

UNIVERZITA PARDUBICE

**Fakulta chemickotechnologická
Katedra organické chemie**

Organická chemie 1

**(pro posluchače kombinovaného studia oboru Speciální
chemickobiologické obory)**

Ing. Petr Šimůnek, Ph. D.

ZÁKLADNÍ PRINCIPY ORGANICKÉ CHEMIE	6
STRUKTURA ORGANICKÝCH SLOUČENIN	6
NÁZVOSLOVÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN	7
<i>Názvosloví uhlovodíků</i>	7
Alkany	7
Alkeny a alkyny	9
Alicyklické uhlovodíky	9
<i>Názvosloví derivátů uhlovodíků</i>	10
CHEMICKÁ VAZBA V UHLÍKATÝCH SLOUČENINÁCH	11
<i>Polarizace vazby, indukční efekt</i>	11
Konjugované systémy, mezomerní efekt	12
Aromatické systémy, aromaticita	14
STEREOCHEMIE	14
<i>Znázornění prostorové stavby molekul</i>	15
Optická izomerie	16
Geometrická izomerie	20
Konformace	21
Stereochemie cyklických sloučenin	22
<i>Cyklopropan</i>	22
<i>Cyklobutan</i>	22
<i>Cyklopentan</i>	22
<i>Cyklohexan</i>	23
MOLEKULA V PROSTŘEDÍ DALŠÍCH ČÁSTIC	24
ALKANY	26
NÁZVOSLOVÍ ALKANŮ	26
VLASTNOSTI, VÝSKYT A POUŽITÍ	27
REAKCE ALKANŮ	27
<i>Oxidace</i>	27
<i>Halogenace</i>	27
<i>Nitrace</i>	28
<i>Sulfochlorace</i>	28
<i>Krakování</i>	28
CYKLOALKANY	29
<i>Reakce cykloalkanů</i>	29
ALKENY	30
NÁZVOSLOVÍ ALKENŮ	30
REAKCE ALKENŮ	30
<i>Hydrogenace</i>	30
<i>Adice halogenů</i>	31
<i>Adice halogenovodíků</i>	31
<i>Adice vody</i>	32
<i>Hydroborace</i>	32
<i>Epoxidace</i>	33
<i>Ozonolýza</i>	33
<i>Hydroxylace</i>	33
<i>Polymerace</i>	34
<i>Allylová chlorace</i>	34
DIENY	35
<i>Reakce dienů</i>	35
<i>Diels-Alderova reakce</i>	36
ALKYNY	36
NÁZVOSLOVÍ ALKYNŮ	37
REAKCE ALKYNŮ	37
<i>Hydrogenace</i>	37
<i>Adice halogenů</i>	38

<i>Adice halogenovodíků</i>	38
<i>Hydratace</i>	38
<i>Nukleofilní adice</i>	39
ARENY	39
NÁZVOSLOVÍ ARENŮ	39
VLASTNOSTI, VÝSKYT A POUŽITÍ.....	41
REAKCE ARENŮ.....	41
<i>Nitrace</i>	44
<i>Halogenace</i>	45
<i>Friedel-Craftsova alkylace</i>	45
<i>Friedel-Craftsova acylace</i>	46
<i>Sulfonace</i>	47
<i>Chlorsulfonace</i>	47
<i>Oxidace aromátů</i>	48
<i>Reakce na postranním řetězci</i>	49
HALOGENERIVÁTY UHLOVODÍKŮ	50
NÁZVOSLOVÍ.....	50
REAKCE HALOGENERIVÁTŮ	51
<i>Nukleofilní substituce halogenu</i>	51
<i>Eliminace halogenovodíku a halogenu</i>	53
<i>Reakce s kovy</i>	54
ORGANOKOVOVÉ SLOUČENINY	55
<i>Reakce s donory protonů</i>	56
ALKOHOLY	56
NÁZVOSLOVÍ.....	57
REAKCE ALKOHOLŮ	57
<i>Acidobázické reakce</i>	57
<i>Dehydratace alkoholů</i>	58
<i>Esterifikace</i>	58
<i>Oxidace</i>	59
FENOLY	60
NÁZVOSLOVÍ.....	60
VLASTNOSTI	60
REAKCE FENOLŮ	60
<i>Acidita</i>	60
<i>Alkylace a acylace na kyslíku</i>	61
<i>Reakce fenolů na aromatickém jádře</i>	61
ETHERY	64
NÁZVOSLOVÍ ETHERŮ	64
VLASTNOSTI ETHERŮ	64
REAKCE ETHERŮ	65
<i>Štěpení etherů kyselinami</i>	65
<i>Reakce oxiranu</i>	66
ALDEHYDY A KETONY	68
NÁZVOSLOVÍ ALDEHYDŮ A KETONŮ	68
VLASTNOSTI ALDEHYDŮ A KETONŮ	68
REAKCE ALDEHYDŮ A KETONŮ	70
<i>Reakce na karbonylové skupině</i>	70
<i>Adice vody (hydratace)</i>	70
<i>Adice alkoholů</i>	70
<i>Adice thiolů</i>	71
<i>Adice kyanovodíku</i>	72
<i>Adice dusíkatých nukleofilů</i>	72

Reakce s Grignardovými činidly.....	74
Redukce karbonylových sloučenin.....	74
Oxidace karbonylových sloučenin.....	76
Reakce na α -uhlíkovém atomu.....	77
Halogenace.....	78
Aldolizace.....	78
Cannizzarova reakce.....	80
Benzoinová kondenzace.....	80
Wittigova reakce.....	81
Perkinova reakce.....	81
REAKCE KETENU.....	82
REAKCE α,β -NENASYCENÝCH KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN.....	83
DIKARBONYLOVÉ SLOUČENINY.....	84
NITROSLOUČENINY.....	84
REAKCE NITROSLOUČENIN.....	85
Acidita nitrosloúčenin.....	85
Reakce nitroarenů na aromatickém jádře.....	86
Redukce nitroskupiny.....	86
AMINY.....	87
NÁZVOSLOVÍ.....	88
FYZIKÁLNÍ A FYZIOLOGICKÉ VLASTNOSTI A VÝSKYT AMINŮ.....	88
REAKCE AMINŮ.....	89
Acidobázické reakce.....	89
Alkylace aminů.....	89
Acylace aminů.....	89
Reakce aminů s kyselinou dusitou.....	90
Reakce aromatických aminů na jádře.....	91
Oxidace aminů.....	92
AROMATICKÉ DIAZONIOVÉ SOLI.....	92
NÁZVOSLOVÍ ARENDIAZONIOVÝCH SOLÍ.....	92
AZOKOPULACE.....	93
GRIESSOVA REAKCE.....	94
REDUKCE ARENDIAZONIOVÝCH SOLÍ.....	94
SANDMEYEROVY REAKCE.....	94
SCHIEMANNOVA REAKCE.....	95
GATTERMANNOVA REAKCE.....	95
DODATEK.....	95
OXIMY.....	96
TAUTOMERIE OXIMŮ.....	96
BECKMANNŮV PŘESMYK.....	96
HYDRAZOSLOUČENINY.....	97
DIAZOMETHAN.....	98
Struktura diazomethanu.....	98
REAKCE DIAZOMETHANU.....	98
Diazomethan jako methylační činidlo.....	98
Homologizace karbonylových sloučenin.....	98
Arndt-Eistertova reakce.....	99
KARBOXYLOVÉ KYSELINY.....	100
NÁZVOSLOVÍ.....	100
REAKCE KARBOXYLOVÝCH KYSELIN.....	100
Reakce na karboxylové skupině.....	100
Acidobázické vlastnosti.....	100
Reakce s thionylchloridem a halogenidy fosforu.....	101
Esterifikace.....	101

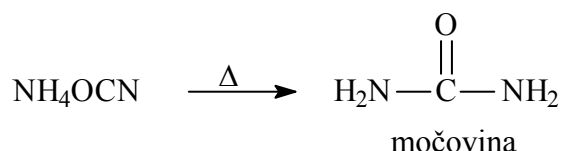
Dekarboxylace.....	102
Hunsdieckerova reakce.....	102
Kolbeho elektrolytická syntéza.....	102
Redukce karboxylové skupiny.....	103
Dehydratace.....	103
<i>Reakce karboxylových kyselin v alifatickém řetězci</i>	<i>103</i>
Reakce Hell-Volhard-Zelinského	103
<i>Reakce aromatických karboxylových kyselin.....</i>	<i>103</i>
FUNKČNÍ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN	104
ACYLHALOGENIDY.....	104
NÁZVOSLOVÍ.....	104
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI	104
REAKCE ACYLCHLORIDŮ.....	104
<i>Solvolyzy.....</i>	<i>105</i>
<i>Redukce</i>	<i>105</i>
ESTERY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN.....	106
NÁZVOSLOVÍ ESTERŮ	106
VLASTNOSTI A POUŽITÍ ESTERŮ	107
REAKCE ESTERŮ.....	107
<i>Solvolyzy esterů</i>	<i>107</i>
<i>Redukce esterů.....</i>	<i>108</i>
<i>Reakce s Grignardovými sloučeninami</i>	<i>108</i>
<i>Acyloinová kondenzace.....</i>	<i>109</i>
<i>Kondenzační reakce esterů.....</i>	<i>109</i>
ANHYDRIDY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN	111
NÁZVOSLOVÍ ANHYDRIDŮ.....	111
VLASTNOSTI A POUŽITÍ	111
REAKCE ANHYDRIDŮ	111
AMIDY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN	112
NÁZVOSLOVÍ AMIDŮ	112
REAKCE AMIDŮ.....	113
<i>Acidobázické reakce</i>	<i>113</i>
<i>Hydrolyza amidů</i>	<i>113</i>
<i>Redukce amidů.....</i>	<i>114</i>
<i>Hoffmannovo odbourání.....</i>	<i>114</i>
<i>Reakce amidů s kyselinou dusitou</i>	<i>114</i>
<i>Dehydratace primárních amidů.....</i>	<i>115</i>
NITRILY	115
NÁZVOSLOVÍ NITRILŮ	115
VLASTNOSTI	115
REAKCE NITRILŮ	115
<i>Hydrolyza</i>	<i>115</i>
<i>Redukce</i>	<i>115</i>
SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN.....	116
HALOGENKyseliny	116
REAKCE HALOGENKyseliny.....	116
<i>Nukleofilní substituce halogenu.....</i>	<i>116</i>
<i>Dehydrohalogenace.....</i>	<i>117</i>
<i>Chování halogenkyselin při zahřívání.....</i>	<i>117</i>
HYDROXYKyseliny	118
REAKCE HYDROXYKyseliny	118
<i>Chování při zahřívání.....</i>	<i>118</i>

AMINOKYSELINY.....	119
REAKCE AMINOKYSELIN	120
<i>Amfoterní povaha aminokyselin</i>	<i>120</i>
<i>Chování aminokyselin při zahřívání.....</i>	<i>121</i>
<i>Peptidická vazba.....</i>	<i>122</i>
OXOKYSELINY.....	122
REAKCE α -OXOKYSELIN	122
REAKCE β -OXOKYSELIN A JEJICH ESTERŮ	123
DERIVÁTY KYSELINY UHLIČITÉ.....	124
REAKCE FOSGENU	125
REAKCE ISOKYANÁTŮ	126
REAKCE MOČOVINY	127
REAKCE KARBAMÁTŮ	127
ORGANICKÉ SLOUČENINY OBSAHUJÍCÍ SÍRU	128
THIOLY.....	128
NÁZVOSLOVÍ THIOLŮ	128
<i>Acidita thiolů</i>	<i>128</i>
<i>Alkylace a acylace na síře</i>	<i>128</i>
<i>Oxidace thiolů</i>	<i>128</i>
SULFIDY	129
NÁZVOSLOVÍ SULFIDŮ	129
REAKCE SULFIDŮ	129
<i>Alkylace</i>	<i>129</i>
<i>Oxidace.....</i>	<i>129</i>
SULFONOVÉ KYSELINY A JEJICH FUNKČNÍ DERIVÁTY	130
NÁZVOSLOVÍ.....	130
VLASTNOSTI SULFONOVÝCH KYSELIN	130
REAKCE SULFONOVÝCH KYSELIN.....	130
<i>Acidita</i>	<i>130</i>
<i>Tvorba sulfonylchloridů</i>	<i>131</i>
<i>Reakce arensulfonových kyselin na jádře.....</i>	<i>131</i>
<i>Alkalické tavení solí sulfokyselin.....</i>	<i>131</i>
VLASTNOSTI A REAKCE SULFONYLCHLORIDŮ	131

Základní principy organické chemie

Organická chemie byla původně definována jako chemie těch sloučenin, které tvoří živou hmotu a o nichž se předpokládalo, že je nelze připravit v laboratoři ale že k jejich vzniku je potřeba jistá životní síla (*vis vitalis*)-tzv. *vitalistická teorie*.

Ke konci této teorie významně přispěl experiment německého chemika Friedricha Wöhlera, který zahříváním kyanatanu amonného (anorganická látka) připravil močovinu (látka organická).

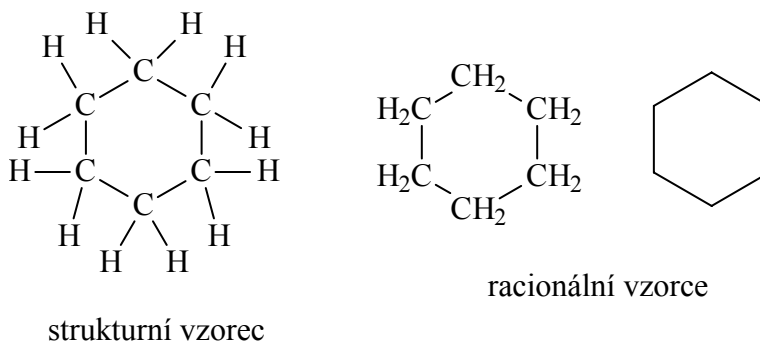


Dnes obecně přijatá definice organické chemie zní: **organická chemie je chemie sloučenin uhlíku.**

Struktura organických sloučenin

K popisu struktury organických sloučenin používáme celou řadu vzorců.

Nejméně informací je obsaženo v **empirickém vzorci**. Empirický vzorec uvádí pouze druh atomů a jejich relativní zastoupení v molekule. Příkladem empirického vzorce je $(\text{CH}_2)_n$. Z tohoto můžeme určit, že daná sloučenina obsahuje 85.7% uhlíku a 14.3% vodíku. Pokud se nám u dané sloučeniny podaří určit i její molekulovou hmotnost pak můžeme určit koeficient n v empirickém vzorci a dostat tak **vzorec sumární**. Např. pro molekulovou hmotnost 84 a empirický vzorec $(\text{CH}_2)_n$ dostaneme koeficient $n = 6$ a tedy sumární vzorec C_6H_{12} . Informaci, jaké atomy jsou vzájemně spojeny a jakými vazbami nám poskytuje **strukturní vzorec**. Pro C_6H_{12} lze mimo jiné napsat strukturní vzorec odpovídající cyklohexanu. Jeho stručnější verzí je **vzorec racionální**, který vynechává některé nebo všechny vazby, případně i symboly pro jednotlivé atomy:

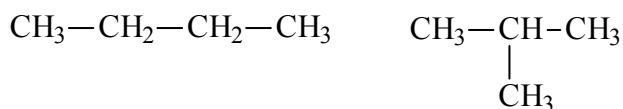


Z uvedených příkladů je zřejmé, že u složitějších molekul začíná být strukturní vzorec nepřehledný, z čehož plyne užitečnost racionálních vzorců. U složitějších molekul, které se skládají z několika stavebních jednotek se pro zjednodušení tyto podjednotky často označují jen písmennými zkratkami. Tak např. pro cyklohexylový zbytek se používá často zkratka Ch.

Základním pojmem strukturní organické chemie je pojem **izomerie**. Je to jev, kdy sloučeniny mají stejný sumární vzorec ale liší se svou strukturou, tj. mají různé strukturní vzorce. Tyto jednotlivé sloučeniny se nazývají **izomery**. Izomerie je trojího typu:

- *konstituční*: sloučeniny se liší typy atomů, které jsou vzájemně vázány a typy vazeb (jednoduché, násobné).
- *konfigurační*: sloučeniny se liší prostorovým uspořádání jednotlivých vazeb, atomů a skupin atomů. Konfigurační izomerii dále dělíme na *geometrickou* a *optickou*. Jejich popis bude uveden v kapitole Stereochemie
- *konformační*: sloučeniny se liší uspořádáním, které vznikne rotací kolem jednoduché vazby. Popis bude opět veden v kapitole Stereochemie.

Příkladem konstitučních izomerů jsou butan a 2-methylpropan. Obě tyto sloučeniny mají sumární vzorec C_4H_{10} ale liší se typy atomů, které jsou vzájemně vázány.



Při psaní vzorců organických sloučenin je třeba mít na paměti jistá pravidla:

1. Každý atom má určitou vaznost (uhlík 4, dusík 3, kyslík 2, vodík a halogeny 1...)
2. Vazebné úhly mají určité charakteristické hodnoty (je to dané především hybridizací a u cyklických sloučenin ještě velikostí cyklu).
3. Vazby se nemohou křížit.
4. Kolem jednoduchých vazeb je možná volná rotace, kromě těch případů, kdy by to vyžadovalo rozštěpení vazby (např. u cyklických sloučenin).
5. Kolem dvojných vazeb není možná volná rotace.
6. Vazby na tetraedrálním atomu uhlíku (atom uhlíku, který je vázán čtyřmi jednoduchými vazbami) se nemohou samy od sebe vyměnit.

U organických sloučenin jsou možné celkem tři typy kovalentních vazeb: *jednoduchá*, *dvojná* a *trojná*.

Názvosloví organických sloučenin

V této části budou zmíněny základní principy tvorby názvů organických sloučenin. Názvosloví jednotlivých tříd sloučenin bude probíráno v kapitolách, které se těmito sloučeninami zabývají. Organické sloučeniny lze v podstatě rozdělit do tří velkých skupin: na *uhlovodíky*, *deriváty uhlovodíků* a *heterocyklické sloučeniny*.

Názvosloví uhlovodíků

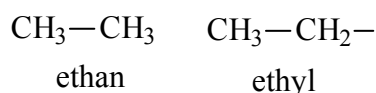
Uhlovodíky jsou sloučeniny, které ve své molekule obsahují pouze atomy uhlíku a vodíku. Dělí se do několika skupin podle toho, zda obsahují nebo neobsahují násobné vazby a cyklus.

Alkany

Alkany obsahují v molekule pouze jednoduché vazby. Názvy nerozvětvených alkanů se tvoří připojením koncovky **-an** ke kmeni příslušné řecké nebo latinské číslovky vyjadřující počet atomů uhlíku. Názvy alkanů C_1-C_{14} jsou obsaženy v tabulce:

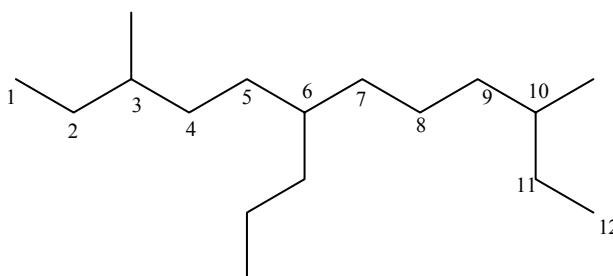
Počet atomů uhlíku	Název alkanu	Počet atomů uhlíku	Název alkanu
1	methan	8	oktan
2	ethan	9	nonan
3	propan	10	dekan
4	butan	11	undekan
5	pentan	12	dodekan
6	hexan	13	tridekan
7	Heptan	14	tetradekan

Odpojením atomu vodíku na konci řetězce dostaneme jednovazné zbytky, tzv. **alkyly**. Jejich název dostaneme, když místo koncovky –an v názvu alkanu dáme koncovku –yl.



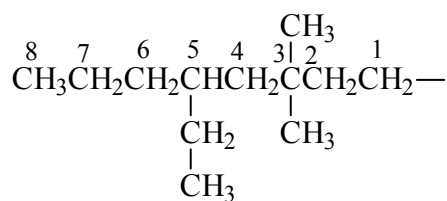
Rozvětvený alkan považujeme za alkan, jehož některé atomy vodíku byly nahrazeny alkyly. Pro název rozvětveného alkanu je základem název jeho nejdelšího rovného řetězce před který se umístí (podle abecedy) názvy přítomných alkylů spolu s patřičnými **číselnými lokanty** což jsou číslíky, které určují místo v hlavním řetězci, kde je příslušný alkyl vázán. Základní řetězec se očíslovuje tak, aby lokanty byly co nejmenší.

Postup předvedeme na rozvětveném alkanu vyjádřeném tímto racionálním vzorcem:



Nejprve najdeme nejdelší nerozvětvený řetězec. Ten má 12 uhlíkových atomů. Bude se tedy jednat o substituovaný dodekan. Na něm jsou tedy vázány tři alkyly: dva methyly a propyl. Nyní tento nejdelší řetězec očíslovujeme tak, aby lokanty označující pozici jednotlivých alkylů na hlavním řetězci byly co nejmenší. Můžeme dostat dvě sady lokantů: 3,7,10 a 3,6,10. Je zřejmé, že druhá sada je menší (porovnávání sad lokantů se provádí tak, že obě sady se seřadí vzestupně a až postupně se porovnávají jednotlivé členy, v momentě, kdy se narazí na menší číslo tak ta sada lokantů, která ho obsahuje vyhrává. Např. sada 2,3,6,8 je nižší než 2,4,5,7). Pokud jsou v molekule přítomny dva nebo více stejných substituentů pak se to vyjádří předponou di, tri, tetra atd. přičemž tato předpona nemá vliv na abecedu. Název výše uvedeného uhlovodíku tedy je 3,10-dimethyl-6-propyldodekan.

