy, z nichž nejběžnější jsou shrnuty v tabulce 12.

Tab. 12 Hydroxykyseliny se vžitými triviálními názvy

Název kyseliny		Vzorec
Triviální	Systematický	
Glykolová	hydroxyoctová	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Mléčná	α -hydroxypropionová	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Glycerová	α, β -dihydroxypropionová	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Mandlová	α -hydroxy- α -fenyloctová	
Jablečná	α -hydroxyjantarová	$\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Vinná	α, α' -dihydroxyjantarová	$\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Citronová	2-hydroxy-1,2,3-propantrikarboxylová	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \text{COOH} \text{COOH} \end{array}$
Isocitronová	1-hydroxy-1,2,3-propantrikarboxylová	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \text{COOH} \text{COOH} \end{array}$
Salicylová	<i>o</i> -hydroxybenzoová	
Gallová	3,4,5-trihydroxybenzoová	

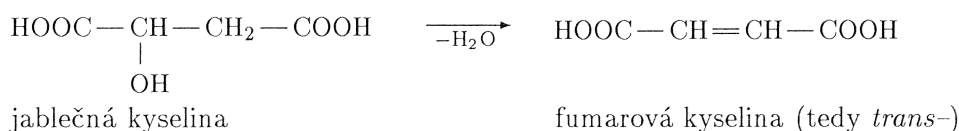
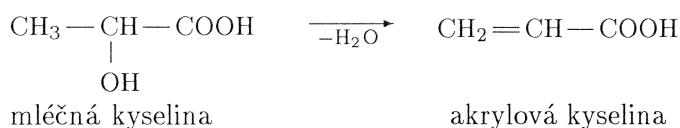
Hydroxykyseliny se dají **připravít** metodami, při nichž:

- se v molekule alkoholu či fenolu vytvoří karboxylová skupina (srovnej s. 104),
- nebo se vytvoří hydroxylová (především alkoholická) skupina v molekule karboxylové kyseliny (srovnej s. 76 a 82).

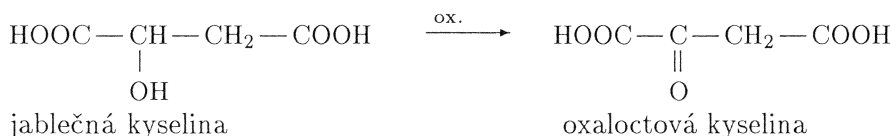
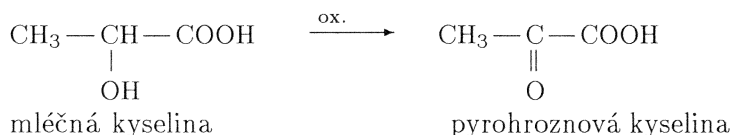
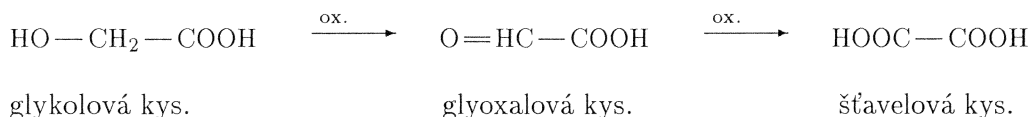
Hydroxykyseliny jsou kapalné a krystalické látky, protože vodíkové můstky jsou vytvářeny hydroxyskupinami jak karboxylu, tak řetězce. Nižší kyseliny jsou v důsledku značné polaritě dobře rozpustné ve vodě. Hydroxyskupina, především v α -poloze vůči karboxylu, zvyšuje svým záporným indukčním efektem aciditu. Toxikologicky jde o vcelku neškodnou skupinu sloučenin, což vyplývá již z jejich výskytu v ovoci a zelenině, resp. v mléčně kvašených potravinách. Koncentrovanější roztoky ovšem leptaají. Zdravotně závažnější je salicylová kyselina.

Chemické vlastnosti

Dehydratací alifatických hydroxykyselin působením dehydratačního činidla, příp. enzymově, vznikají nenasycené kyseliny:

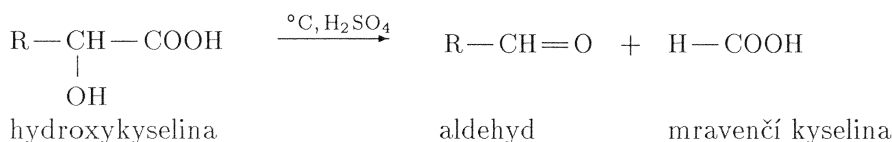


Oxidací alifatických hydroxykyselin se primární alkoholická skupina oxiduje přes aldehydickou až na karboxyl, sekundární skupina na ketonickou:

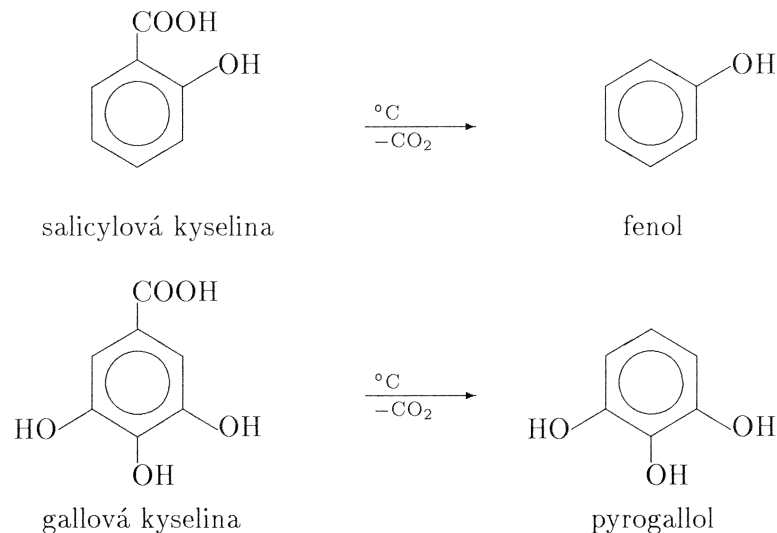


Oxidační metodou je rovněž **dehydrogenace**. Ta se u primární alkoholické skupiny zastaví na aldehydokyselině.

Při zahřátí α -hydroxykyselin **se zředěnou** H_2SO_4 dojde ke štěpení řetězce, při němž vzniká aldehyd o jeden atom uhlíku kratší než výchozí kyselina a mravenčí kyselina:



– *aromatické hydroxykyseliny* při zahřívání (tavení) dekarboxylují za vzniku fenolů:

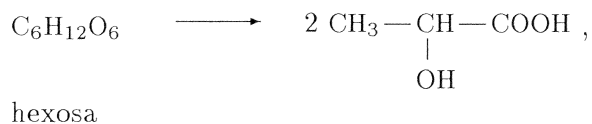


Výskyt a užití

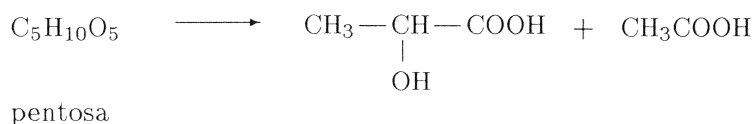
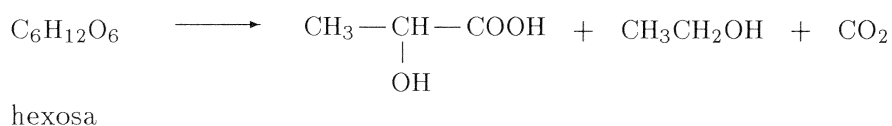
Jak je zřejmé již z řady triviálních názvů, vyskytuje se mnoho hydroxykyselin v rostlinách, a to jak v generativních, tak ve vegetativních částech. Některé z nich jsou významnými složkami biochemických přeměn, které probíhají u téměř všech živých organismů.

Mléčná kyselina

Je kapalným produktem mléčného kvašení jednoduchých sacharidů širokou skupinou mléčných bakterií, které patří zejména do rodů *Lactobacillus*, *Streptococcus* a *Leuconostoc*. Některé z nich zkvašují sacharidy *homofermentativně*, tj. vytvářejí pouze mléčnou kyselinu



zatímco jiné jsou *heterofermentativní* a vytvářejí kromě mléčné kyseliny i octovou kyselinu, příp. ethanol, a oxid uhličitý:



Toto kvašení probíhá buď spontánně, nebo řízeně. Nejznámější je při kysnutí mléka a výrobě zakysaných mléčných výrobků, při kvašení siláže či zelí. Intenzivní jsou tyto pochody v bachoru přežvýkavců. Mléčná kyselina se vytváří i v ústní dutině a podílí se na poškození zubní skloviny a vzniku kazů. Některé mléčné bakterie jsou anaerobní, tj. zkvašují sacharidy pouze za nepřítomnosti vzdušného kyslíku, jiné jsou naopak aerobní. Mléčné bakterie nedokáží zkvašovat polysacharidy, ty musejí být nejdříve hydrolyzovány.

Kvašením vznikají jednak jednotlivé antipody, tedy L-(+)- a D-(-)-mléčná kyselina, častěji racemická D,L-mléčná kyselina (srovnej s. 9). L-antipod je pro člověka lépe stravitelný. Pravděpodobně je tomu obdobně i u skotu, protože je známo, že dlouhodobý příjem velkého množství mléčné kyseliny ze siláží vede k acidózám, což jsou nežádoucí poruchy metabolismu.

Mléčná kyselina je relativně silnou karboxylovou kyselinou (srovnej s. 15), takže účinně snižuje pH biologické hmoty pod hodnoty, při nichž se mohou množit nežádoucí skupiny bakterií - zejména hnilobné a máselného kvašení. Toho se využívá pro konzervaci mléčným kvašením při silážování píce, ale např. i ryb či krve pro krmné účely, či kysání zelí, okurek apod.