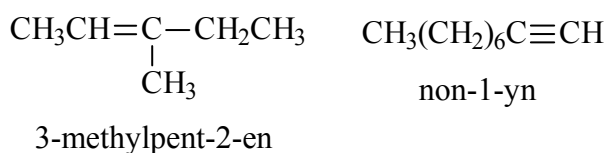
Rozvětvené alkyly se pojmenují podobně. Číslování však vychází z atomu uhlíku s volnou valencí např.



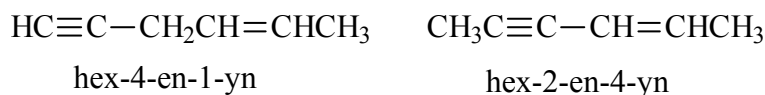
5-ethyl-3,3-dimethyloktyl

Alkeny a alkyny

Alkeny a alkyny jsou uhlovodíky s dvojnými nebo trojnými vazbami. Jejich název se odvodí z názvu příslušného alkanu přidáním koncovky **-en** u alkenů a **-yn** u alkynů spolu s číselným lokantem označujícím polohu násobné vazby. Číslování se zvolí tak, aby tento lokant byl co nejnižší.

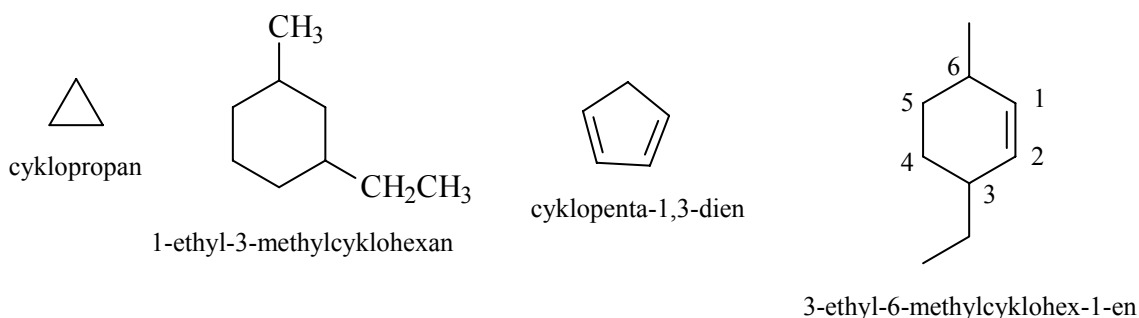


Je-li přítomno více násobných vazeb používá se přípony **-dien**, **-trien**, **-diyn**, **-enyn**, **-dienyn** apod. V číslování platí zásada nejmenších lokantů, pokud je možná volba pak má dvojná vazba přednost před trojnou.

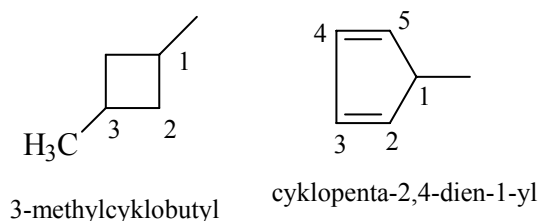


Alicyklické uhlovodíky

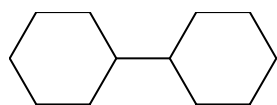
Tyto uhlovodíky jsou cyklickými analogy alkanů, alkenů a alkynů. Názvy těchto uhlovodíků s jedním kruhem se tvoří předponou **cyklo-** před názvem odpovídajícího necyklického derivátu.



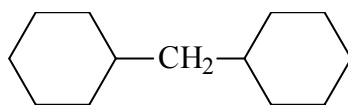
Názvy cyklických alkylů se tvoří podobně jako u jejich necyklických derivátů.



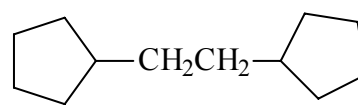
Obsahuje-li uhlovodík dva cykly, které nemají společné atomy uhlíku pak se jeho název odvozuje způsobem, který je zřejmý z následujících příkladů:



cyklohexylcyklohexan
(bicyklohexyl)

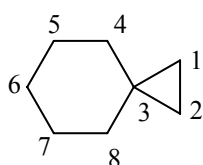


dicyklohexylmethan

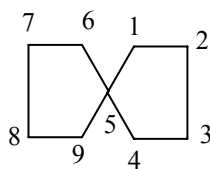


1,2-dicyklopentylethan

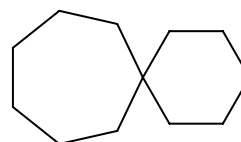
Mají-li dva cykly jeden společný atom (tzv. *spiroatom*) pak se jejich název tvoří přidáním předpony **spiro** před název alkanu o stejném počtu uhlíkových atomů. Mezi předponu a název se vsune hranatá závorka se dvěma čísly [x.y] udávajícími počty atomů v jednotlivých kruzích ve vzestupném pořadí přičemž spiroatom se nepočítá. Číslování začíná na uhlíku menšího cyklu vedle spiroatomu, nejprve se očíslovuje menší kruh a pak větší. Vše je znázorněno na následujících příkladech:



spiro[2.5]oktan

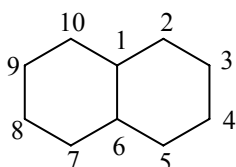


spiro[4.4]nonan

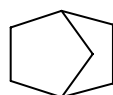


spiro[5.6]dodekan

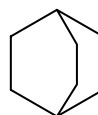
Mají-li dva cykly více než jeden společný atom uhlíku tvoří se název obdobně vložením předpony **bicyklo**. V hranaté závorce jsou tři čísla [x.y.z] udávající počty atomů uhlíku v jednotlivých můstcích v sestupném pořadí přičemž vrcholové atomy můstků se nepočítají. Číslování začíná z vrcholového atomu, nejprve se očíslovuje největší můstek, pak druhý vrcholový atom, druhý největší můstek a nakonec nejmenší můstek.



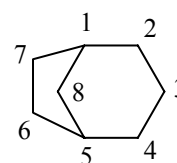
bicyklo[4.4.0]dekan



bicyklo[2.2.1]heptan



bicyklo[2.2.2]oktan



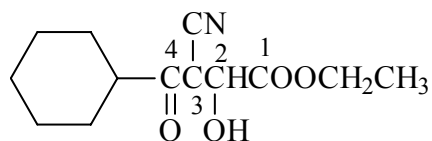
bicyklo[3.2.1]oktan

Názvosloví aromatických uhlovodíků je uvedeno v části 2 v kapitole věnované těmto sloučeninám.

Názvosloví derivátů uhlovodíků

Názvosloví derivátů uhlovodíků se tvoří z názvů příslušných uhlovodíků, ke kterým se přidávají předpony a (nebo) přípony označující příslušnou charakteristickou skupinu nebo substituent. Tyto předpony a přípony jsou uvedeny v tabulce, kterou jste dostali při první přednášce. Název smí mít jen jednu příponu (výjimkou jsou přípony označující násobné vazby). Je-li v molekule přítomno více skupin nebo substituentů pak se vybere hlavní skupina (skupina, která leží v tabulce nejvýše) a tato skupina pak je vyjádřena příponou. Všechny ostatní skupiny jsou pak vyjádřeny předponami, které se seřadí podle abecedy. Poloha substituentu v molekule je vyjádřena číselným *lokantem*. Opět zde platí pravidlo nejmenších lokantů.

Názvosloví jednotlivých tříd sloučenin bude uvedeno v jednotlivých kapitolách. Pro demonstraci výše uvedených zásad je zde uveden příklad.



Nejprve vyhledáme a identifikujeme funkční skupiny v molekule: esterová, hydroxylová, nitrilová a karbonylová. Podle tabulky určíme nadřazenou skupinu, kterou je skupina esterová. Najdeme nejdelší řetězec, který obsahuje nadřazenou skupinu – v našem případě je to řetězec se 4 uhlíkovými atomy. Základ názvu tedy bude ethyl-butanoát. Řetězec očíslováme tak, aby nadřazená skupina dostala co nejnížší číslo. Pak k základu přidáme lokanty a předpony označující jednotlivé skupiny a jejich pozice a seřadíme je podle abecedy. Název tedy bude **ethyl-4-cyklohexyl-2-hydroxy-3-oxobutanoát**. Pokud je v molekule více skupin stejného typu, vyjádří se tento počet pomocí předpon di, tri tetra apod. přičemž tyto předpony nemají vliv na abecední pořadí. Další zvláštností je, že v případě předpony chlor- označující přítomnost chloru se do abecedního pořadí počítá písmeno c a nikoli ch.

Chemická vazba v uhlíkatých sloučeninách

V uhlíkatých sloučeninách se setkáváme se třemi typy vazeb: jednoduchou, dvojnou a trojnou. Vazby jednoduché se také označují jako σ a vazby násobné jako π .

Uhlíkový atom, který je vázán čtyřmi jednoduchými vazbami má hybridizaci sp^3 a úhel, který svírají tyto jednotlivé vazby je 109.5° a jsou v prostoru tetraedricky uspořádány. Typickým příkladem takovéto molekuly je methan. Uhlík, který je vázán jednou dvojnou vazbou má hybridizaci sp^2 a vazby spolu svírají úhel 120° a leží v jedné rovině. Příkladem takovéto molekuly je ethen. Konečně trojně vázaný uhlík má hybridizaci sp a vazby spolu svírají úhel 180° a rovněž leží v jedné rovině. Příkladem je ethyn.

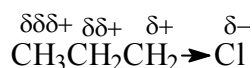
Polarizace vazby, indukční efekt

Uvažujme dva atomy vázané kovalentní chemickou vazbou. Pokud oba atomy mají stejnou *elektronegativitu* (schopnost vázat elektrony) pak jsou oba elektrony tvořící kovalentní vazbu rovnoměrně rozděleny mezi oba vázané atomy a elektronová hustota je mezi oběma těmito atomy stejná. Pokud však má jeden z atomů elektronegativitu větší, pak je elektronová hustota poblíž tohoto atomu vyšší než u druhého atomu. Na straně elektronegativnějšího atomu je tedy parciální záporný náboj δ^- a na straně druhého, elektropozitivnějšího atomu je tedy parciální náboj kladný δ^+ . Tomuto stavu říkáme, že **vazba je polarizovaná**. Polarizace a velikost parciálních nábojů je tím větší, čím větší je rozdíl v elektronegativitách daných atomů. Hraničním případem je, když jeden z atomů má na své straně oba elektrony a ten druhý žádný. Takovéto vazbě se říká **vazba iontová**.

Efekt, kdy atom nebo skupina atomů díky své elektronegativitě odtahuje nebo naopak dodává elektrony zbytku molekuly se říká *indukční efekt*. Tento indukční efekt může být kladný nebo záporný podle toho, jestli elektrony zbytku molekuly dodává (+I) nebo odebírá (-I). Definování znaménka je relativní, je nutno definovat vůči čemu. Např. pokud má skupina nebo atom vůči zbytku molekuly kladný indukční efekt +I pak má zbytek molekuly vůči této skupině efekt -I.

Př.: máme-li molekulu 1-chlorpropanu, má chlor vzhledem ke své elektronegativitě vůči zbytku molekuly efekt -I (elektrony jí odebírá). V důsledku toho je na sousedních atomech uhlíku parciální kladný náboj a na atomu chloru naopak parciální náboj záporný. Tento efekt

se vzdáleností velmi rychle klesá a uplatňuje se jen na nejbližších atomech. Jak uvidíme dále, má přítomnost tohoto efektu pro reaktivitu molekul velké důsledky.



Hlavními znaky indukčního efektu jsou:

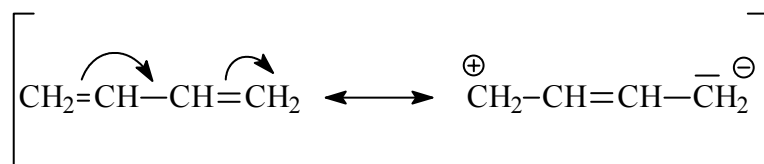
- týká se převážně elektronů σ
- tyto elektrony se mohou pouze posunout směrem k elektronegativnějšímu atomu, nemohou však opustit oblast mezi atomy jejichž vazbu tvoří
- se vzdáleností prudce slábne

Znaménko + a nebo – se definuje vzhledem k vodíku, tj. znaménko – mají atomy nebo skupiny atomů, které odtahují elektrony od zbytku molekuly více, než by na jejich místě odtahoval vodík. Naopak znaménko + mají atomy nebo skupiny, které elektrony zbytku molekuly dodávají více, než vodík na jejich místě.

Typickými skupinami majícími +I efekt jsou alkylskupiny, záporně nabitě skupiny ($-\text{O}^-$), křemík, kovy apod. Skupiny s –I efektem jsou všechny, které jsou k molekule vázány elektronegativními atomy (halogeny, kyslík, dusík) a kladně nabitě skupiny ($-\text{NR}_3^+$). V organické chemii se častěji setkáváme se skupinami s –I efektem.

Konjugované systémy, mezomerní efekt

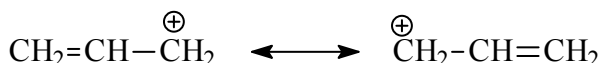
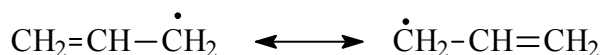
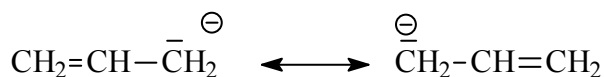
Sloučeniny, u nichž se násobné vazby střídají s jednoduchými se nazývají *konjugované*. Význačnou vlastností těchto konjugovaných vazeb je, že elektrony, které je tvoří nejsou lokalizované mezi konkrétními dvěma atomy ale jsou rozptýlené po celém konjugovaném systému. O těchto elektronech říkáme, že jsou *delokalizované*. Pro každý z těchto systémů můžeme napsat více než jednu strukturu, které se liší polohou elektronů. Jednoduchým příkladem konjugovaného systému je buta-1,3-dien, který obsahuje dvě dvojné vazby oddělené jednou jednoduchou vazbou. Můžeme u něho napsat celkem dvě struktury lišící se polohou elektronů:



Druhou strukturu dostaneme z první jednoduchým posunutím π elektronů směrem doprava (obou) a nebo doleva (v tomto případě je to lhostejné). Na prvním uhlíkovém atomu pak bude formální kladný náboj 1+ a na krajním 1-. Výpočet *formálního náboje* se provede odečtením počtu valenčních atomů daného prvku od součtu počtu vazeb, které z daného atomu vycházejí a počtu nevazebných elektronů, které na témže atomu jsou. Např. u struktury vpravo má levý krajní uhlík 3 vazby a počet valenčních atomů uhlíku je 4. Z toho vychází formální náboj +1. Naopak pravý krajní uhlík má opět 3 vazby a navíc ještě jeden nevazebný elektronový pár. Součet je tedy 5 a z toho vychází formální náboj –1.

Tyto dvě struktury, které jsme napsali pro buta-1,3-dien se nazývají rovněž *rezonanční* nebo *kanonické*. Systémy, pro které můžeme takovéto struktury psát jsou několikeroho typu:

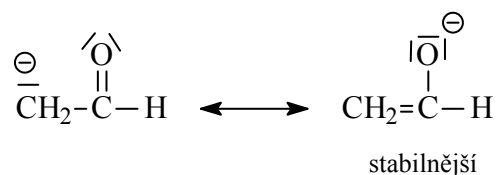
- systémy s konjugovanými násobnými vazbami-sem patří i již zmíněný buta-1,3-dien
- systémy u nichž je násobná vazba v konjugaci (tj. je od nich oddělené jednou jednoduchou vazbou) buď s nevazebným el. párem nebo s nepárovým elektronem a nebo s kladným nábojem (tj. prázdným orbitalem) jak je znázorněno v následujícím schématu.



Ani jedna z těchto kanonických struktur ve skutečnosti neexistuje. Výše uvedená schémata si nemůžeme představovat jako rovnováhu mezi dvěma strukturami. Skutečná molekula je jakýmsi „křížencem“ všech kanonických struktur přičemž každá ze struktur nemusí do celkové struktury přispívat stejným dílem. Jinak řečeno, skutečná molekula je jakýmsi „potomkem“ neexistujících rodičů přičemž od každého ze svých rodičů zdědila jejich vlastnosti v nestejně míře. K tomu, abychom dokázali odhadnout míru příspěvku jednotlivých kanonických struktur do celkové molekuly (vlastně tedy do jaké míry se potomek podobá jednotlivým rodičům) existují určitá pravidla:

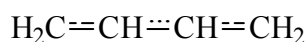
- Struktury s větším počtem kovalentních vazeb jsou obvykle stabilnější a přispívají více
- Se zvětšenou separací nábojů klesá stabilita struktury (tj. čím jsou opačné náboje od sebe dále, tím je struktura méně stabilní)
- Struktury s formálními náboji jsou méně stabilní než struktury bez nábojů
- Struktury s více než dvěma formálními náboji obvykle přispívají velmi málo
- Obzvláště nepříznivé jsou struktury, u kterých jsou na sousedních atomech stejné náboje
- Struktury, u nichž je záporný náboj na méně elektronegativním atomu jsou méně stabilní než struktury u nichž je tento náboj na atomu s větší elektronegativitou.

Na základě tohoto posledního pravidla můžeme např. posoudit stabilitu těchto dvou kanonických struktur:



Na základě těchto pravidel můžeme odvodit, že ze dvou kanonických struktur buta-1,3-dienu je stabilnější ta první-nemá náboje a má větší počet kovalentních vazeb (5, zatímco druhá struktura má kovalentní vazby 4).

Skutečná molekula buta-1,3-dienu je tedy váženým průměrem těchto dvou kanonických struktur, přičemž první struktura přispívá více (potomek se více podobá prvnímu z rodičů). To je potvrzeno i zjištěním, že v molekule buta-1,3-dienu není čistá jednoduchá ani dvojná vazba. Rezonanční hybrid lze znázornit asi takto:



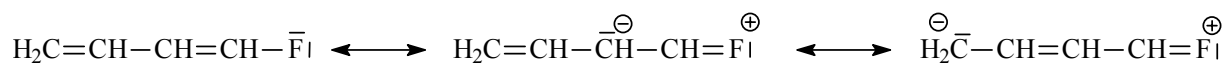
Při psaní kanonických struktur je třeba dodržet následující pravidla:

- nesmí být překročena vaznost jednotlivých atomů

- pozice všech jader musí být ve všech strukturách stejné, jediné co se mění je poloha π a n elektronů
- všechny kanonické struktury musí mít stejný počet nepárových elektronů
- u atomů 2. periody nesmí být překročeno oktetové pravidlo

Konjugované systémy se vyznačují zvýšenou stabilitou oproti systémům, které nejsou stabilizované. To nám často umožňuje předpovědět průběh reakcí, neboť pokud při reakci může vzniknout konjugovaný systém pak také pravděpodobně vznikne.

Uvažujme nyní molekulu 1-fluorbuta-1,3-dienu a nakresleme si u ní její kanonické struktury:



Z těchto struktur je zřejmý zvýšený výskyt elektronů na uhlíkových atomech C-2 a C-4. Tyto struktury jsou sice méně stabilní než struktura první (výskyt nábojů a kladný náboj na fluoru) ale přesto do jisté míry přispívají do celkové struktury molekuly. Fluor tedy dodává elektrony do molekuly buta-1,3-dienu. Je to vlastně jistá analogie s indukčním efektem, který jsme zmiňovali dříve s tím rozdílem, že indukční efekt se týká elektronů σ zatímco v tomto případě jde o elektrony π a n . Tento efekt se nazývá *mezomerní* a označuje se M.

Charakteristické znaky mezomerního efektu jsou:

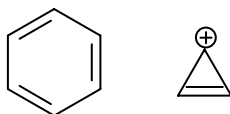
- týká se převážně elektronů π a n
- elektrony opouštějí oblast mezi dvěma atomy (jsou delokalizovány)
- se vzdáleností prakticky neslábne.

Pro znaménko tohoto efektu platí stejná konvence jako pro indukční efekt. Z toho plyne, že fluor má efekt +M (dodává do molekuly buta-1,3-dienu elektrony) a současně má díky své elektronegativitě efekt -I.

Aromatické systémy, aromaticita

Aromatické systémy, jsou systémy, které mají rovinný cyklus, ve kterém je uzavřený systém konjugovaných vazeb π . Počet π elektronů splňuje tzv. *Hückelovo pravidlo* ($4n+2$ kde $n = 0,1,2,\dots$). Tyto aromatické systémy jsou stabilní a pokud během reakce mohou vzniknout pak také s největší pravděpodobností vzniknou.

Klasickým případem aromatického systému je benzen (systémy obsahující benzenové jádro se také nazývají klasické aromáty). Nejjednodušším aromatickým systémem je cyklopropenyliový kation ($n = 0$, π elektrony jsou v konjugaci s kladným nábojem).



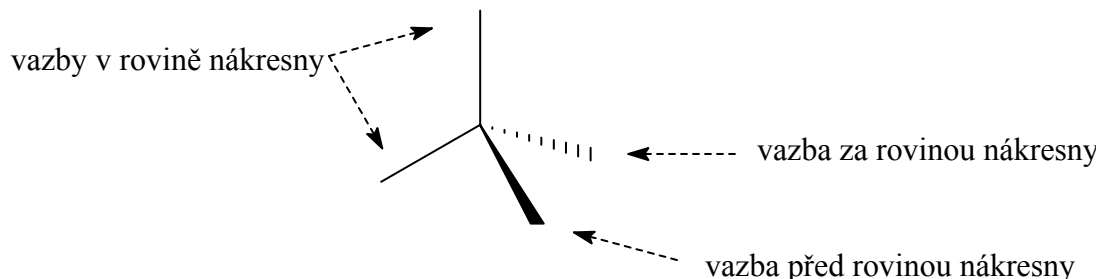
Stereochemie

Stereochemie se zabývá popisem prostorové stavby molekul a souvislostmi mezi prostorovou stavbou a vlastnostmi molekul. Je totiž dobře známým faktem, že reaktivita organických molekul je ovlivněna i jejich prostorovou stavbou. Izomery, které mají stejnou konstituci ale liší se prostorovým uspořádáním svých molekul se nazývají *stereoizomery*. Skutečné prostorové uspořádání sloučeniny se nazývá *absolutní konfigurace*.