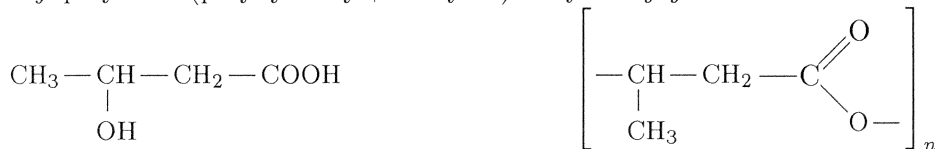
L-(+)-mléčná kyselina vzniká rovněž při biochemických přeměnách glukosy ve svalech za anaerobních podmínek, které neumožňují její oxidaci až na oxid uhličitý. Tato forma se označuje jako sarkomléčná kyselina. Okyseluje sval, čímž se jeho pH začne přibližovat isoelektrickému bodu jeho bílkovin (viz II/42) a dochází ke svalové únavě, křečím, příp. posmrtnému ztuhnutí (*rigor mortis*).

Mandlová kyselina

Je součástí některých kyanogenních glykosidů (viz II/28), z nichž se uvolňuje při jejich hydrolýze.

β -hydroxymáselná kyselina

Její polyester (polyhydroxy- β -butyrát) si vytvářejí jako rezervní látku některé bakterie:



Probíhá výzkum s cílem získat tento polymer jako přirozenou a tedy snadno biologicky odbouratelnou látku jako alternativu k umělým plastickým hmotám.

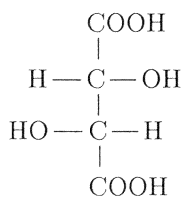
Jablečná kyselina

L-forma se vyskytuje volná v nedozrálých a kyselých jablkách, v kdoulích, angreštu i dalších plodech. Je součástí citrátového (Krebsova) cyklu.

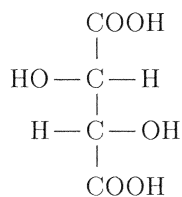
Vinná kyselina

Existuje v několika formách:

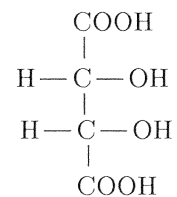
- L-(+)-vinná kyselina (*acidum tartaricum*, takže její soli a estery jsou tartráty) je ve formě soli přirozenou složkou vinných hroznů a v menší míře i jiných druhů ovoce. Vinan draselnosodný (tzv. Seignettova sůl) se používá při přípravě Fehlingova činidla,
- D-(-)-vinná kyselina a opticky inaktivní mesovinná kyselina nejsou ve volném stavu přirozenými látkami,
- hroznová kyselina (*acidum racemicum*) je racemická molekulární sloučenina, která je tvořena stejnými díly pravotočivé a levotočivé formy. Není proto opticky aktivní. Poprvé ji rozdělil L. Pasteur.



L-(+)-vinná kys.



D-(-)-vinná kys.



mesovinná kys.

Citronová kyselina

V rostlinách, zejména v plodech, je značně rozšířena. Ve šťávě citronu je jí až 6 - 8 %, poměrně hodně i v rybízu a malinách. Patří k běžným potravním okyselujícím přísadám, ale ve velkých dávkách by mohla být zdraví nebezpečná. Získává se buď z citrusových plodů, nebo zkvašováním sacharosy plísní *Aspergillus niger*. Některé její soli se používají jako látky bránící srážení krve pro transfuzní či potravní účely (antikoagulanty).

Svoji kyselostí chrání před oxidací askorbovou kyselinu (vitamin C), která je stálejší v kyselém prostředí. Citronová kyselina však sama žádný vitaminový účinek nemá.

Je ústředním článkem citrátového (Krebsova) cyklu, který je propojením metabolismu sacharidů, bílkovin a tuků. Její přeměna na isocitronovou kyselinu byla uvedena na s. 110.

Salicylová kyselina

Je součástí řady léků, má však i nepříznivé účinky, zejména na nervový systém. Běžně se vyskytuje ve formě acetylsalicylové kyseliny (viz s. 114), tedy nejrozšířenějšího léku (Acylpyrin, Aspirin atd.)

Gallová kyselina

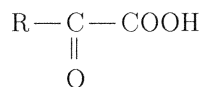
Sama, nebo ve formě svých oligomerů je složkou hydrolyzovatelných tříslovin (viz II/47). V těch se vyskytuje v řadě rostlin. Některé její estery se používají jako antioxidanty (II/72). Má silně redukční účinky, protože se snadno oxiduje na chinony (srovnej s. 83).

3.7.5.3 Oxokyseliny

Oxokyseliny obsahují v řetězci karbonylovou skupinu, takže se člení na aldehydokyseliny a ketokyseliny:



aldehydokyselina

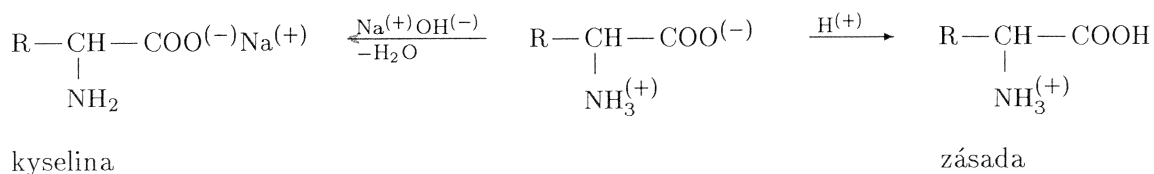


ketokyselina

Připravují se především mírnou oxidací nebo dehydrogenací příslušných hydroxykyselin (srovnej předchozí kapitolu). Z těch vznikají rovněž enzymovou dehydrogenací v řadě významných biochemických pochodů. Biochemicky nejzávažnější oxokyseliny jsou shrnuty v tabulce 13.

Aromatické aminokyseliny se připravují zejména redukcí příslušných nitrokyselin vodíkem ve stavu zrodu (viz s. 90).

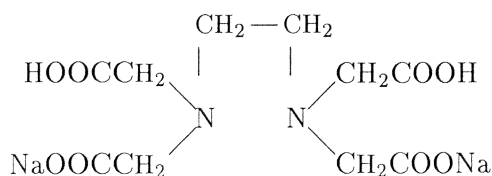
Z **vlastností** je třeba brát v úvahu, že aminokyseliny obsahují jak kyselý karboxyl, tak zásaditou aminoskupinu, takže se chovají jako *amfolyty*. V kyselém prostředí se chovají jako slabé zásady, v prostředí zásaditěm jako slabé kyseliny:



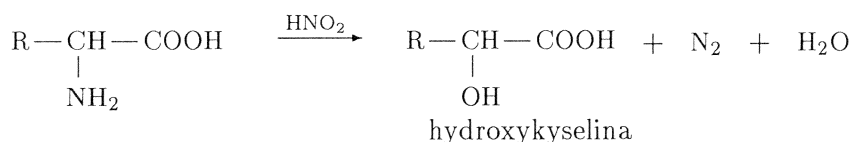
Při určité hodnotě pH (isoelektrický bod) se hodnoty nábojů vyrovnají a molekula je elektro-neutrální. Vlastnosti, že aminokyseliny mají elektrický náboj a pohybují se v poli stejnosměrného proudu, se využívá při jejich analýze elektromigračními postupy (elektroforéza, isotachoforéza).

Jakožto amfolyty aminokyseliny *vytvářejí soli* s kyselinami i zásadami. Jsou proto dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech, velmi špatně však v rozpouštědlech nepolárních.

Některé aminokyseliny vytvářejí s určitými kovy velmi *stabilní komplexy*. Toho se využívá např. při komplexometrických titracích. Nejznámější z této skupiny je disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA, Chelaton III):

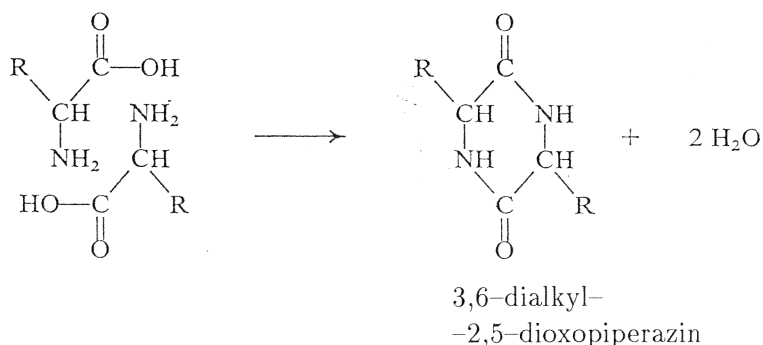


Podobně jako alifatické primární aminy podléhají i alifatické aminokyseliny *van Slykeho reakci* (srovnej s. 92) s kyselinou dusitou:

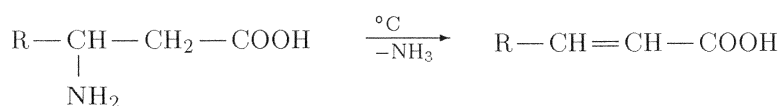


Při *zahřívání* aminokyselin probíhají přeměny, které jsou analogické chování hydroxykyselin (viz předešlou kapitolu):

- z α -aminokyselin vznikají *deriváty 2,5-dioxopiperazinu*:



- z β -aminokyselin se odštěpuje amoniak a vznikají α , β -*nenasycené kyseliny*:



3.7.6 Deriváty kyseliny uhličitě

Kyselina uhličitá je zvláštním typem karboxylové kyseliny. Lze ji rovněž pokládat za hydroxymravenčí kyselinu:



Obě hydroxylové skupiny jsou rovnocenné, takže jde o dvojsytnou kyselinu. Je jen minimálně disociována a je nestálá.