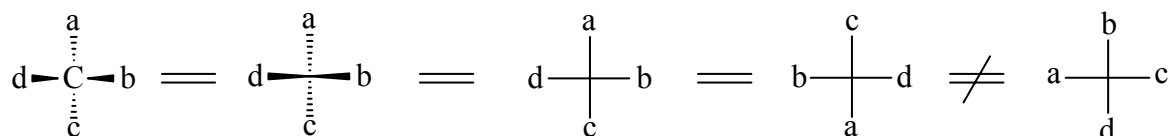
Znázornění prostorové stavby molekul

Jedním z problémů, který je třeba řešit je jak zachytit třírozměrnou strukturu molekul na dvojrozměrný papír. K tomuto účelu se používají tzv. *projekční vzorce*.

Často používanými projekčními vzorci jsou tzv. *klínkové vzorce*. Konvence jejich použití je zřejmá ze schématu.

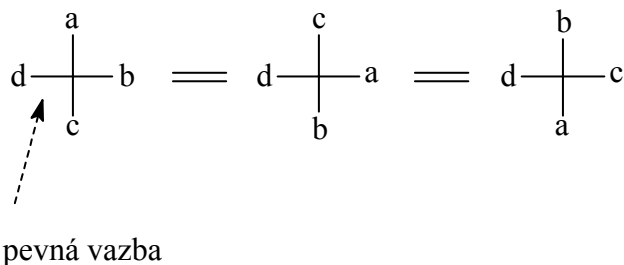


Patrně nejstaršími projekčními vzorci jsou *Fischerovy vzorce*. Pravidla pro jejich použití jsou uvedena v následujícím schématu.

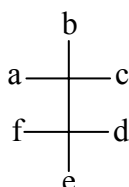


Fischerův vzorec přisuzuje směřům vazeb určitý konkrétní význam-vodorovné linie vždy směřují dopředu před rovinu nákresny a svislé zase za rovinu nákresny. Fischerův vzorec lze otočit o 180° aniž se tím změní jeho smysl, nesmí se však otočit o 90°.

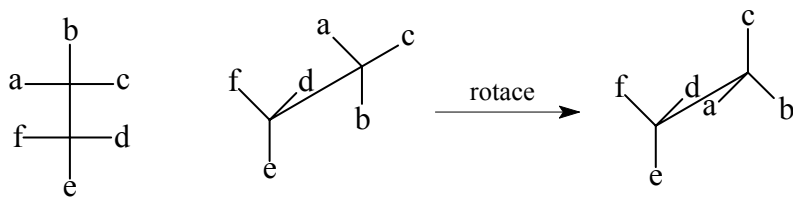
Další operací, kterou je možno s Fischerovým vzorcem provádět je volné otáčení tří vazeb okolo osy dané vazbou čtvrtou (pevnou). Je přitom lhostejné, jakou vazbu necháme pevnou.



Pokud má molekula více uhlíkových atomů, pak se orientuje tak, že uhlíkový řetězec svislý a uhlík č. 1 je nahoře. Např.

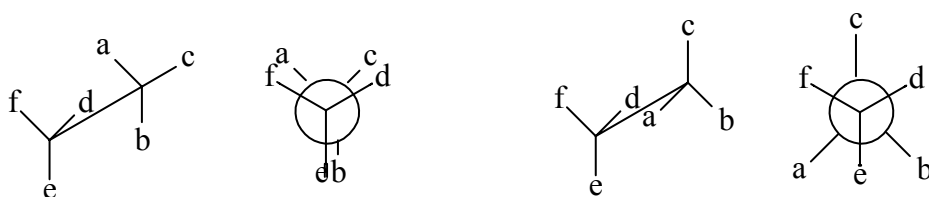


Dalším projekčním vzorcem je tzv. *perspektivní vzorec*. Způsob kreslení tohoto vzorce je ukázán v následujícím schématu.



Uhlíkový řetězec se orientuje tak, aby směřoval svým spodním koncem k pozorovateli. Je možná volná rotace substituentů kolem jednoduché vazby C–C.

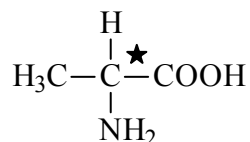
Newmanovy projekční vzorce zobrazují molekulu ve směru vazby C–C. Oba uhlíkové atomy se jeví jako překrývající se kroužky. Podle konvence se zadní uhlíkový atom označuje kroužkem a přední bodem. Vazby předního uhlíkového atomu proto vycházejí ze středu kroužku a vazby zadního uhlíku z obvodu kroužku. Způsob kreslení vyplývá z následujícího schématu.



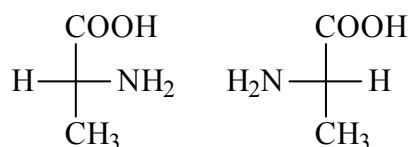
Optická izomerie

Existují předměty, které nejsou ztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem. Takové předměty se nazývají asymetrické nebo také *chirální*. Příkladem jsou např. pravá a levá ruka, které jsou navzájem ve vztahu předmětu a obrazu a nejsou ztotožnitelné (každý si může vyzkoušet, že je to pravda). Existují i molekuly, které mají strukturu, jež je neztotožnitelná s jejím zrcadlovým obrazem. Tyto dvě formy (předmět a obraz) tedy tvoří dva stereoizomery, které se nazývají *enantiomery* a molekuly tohoto typu se nazývají chirální. Podmínka nutná a postačující pro vznik chiralit je *neztotožnitelnost předmětu a obrazu*.

Strukturních znaků, které vedou k chiralitě, je celá řada. Jedním z nich a pravděpodobně nejznámějším je přítomnost asymetrického uhlíku. *Asymetrický uhlík* je uhlík, který má k sobě vázané čtyři různé substituenty. Příkladem takové molekuly s asymetrickým uhlíkem je 2-aminopropanová kyselina (alanin). Asymetrické centrum se často označuje hvězdičkou.

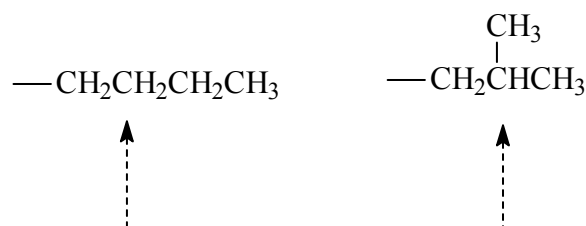


Převědeme tento vzorec do Fischerovy projekce a nakreslíme i jeho zrcadlový obraz, čímž získáme vzorce obou možných *enantiomerů* (počet možných enantiomerů je 2^n , kde n je počet asymetrických center).



Výše uvedené vzorce představují dva enantiomery alaninu. K popisu těchto enantiomerů se nejčastěji používá tzv. *Cahn-Ingold-Prelogova konvence*. Pomocí této konvence se popisuje absolutní konfigurace molekuly.

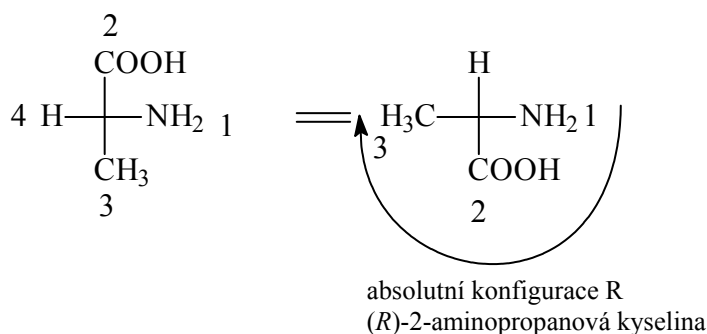
Základem určení absolutní konfigurace je určení tzv. *priority skupin vázaných k asymetrickému centru*. Prioritu určuje atomové číslo atomu bezprostředně vázaného k asymetrickému centru, čím vyšší tím je vyšší i priorita. Pokud jsou dvě skupiny takto vázané stejným atomem pak se pokračuje ve skupině po atomech dále tak dlouho až se narazí na rozdíl. Porovnání těchto rozdílů pak určí skupinu s vyšší prioritou. Vše je vysvětleno názorně ve schématu.



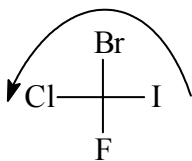
U těchto skupin je rozdíl na druhém uhlíkovém atomu. Na něm je u butylové skupiny vázán jeden atom uhlíku a dva atomy vodíku. U skupiny 2-methylpropylové je na druhém uhlíku vázán jeden atom vodíku a dva atomy uhlíku. Z toho vyplývá, že vyšší prioritu bude mít skupina 2-methylpropylová.

Pokud je ve skupině násobná vazba, pak to má stejný význam jako dvě jednoduché vazby k témuž atomu. Např. při porovnání ethylu a vinylu dostane vyšší prioritu vinyl protože na prvním uhlíku jsou dvě vazby k uhlíku a jedna k vodíku zatímco u ethylu je to jedna vazba k uhlíku a dvě k vodíku.

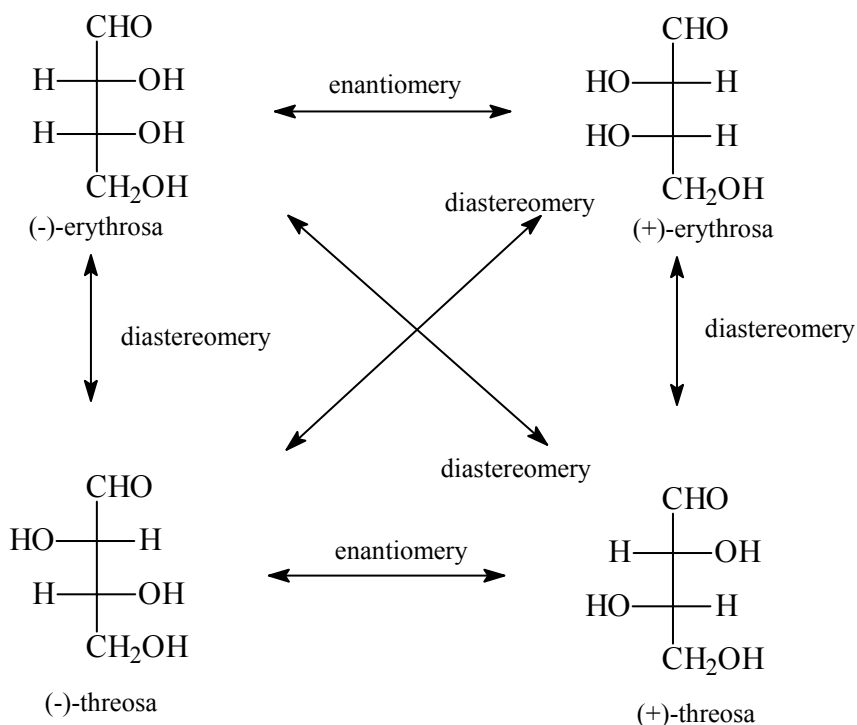
Poté co budou mít všechny skupiny svou prioritu (skupina s nejvyšší prioritou má číslo 1, skupina s nejnižší má číslo 4) seřadíme je tak aby skupina s nejnižší prioritou směřovala směrem za rovinu nákresny. V praxi to znamená, že naorientujeme Fischerův vzorec tak aby skupina s nejnižší prioritou byla nahoře nebo dole. K tomu využijeme pravidla, která byla k manipulaci s Fischerovými vzorci uvedena výše. Poté určíme pořadí zbývajících skupin podle smyslu otáčení hodinových ručiček. Pokud priorita klesá (tj. od 1 do 3) ve směru hodinových ručiček pak se taková absolutní konfigurace označuje jako *R*. V opačném případě se označuje jako *S*. Vždy platí, že má-li asymetrické centrum nějakou absolutní konfiguraci pak jeho zrcadlový obraz má konfiguraci opačnou. Příklad určení absolutní konfigurace na již uvedeném případě alaninu je uveden dále.



Můžeme se setkat i s opačným problémem, tj. napsat Fischerův vzorec konkrétního enantiomeru konkrétní látky. Např. máme-li napsat *S* enantiomer bromchlorfluorjodmethanu CBrClFI. Pořadí priority bude $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Skupinu s nejnižší prioritou umístíme ve vzorci nahoru nebo dolů a zbývajících skupin rozmístíme tak, aby jejich priorita klesala proti směru otáčení hodin.



Fyzikální vlastnosti dvou enantiomerů dané sloučeniny jsou totožné pokud se dané sloučeniny nacházejí v nechirálním prostředí ale liší se v prostředí chirálním (např. jejich rozpustnost je stejná v ethanolu ale liší se v (*R*)-butan-2-olu. Stejná situace je i u jejich chemické reaktivity-oba enantiomery reagují stejně s nechirálními činidly ale různě s činidly chirálními. Významnou fyzikální vlastností, kterou se enantiomery od sebe odlišují je jejich *optická otáčivost* což je schopnost otáčet rovinu polarizovaného světla doleva nebo doprava. Pokud jeden z enantiomerů stáčí rovinu polarizovaného světla doleva pak druhý enantiomer bude tuto rovinu stáčet o stejný úhel doprava. Takovéto sloučeniny se nazývají *opticky aktivní*. Enantiomery se také nazývají *optické izomery*. Směs enantiomerů v poměru 1:1 má nulovou optickou otáčivost a nazývá se *racemát*. Hodnota této otáčivosti se stanovuje v přístroji zvaném *polarimetr*. Sloučeniny stáčející rovinu polarizovaného světla doprava se také označují (+) a doleva (-). Dva enantiomery mohou mít i různou biologickou aktivitu. Sloučenina se dvěma asymetrickými uhlíky může existovat ve čtyřech opticky izomerních formách. Příkladem takovéto sloučeniny je sacharid aldotetrosa jejíž čtyři opticky izomerní formy jsou uvedeny níže spolu s vyznačením vztahů mezi nimi.

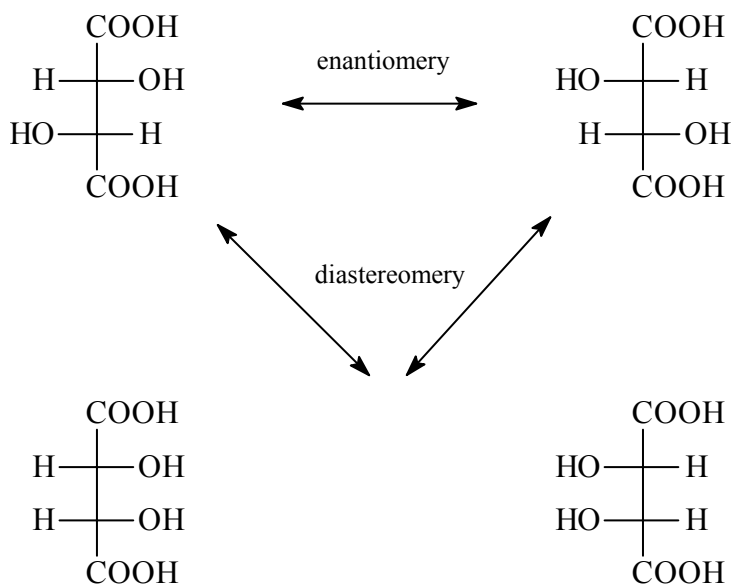


Obě erythroxy jsou navzájem enantiomery a liší se v absolutní konfiguraci na **obou** asymetrických uhlících zatímco erythroxa s threosou se od sebe liší absolutní konfigurací pouze na **jednom** asymetrickém uhlíku a navzájem jsou *diastereomery*. Diastereomery se navzájem liší fyzikálními i chemickými vlastnostmi i v achirálním prostředí.

Pokud má sloučenina dva asymetrické uhlíky a na každém z nich jsou vázány stejné substituenty pak se tato molekula vyskytuje pouze ve třech opticky izomerních formách. Dvě z nich jsou navzájem enantiomery a třetí je vůči nim v diastereomerním vztahu a je

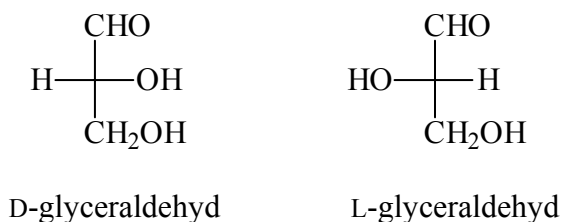
ztotožnitelná se svým zrcadlovým obrazem, tudíž není chirální a není ani opticky aktivní. Nazývá se *mezoforma*. Příkladem takové molekuly je kyselina vinná.

Oba zrcadlové obrazy mezoformy jsou totožné, neboť jeden vznikne z druhého otočením o 180° . Jak bylo již uvedeno, toto otočení je u Fischerovy projekce přípustné neboť vede k molekule se stejnou absolutní konfigurací. Pokud tedy obraz vznikne z předmětu jeho otočením o 180° musí jít o tutěž molekulu.

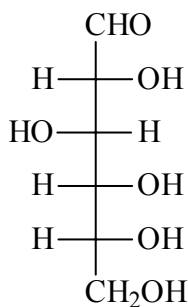


obě tyto formy jsou totožné a tvoří jedinou formu
tzv. *mezoformu*

Závěrem o absolutní konfiguraci je třeba se zmínit ještě o starší konvenci jejího označování, tzv. *L/D konvence*. Tato konvence se dnes používá prakticky výhradně jen u aminokyselin a sacharidů v biochemii. Základní sloučeninou je glyceraldehyd, který se může vyskytovat ve formě dvou enantiomerů, které byly označeny L a D.

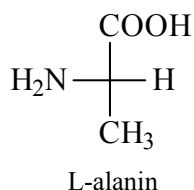
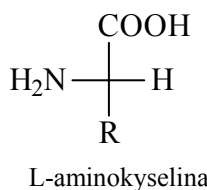


Všechny sacharidy, které mají na posledním asymetrickém uhlíku stejnou absolutní konfiguraci jako D-glyceraldehyd se označují jako D-sacharidy a ty, které ji mají stejnou jako L-glyceraldehyd jako L-sacharidy, např. D-glukosa.



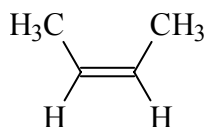
D-glukosa

Podobně se označují aminokyseliny. Všechny základní aminokyseliny tvořící proteiny jsou α -aminokyseliny, které mají na α -uhlíku absolutní konfiguraci L.

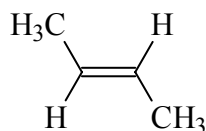


Geometrická izomerie

Dvojná vazba způsobuje, že kolem uhlíků tuto vazbu tvořících není možná volná rotace. Z toho důvodu mohou sloučeniny s nesymetricky substituovanou dvojnou vazbou vykazovat tzv. *geometrickou izomerii*. Příkladem je but-2-en, který může tvořit dva geometrické izomery, které se vzájemně liší polohou methylskupin:



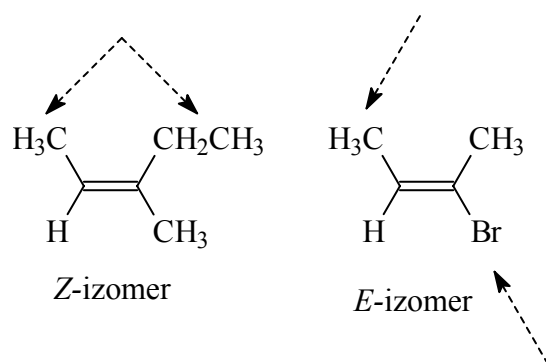
cis-but-2-en



trans-but-2-en

Buten, který má obě methylskupiny na stejné straně dvojně vazby se označuje jako *cis* a ten druhý jako *trans*. Oba tyto geometrické izomery jsou achirální a liší se od sebe fyzikálními i chemickými vlastnostmi.

Označování *cis* a *trans* již v současnosti nevyhovuje a nahrazuje se tzv. *E/Z* konvencí. Princip je podobný jako u konvence *R/S*: na každém z uhlíků dvojně vazby se určí skupina nebo atom s vyšší prioritou (stejným způsobem jako u optické izomerie). Pokud obě skupiny s vyšší prioritou leží na stejné straně dvojně vazby, pak se takovýto izomer označuje jako *Z*, v opačném případě jako *E*.

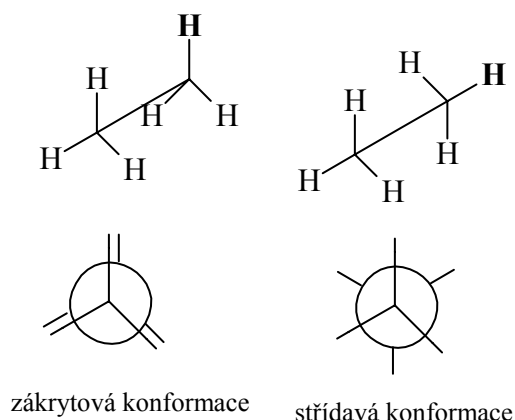


Geometrické izomery za normálních podmínek nepřecházejí plynule jeden v druhý a lze je od sebe oddělit.

Konformace

Jako *konformace* se označují taková neidentická uspořádání atomů v molekule, která vznikají otáčením kolem jedné nebo více jednoduchých vazeb. Dvě molekuly, které se takto liší jsou *konformační izomery*, které se nazývají *konformery* nebo také *rotamery*.