Odvozují se od ní dvě řady funkčních derivátů. Zatímco deriváty do prvního stupně jsou - kromě solí - nestálé a rozkládají se, deriváty do stupně druhého jsou stabilní. Jejich přehled je uveden na s. 35.

3.7.6.1 Chloridy kyseliny uhličitě

Dichlorid kyseliny uhličitě se běžně nazývá **fosgen**, příp. karbonyldichlorid. Je to plyn (t.v. 8,3°C), který se vodou rozkládá na oxid uhličitý a chlorovodík. Reaguje tedy jako chloridy karboxylových kyselin:

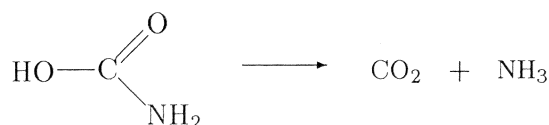


Chlorovodík pak poškozují oči, kůži, zejména však dýchací cesty a plíce, takže může dojít až k zahlcení plic krví (edému).

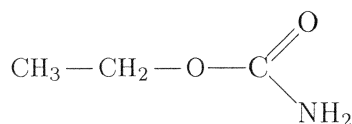
Fosgen se vytváří částečnou oxidací tetrachlormethanu CCl_4 a příbuzných látek v halonových hasicích náplních použitých při vysokých teplotách. V menší míře vzniká i z chloroformu CHCl_3 v bezbarvých lahvích ozářených slunečními paprsky.

3.7.6.2 Amidy

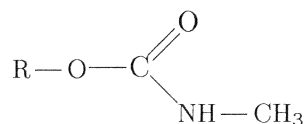
Monoamidem kyseliny uhličitě je **karbamová** (též karbamidová) **kyselina**. Ta je nestálá a rozkládá se na oxid uhličitý a amoniak:



Od ní se odvozují soli a estery, označované jako *karbamáty*, příp. urethany. Ethylkarbamát se vyskytuje v kvašených potravinách, kde vzniká zejména z močoviny. Je mj. karcinogenní, takže je třeba předcházet jeho vzniku zejména v alkoholických nápojích:



ethylkarbamát

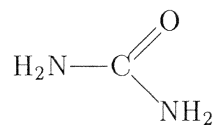


N-methylkarbamát

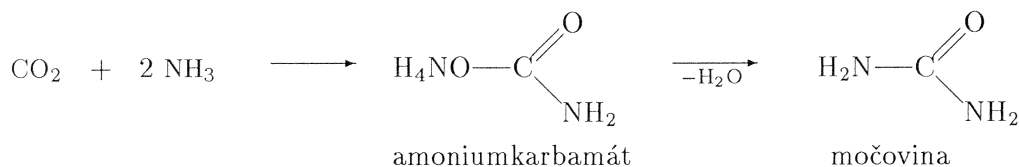
Složitější estery N-methylkarbamové kyseliny vytvářejí skupinu látek s insekticidními účinky.

Močovina

Močovina či urea, systematicky diamid kyseliny uhličité, příp. karbamid, je biologicky i technicky významnou sloučeninou:



Vyrábí se především z oxidu uhličitého a amoniaku za tlaku a zvýšené teploty:

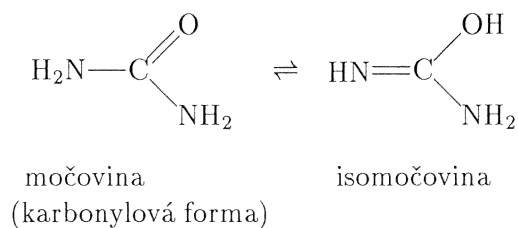


U savců je produktem vylučování přebytečného dusíku z organismu. Je obsažena především v moči (u člověka 1,5 - 4 %, u zvířat kolem 2 %), ale i v potu, slinách a krvi.

V důsledku přítomnosti dvou amidových skupin vytváří silné vodíkové můstky a je krystalickou látkou s vysokou teplotou tání (133°C). Je dobře rozpustná ve vodě, roztok se však při rozpouštění silně ochlazuje.

Chemické vlastnosti

Rozpuštěná močovina vytváří tautomerní dvojici, v níž převládá karbonylová forma:

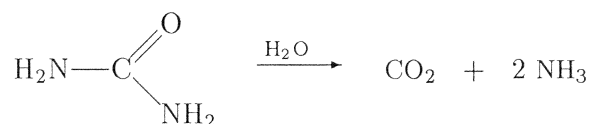


Močovina vytváří amfoterní ion:



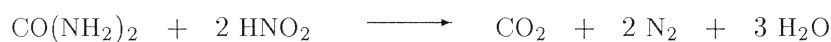
v němž je volná skupina $-\text{NH}_2$ zásaditá. Močovina je proto *slabou jednosytnou zásadou*, která se silnými minerálními kyselinami vytváří soli.

Močovina *se rozkládá* enzymem ureasou. Tento děj probíhá v moči, potu, ale také v bachoru při trávení močoviny jako krmiva, či při jejím použití jako hnojiva:

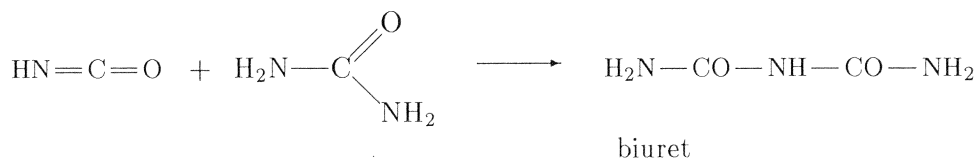
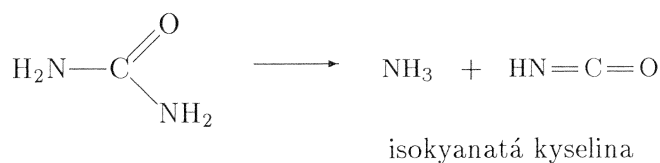


Obdobně se močovina štěpí (hydrolyzuje) i působením silných minerálních kyselin či louhů. Tyto a následující reakce jsou analogické s chováním amidů (srovnej s. 115).

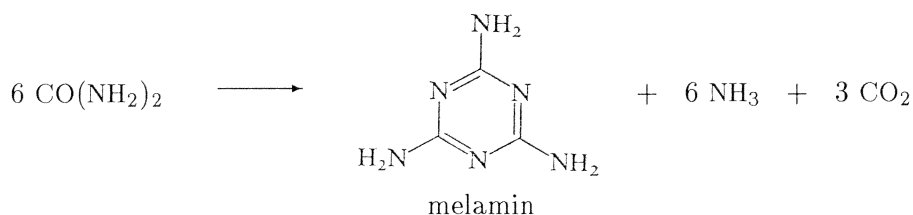
Kyselinou dusitou se močovina rozkládá na oxid uhličité, dusík a vodu (srovnej s. 115):



Při *tavení* se močovina rozkládá na amoniak a isokyanatou kyselinu. Na tu se aduje další molekula močoviny a vzniká *biuret*:

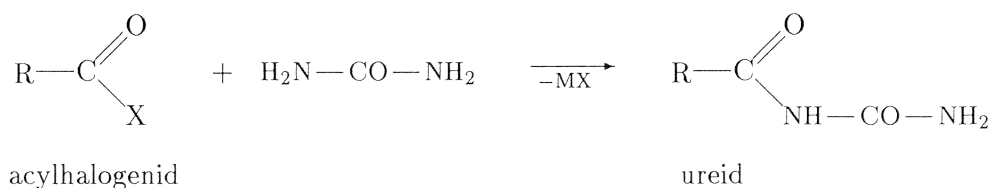


Při zahřívání na vysoké teploty s katalyzátorem vzniká z močoviny *melamin*:

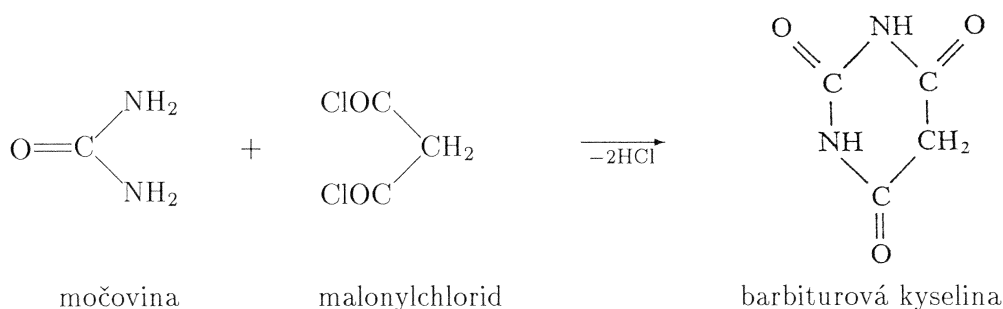


Ten slouží k výrobě teplovzdorných melaminových pryskyřic např. pro tepelné izolátory.

Ureidy jsou acylderiváty močoviny, které vznikají její reakcí s reaktivními formami (acylačními činidly, tj. acylhalogenidy či anhydridy) mono- a dikarboxylových kyselin. Ureidy jsou vlastně obdobou amidů:



Reakcí močoviny s dikarboxylovými kyselinami vznikají ureidy cyklické. Nejznámější z této skupiny je barbiturová kyselina, vznikající z močoviny a malonové kyseliny:

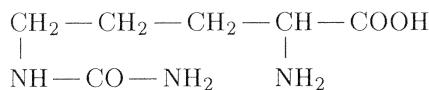


Některé její deriváty (barbituráty) jsou účinnými hypnotiky.

Reakcí močoviny s formaldehydem vznikají *močovinoformaldehydové pryskyřice*, které spolu s melaminovými pryskyřicemi patří mezi aminoplasty. Výlisky z nich se dají dobře barvit. Mají široké použití v nábytkářství a pro výrobu předmětů denní potřeby.