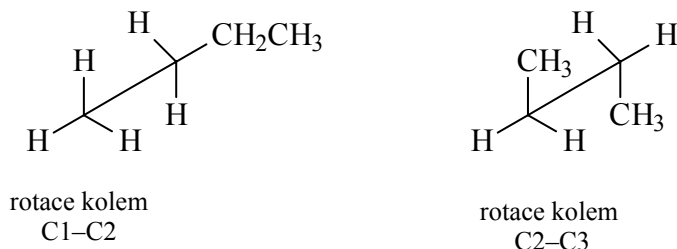
Jako jednoduchý příklad lze uvést molekulu ethanu. Na následujícím schématu jsou uvedeny dvě možné konformace jednak pomocí perspektivního zobrazení a jednak pomocí Newmannovy projekce. Jeden z vodíkových atomů je zobrazen tučně, aby bylo možno pozorovat jak jednotlivé konformace vznikají otočením kolem jednoduché vazby C–C.



Jednotlivé konformace se liší obsahem energie. V případě ethanu je střídavá konformace energeticky výhodnější, protože zde si jednotlivé atomy stericky nejméně překáží. Rychlost rotace roste s rostoucí teplotou. K přechodu mezi jednotlivými konformery postačí jen malé množství energie. Za pokojové teploty není možné jednotlivé konformery ethanu od sebe oddělit, protože tato teplota postačuje k tomu aby jednotlivé konformery přecházely jeden v druhý. Teprve při dostatečně nízké teplotě (asi 50 K) je rotace dostatečně pomalá a konformery lze od sebe oddělit. Jakmile však oddělené konformery vystavíme vyšší teplotě dojde k tomu, že začnou opět přecházet jeden v druhý. Ovšem ne všechny konformery se takto snadno přeměňují. Jsou známy sloučeniny, u kterých je možno jednotlivé konformery izolovat již při pokojové teplotě. Takové konformační izomery se nazývají *atropoizomery* a uvedený strukturální jev se nazývá *atropoizomerie*. Rozdíl mezi atropoizomerií a konformační izomerií je tedy v tom, že atropoizomery je možno za pokojové teploty od sebe oddělit zatímco konformační izomery nikoli.

Výše uvedené konformace jsou jen příkladem možností, konformací může ve skutečnosti existovat nekonečně mnoho, stačí jen nepatrné pootočení kolem jednoduché vazby a je to nová konformace.

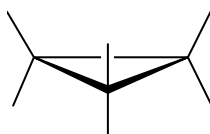
U *n*-butanu se počet možností konformací ještě zvýší, neboť zde můžeme uvažovat i rotaci kolem více vazeb C–C (viz. schéma).



Stereochemie cyklických sloučenin

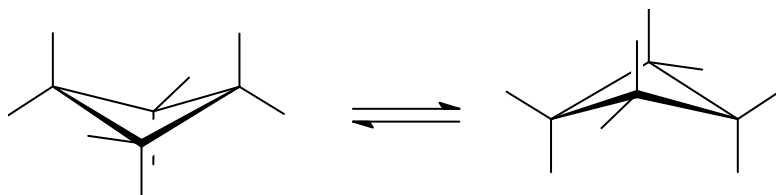
Cyklopropan

Kruh cyklopropanu je rovinný a napjatý. Toto napětí (také nazývané *Baeyerovo pnutí*) je příčinou zvýšené reaktivity cyklopropanu v porovnání s alkanem (Blok 2).

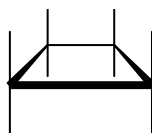


Cyklobutan

Cyklobutan již nemá zcela planární kruh, ale je poněkud přehnutý jak je vidět z obrázku. I cyklobutan má napjatý kruh a jeho reaktivita je oproti alkanům zvýšená, i když je podstatně nižší než u cyklopropanu. U struktury cyklobutanu existuje následující rychlá rovnováha, kdy se struktury rychle překlápí jedna v druhou.

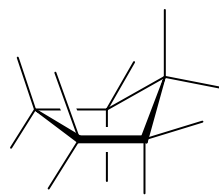


Cyklobutan se často kreslí následujícím způsobem:

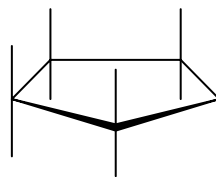


Cyklopentan

Cyklopentan zaujímá strukturu připomínající obálku (I) a často se kreslí způsobem (II).



(I)

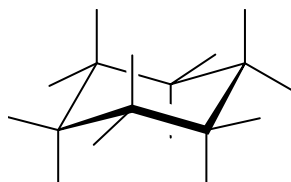


(II)

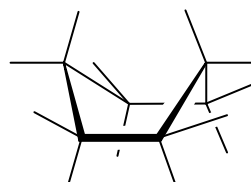
Cyklopentan má ještě menší napětí kruhu než cyklobutan a jeho reaktivita se podobá reaktivitě necyklických alkanů.

Cyklohexan

Cyklohexanový skelet je nejobvyklejší cyklický skelet. Je velmi stabilní a může zaujmout takové uspořádání, které nemá žádné napětí kruhu. V podstatě existují dvě extrémní konformace cyklohexanu: *židličková* a *vaničková*.

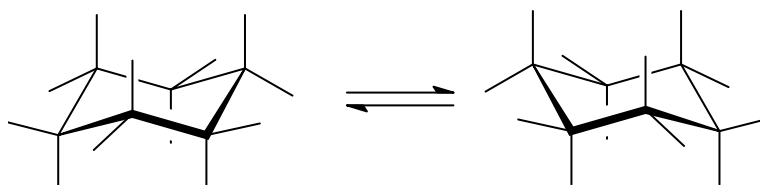


židličková

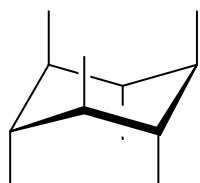


vanička

Židličková konformace je stabilnější a v naprosté většině sloučenin obsahující šestičlenné kruhy tyto zaujmají židličkovou konformaci. U židlička může existovat ve dvou konformacích, které za normální teploty rychle přecházejí jedna v druhou:



Židličková struktura má celkem dva typy vazeb: *axiální* a *ekvatoriální*:

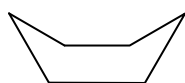


axiální vazby

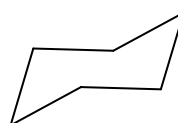


ekvatoriální vazby

Obě konformace cyklohexanu se často pro zjednodušení kreslí následovně:



vanička



židlička

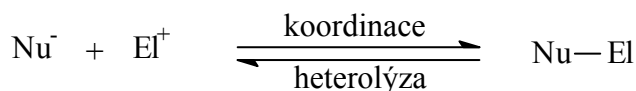
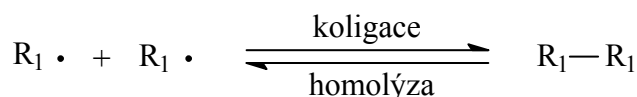
Molekula v prostředí dalších částic

Předchozí výklad se týkal popisu izolované molekuly. Pokud se molekula dostane do prostředí, ve které jsou další molekuly pak může mezi nimi dojít k interakci. Interakce mezi molekulami lze rozdělit na vazebné a nevazebné.

Nevazebné interakce jsou takové, které nevedou ke vzniku chemické vazby. Asi nejvýznamnější interakcí tohoto typu jsou vodíkové vazby.

Vazebné interakce vedou ke vzniku chemické vazby. Takovéto interakce se nazývají *chemické reakce*. Chemická reakce je definována jako děj, při kterém dochází ke vzniku a/nebo zániku kovalentních vazeb. Kovalentní vazba je založena na sdílení dvou elektronů. Může vzniknout nebo zaniknout dvěma způsoby:

1. Obě částice tvořící vazbu každá přispějí jedním elektronem. Takovýto proces vzniku kovalentní vazby se nazývá *koligace*. Opačný proces, tj. štěpení kovalentní vazby na dvě částice z nichž každá obdrží po jednom elektronu z původní vazby se nazývá *homolýza*. Tyto částice s nepárovými elektrony se nazývají *radikály*.
2. Jedna částice poskytuje do vazby oba elektrony (je donorem elektronového páru) a druhá neposkytuje žádný elektron (je akceptorem elektronového páru). Donor elektronového páru se nazývá *nukleofil* a akceptor je *elektrofil*. Vznik vazby tímto způsobem se nazývá *koordinace* a opačným procesem je *heterolýza*.



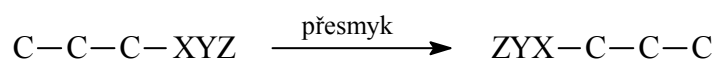
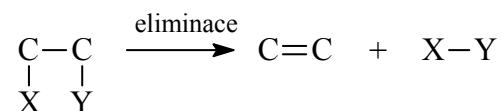
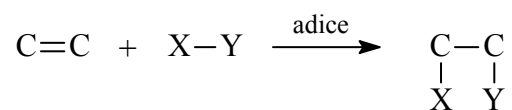
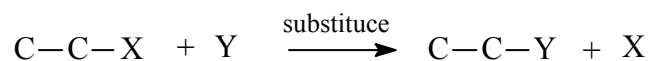
Chemické reakce lze klasifikovat jako substituce, adice, eliminace a molekulární přesmyky.

Substituční reakce jsou takové reakce, při kterých je atom nebo skupina atomů v molekule nahrazována (substituována) jiným atomem nebo skupinou atomů.

Adiční reakce jsou reakce při kterých dochází ke spojení dvou molekul. Při adici klesá řád násobné vazby-dvojná se mění na jednoduchou a trojná na dvojnou.

Eliminace je reakce, při které dochází k odštěpování molekuly z jiné molekuly-jedná se o opak adičních reakcí. Na molekule, ze které dochází k odštěpování se vytváří násobná vazba.

Molekulární přesmyky jsou reakce, při nichž se na jednom místě molekuly odštěpí skupina a na jiném místě této molekuly se připojí skupina téhož složení. Přesmyky mohou mít intermolekulární a intramolekulární průběh.



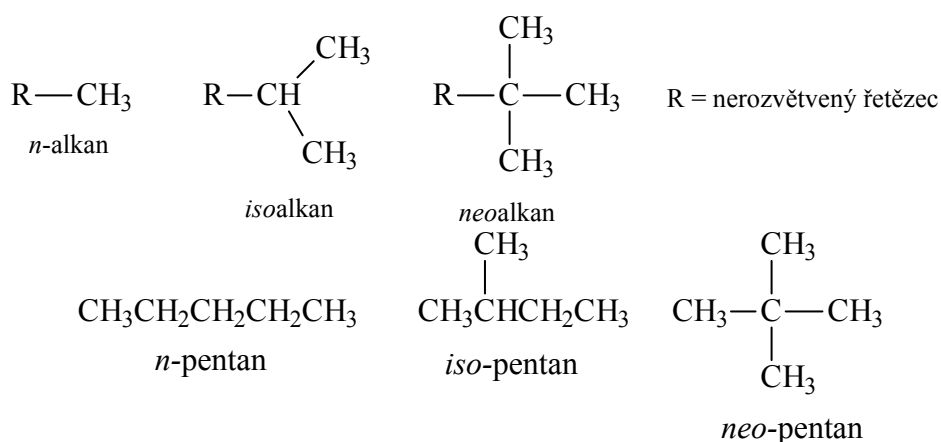
Molekuly se při chemických reakcích samovolně přeměňují tak, aby dosáhly stavu s co nejmenším množstvím energie a tím i co nejstabilnějšího. Proto z možných reakčních průběhů bude převažovat ten, který povede k nejstabilnějšímu systému. Stabilita znamená malou reaktivitu protože pokud je molekula ve stabilním stavu nemá tendenci se chemicky přeměňovat. Uskutečnění chemické přeměny takové molekuly znamená vynaložit energii.

Alkany

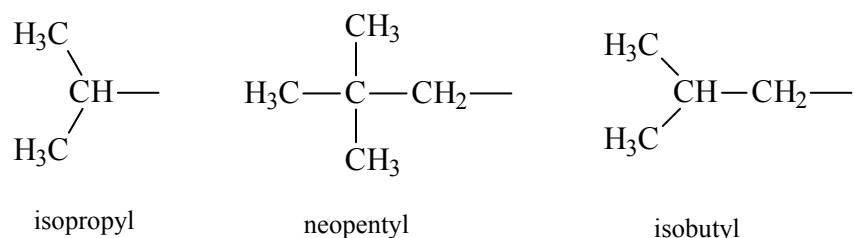
Alkany jsou uhlovodíky obecného vzorce C_nH_{2n+2} . Ve své molekule obsahují pouze jednoduché vazby C–C a C–H.

Názvosloví alkanů

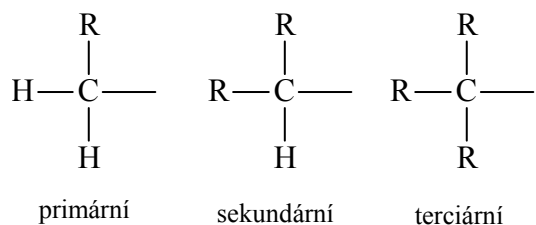
Principy názvosloví jsou uvedeny v kapitole Názvosloví. Kromě toho se u alkanů často používají předpony *n-*, *iso-* a *neo-*. Předpona *n-* se dává před název alkanu s nerozvětveným řetězcem. Předpona *iso-* označuje alkany nebo jejich deriváty, které mají 2 methylové skupiny na konci jinak nevětveného řetězce a předpona *neo* se používá pro uhlovodíky, které mají 3 methylskupiny na konci jinak nevětveného řetězce.



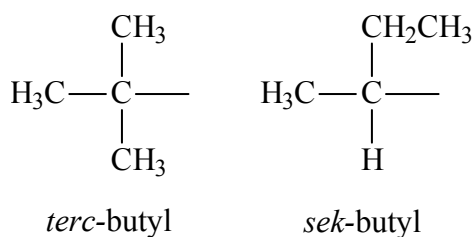
Stejné předpony se používají i u některých alkylů.



Alkylové skupiny se klasifikují podle počtu atomů vodíku na uhlíkovém atomu č.1 jako primární, sekundární a terciární:



V souladu s tím se takto označují i některé alkyly:



Vlastnosti, výskyt a použití

Nižší alky (methan až butan) jsou za normálních podmínek plyny. Pentan až alkan C_{17} (heptadekan) jsou kapaliny a alky od C_{18} (oktadekan) výše jsou pevné látky připomínající vosk (od toho je rovněž odvozen i jiný název pro alky-parafíny). Alky jsou lehčí než voda, jedná se o látky s nejnižší hustotou ze všech tříd organických sloučenin. Ve vodě jsou nerozpustné. Všechny alky jsou hořlavé a se vzduchem tvoří výbušnou směs.

Methan je hlavní složkou zemního plynu. V přírodě vzniká rozkladem celulosy (bahenní plyn). Rovněž tak se tvoří v dolech při přeměně hnědého uhlí v černé (důlní plyn). Tvoří součást atmosféry některých planet sluneční soustavy a tvořil i součást původní praatmosféry Země.

Reakce alkanů

Alky patří mezi málo reaktivní sloučeniny. Za nízkých teplot se chovají inertně k řadě reaktivních činidel. Reagují teprve za vyšších teplot a tyto reakce mají většinou radikálové mechanismy a vedou k řadě produktů.

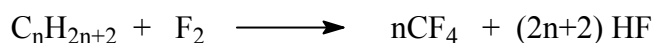
Oxidace

Nejdůležitější reakce alkanů. Úplným spálením alkanu v přebytku kyslíku vzniká oxid uhličitý a voda. Při reakci se uvolňuje značné množství tepla (využití při vytápění apod.). Při nedokonalém spalování vzniká uhlík (saze) a velmi toxický oxid uhelnatý.

Oxidaci za kontrolovaných podmínek (především množství kyslíku) vzniká směs oxidačních produktů (alkoholy, peroxosloučeniny, karbonylové sloučeniny, karboxylové kyseliny, CO_2).

Halogenace

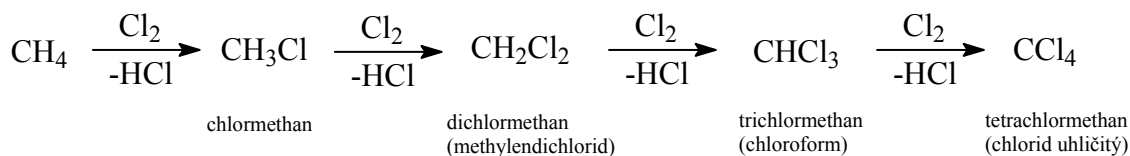
Reakcí alkanů s halogeny vznikají halogenované alky. Z praktického hlediska jsou významné pouze chlorace a bromace. Reakce s elementárním fluorem je totiž tak silně exotermní, že je těžko zvládnutelná a má explozivní průběh. Při reakci dochází k rozbití molekuly alkanu za vzniku CF_4 a HF:



Jodace alkanů za obyčejné teploty neprobíhá, jedná se o endotermní reakci.

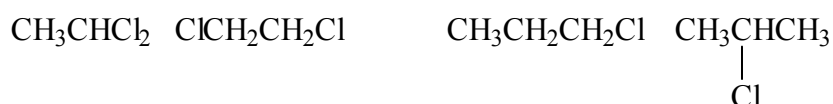
K chloraci dochází po zahřátí směsi alkanu s chlorem nebo při ozáření této směsi ultrafialovým zářením (*iniciaci*). Při reakci vzniká směs halogenalkanů.

Pro případ methanu lze reakci popsat takto: v prvním kroku dochází k náhradě (substituci) jednoho vodíkového atomu methanu za chlor. Produktem reakce je chlormethan. Ten má ještě další tři atomy vodíku, které rovněž mohou být nahrazeny chlorem za vzniku dichlormethanu, trichlormethanu až tetrachlormethanu.



Vodík z původního alkanu se přeměňuje na chlorovodík. Ke vzniku této směsi dochází vždy i při použití poměru 1 molu alkanu na jeden mol halogenu. Poměr jednotlivých produktů lze do jisté míry ovlivnit volbou poměru alkan:halogen. Vzniklá směs produktů se dělí destilačně.

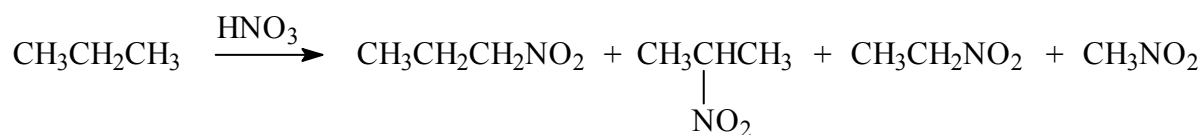
Chlorace vyšších alkanů je podobná jako u methanu, jen směs produktů je pestřejší. Např. u ethanu jsou možné dva různé dihalogenderiváty a v případě propanu jsou možné už dva různé monochlororderiváty:



Bromace alkanů je méně exotermní a pomalejší než chlorace.

Nitrace

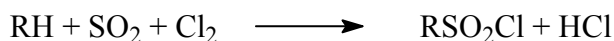
Nitrace je další důležitou reakcí alkanů. Provádí se reakcí alkanů s kyselinou dusičnou v plynné fázi. Produkty reakce jsou nitroalkany. Reakce opět mají radikálový mechanismus. Vzhledem k vysoké reakční teplotě dochází u vyšších alkanů rovněž k rozbití vazeb C–C a produkty jsou i nižší nitroalkany (tj. v případě nitrace propanu kromě obou možných nitropropanů vznikají i nitroethan a nitromethan):



Nitroalkany jsou důležité jako rozpouštědla, raketová paliva a jako meziproducty v organické syntéze.

Sulfochlorace

Při sulfochloraci dochází k reakci mezi alkanem a směsí SO₂ a Cl₂. Produkty reakce jsou alkansulfonylchloridy. Alkansulfonylchloridy odvozené od alkanů s dlouhým řetězcem (C₁₀–C₂₀) jsou meziproducty pro výrobu detergentů.



Krakování

Tepelné krakování je odborný název pro pyrolýzu uhlovodíků. Jedná se o krátkodobé zahřívání uhlovodíků za nepřístupu vzduchu na 400–500 °C. Přitom dochází k rozbití vazeb, především C–C. Celý proces má radikálový průběh. Vznikají tak uhlovodíky s kratšími řetězci. Hlavními produkty krakování jsou nižší alkany a nenasycené uhlovodíky C₂ až C₄. Např. krakování propanu:



Vedle tepelného krakování existuje *krakování katalytické*. Zde se k rozbití molekuly alkanu nepoužívá tak vysokých teplot ale zahřívá se na nižší teploty v přítomnosti katalyzátorů na bázi zeolitů. Průběh reakce je iontový. Při tomto procesu vznikají hlavně rozvětvené alkany, cykloalkany a aromáty zatímco zastoupení alkenů je nízké.

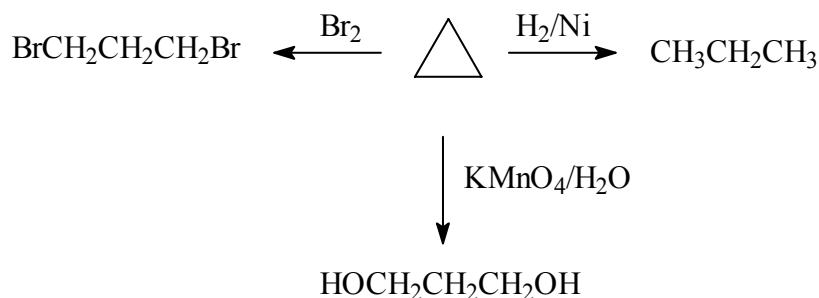
Cykloalkany

Cykloalkany jsou uhlovodíky obecného vzorce C_nH_{2n} . Ve své molekule obsahují opět pouze jednoduché vazby C–C a C–H. Na rozdíl od alkanů však mají cyklickou strukturu.

Nejjednodušším cykloalkanem je cyklopropan. Je to bezbarvý plyn používaný jako inhalační narkotikum. Významným cykloalkanem je cyklohexan. Je to bezbarvá kapalina a používá se jako rozpouštědlo a jako meziprodukt pro výrobu řady významných produktů.

Reakce cykloalkanů

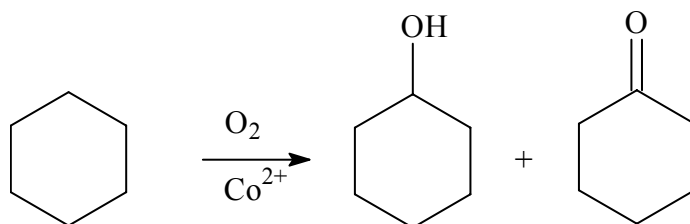
Nižší cykloalkany (cyklopropan a cyklobutan) se od acyklických alkanů liší podstatně vyšší reaktivitou. Ta je dána úhlovým napětím jejich kruhů. Zatímco u sp^3 hybridizovaných alkanů svírají vazby úhel cca 109.5° u cyklopropanu to je 60° . Celý systém je tudíž napjatý a to se projevuje zvýšeným obsahem energie. Celé se to podobá napjaté pružině. Při reakci proto snadno dochází k otevření kruhu, čímž se toto kruhové napětí uvolní. Základní reakce *cyklopropanu* jsou uvedeny ve schématu.



Ze schématu vyplývá, že dochází k rozpadu vazby C–C a k otevření kruhu přičemž na každý konec se připojí jedna část činidla. Při hydrogenaci tedy vzniká propan, při bromaci 1,3-dibrompropan a při hydroxylaci propan-1,3-diol.

Cyklobutan poskytuje podobné reakce ale štěpení kruhu už není tak snadné jako u cyklopropanu (to je dáno menším napětím kruhu). Např. hydrogenační štěpení kruhu na butan probíhá až při 200°C .

Cyklopentan a *cyklohexan* už jsou podobně nereaktivní jako acyklické alkany v důsledku velmi malého nebo žádného kruhového napětí. Reagují tudíž až při vysokých teplotách radikálovým mechanismem. Průmyslově významná je oxidace cyklohexanu kyslíkem za přítomnosti solí Co^{2+} při které vzniká směs cyklohexanolu a cyklohexanonu.



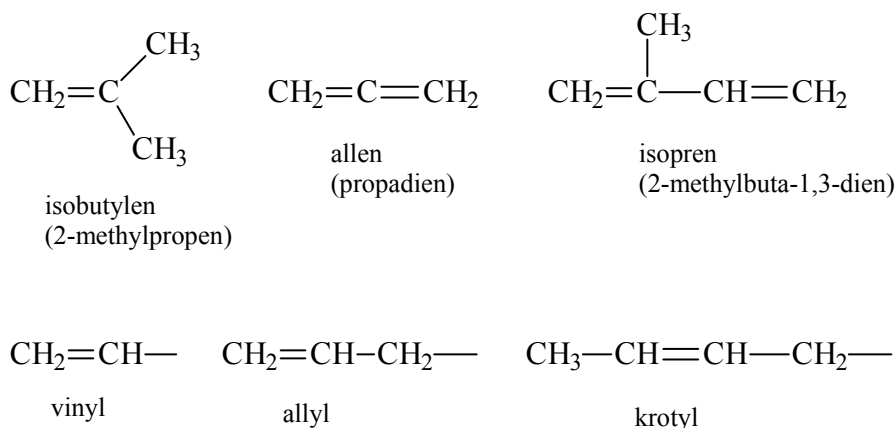
O struktuře cyklohexanu viz. kapitola Stereochemie.

Alkeny

Alkeny jsou uhlovodíky, které ve své molekule obsahují dvojnou vazbu C=C. Nejjednodušším alkenem je ethen (ethylen). Za normálních podmínek jsou alkeny C₂-C₄ plyny, do C₁₇ jsou to kapaliny a vyšší alkeny jsou pevné látky. Opět se jedná o látky s menší hustotou než voda, hořlavé a ve vodě nerozpustné.

Názvosloví alkenů

Tvorba systematických názvů alkenů byla ukázána v kapitole Názvosloví. Vedle toho se často používá triviálních názvů z nichž některé jsou ukázány dále. Rovněž tak i pro některé alkylové zbytky se používá triviálních názvů.

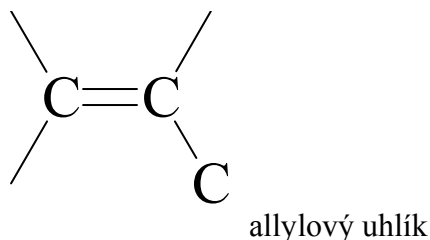


Ethen a propen mají triviální názvy ethylen a propylen.

Vzhledem k tomu, že mnohé alkeny mohou vykazovat geometrickou izomerii, je třeba i tuto skutečnost zahrnout do názvu. Pravidla jsou uvedena v kapitole Stereochemie.

Reakce alkenů

Alkeny jsou mnohem reaktivnější než alkany. V podstatě mají dvě centra reaktivity: dvojnou vazbu a uhlík v jejím sousedství (tzv. *allylový uhlík*).

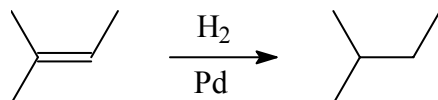


Pro dvojnou vazbu jsou typické adice. U alkenů, které nejsou substituované žádnou elektronakceptorní skupinou se jedná o elektrofilní a radikálové adice.

Hydrogenace

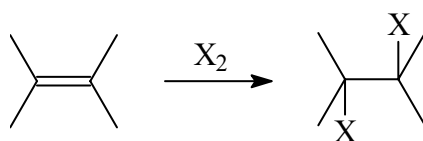
Hydrogenace je adice vodíku. Probíhá v přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů (Ni, Pd, Pt). Hydrogenace alkenů vede k nasycení dvojné vazby za vzniku alkanů. Reakce se neomezuje na jednoduché alkeny, ale probíhá i u dienů a polyenů, cykloalkenů a derivátů uhlovodíků,

které vedle dvojné vazby obsahují další substituenty, jež se mohou ale nemusí redukovat současně s touto dvojnou vazbou.

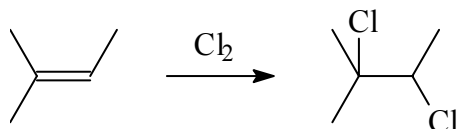


Adice halogenů

Adice halogenů na dvojnou vazbu vede k vicinálním dihalogenderivátům (pojem vicinální viz. kapitola Stereochemie).

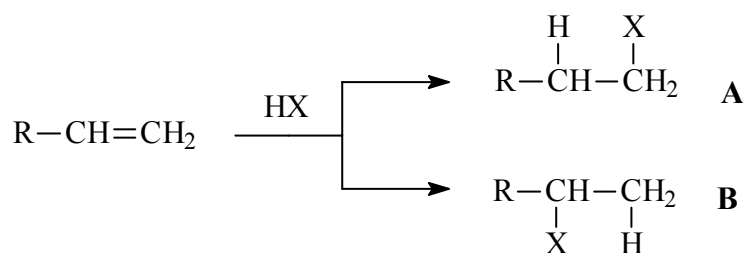


Adice bromu probíhá snadno již za normální teploty a vedle preparativních účelů slouží rovněž k důkazu násobné vazby (při protřepání sloučeniny obsahující násobnou vazbu s bromovou vodou dochází k jejímu odbarvení). Adice chloru probíhá ještě snadněji a adice fluoru je tak exotermní, že dochází k explozivnímu spálení organické látky na CF_4 a HF . Adice jodu naopak probíhá pomalu.



Adice halogenovodíků

Na rozdíl od vodíku nebo halogenů je halogenovodík nesymetrickým činidlem. Při jeho adici na nesymetrický alken je možno napsat dva produkty **A** a **B**:

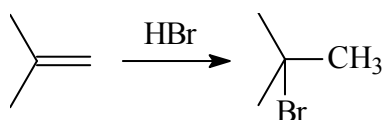


Pro případ adice nesymetrického činidla platí tzv. *Markovnikovo pravidlo*:

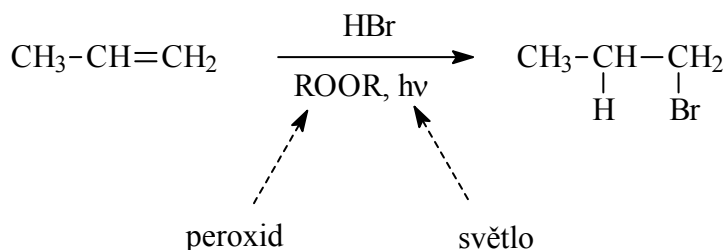
Při adici nesymetrického činidla na nesymetrický alken se těžší část činidla připojí na uhlíkový atom nesoucí menší počet vodíkových atomů.

Aplikujeme-li toto pravidlo na adici halogenovodíku vyjde nám, že vzniká produkt **B**, neboť těžší částí činidla je halogen.

Při adici halogenovodíků na alkeny tedy vznikají halogenalkany. Reaktivita halogenovodíků klesá v pořadí $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.



Bromovodík se může na nesymetrický alken adovat také *proti Markovnikovu pravidlu*. K tomu dochází tehdy je-li adice bromovodíku prováděna za přítomnosti peroxidů a světla. Přítomnost peroxidů vede k tomu, že reakce má radikálový průběh.

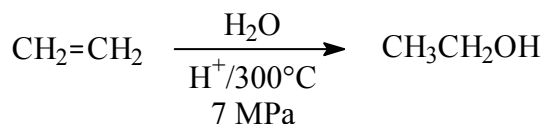


Tato reakce se nazývá *Kharaschova adice* a probíhá jen u bromovodíku. Ostatní halogenovodíky se radikálově neadují.

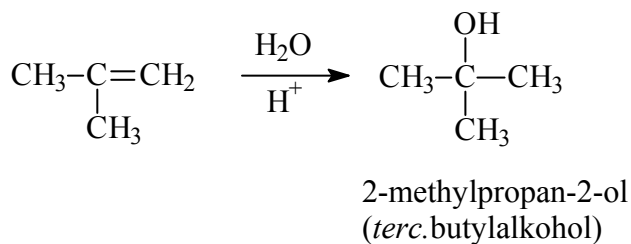
Je zřejmé, že obě adice bromovodíku se vhodně doplňují.

Adice vody

Adice vody se rovněž nazývá *hydratace*. Probíhá podle Markovnikova pravidla a z alkenů při ní vznikají alkoholy. Těžší částí činidla je OH. Adice vody je kysele katalyzovaná což znamená, že probíhá v přítomnosti minerálních kyselin (H_2SO_4 , H_3PO_4). Např. z ethenu se takto průmyslově vyrábí ethanol:

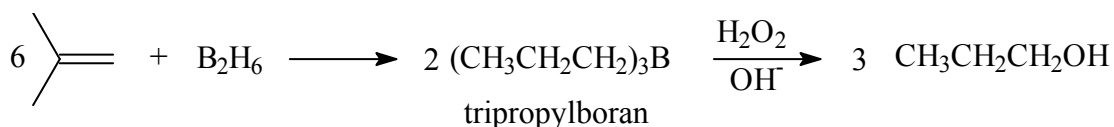


Jak již bylo uvedeno, reakce probíhá podle Markovnikova pravidla což lze demonstrovat na příkladu adice vody na methylpropen:

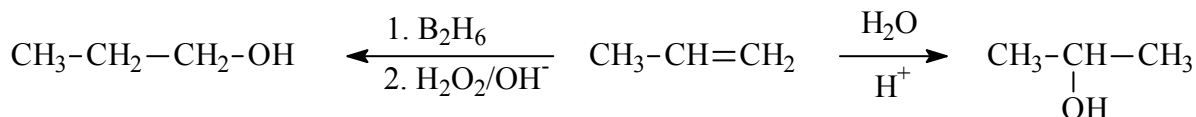


Hydroborace

Hydroborace alkenů znamená jejich reakci s diboranem. Reakce probíhá jako protimarkovnikovská adice (to vyplývá z mechanismu a ze skutečnosti, že elektronegativita boru je nižší než elektronegativita vodíku). Při reakci vznikají trialkylborany.

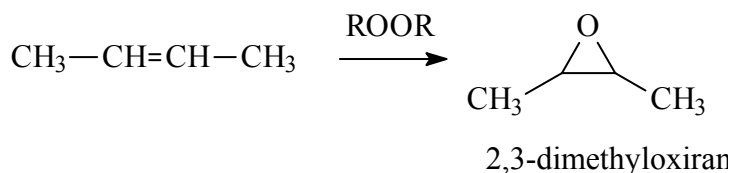


Trialkylborany lze oxidovat peroxidem vodíku v alkalickém prostředí na alkoholy. Tato reakce se tedy doplňuje s adicí vody na alkeny, při které vznikají alkoholy opačné (podle Markovnikova pravidla)-viz příklad:



Epoxidace

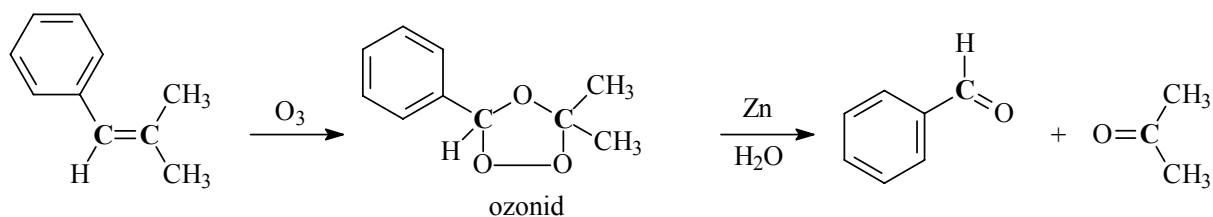
Epoxidace alkenů je jejich reakce s peroxosloučeninami. Peroxosloučeniny jsou sloučeniny, které ve své molekule obsahují peroxidickou vazbu $-\text{O}-\text{O}-$.



Při reakci vznikají sloučeniny typu epoxidů. Na reakci lze v podstatě nahlížet tak, že se jedná o adici atomu kyslíku na oba uhlíkové atomy dvojné vazby současně. Názvy těchto sloučenin se odvozují od základního epoxidu vzniklého epoxidací ethenu, který se nazývá *oxiran*.

Ozonolýza

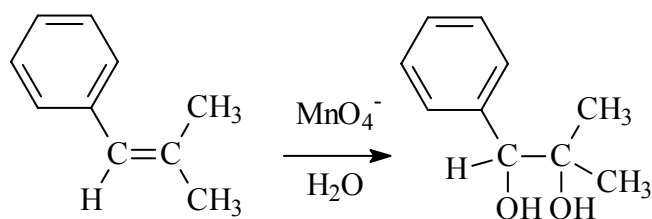
Reakcí alkenů s ozonem vznikají sloučeniny zvané *ozonidy*. Tyto sloučeniny jsou nestabilní a náchylné k explozivnímu rozkladu. Jejich redukcí vznikají příslušné karbonylové sloučeniny.



Reakce má spíše analytický význam, podle vzniklých produktů lze odvodit strukturu výchozího alkenů.

Hydroxylace

Reakce alkenů s manganistanem při neutrálním pH nebo s oxidem osmičelým vede k vicinálním diolům:

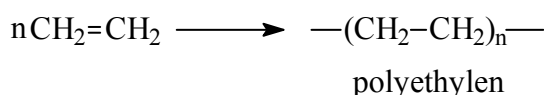


1-fenyl-2-methylpropan-1,2-diol

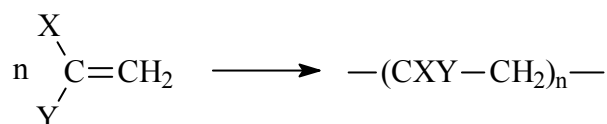
Reakce s manganistanem slouží jako další *test přítomnosti násobné vazby*—při reakci mizí fialové zabarvení manganistanu a vzniká tmavě hnědý MnO_2 .

Polymerace

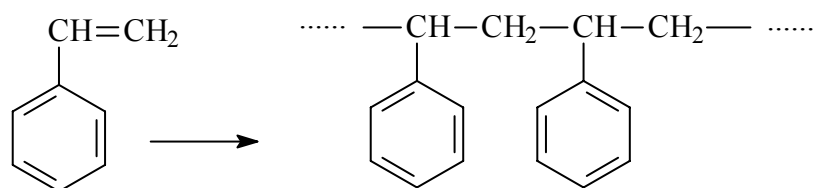
Při této reakci dochází k řetězové adici mnoha molekul alkenů. Např. pro ethen lze napsat následující reakční schéma:



Při polymeraci ethenu tak vzniká polyethylen. Polymeraci lze rozdělit podle průběhu na radikálovou a iontovou. Radikálová polymerace probíhá při vysokém tlaku (100-300 MPa) a teplotách (80-300 °C). Iontová polymerace probíhá při –90 °C za přítomnosti AlCl_3 nebo BF_3 . Polymerace je velmi důležitou průmyslovou reakcí, slouží k výrobě mnoha polymerů s širokým použitím. Obecně lze polymeraci znázornit schématem:

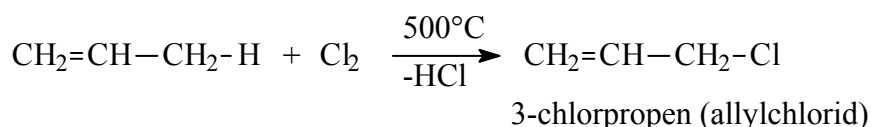


Jednotlivé molekuly alkenů se nazývají *monomery*. Polymerace je velmi důležitou průmyslovou reakcí, slouží k výrobě mnoha polymerů s širokým použitím. Mezi ně patří např. polyvinylchlorid ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{H}$), polystyren ($\text{X}=\text{fenyl}$, $\text{Y}=\text{H}$) apod. Např. polymerace styrenu:



Allylová chlorace

Zatímco při reakci chloru s např. propenem za nízké teploty dochází k adici na násobnou vazbu tak při vyšších teplotách dominuje substituce allylového vodíku:

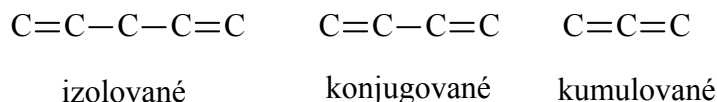


Dieny

Dieny jsou sloučeniny se dvěma dvojnými vazbami.

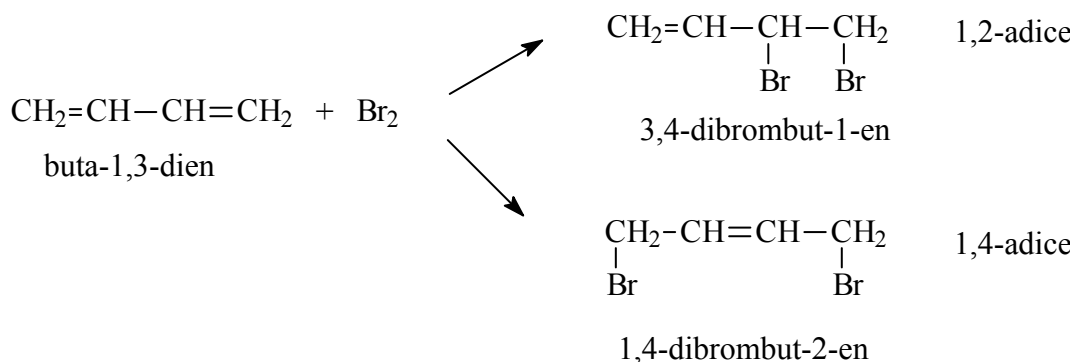
Reakce dienů

Charakteristický vliv na reakci dienů má *vzájemná poloha dvojných vazeb*. Jsou možné celkem tři případy které jsou znázorněny v následujícím schématu:



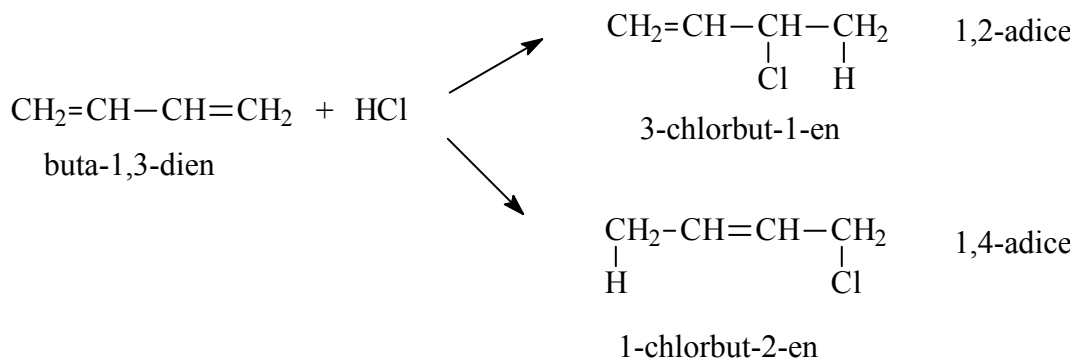
Dieny s izolovanými dvojnými vazbami reagují podobně jako jednoduché alkeny neboť dvojná vazba se navzájem neovlivňuje (jsou izolovány dvěma nebo více jednoduchými vazbami).