Močovina a do jisté míry i thiomčovina mají schopnost vytvářet s organickými látkami s nerozvětveným, resp. s téměř nerozvětveným řetězcem, adiční útvary, zvané *klatráty*. Krystaly močoviny a thiomčoviny vytvářejí dutý šestiboký hranol, do jehož vnitřku se mohou uložit „skladné“ sloučeniny. Toho se využívá např. v petrochemii k odstraňování nežádoucích n-alkanů z některých paliv.

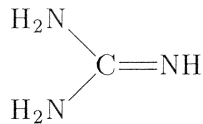
Močovina je vázána v aminokyselině *citralinu*, která je meziproduktem metabolismu močoviny, ale není stavební složkou bílkovin:



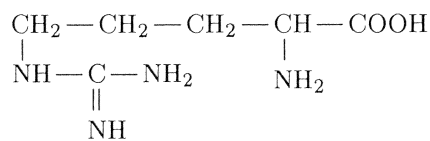
citralin

α -amino- δ -ureidovalerová kyselina

Za derivát močoviny se považuje *guanidin*, který se vyskytuje především jako součást přirozené aminokyseliny *argininu* (α -amino- δ -guanidylvalerové kyseliny):



guanidin



arginin

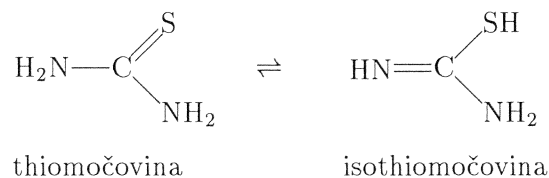
Kromě technického užití močoviny v průmyslu plastických hmot se značná množství spotřebují rovněž v *zemědělství*. Močovina se užívá jednak jako čpavková forma hnojiva, jednak ve výživě některých kategorií skotu. Zde se využívá schopnosti bacherové mikroflóry metabolizovat dusík močoviny na aminokyseliny a bílkoviny, takže klesá potřeba přísunu drahých bílkovin v krmivu.

Pokud by se amoniak rychle uvolněný z rozpuštěné močoviny působením ureasy stačil vstřebat do krevního oběhu, působil by jako silný nervový jed. Proto se zvířatům (býčkům ve výkrmu) podává močovina granulovaná a bez napájení, aby nedošlo k jejímu přeplavení z předžaludků do žaludku. Normální pH bacheru se pohybuje kolem hodnoty 6,5. Zvířatům se proto zároveň s močovinou podává buď zdroj kyselin (siláž), nebo s předstihem zdroj zkrasitelných sacharidů (melasa, kukuřice aj.), aby se v bacheru kyseliny vytvořily (srovnej s. 106). Tím se uvolňovaný amoniak vyváže ve formě amoniálních solí, které jsou postupně metabolizovány.

3.7.6.3 Sirné deriváty kyseliny uhličité

Sirouhlik CS_2 je nepolární velmi toxické rozpouštědlo o t.v. jen 46°C , jehož páry jsou snadno vznětlivé až výbušné. Může vzplanout již při teplotě -30°C . Průmyslově se používá pro výrobu viskózního hedvábí (xantogenan celulosy).

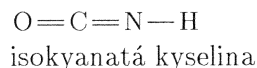
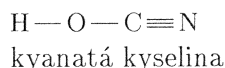
Thiomočovina (thiourea) je sirný analog močoviny. Rovněž vytváří tautomerní dvojici, v níž však převládá isothiomočovina. To je důsledkem nesnadného vzniku dvojné vazby mezi sírou a jiným prvkem, v tomto případě uhlíkem:



Používá se zejména pro výrobu aminoplastů.

3.7.6.4 Kyanové sloučeniny

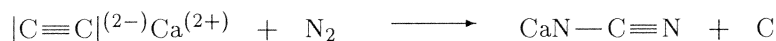
Dalšími deriváty kyseliny uhličitě jsou její *nitrily*. Vedle normální struktury převládá tautomerní isoforma, obě jsou však za běžných podmínek nestálé:



Soli a estery existují ve formě **isokyanátů**. Ty mohou vznikat např. při rozkladu pesticidů karbamátového typu. Jsou toxické. Známé jsou tragické důsledky úniku methylisokyanátu $\text{CH}_3\text{—NCO}$ v indickém Bhópálu v roce 1984.

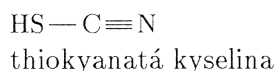
Isomerem uvedených kyselin je fulminová kyselina $(^-)|\text{C}\equiv\text{N}^{(+)}\text{—OH}$, existující jen ve formě solí - **fulminátů**. Ty se používají jako rozbušky třaskavin. Nejběžnější je fulminát rtuťnatý $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, nazývaný třaskavá rtuť.

Zemědělsky významný je **kyanamid vápenatý** CaCN_2 , který je hnojivem s vysokým obsahem dusíku a současně vápníku. Je vlastně solí kyanamidu $\text{H}_2\text{N—C}\equiv\text{N}$, tedy amidu kyanaté kyseliny. Polarita molekuly způsobuje, že je kyanamid slabou kyselinou a atomy vodíku mohou být nahrazeny kovy. Kyanamid vápenatý se vyrábí reakcí karbidu vápníku s dusíkem za velmi vysokých teplot:



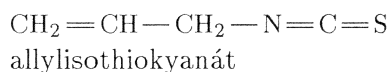
Získaná směs se používá ke hnojení jako dusíkaté vápno. Při jeho vdechování v kombinaci s požitím alkoholu může dojít k silné otravě.

Biologicky významnější jsou **sírné analogy** uvedených kyselin - kyseliny thiokyanatá a isothiokyanatá:



Za normálních podmínek jsou málo stálé, takže se opět vyskytují ve formě solí a esterů. Starší název solí thiokyanaté kyseliny byl rhodanidy, samotné kyseliny pak rhodanovodík.

Thiokyanáty R—SCN , zejména však **isothiokyanáty** R—NCS se vyskytují v malé míře volné, především se však uvolňují při štěpení glukosinolátů (viz II/28) obsažených v rostlinách čeledi brukvovité. Mají výrazný zápach a palčivou chuť a pro rostliny jsou součástí obranného mechanismu. Pro živočichy jsou strumigenní, protože narušují hormonální funkci štítné žlázy. Jejich biologické účinky jsou různorodé, tedy příznivé i nepříznivé, přičemž závisí především na druhu **isothiokyanátu** (ITK) a jeho dávce. Nejznámějšími představiteli jsou allylisothiokyanát (AITK), vyskytující se zejména v křenu a černé hořčici a sulforafan (viz s. 87):



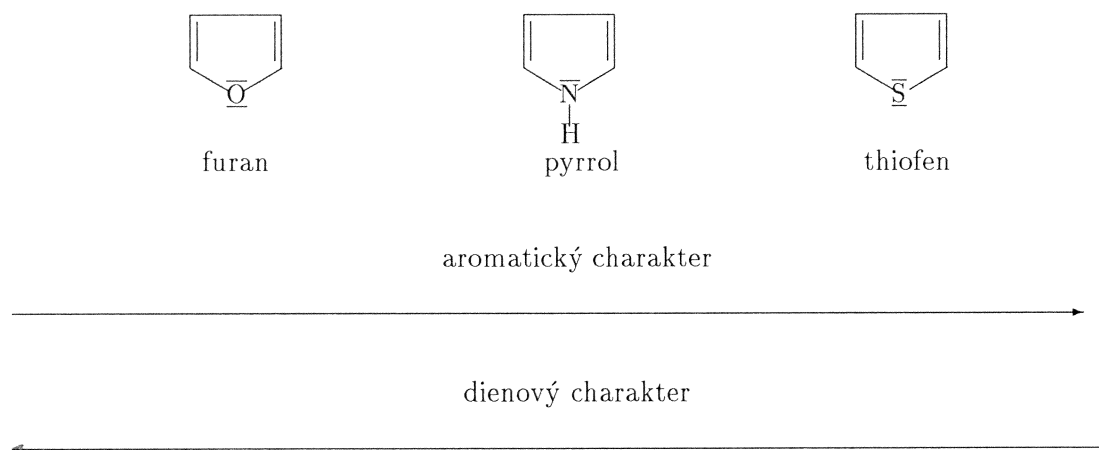
3.8 Heterocyklické sloučeniny

Heterocyklické sloučeniny jsou převážně pěti- a šestičlenné cykly, v nichž je alespoň jeden z atomů uhlíku nahrazen atomem jiného prvku. V přirozených heterocyklických sloučeninách jsou nejčastějšími **heteroatomy** dusík a kyslík, vzácněji síra. Ze systematického hlediska se do této skupiny řadí především sloučeniny, které obsahují v heterocyklu systém konjugovaných dvojných vazeb, ovlivňovaný přítomnými heteroatomy. Neřadí se sem proto cyklické sloučeniny jako jsou laktidy, laktony, laktamy, anhydridy dikarboxylových kyselin, cyklické ethery aj., obsahující sice heteroatom(y), avšak postrádající charakter podobný aromatickým sloučeninám.

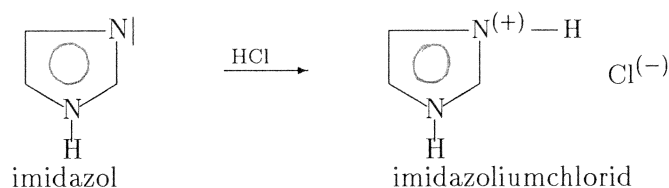
Základy názvosloví heterocyklických sloučenin byly uvedeny na s. 59.