Konjugované dieny vykazují anomálie. Je to způsobeno tím, že elektrony π jsou v jejich molekulách delokalizované. Kromě obvyklé 1,2-adice kterou jsme poznali v případě jednoduchých alkenů zde probíhá i 1,4-adice jak je znázorněno v následujícím schématu:



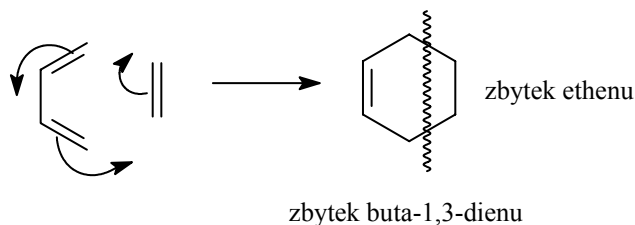
Adice 1,2 probíhá rychleji ale produkt adice 1,4 je stálější. Vhodnou volbou podmínek můžeme zajistit, že převládá buď produkt jedné nebo druhé reakce. Při nízkých teplotách (-80°C) převládá produkt adice 1,2 zatímco při vyšších teplotách ($+40^\circ\text{C}$) je převládajícím produktem produkt 1,4 adice. Oba tyto produkty samozřejmě mohou adovat další molekulu bromu za vzniku stejného produktu-v případě buta-1,3-dienu je to 1,2,3,4-tetrabrombutan.

Při 1,2 adici nesymetrických činidel platí Markovnikovo pravidlo:



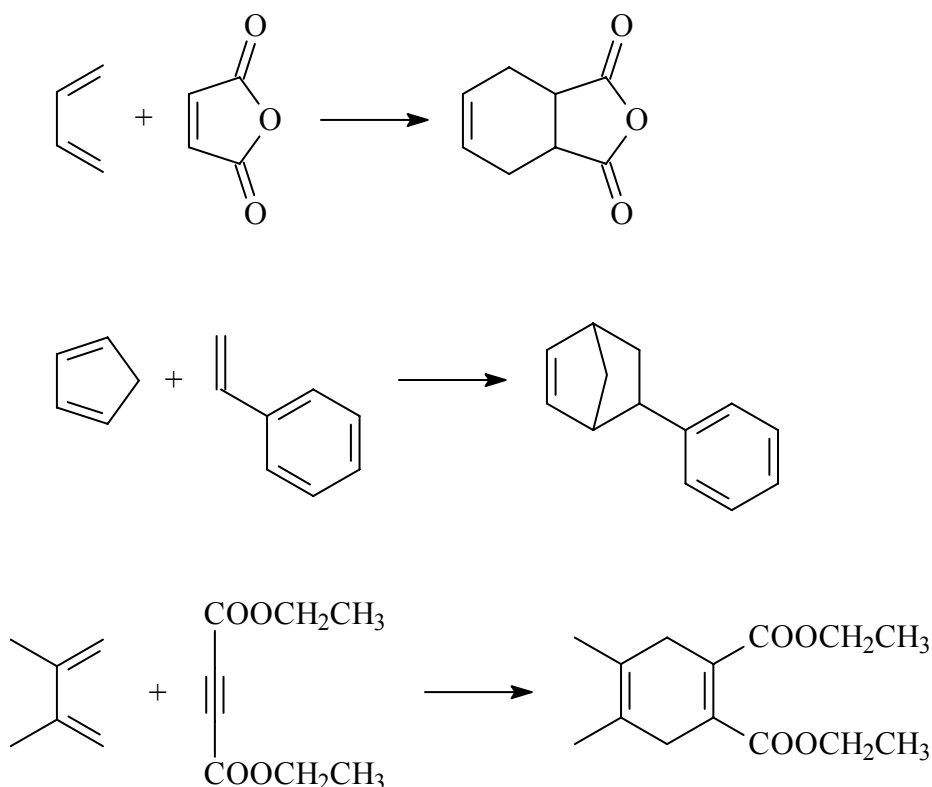
Diels-Alderova reakce

Tato reakce patří mezi tzv. *cykloadice*. Je to reakce mezi konjugovaným dienem a dienofilem. Dienofilem může být jakákoli sloučenina s násobnou vazbou. Klasickým příkladem je reakce mezi buta-1,3-dienem a ethenem:



Šipky ukazují pohyb π -elektronů. Všechny se musí pohybovat stejným směrem. Je přitom lhostejné jakým, jestli po nebo proti směru hodinových ručiček. Ve schématu je rovněž ukázáno kterou část molekuly produktu tvoří zbytek původního dienu a kterou zbytek původního dienofilu.

Při reakci vždy vzniká šestičlenný kruh. V následujícím schématu jsou uvedeny některé další příklady Diels-Alderovy reakce:



Alkyny

Alkyny jsou alifatické uhlovodíky obecného vzorce C_nH_{2n-2} . Ve své molekule obsahují trojnou vazbu.

Nejjednodušším alkynem je ethyn (triviálním názvem acetylen). Je to bezbarvý plyn etherového zápachu s narkotickými účinky. Při zvýšeném tlaku může explodovat a proto jej není možno zkapařňovat. Acetylen je hořlavý a se vzduchem tvoří výbušnou směs. Převazuje

se v ocelových lahvích rozpuštěný v acetonu, kterým je napuštěn porézní materiál (dissous plyn). Používá se zejména pro sváření (ve směsi s kyslíkem).

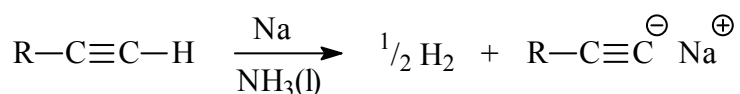
Názvosloví alkynů

Prakticky úplně se používají systematické názvy, jejichž tvorba je vysvětlena v kapitole Názvosloví.

Reakce alkynů

Hlavním centrem reaktivity je trojná vazba. Na ní mohou probíhat adice elektrofilní a radikálové (stejně jako u alkenů) a na rozdíl od alkenů i adice nukleofilní.

Alkyny $R-C\equiv C-H$ mající trojnou vazbu na konci se též nazývají *terminální alkyny*. Vodík vázaný na uhlíku této trojné vazby je relativně kyselé (pK_a ethynu je cca 25). Dostatečně silné báze jej můžou odtrhnout a alkyny pak tvoří odpovídající soli zvané *acetylidy*.



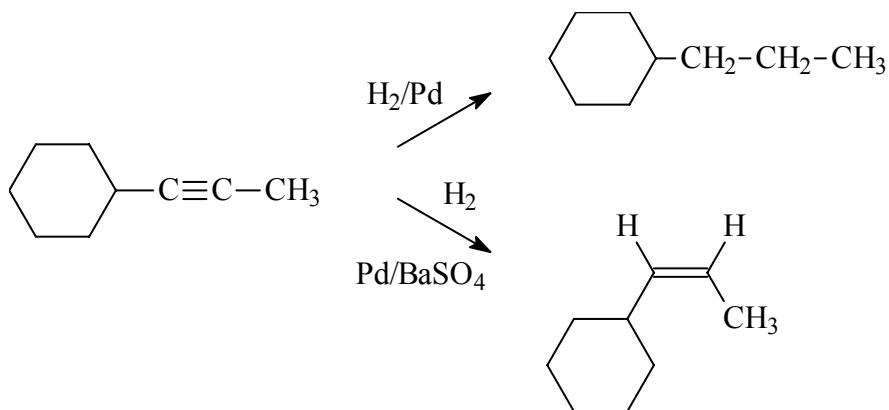
Obzvláštní význam má acetylid vápenatý CaC_2 též zvaný karbid vápníku který lze vyrobit reakcí CaO s koksem za vysokých teplot. Dříve se jeho reakcí s vodou vyráběl acetylen. Dnes se dává přednost energeticky méně náročné pyrolýze zemního plynu.



Suché acetylidy těžkých kovů se explozivně rozkládají při nárazu.

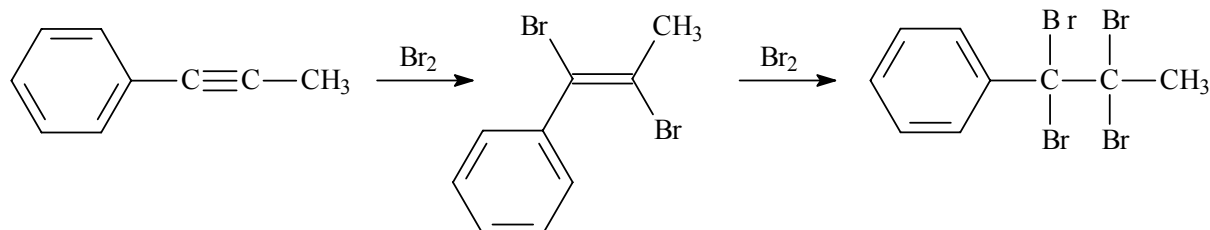
Hydrogenace

Adice vodíku na alkyny může probíhat až na alkany přes mezistadium alkenů. Při použití obvyklých hydrogenačních katalyzátorů (Ni , Pt , Pd) reakce probíhá přímo až na alkan. Mezistadium alkenů lze zachytit tehdy pokud snížíme aktivitu katalyzátoru (provedeme tzv. „otravu“ katalyzátoru). Tuto aktivitu lze snížit přidávkou sirných sloučenin (tzv. katalytických jedů). Obvyklým deaktivovaným katalyzátorem je tzv. *Lindlarův katalyzátor* ($Pd+BaSO_4+chinolin$). Při této reakci dochází k *cis* adici vodíku na trojnou vazbu.



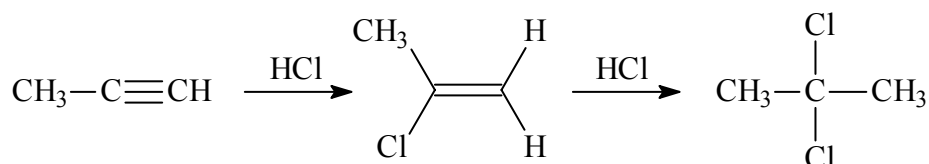
Adice halogenů

Adice probíhá podle daného schématu. Na rozdíl od alkenů je zde možná adice celkem dvou molekul činidla za vzniku tetrahalogenovaného alkanu.



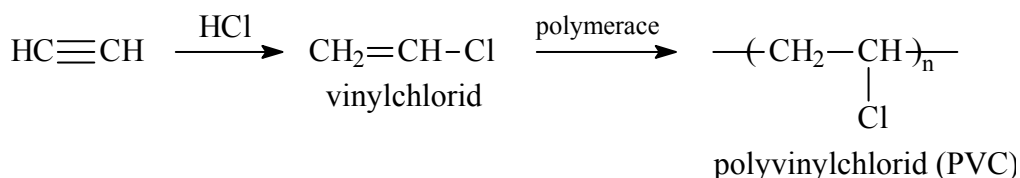
Adice halogenovodíků

Stejně jako u alkenů i tato adice nesymetrického činidla probíhá podle Markovnikova pravidla. Opět je zde možná reakce do dvou stupňů.

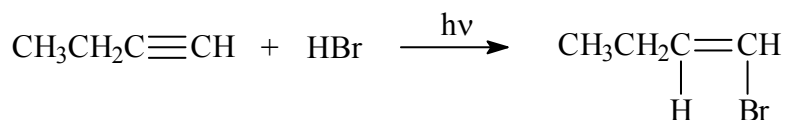


Při reakci do druhého stupně vzniká geminální dihalogenderivát.

Adice chlorovodíku na ethyn do prvního stupně vede k chlorethenu (vinylchloridu), což je významný monomer pro výrobu PVC (polyvinylchloridu).

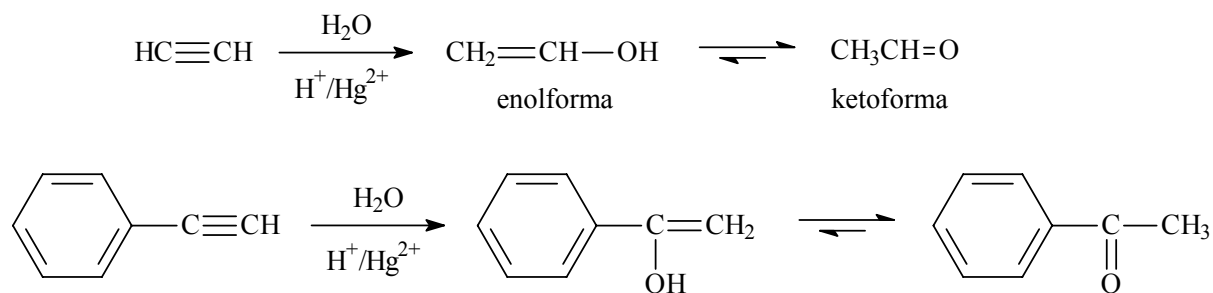


Stejně jako u alkenů tak i u alkynů je možná radikálová adice bromovodíku (*Kharaschova adice*). Adice je protimarkovnikovská.



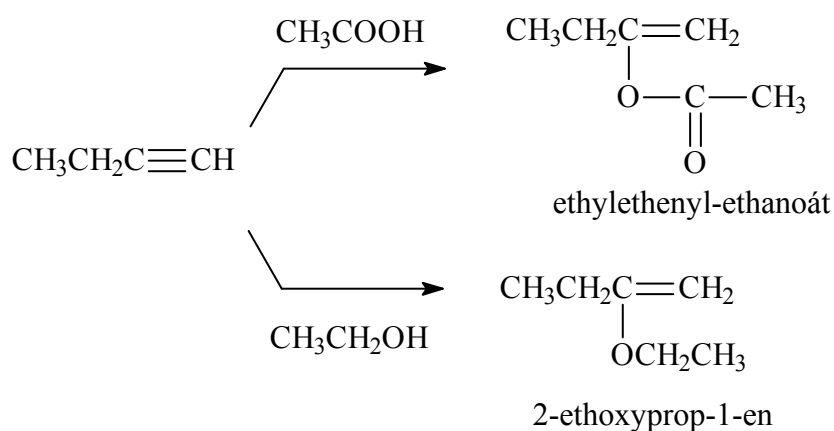
Hydratace

Kysele katalyzovaná hydratace alkynů rovněž probíhá podle Markovnikova pravidla. Na rozdíl od alkenů se musí reakce navíc katalyzovat rtuťnatou solí (tzv. *Kučerovova reakce*). Přechodně vzniká nestálý enol, který přesmykuje na stabilnější karbonylovou sloučeninu.



Celý tento proces přesmyku se nazývá *keto-enolová tautomerie*.

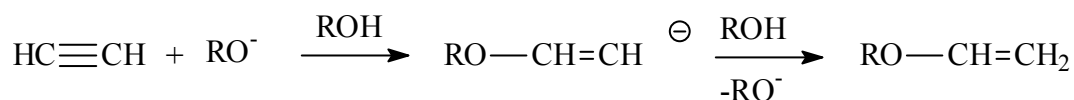
Analogickým způsobem probíhají adice molekul alkoholů a karboxylových kyselin. Vznikají tak odpovídající alkenylethery a alkenylestery. V těchto případech se keto-enolová tautomerie neuplatňuje neboť na molekule není kyselý vodík (a ani enolforma) schopný přesmyku (na rozdíl od enolů, které mají kyselý vodík na skupině $-\text{OH}$).



Sloučeniny takto vzniklé jsou významnými monomery.

Nukleofilní adice

Na rozdíl od obyčejných alkenů, kde nukleofilní adice neprobíhá, je tato adice možná u alkynů. Acetylen např. reaguje s alkoholáty (= nukleofily) v alkoholu za tlaku. Tak vznikají alkylnylethery:



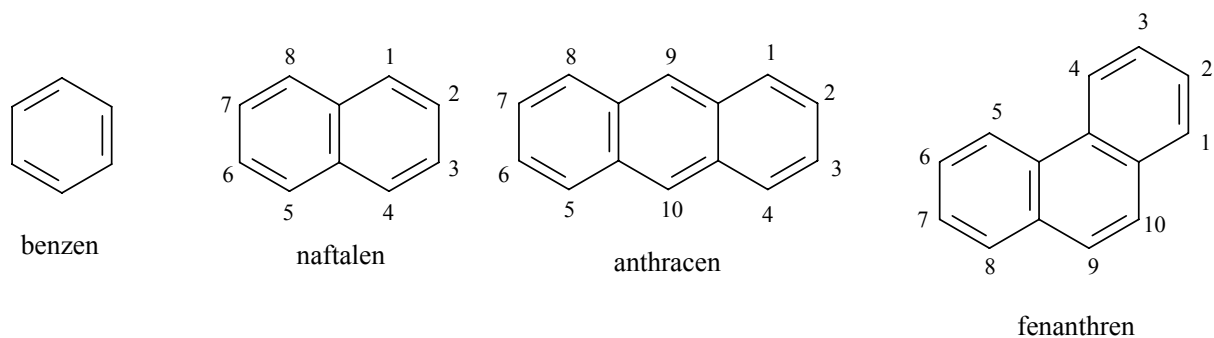
Areny

Areny jsou rovněž nazývány aromatické uhlovodíky. Tyto uhlovodíky vykazují některé zajímavé vlastnosti, kterými se liší od alifatických uhlovodíků (alkany, cykloalkany, alkeny, dieny, alkyny).

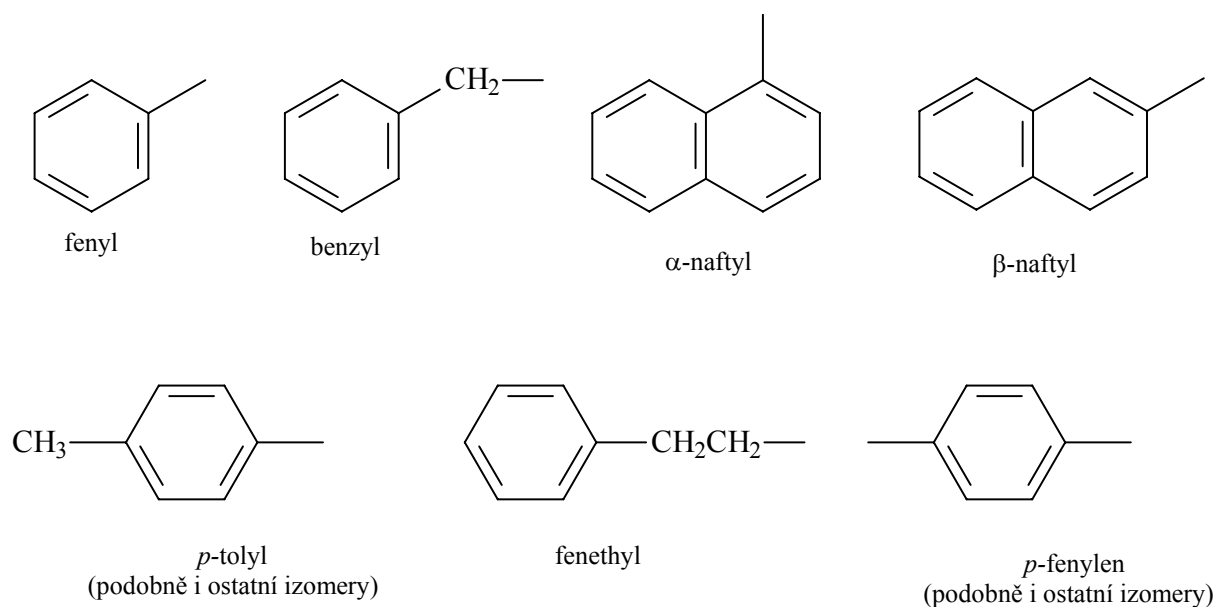
Názvosloví arenů

Základním arenem je *benzen*. Je to tzv. jednojaderný aren. Jeho šestičlenný kruh se též nazývá benzenové jádro. Uhlovodíky, které mají dvě a více těchto jader spojených dohromady společnou stranou se nazývají *kondenzované aromatické uhlovodíky*. Základními

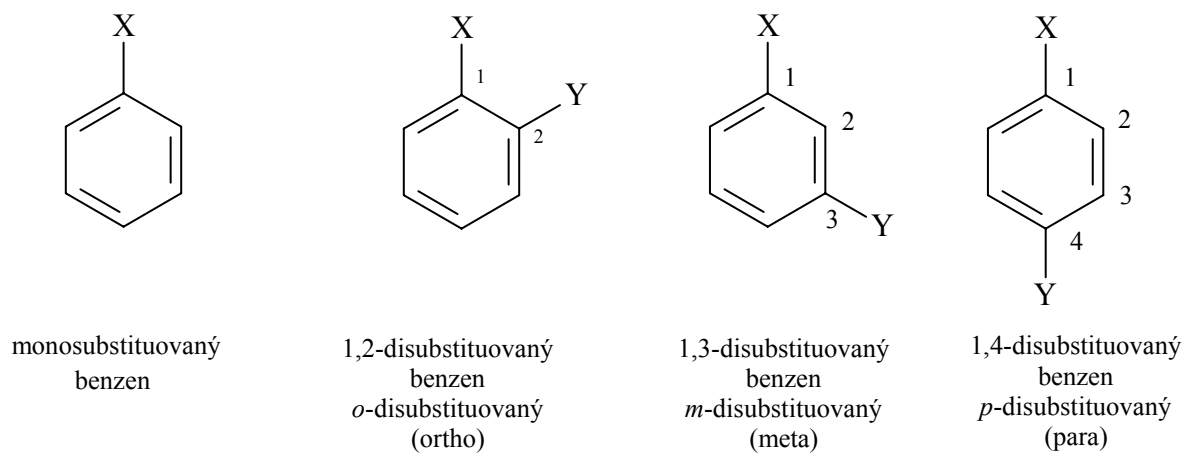
kondenzovanými aromatickými uhlovodíky jsou *naftalen*, *anthracen* a *fenanthren*. Jejich struktura a číslování jsou uvedeny ve schématu.