Aromatický charakter je určován tím, že v těchto rovinných útvech vytvářejí čtyři π -elektrony dvojných vazeb spolu se dvěma volnými elektrony heteroatomů sextet π -elektronů. Tím vzniká

stav podobný jako u benzenu. Samozřejmě závisí na charakteru heteroatomu. Čím vyšší je jeho elektronegativita, tím pevněji poutá své elektrony a méně ochotně je poskytuje pro vznik sextetu. Pořadí elektronegativity je $O > N > S$ (srovnej tab. 2 na s. 13), takže nejsilnější aromatický charakter mají analogické heterocykly se sírou, nejslabší s kyslíkem. A naopak, heterocyklická sloučenina s kyslíkem se spíše chová jako dien. Furan se tedy blíží struktuře 1,3-cyklopentadienu, zatímco thiofen benzenu:



Pokud je v molekule heterocyklické sloučeniny více heteroatomů, podílejí se na jejich chemických vlastnostech zejména tím, že se jejich elektronové páry již neúčastní tvorby sextetu π -elektronů. Důsledkem je např. zvýšená zásaditost heterocyklů s více atomy dusíku, protože druhý (a další) atomy dusíku váží svým volným elektronovým párem vodíkový proton. Takovéto heterocykly pak vytvářejí s kyselinami soli:



Teploty varu a tání jsou úměrné relativní molekulové hmotnosti. Sloučeniny tvořené jedním cyklem jsou proto vesměs kapalné, při dvou a více cyklech pevné, krystalické. Rozpustnost ve vodě je špatná, pokud na cyklu nejsou vázány polární skupiny.

Heterocykly jsou v přírodě značně rozšířeny. Dusíkaté heterocykly jsou např. základem většiny alkaloidů, vytvářejí purinové a pyrimidinové báze nukleových kyselin, jsou v některých přirozených aminokyselinách a jsou součástí mnoha dalších biologicky významných sloučenin.

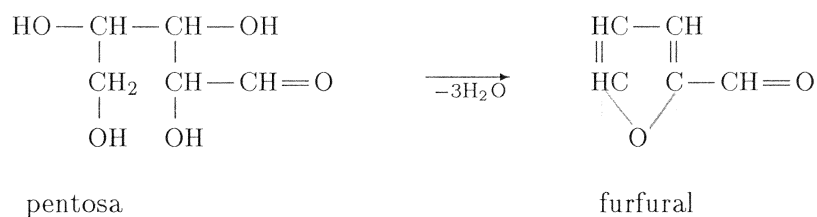
3.8.1 Pětičlenné heterocyklické sloučeniny

Heteroatom je příčinou nerovnoměrného rozložení elektronů v cyklu. V důsledku elektronegativity heteroatomu je největší elektronová hustota na sousedních uhlících (polohy 2 a 5, resp. α - a α' -). Elektrofilní substituce (halogenace, nitrace, sulfonace, alkylace a acylace - srovnej s. 70) proto probíhají především do těchto poloh.

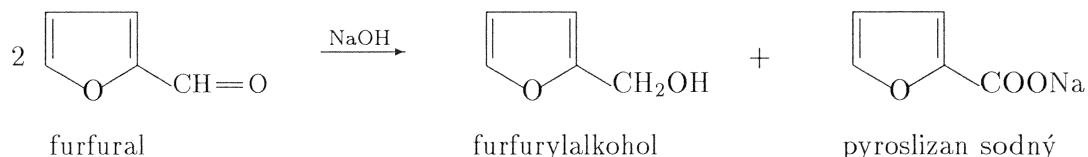
Furan a jeho deriváty

Protože má **furan** převažující dienový charakter, podléhá na vzduchu oxidaci a pryskyřičnatí. Ve volném stavu je součástí smůly jehličnanů a buku. Častěji se vyskytuje ve formě derivátů.

Furfural, též fural či 2-furaldehyd, vzniká dehydratací pentos (např. zředěnou H_2SO_4) obsažených především ve formě polysacharidů pentosanů např. ve dřevě, slámě, plevách, kukuřičných větenech či otrubách (lat. *furfur*):

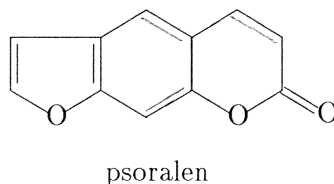


Furfural podléhá v zásaditém prostředí Cannizzarově reakci (srovnej s. 99):



Na vzduchu oxiduje a pryskyřičnatí. Jeho páry jsou velmi nebezpečné pro oči a dýchací cesty. Používá se jako rozpouštědlo při zpracování ropy a pro rozpouštění barviv na kůži.

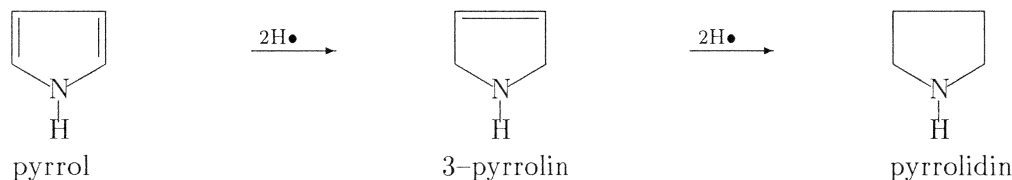
Kondenzací furanu s kumarinem (viz s. 138) vznikají lineární **furanokumariny**, které vytvářejí substitucí na benzenovém jádře skupinu látek, z nichž nejvýznamnější je *psoralen*:



Ty mají schopnost absorbovat z ultrafialového záření energii, kterou předávají dalším látkám. Dochází ke sledu reakcí, označovanému jako fotodynamický účinek. Důsledkem je poškození některých složek kůže, příp. i DNA, podobné následkům silného opálení (úžehu), v mezních případech až rakovina kůže. Tyto látky se vyskytují především v bolševníku velkolepém (*Heracleum giganteum*) a dalších bolševnicích, ale také v listech celeru řapíkatého, v bulvách celeru napadených plísněmi a v příbuzných druzích zeleniny. Furanokumariny působí jak kontaktně, tak při požití.

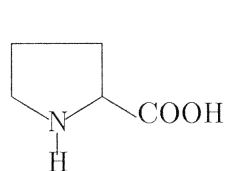
Pyrrrol a jeho deriváty

Pyrrrol podléhá na vzduchu oxidaci vyúsťující v pryskyřičnatění, avšak pomaleji než furan. Získává se z kostního oleje a vyrábí se synteticky několika postupy. Reaktivitou se dost podobá anilinu. Při redukci atomárním vodíkem či při katalyzované hydrogenaci poskytuje 3-pyrrrolin a nakonec pyrrrolidin:

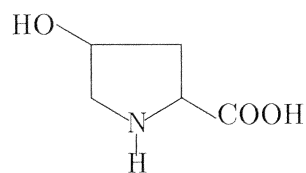


Pyrrrol má narkotické účinky a vyvolává výrazné snížení tělesné teploty. Vyskytuje se vázaný zejména v *pyrrrolových barvivech* - hemu, žlučových barvivech a chlorofylu (viz II/58).

Pyrrrolidin je silně zásaditý a s kyselinami vytváří krystalické soli. Je složkou řady přírodních látek, zejména *alkaloidů* (nikotin, nornikotin, atropin, hyoscyamin, kokain aj.) a *cyklických aminokyselin* prolinu a 4-hydroxyprolinu, hojně zastoupených např. ve stavební bílkovině kolagenu:



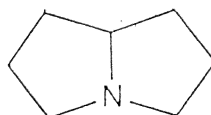
prolin



4-hydroxyprolin

Pyrrolidin se využívá pro syntézu řady léků, fungicidů a insekticidů.

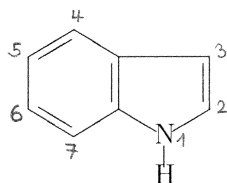
Pyrrolizidinový skelet je bicyklický:



Je základem početné skupiny *pyrrolizidinových alkaloidů*, které se vyskytují v rodu starček (*Senecio*). Ty jsou toxické samy o sobě a rizikové jsou rovněž produkty jejich metabolismu s pyrrolovým skeletem. Především vážně poškozují játra.

Indol a jeho deriváty

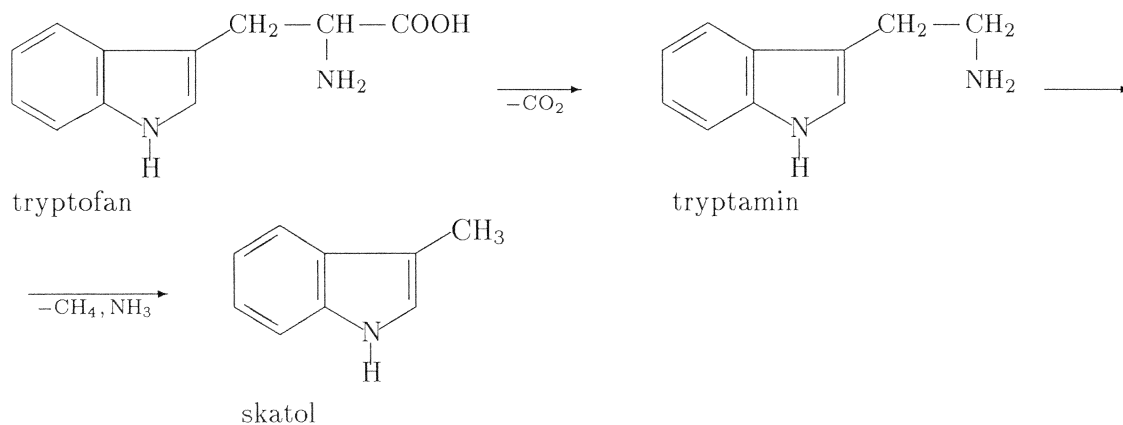
Indol je pyrrol kondenzovaný s benzenem:



Je to krystalická látka, která má v surovém stavu zápach fekálií, zatímco ve stavu čistém se vyznačuje jasmínovou vůní. Volný se vyskytuje např. v květech jasmínu, akátu a chejru vonného (*Cheiranthus*). Elektrofilní substituce probíhají do polohy 3-, pokud je však zablokována, probíhají do polohy 2-.

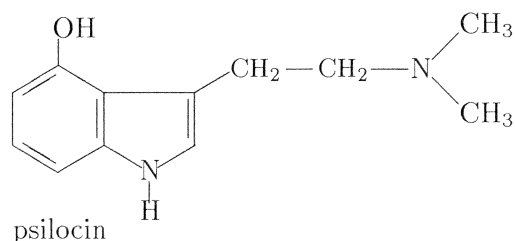
Indol se ve formě derivátů vyskytuje v různých přírodních látkách:

- jeho název je odvozen od modrého barviva **indiga**, které vzniká oxidací indoxylu (3-hydroxyindolu), uvolňovaného z indigoidních rostlin,
- z esenciální aminokyseliny **tryptofanu** se může dekarboxylací vyvolanou některými bakteriemi uvolňovat zdravotně problematický **tryptamin** (viz II/46), popř. až skatol:



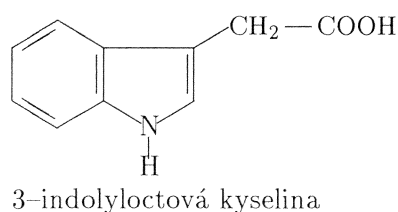
Skatol je obsažen ve výkalech a podstatně ovlivňuje jejich zápach. Je rovněž příčinou pachu masa kanců,

- z **indolových alkaloidů** je nyní pozornost soustředěna na halucinogenní sloučeniny vyskytující se v houbách rodů lysohlávka (*Psilocybe*) a límcovka (*Stropharia*), které vyvolávají podobné účinky jako LSD. *Psilocin* je 4-hydroxy-N,N-dimethyltryptamin, *psilocybin* má hydroxyskupinu v poloze 5-



Mezi alkaloidy obsahující cyklus indolu patří dále mj. *námelové* alkaloidy (nejznámější jsou ergotamin, ergobasin, ergotoxin, lysergová kyselina), *strychnové* (strychnin, brucin) a *harmánové* (harmin, johimbin, reserpin),

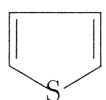
- indol vázaný v poloze 3- na koncový uhlík octové, propionové či máselné kyseliny, resp. jejich nitrilů, vytváří skupinu přirozených látek, řazených mezi **auxiny**, které jsou regulátory růstu a dělení rostlinných buněk. Nejběžnější je 3-indolyloctová kyselina, označovaná jako *heteroauxin*:



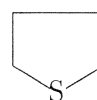
- **serotonin** (5-hydroxytryptamin) je látka, která jednak reguluje krevní tlak, jednak slouží jako přenašeč nervového vzruchu.

Thiofen

Thiofen je silně toxický, poškozují především játra, ledviny a srdce. Jak již bylo uvedeno, vlastnostmi připomíná benzen, se kterým se také odděluje při frakční destilaci kamenouhelného dehtu. Elektrofilní substituce probíhají do polohy 2-. Hydrogenací poskytuje tetrahydrothiofen:

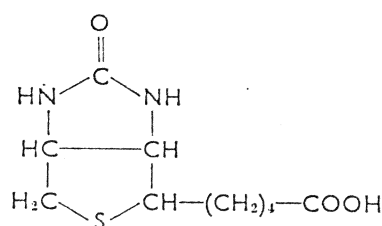


thiofen



tetrahydrothiofen

Ten je součástí biotinu (vitaminu H):



biotin

Pětičlenné heterocykly s více heteroatomy

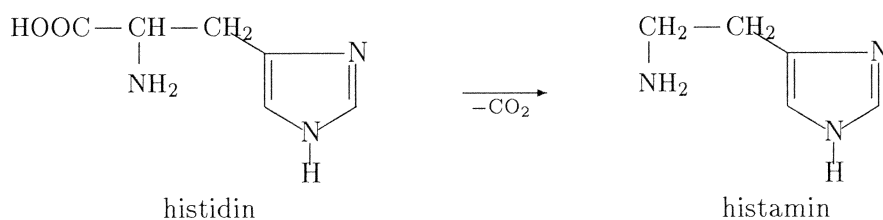
Pětičlenné kruhy se dvěma atomy dusíku jsou diazoly. Vytvářejí dva isomery - pyrazol (1,2-diazol) a imidazol (1,3-diazol). Jak již bylo uvedeno, jsou zásaditější než pyrrol a mají stabilní aromatický charakter:



Pyrazol a jeho deriváty se v přírodě vyskytují jen výjimečně. Synteticky vyráběné deriváty slouží jako léčiva, především s antipyretickými a antirevmatickými účinky.

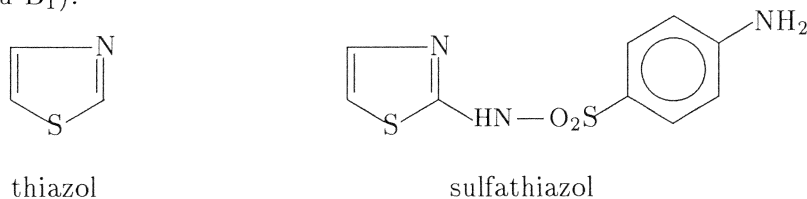
Imidazol je součástí některých biologicky významných látek:

- aminokyseliny **histidinu** hojně zejména v bílkovinné složce hemoglobinu, a z ní dekarboxylací vznikajícího **histaminu**, který mj. snižuje krevní tlak a podílí se na alergických reakcích organismu (srovnej II/46):



- imidazol kondenzovaný s pyrimidinem vytváří **purin** (viz další kapitolu),
- některých **alkaloidů**, např. pilokarpinu užívaného v očním lékařství,
- *biotinu* (viz thiofen) a *kyanokobalaminu* (vitaminu B₁₂).

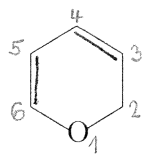
Thiazol se fyzikálními a chemickými vlastnostmi podobá pyridinu. Jeho hydrogenace probíhá jen obtížně. Je složkou rozšířeného antibakteriálního léčiva *sulfathiazolu*, patřícího do skupiny sulfonamidů (srovnej s. 88). Thiazolový cyklus je rovněž přítomen v *penicilínech* a v *thiaminu* (vitaminu B₁):



Od **tetrazolu** obsahujícího čtyři atomy dusíku a jen jediný uhlík se odvozuje soli. Z těch se používá zejména *trifenyltetrazoliumchlorid* (*TTC*), který se snadno redukuje na červeně zbarvený *trifenylylformazan*. Dají se tak detekovat redukující sacharidy a redukující enzymy např. při zjišťování klíčivosti semen, či při rychlé kontrole účinnosti antibiotik a dezinfekčních látek vůči mikroorganismům.

3.8.2 Šestičlenné heterocyklické sloučeniny

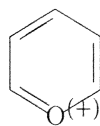
Základ této skupiny tvoří kyslíkatý **pyran**, či přesněji **pyryliový kation** a dusíkatý **pyridin**:



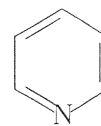
2H-pyran
 α -pyran
(hypotetický)



4H-pyran
 γ -pyran



pyryliový kation

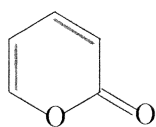


pyridin

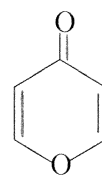
Na rozdíl od benzenu je elektronová hustota u těchto sloučenin nerovnoměrná, takže se chovají spíše jako deriváty benzenu než jako samotný benzen.

Deriváty pyranu

V přirozených sloučeninách se častěji vyskytují oxoderiváty pyranů, nazývané **pyrony**:

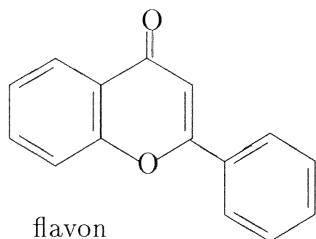


2-pyrone
 α -pyrone

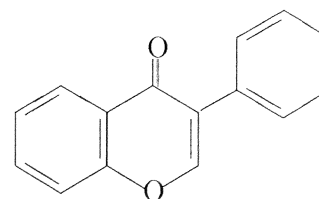


4-pyrone
 γ -pyrone

4H-pyran, 4-pyrone nebo heterocyklus nasycený v polohách 2- a 3- vodíkem, kondenzují s benzenem a spolu s navázaným fenylem vytvářejí skelety, z nichž jsou nejběžnější **flavon** a **isoflavon**:



flavon



isoflavon

Flaven se od flavonu liší jen tím, že neobsahuje oxoskupinu, **flavan** rovněž ne a navíc je v kruhu s kyslíkem nasycený.

Od jednotlivých skeletů se odvozují zejména následující skupiny přírodních látek:

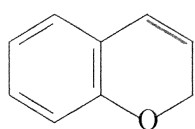
- od *flavonu* **flavonoidní** (či flavonová) **barviva** (z lat. *flavus* = žlutý) květů, kořenů, plodů, dřeva. Často doprovázejí barviva antokyanová. Na skeletu flavonu jsou vázány fenolické skupiny a celek je vázán na sacharid, takže jde o glykosid. Mezi flavonoidní aglykony patří např. kvercetin, myricetin a kamferol. Volný flavon tvoří bílá ložiska na povrchu nadzemních částí prvosenek a přisuzují se mu alergické účinky těchto rostlin,
- od *isoflavonu* se odvozuje jedna ze dvou skupin **fytoestrogenů**, které mají účinky samičích hormonů (viz II/62),
- *flaven* je základem skeletu *antokyanidinů*, které vázané na sacharidy (zejména glukosu či galaktosu) vytvářejí skupinu glykosidů nazývaných **antokyany** (též antokyaniny, antokyanová barviva). Podobně jako barviva flavonoidní obsahují řadu fenolických skupin. Jsou to červená a modrá barviva květů a plodů, která jsou na rozdíl od karotenoidů rozpustná ve vodě. Jejich barevný odstín závisí na hodnotě pH, takže např. červené barvivo růže a modré barvivo chrpy

je jedna sloučenina v různých formách. Jiným příkladem je zřetelná změna barvy kůže znečištěné barvivem jahod, třešní či borůvek, vyvolaná působením zásaditého mýdla. Nejběžnějšími barvivy této skupiny jsou pelargonidin, kyanidin, petunidin a delphinidin (srovnej II/59),

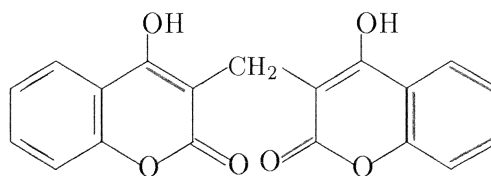
- skelet *flavanu* s vázanými fenolickými skupinami vytváří katechin, který je základem kondenzovaných tříslovin (viz II/48).