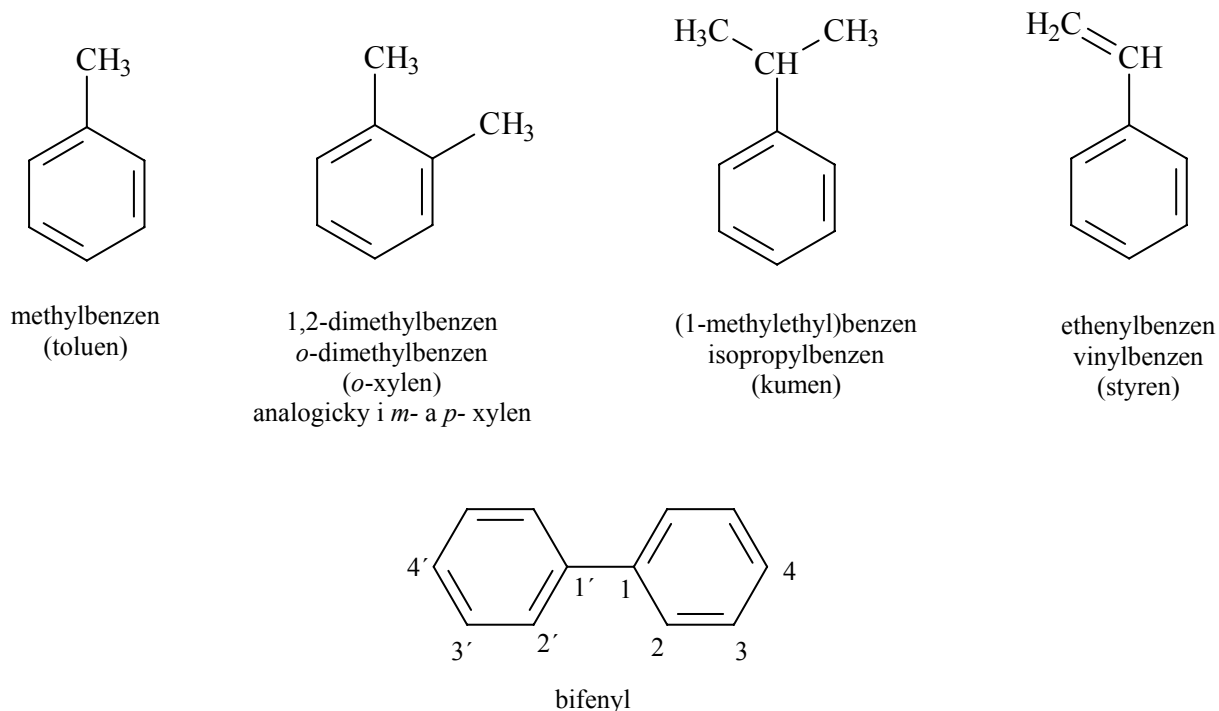
Názvosloví některých arenových zbytků je uvedeno zde:



U molekuly benzeny jsou všechny vodíkové atomy chemicky rovnocenné a proto existuje pouze jeden monosubstituční derivát. Disubstituované benzeny však už můžeme napsat tři. Tyto tři disubstituované deriváty lze od sebe odlišit jednak pomocí lokantů a jednak i pomocí předpon:



U mnoha aromatických uhlovodíků se běžně používají triviální názvy. V následujícím schématu je uvedeno několik z nich spolu s uvedením systematických názvů.



Vlastnosti, výskyt a použití

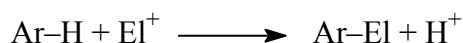
Benzen a jeho nižší homology jsou bezbarvé kapaliny s charakteristickým zápachem. Naftalen je pevná látka rovněž charakteristického zápachu, snadno sublimující. Některé aromatické uhlovodíky jsou toxické a kancerogenní. Aromatické uhlovodíky jsou velmi významnými průmyslovými surovinami. Získávají se zpracováním uhlí a ropy.

Reakce arenů

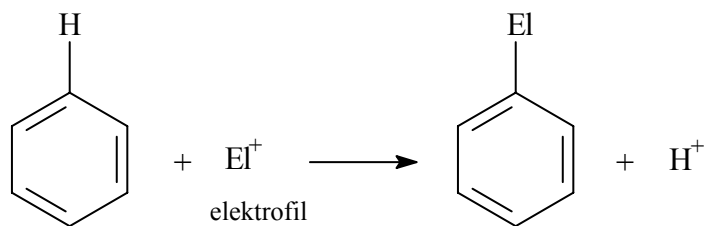
Základním pojmem je zde pojem *aromaticita*. O definici aromaticity viz str. 9. Důsledky aromaticity jsou především velká stálost a malá reaktivita.

Jak již bylo řečeno, benzen není cyklohexa-1,3,5-trien jak by se mohlo zdát z jeho vzorce. Dává negativní testy na násobné vazby (test s bromovou vodou i manganistanem draselným). To se vysvětluje tím, že π -elektrony benzenu (a ostatní arenů) mají odlišný charakter než π -elektrony alkenů nebo alkynů (jsou delokalizované).

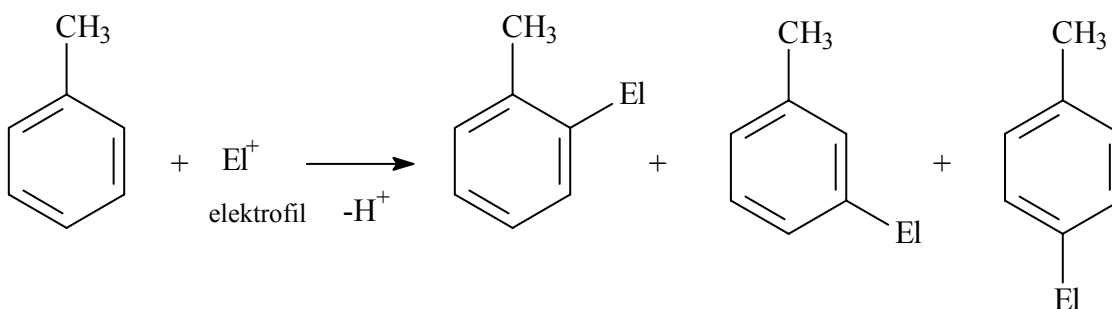
Areny mají obecně nechuť k adičním reakcím. (především benzen a jeho deriváty, u polycyklických aromatů je tato nechuť menší). Hlavní reakcí arenů je *elektrofilní substituce*. Podléhají jí kromě samotných arenů i substituované aromatické uhlovodíky (alkylderiváty, halogenderiváty apod....) Obecně ji lze znázornit rovnicí:



U benzenu to tedy bude:



Protože všechny vodíkové atomy v benzenu jsou rovnocenné, má reakce u benzenu jednoznačný průběh a může vznikat pouze jediný produkt monosubstituce. Pokud však uvažujeme již substituovaný benzenový derivát (např. toluen) pak můžeme uvažovat celkem tři možné disubstituované produkty: *ortho*, *meta* a *para*.



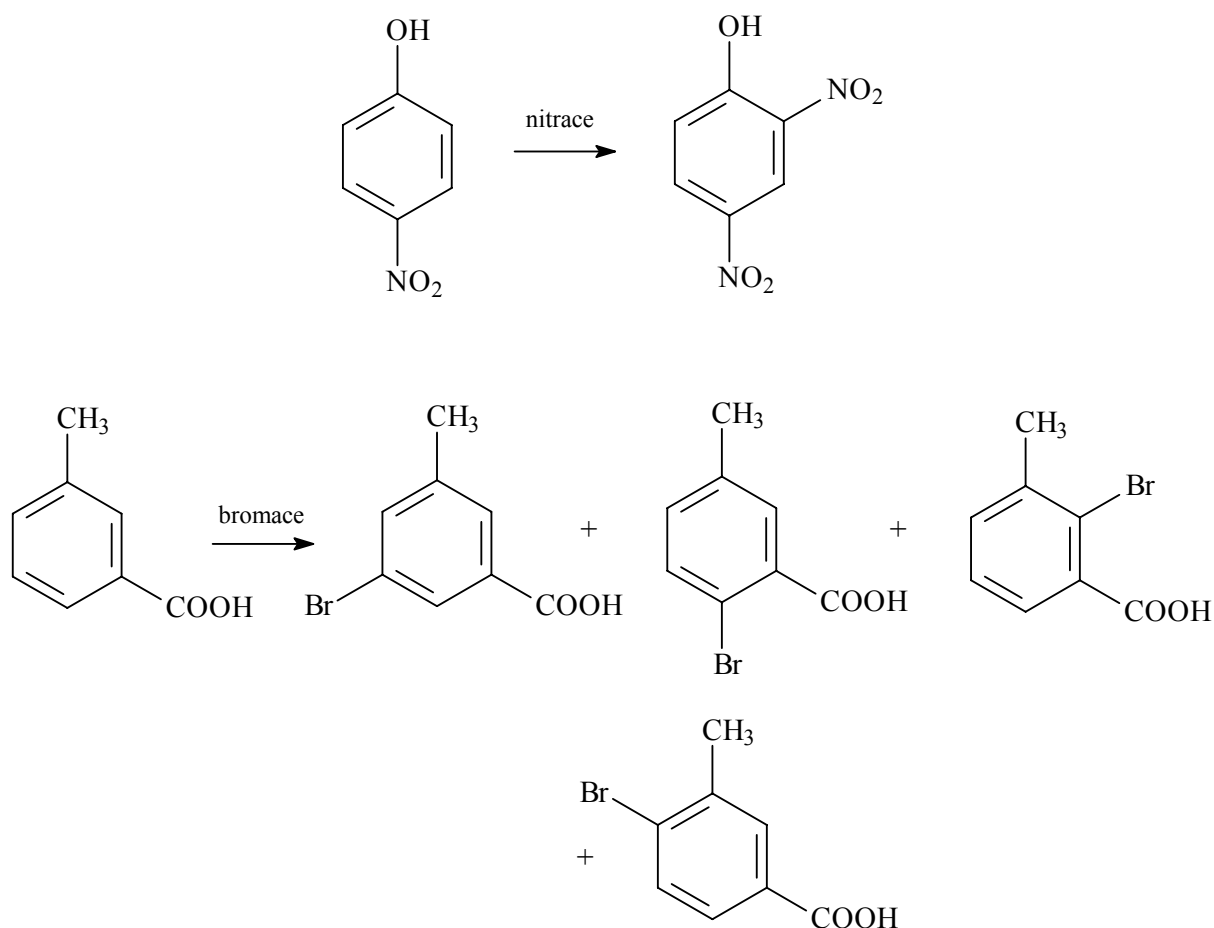
Které produkty budou převažovat závisí na charakteru substituentů, které byly na aromatickém jádře navázány před provedením reakce (tj. u toluenu je to methylskupina). Podle toho se substituenty dělí do dvou tříd:

Substituenty 1. třídy-dirigují vstup El^+ do polohy *o*- a *p*- vůči sobě. Sem patří substituenty, které mají následující elektronické efekty: +M, +I, nebo kombinace efektů +M –I. Z běžných substituentů sem patří alkylskupiny, halogeny, NH_2 , NR_2 , OH, OR, NHCOCH_3 .

Substituenty 2. třídy-dirigují vstup El^+ do polohy *m*- vůči sobě. Sem patří substituenty s –M a –I efektem případně s kombinací –M –I. Z běžných substituentů to jsou NO_2 , COOH, COOR, CHO, COR, SO_3H , CONH_2 , CN.

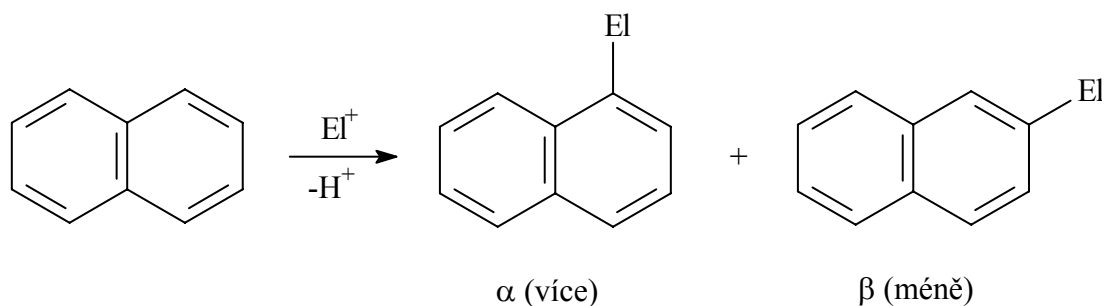
Z toho vyplývá, že při reakci toluenu s elektrofilu vzniká směs produktů ve které převládají produkty substituce do polohy *ortho* a *para* vůči methylskupině zatímco produktu substituce do polohy *meta* vznikne jen málo.

Pokud jsou na aromatickém jádře vázány dva nebo více substituentů pak záleží na efektu jednotlivých substituentů. Vše je vysvětleno v následujícím schématu:

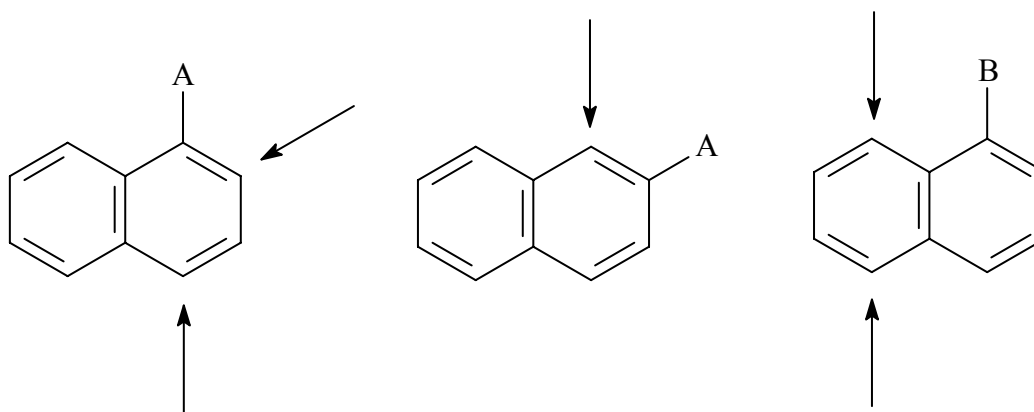


U *p*-nitrobenzenolu je situace jednoznačná. Hydroxyskupina je substituent 1. třídy a další nitraci diriguje do polohy 2- vůči sobě. Nitroskupina je substituent 2. třídy a další nitraci diriguje do polohy 3- vůči sobě což je současně poloha 2- vůči hydroxyskupině takže obě skupiny dirigují atak elektrofilu do stejného místa. Naopak posoudíme-li stejným způsobem situaci u 3-methylbenzenkarboxylové kyseliny tak zjistíme, že může vzniknout směs produktů.

Elektrofilní substituce u naftalenu může, na rozdíl od benzeny poskytnout dva různé produkty monosubstituce. Přednostně vzniká produkt substituce do polohy α .



Pokud podrobíme reakci substituovaný derivát naftalenu pak místo ataku elektrofilu záleží opět na typu substituentu. Situace je opět znázorněna schématem.



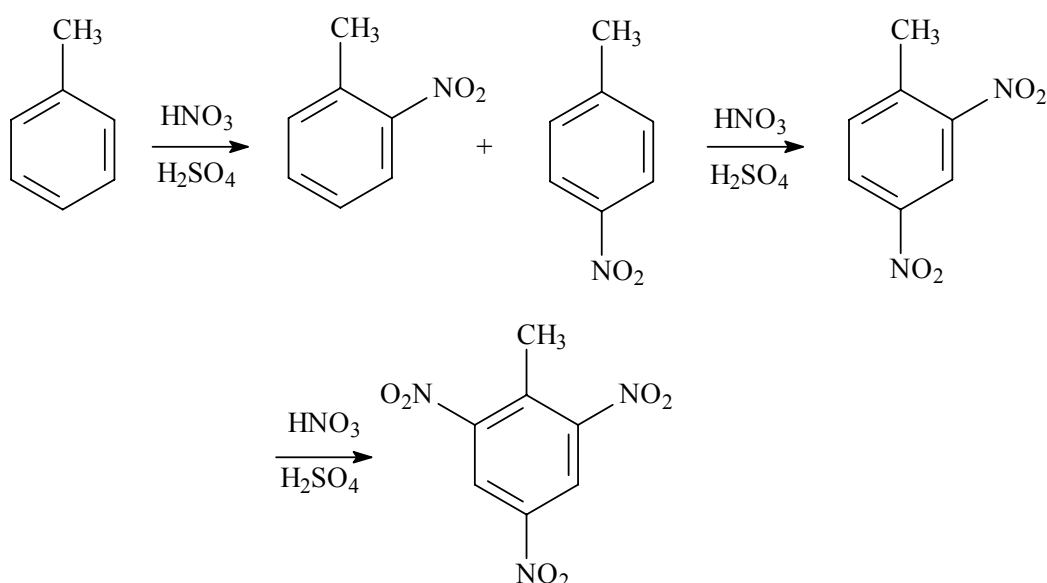
A = substituent 1. třídy
B = substituent 2. třídy

Je-li na jádře vázán substituent 1. třídy tak další atak elektrofilu následuje na stejné jádro. Pokud je na jádře naopak vázán substituent 2. třídy pak další atak elektrofilem následuje na sousední jádro. Místa ataku jsou znázorněna šipkami.

Substituenty vázané na aromatickém skeletu mají rovněž vliv na snadnost průběhu reakce. Platí, že všechny substituenty, které dodávají elektrony do jádra (tj. mají +I nebo +M efekt) reakci usnadňují a naopak substituenty, které elektrony z jádra odčerpávají tuto reakci znesnadňují. Je to logické, neboť reakce je zahájena atakem elektrofilu na aromatické jádro přičemž elektrofil je částice, která vyhledává místa s dostatkem elektronů. Tedy platí, čím více elektronů, tím lépe pro elektrofil.

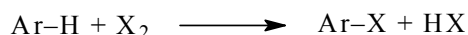
Nitrace

Nitrace se nejčastěji provádí působením směsi $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (tzv. *nitrační směs*). Při reakci vznikají aromatické nitrosločeniny, které jsou významnými sloučeninami jakožto meziprodukty dalších syntéz nebo jako výbušniny-např. 2,4,6-trinitrotoluen TNT, který vzniká nitrací toluenu.



Halogenace

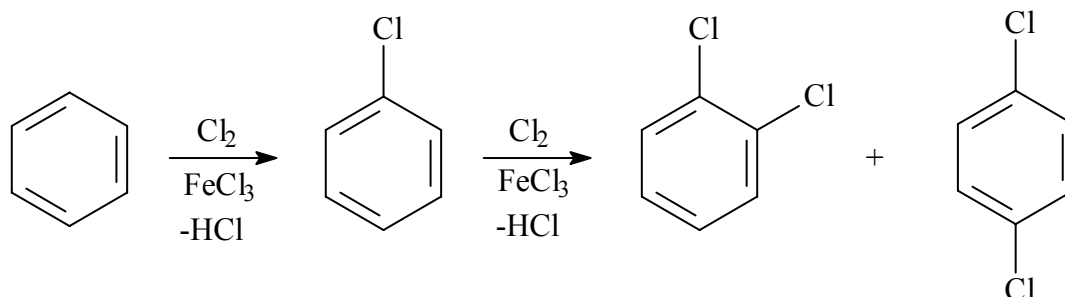
Halogenace aromatických sloučenin se dá vyjádřit rovnicí



Praktický význam mají pouze přímé chlorace a bromace. Fluor je příliš reaktivní a jod zase příliš málo reaktivní.

Chlorace i bromace se musí katalyzovat Lewisovými kyselinami (AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3).

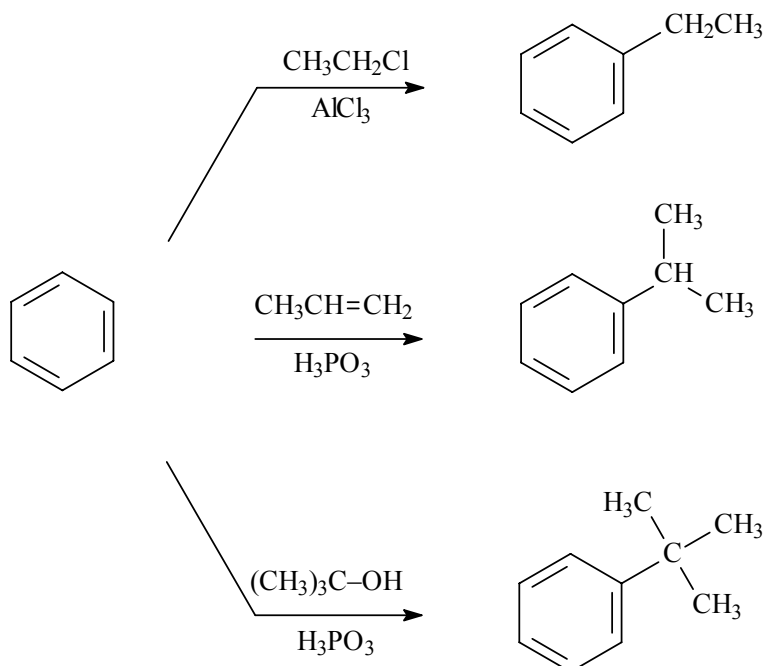
Chlorace benzenu se provádí v průmyslovém měřítku. Substituce do druhého stupně dává směs dvou izomerů.



Aromatické halogenderiváty slouží jako relativně těžko zápalná organická rozpouštědla a meziprodukty dalších syntéz.