Od 2-pyronu se kondenzací s benzenem odvozuje **kumarin** (2-benzopyron). Ten se samotný, či ve formě derivátů obsahujících fenolické skupiny na benzenovém jádru, vyskytuje v mnoha rostlinách jako vonná složka. Z píce jsou nejběžnější v komonici bílé, komonici lékařské, tomce vonné a výrazně se podílejí na vůni dobře usušeného sena. Používají se k aromatizaci mýdel a tabákových výrobků.

Při napadení komonice některými plísněmi se z kumarinu vytváří **dikumarol**, který se strukturně podobá vitamínu K, působí jako jeho antagonist a narušuje proces srážení krve. Používá se v lékařství a na základě jeho struktury se vyrábějí rodenticidy, které u hlodavců vyvolávají vnitřní krvácení:



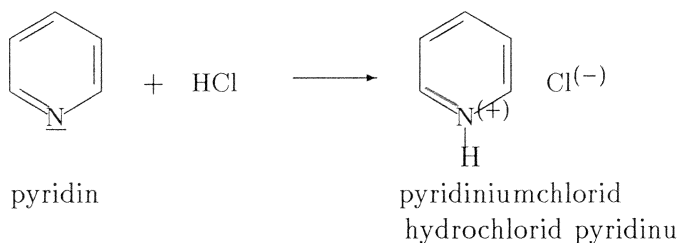
kumarin



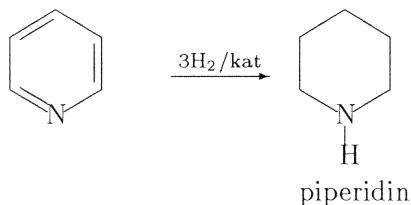
dikumarol

Pyridin a jeho deriváty

Pyridin je kapalina nepříjemného zápachu, dobře rozpustná ve vodě. Používá se jako středně polární rozpouštědlo. Vzhledem k větší elektronegativitě dusíku než uhlíku je největší elektronová hustota kolem dusíku. Proto se pyridin při elektrofilních substitucích chová spíše jako nitrobenzen a substituce probíhají do poloh 3- a 5-. S kyselinami reaguje jako zásada a svůj zbývající elektronový pár na dusíku poskytuje za vzniku krystalických *pyridiniových solí*:



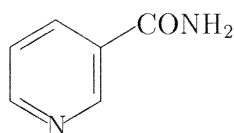
Volný se vyskytuje zejména v kamenouhelném a hnědouhelném dehtu, odkud se extrahuje zředěnou kyselinou sírovou. V dehtu jsou současně přítomny i *pikoliny* (methylpyridiny) a *lutidiny* (dimethylpyridiny). Hydrogenací pyridinu vzniká piperidin:



Pyridinový skelet se vyskytuje zejména:

- v **alkaloidech** tabáku nikotinu, nornikotinu a anabasinu (II/57). Je zajímavé, že velice malá množství nikotinu se vyskytují i v některých druzích zeleniny z čeledi lilkovité - baklažánu, nezralých rajčatech a bramborách,

- v **nikotinové kyselině** a jejím amidu (nikotinamidu, niacinu, vitaminu PP), které savci nedokáží syntetizovat. Nedostatečný přísun v potravě vyvolá komplexní onemocnění pellagru

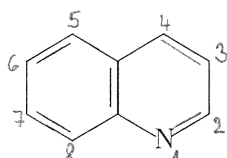


nikotinamid

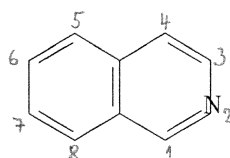
- ve skupině vitaminů, souhrnně označované **pyridoxin** (vitamin B₆).

Piperidin se vyskytuje ve skupině *piperidinových alkaloidů*, do nichž patří koniin, lobelin a kokain, ale také anabasin v tabáku.

Kondenzací pyridinu s benzenem vznikají chinolin a isochinolin:



chinolin



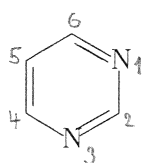
isochinolin

Chinolin se získává extrakcí z kamenouhelného dehtu kyselinou sírovou a slouží pro výrobu léčiv a barviv. Je silným protoplasmatickým jedem. Je přítomen v některých alkaloidech, z nichž nejznámější je *chinin*.

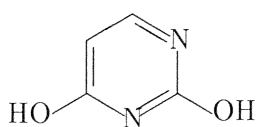
Isochinolin se rovněž vyskytuje v kamenouhelném dehtu, ale také v kostním oleji. Vlastnostmi je blízký chinolinu. Využívá se k výrobě barviv, insekticidů a léků proti malárii. Je přítomen v *alkaloidech opiových* (papaverin, narkotin, morfin, kodein aj.) a *kurarových* (tzv. šípové jedy).

Pyrimidin a jeho deriváty

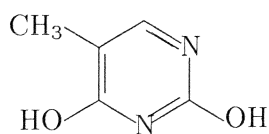
Pyrimidin (1,3-diazin) nepodléhá snadno elektrofilním ani nukleofilním reakcím. Je přítomen v některých fungicidech, thiaminu (vitaminu B₁), riboflavinu (vitaminu B₂) a barbiturové kyselině (srovnej s. 129), především však v nukleových kyselinách ve formě *pyrimidinových bází*: **uracilu** (2,4-dihydroxypyrimidinu), **thyminu** (5-methyluracilu) a **cytosinu** (4-amino-2-hydroxypyrimidinu):



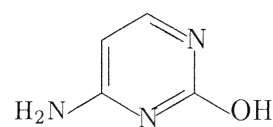
pyrimidin



uracil

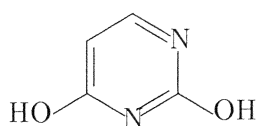


thymin

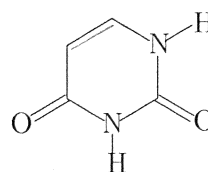


cytosin

Tyto báze se vyskytují v tautomerních formách (enol- a oxo- či ketoformě), jak je zřejmé na příkladu uracilu:

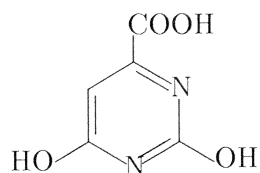


enolforma



oxoforma

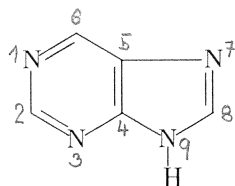
Derivátem uracilu je **orotová kyselina** (uracil-6-karboxylová kyselina) vyskytující se v mléku. Používá se při léčení nemocí jater a přisuzuje se jí příznivý vliv na paměť:



orotová kyselina

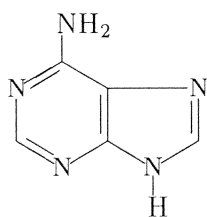
Purin a jeho deriváty

Purin je pyrimidin kondenzovaný s imidazolem:

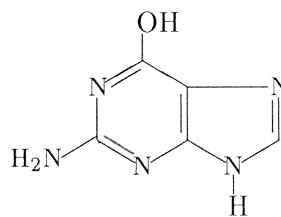


Ve volné formě dosud nebyl v přírodě zjištěn. Vytváří však několik skupin významných derivátů:

- složky *nukleových kyselin* **adenin** (6-aminopurin) a **guanin** (2-amino-6-hydroxypurin):



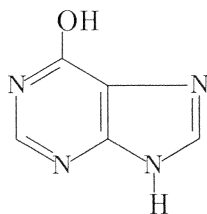
adenin



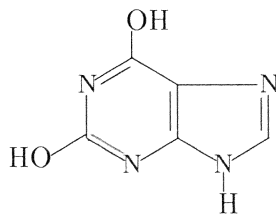
guanin

Adenin se vyskytuje i volný, a to např. v játrech, masové šťávě, v některých rostlinách a houbách. Značné množství volného guaninu se vyskytuje v ptačím guanu. Guanin je rovněž v krystalické formě součástí šupin ryb a plazů,

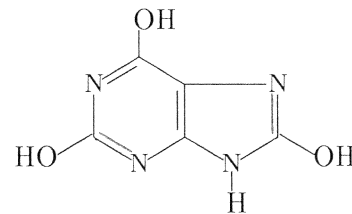
- **cytokininy** je skupina růstových rostlinných hormonů, jejímž základem je adenin substituovaný v primární aminoskupině. Tvoří se v mladých kořenech. Patří mezi ně např. kinetin a zeatin,
- meziproducty metabolismu adeninu a guaninu jsou **hypoxantin** (6-hydroxypurin), **xantin** (2,6-dihydroxypurin) a **močová kyselina** (2,6,8-trihydroxypurin):



hypoxantin



xantin



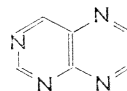
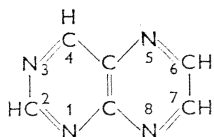
močová kyselina

Tyto látky mohou - podobně jako pyrimidinové báze - vytvářet kromě uvedené enolformy i tautomerní oxoformy,

- **močová kyselina** (*acidum uricum*) vzniká rovněž jako konečný produkt odbourávání bílkovin u ptáků a plazů. Proto tvoří asi čtvrtinu hmotnosti ptačího guana. Velice malé množství je jí v krvi zdravých savců. Člověk a primáti ji vylučují ve velmi malém množství močí - u člověka je to jen 1 - 3 % z celkového dusíku v moči. Při některých onemocněních, jako jsou zánět ledvin, dna aj., se její hladina zvyšuje jak v krvi, tak v moči. Tvoří dvě řady solí: ve vodě rozpustné neutrální uráty a daleko hůře rozpustné kyselé uráty (tj. jen s jedním substituovaným atomem vodíku). Tyto soli se buď usazují v ledvinách a močovém měchýři jako "kameny" (zde byly identifikovány již v r. 1776), nebo v kloubech a způsobují dnu (*arthritis urica*). Zvýšeným zdrojem purinových sloučenin v potravě jsou zvěřina a drůbež,
- od xantinu se odvozují **alkaloidy** kofein (1,3,7-trimethylxantin), theofylin (1,3-dimethylxantin) a theobromin (3,7-dimethylxantin):
- **kofein** je obsažen v zrnech kávy (0,6 - 3 % hmotn.), listech čaje (0,8 - 5 %, dříve pokládán za odlišný alkaloid thein) a v menší míře i v listech cesmíny paraguayské (čaj maté) a kakaových bobech. Podporuje CNS a srdeční činnost a rozšiřuje cévy,
- **theofylin** je v menším množství než kofein přítomen v listech čaje a zrnech kávy. Má jen slabý účinek na nervový systém, je však silným diuretikem (tj. má močopudné účinky), zlepšuje srdeční činnost,
- **theobromin** se vyskytuje v kakaových bobech (1 - 4 % hmotn.), v menší míře v listech čaje a ořechu kola. Účinky na nervový systém jsou slabé, je diuretický.

Deriváty pteridinu

Pteridin je bicyklická sloučenina odvozená kondenzací pyrimidinu s pyrazinem:

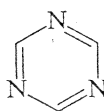


Jeho aminohydroxyderiváty se označují jako **pteriny** (řecky *pteron* = křídlo), protože byly izolovány z křídel běláška (leukopterin) a žluťáška (xanthopterin). Vyskytují se však i u jiného hmyzu, ale ve velmi malých množstvích jsou téměř všudypřítomné, protože jsou součástí enzymů oxidoreduktas.

Pteridinový heterocyclus je složkou riboflavinu (vitaminu B₂) a listové kyseliny, tj. jednoho z vitaminů skupiny B.

Triaziny

Ze skupiny tří isomerů (1,2,3-; 1,2,4- a 1,3,5-) je nejdůležitější symetrický **1,3,5-triazin** (či s-triazin):



Odvozují se od něj:

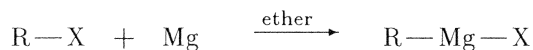
- **triazinové herbicidy** - např. simazin a atrazin jako půdní herbicidy při pěstování kukuřice, desmetryn jako listový herbicid při pěstování brukvovitých plodin a prometryn proti plevelům v bramborách, zelenině a obilovinách,
- **melamin** pro výrobu pryskyřic (viz s. 129).

3.9 Organokovové sloučeniny

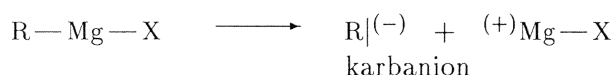
Jedná se o skupinu sloučenin, ve kterých existuje více či méně polární kovalentní vazba mezi atomem uhlíku a atomem kovu. Některé z nich souvisejí s životním prostředím, jiné se používají pro přípravu různých organických sloučenin v laboratorním měřítku.

Grignardova činidla

Reakcí alkylhalogenidů s kovovým hořčíkem v bezvodém prostředí vznikají alkylmagnesiumhalogenidy, neboli Grignardova činidla:



Vazba mezi uhlíkem a hořčíkem je silně polarizovaná, takže může dojít ke vzniku iontů:



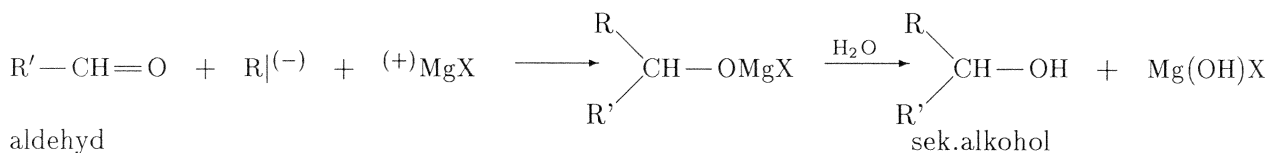
Karbanion je pak silným nukleofilním činidlem, které velmi snadno reaguje:

- s aktivním vodíkem:



kde HY je H₂O, R-OH, Ar-OH, R-SH, R-COOH, aminy, H₂SO₄, H₃PO₄ a další,

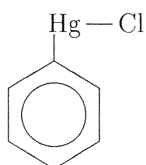
- s polarizovanou dvojnou či trojnou vazbou (karbonylem, nitrilem aj.), kdy se nukleofilní karbanion aduje na elektrofilní atom za vzniku nové vazby uhlík-uhlík. Příkladem je reakce s aldehydem, kdy vzniká nakonec sekundární alkohol:



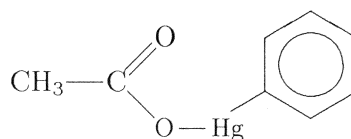
Tento popis vzniku, charakteru a průběhu reakcí Grignardových činidel je značně zjednodušený. V současné době se v laboratorní praxi používá i činidel s jinými kovy - Cd, Zn, Al, Li aj.

Organortuťnaté sloučeniny

Nejdéle používaným fungicidem na území ČR byl práškovitý preparát Agronal pro **moření osiva**. Kromě účinného fenymerkurichloridu (resp. bromidu) obsahoval i kovovou rtuť a HgCl₂. Fenymerkurichlorid je na rozdíl od fenymerkuriacetátu, používaného ve vyspělých zemích, špatně rozpustný ve vodě. To vedlo k nerovnoměrné aplikaci. Dávka byla asi 3 g rtuti na 100 kg osiva. Persistence organortuťnatých sloučenin v přírodě je vysoká a toxicita značná. Proto byla mořidla obsahující rtuť zakázána již v r. 1985 s možností spotřebovat již vyrobené zásoby. V roce 1994 bylo v ČR ještě použito 134 kg fenymerkurichloridu.



fenymerkurichlorid



fenymerkuriacetát

Iontová rtuť může být přeměněna na organortuťnaté sloučeniny - zejména dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ a alkylртуťnaté kationty $\text{R-Hg}^{(+)}$ - především činností některých mikroorganismů v sedimentech moří a sladkovodních nádrží. Do atmosféry se tak dostává, naštěstí v minimálních koncentracích, mimořádně toxická **dimethylrtuť**. Ta se kyselými dešti v atmosféře částečně demethyluje za vzniku **methylртуťnatých sloučenin** $\text{CH}_3\text{Hg}^{(+)}\text{An}^{(-)}$, které jsou součástí atmosférických depozic. Methylртуťnaté sloučeniny však vznikají především přímo ze sedimentů. Kumulují se ve tkáních ryb, které se tak stávají jejich hlavním zdrojem v lidské výživě. To se však týká především zemí s jejich vysokou spotřebou. Tato forma sloučenin rtuti se vyskytuje i ve volně rostoucích jedlých houbách, kde však zřejmě představuje jen jednotky procent z celkového obsahu rtuti. Organortuťnaté sloučeniny velmi dobře přecházejí přes placentu do plodu, který je tak ohrožen více než matka.

Organické sloučeniny olova

Tyto látky, používané jako antidetonátory v zážehových motorech, byly charakterizovány v kapitole 3.1.1. Po spálení benzínu se do prostředí dostává výfukovými plyny 8 - 80 % z použitého olova, a to ve formě jeho anorganických sloučenin - zejména nerozpustného PbO a dříve při použití halogenovaných vynašečů i jeho chloridů a bromidů.

Seznam tabulek a obrázků

Seznam tabulek

Číslo	Kapitola	Název	Strana
1	2.1.2	Vztah mezi nábojem a vazností	12
2	2.1.2	Elektronegativity některých prvků	13
3	2.1.2	Energie některých kovalentních vazeb	14
4	2.2.1	Třídění hořlavých kapalin	24
5	2.3.2	Základní zařazení látek podle akutní nebezpečnosti pro člověka	29
6	2.5.3	Charakteristické skupiny a substituenty podle klesající priority	44
7	2.5.3	Názvosloví aniontů základních anorganických kyselin	47
8	2.5.3	Názvy běžných aldehydů	53
9	3.7	České a latinské triviální názvy alifatických karboxylových kyselin	102
10	3.7	Přehled mezinárodních názvů u karboxylových kyselin se vžitými českými triviálními názvy	103
11	3.7.3	Nenasycené kyseliny se vžitými triviálními názvy	108
12	3.7.5.2	Hydroxykyseliny se vžitými triviálními názvy	118
13	3.7.5.3	Biochemicky významné oxokyseliny	124

Seznam obrázků

1	2.2.1	Závislost teplot varu a tání na počtu uhlíkových atomů v homologické řadě n-alkanů	20
2	2.2.1	Destilační křivka směsi tří látek	23
3	2.2.3	Viditelná a ultrafialová absorpční spektra karotenů a lykopenu v petroletheru	26