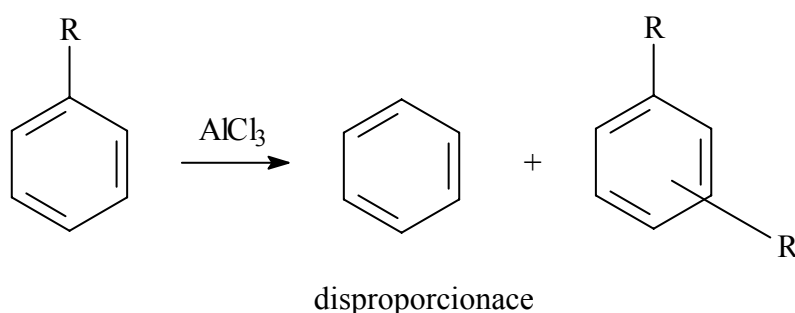
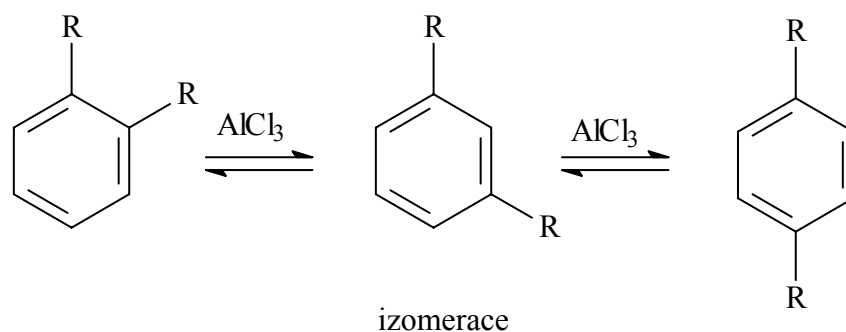
Friedel-Craftsova alkylace

Při této reakci se zavádí alkylskupina na aromatické jádro. Jako činidlo zavádějící alkylskupinu slouží alkylhalogenidy, alkeny nebo alkoholy. Při reakci je nutná katalýza. Povaha katalyzátoru závisí na činidle: v případě alkylhalogenidů jsou to Lewisovy kyseliny, v případě alkenů a alkoholů to jsou donory protonů. Katalyzátoru stačí jen katalytické množství. Při použití alkenu jako alkylačního činidla vzniká na aromátu více rozvětvený alkyl (viz následující schéma).



Alkylace se však setkává s celou řadou problémů. Alkylskupina usnadňuje další alkylaci (má +I efekt) a tudíž vzniklý alkylaromát může být ještě reaktivnější než výchozí aromát. V důsledku toho dochází k *polyalkylacím*. K nim dochází i při použití stechiometrického poměru aromát-alkylační činidlo 1:1.

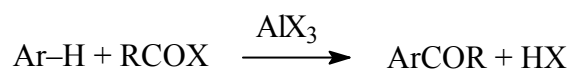
Dalšími problémy sužujícími alkylaci jsou *izomerace* a *disproporcionace*.



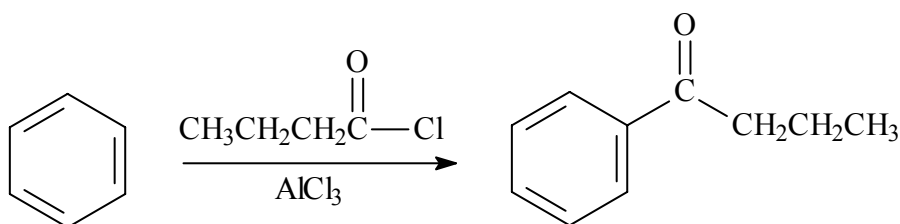
Vedle toho se uplatňuje i izomerace samotného elektrofilu. Všechny tyto vedlejší reakce se tolik neuplatní při použití méně aktivních katalyzátorů. Typické pořadí reaktivity katalyzátorů je $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3$.

Friedel-Craftsova acylace

Obecná rovnice této reakce je následující:

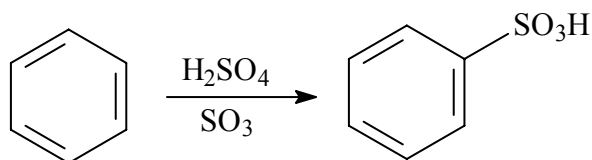


Touto reakcí se zavádí acylskupina COR na aromatické jádro. Při reakci tak vznikají arylalkylketony. Acylace se provádějí působením acylhalogenidů (RCOX), anhydridů kyselin $(\text{RCO})_2\text{O}$ a nebo samotných kyselin (RCOOH) za katalýzy Lewisovými kyselinami (katalyzátoru musí být více než stechiometrické množství neboť vznikající keton zneutralizuje ekvivalentní množství katalyzátoru tvorbou komplexu-na rozdíl od alkylací).

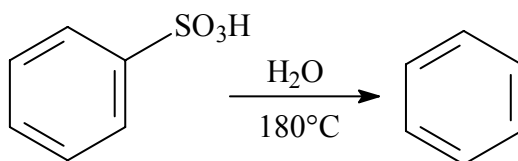


Sulfonace

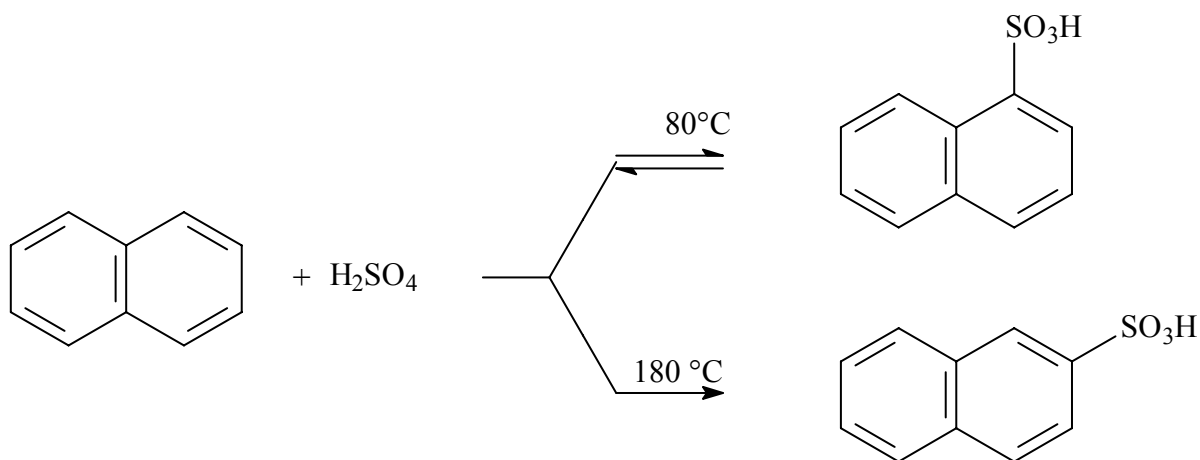
Sulfonace aromatických uhlovodíků znamená zavádění sulfoskupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ na aromatické jádro. Nejčastěji se provádí působením koncentrované kyseliny sírové nebo olea (směs H_2SO_4 a SO_3).



Sulfonační reakce je zvrtná, je tedy možné zaváděním vodní páry uskutečnit zpětnou reakci tzv. *desulfonaci*:

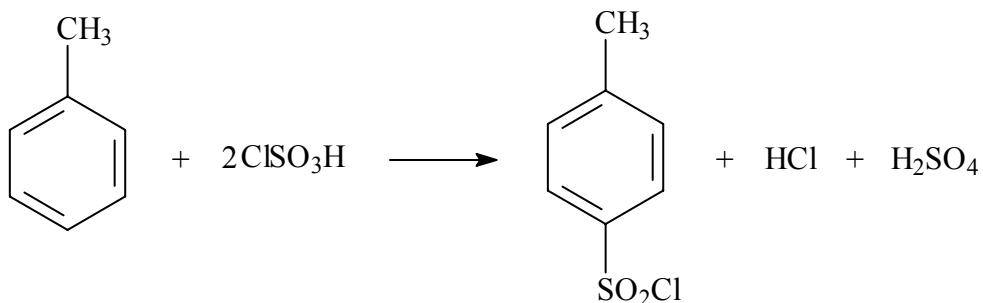


Jiným preparativním důsledkem zvrtnosti sulfonační reakce je přesmyk méně stabilní naftalen-1-sulfonové kyseliny na naftalen-2-sulfonovou kyselinu při vyšší teplotě. Při nižší teplotě je převažujícím produktem 1-izomer, který vzniká rychleji. Při vyšší teplotě převládá 2-izomer, protože je stabilnější (tzv. *kinetické a termodynamické řízení reakce*).



Chlorsulfonace

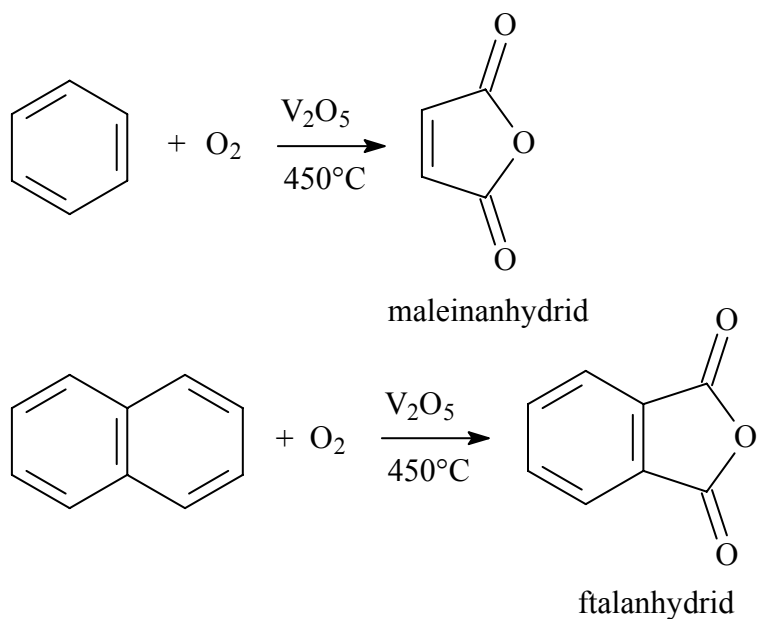
Při chlorsulfonaci se zavádí skupina $-\text{SO}_2\text{Cl}$. Vznikají tak arensulfonylchloridy. Provádí se reakcí kyseliny chlorsulfonové s aromátem.



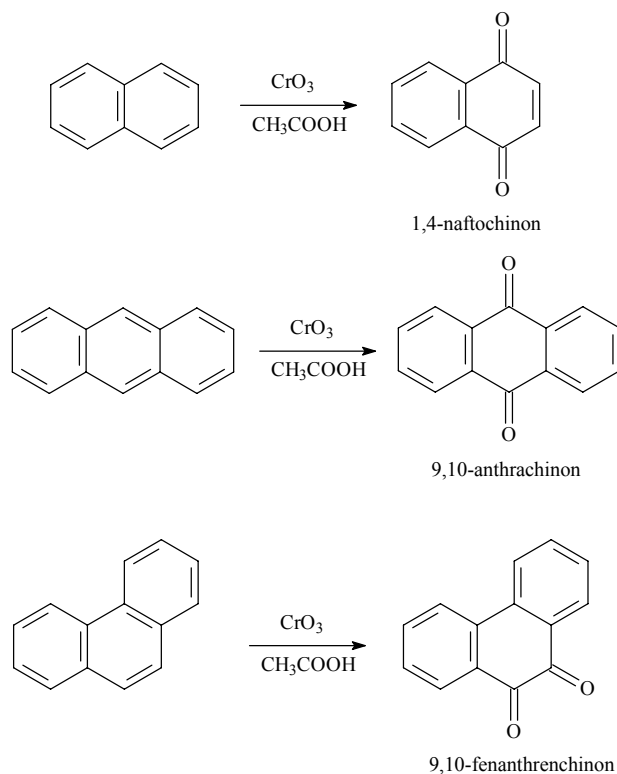
Primárně vzniklý arensulfonylchlorid se snáze čistí než odpovídající sulfonová kyselina (ta je příliš rozpustná ve vodě a obtížně se odděluje od anorganických nečistot). Proto se často sulfonové kyseliny připravují varem sulfonylchloridů s vodou.

Oxidace aromátů

Oxidace aromátů je příkladem reakcí aromátů, které nejsou elektrofilní aromatickou substitucí. Činidla obvyklá pro oxidaci alkenů (KMnO_4 , CrO_3 , H_2O_2) nenapadají benzenové jádro. K oxidaci benzenu dochází za vysokých teplot vzduchem za katalýzy oxidem vanadičným. Při reakci dochází k destrukci jádra.



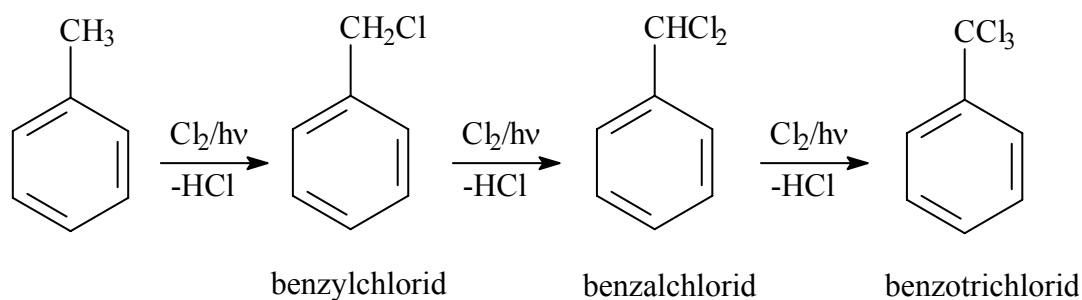
Za mírnějších podmínek se vícejaderné uhlovodíky oxidují na chinony:



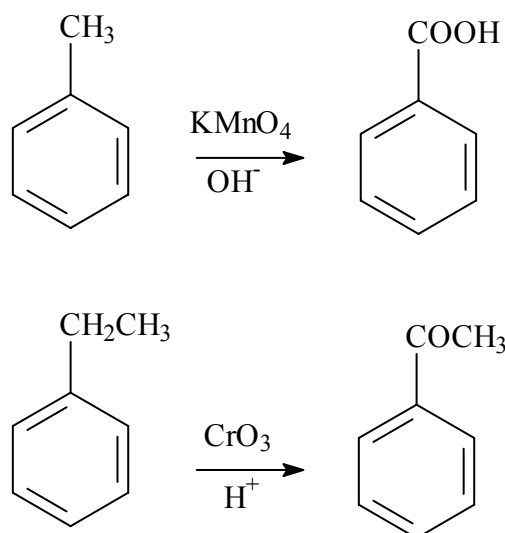
Reakce na postranním řetězci

Aromát může podléhat i reakcím na svém postranním řetězci. Nejvýznamnějšími reakcemi tohoto typu jsou **chlorace** a **oxidace**.

Chlorace-tyto reakce probíhají radikálovým mechanismem a to přednostně na uhlíku v sousedství benzenového jádra-tzv. *benzylový uhlík*. Reakce probíhají buď za vysokých teplot a nebo v přítomnosti UV záření či peroxidů.



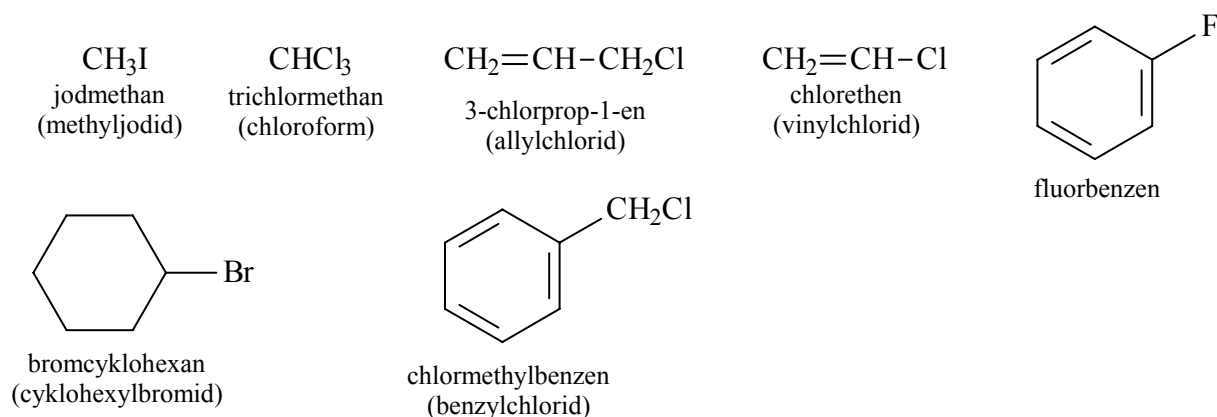
Oxidace-oxidaci podléhá opět benzylový uhlík. Oxidací methylskupiny jako konečný produkt vzniká odpovídající karboxylová kyselina. Jako oxidační činidlo slouží KMnO_4 v alkalickém prostředí nebo dichroman v kyselém prostředí. Při použití mírnějších podmínek (nižší teplota) lze reakci zastavit ve stádiu aldehydu. Pokud oxidujeme vyšší alkylskupiny (ethyl pod.) oxiduje se benzylový uhlík na karbonylovou skupinu a vznikají odpovídající ketony.



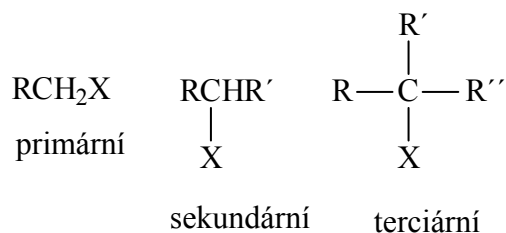
Halogenderiváty uhlovodíků

Názvosloví

Přítomnost molekuly v halogenu se označuje předponou **halogen**. Předpony vyjadřující druh halogenu se řadí podle abecedy. Halogenderiváty lze rovněž pojmenovat příponou **halogenid**. Rovněž se používá často triviálních názvů. Několik příkladů je uvedeno v následujícím schématu:

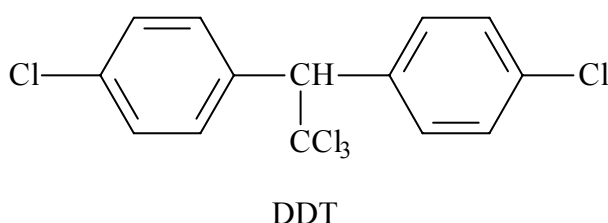


Halogenuhlovodíky lze rozdělit do tří skupin: *primární*, *sekundární* a *terciární*. Vysvětlení je uvedeno ve schématu:



Halogenuhlovodíky jsou ve vodě nerozpustné. Samy slouží jako velmi dobrá rozpouštědla mnoha organických sloučenin. Ve srovnání s uhlovodíky jsou halogenuhlovodíky daleko méně hořlavé. Většinou se netvoří přírodními pochody a do přírody se dostaly obvykle

lidskou činností. Výjimkou je např. hormon štítné žlázy thyroxin, který obsahuje jód. Většina plynných a kapalných halogenuhlovdíků má nasládlý zápach a narkotické účinky. Chloroform se dříve používal k narkózám, pro jeho toxicitu byl však nahrazen 1-brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethanem CF_3CHClBr (tzv. halothan), který je prakticky bez vedlejších účinků. Fluoralkany jsou prakticky inertní a netoxické (směs hexafluorethanu s kyslíkem v poměru 4:1 lze dýchat stejně bezpečně jako vzduch), některé fluoralkeny jsou vysoce toxické-perfluorisobutylen $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ je 10x toxičtější než fosgen. Mezi halogenderiváty patří některé známé insekticidy-např. DDT.



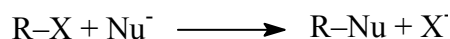
Reakce halogenderivátů

Reakce halogenuhlovdíků lze rozdělit do tří základních skupin:

- nukleofilní substituce halogenu
- eliminace halogenovodíku a halogenu
- reakce s kovy

Nukleofilní substituce halogenu

Obecné schéma této reakce je možno vyjádřit schématem:



Roli Nu^- mohou hrát nejrůznější kyslíkaté, dusíkaté, siřné nebo uhlíkaté nukleofily jak je vidět z následujícího přehledu:

Nukleofil Nu^-	Produkt R-Nu	Název reakce
OH^- nebo H_2O	R-OH	Syntéza alkoholů
$\text{R}'\text{O}^-$ nebo $\text{R}'\text{OH}$	$\text{R-OR}'$	Williamsonova syntéza etherů
RCOO^-	$\text{R-OCOR}'$	Syntéza esterů
HS^- ($\text{R}'\text{S}^-$)	R-SH ($\text{R-SR}'$)	Syntéza thiolů (sulfidů)
NH_3 , $\text{R}'\text{NH}_2$, $\text{R}'_2\text{NH}$, $\text{R}'_3\text{N}$	R-NH_2 atd.	Syntéza aminů, hydrazinů atd.
R''	$\text{R-R}'$	Wurtzova reakce
$\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}^-$	$\text{R-C}\equiv\text{CR}'$	Syntéza alkynů
CN^-	R-CN	Syntéza nitrilů
NO_2^-	R-NO_2	Syntézy nitroláték
$\text{R}'\text{XYC}^-$	$\text{R-CXYR}'$	Acetocyanové syntézy ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}$, $\text{Y} = \text{COOEt}$) Kyanocyanové syntézy ($\text{X} = \text{CN}$, $\text{Y} = \text{COOEt}$) Malonátové syntézy ($\text{X}, \text{Y} = \text{COOEt}$)

Z uvedeného přehledu vyplývá neobyčejná aplikační šíře této reakce. Nukleofilní substituční reakce halogenderivátů patří mezi nejpoužívanější reakce v syntetické organické chemii. O spoustě z nich ještě bude řeč v dalším výkladu.

Reakce je ovlivněna několika faktory:

reaktivitou halogenderivátu

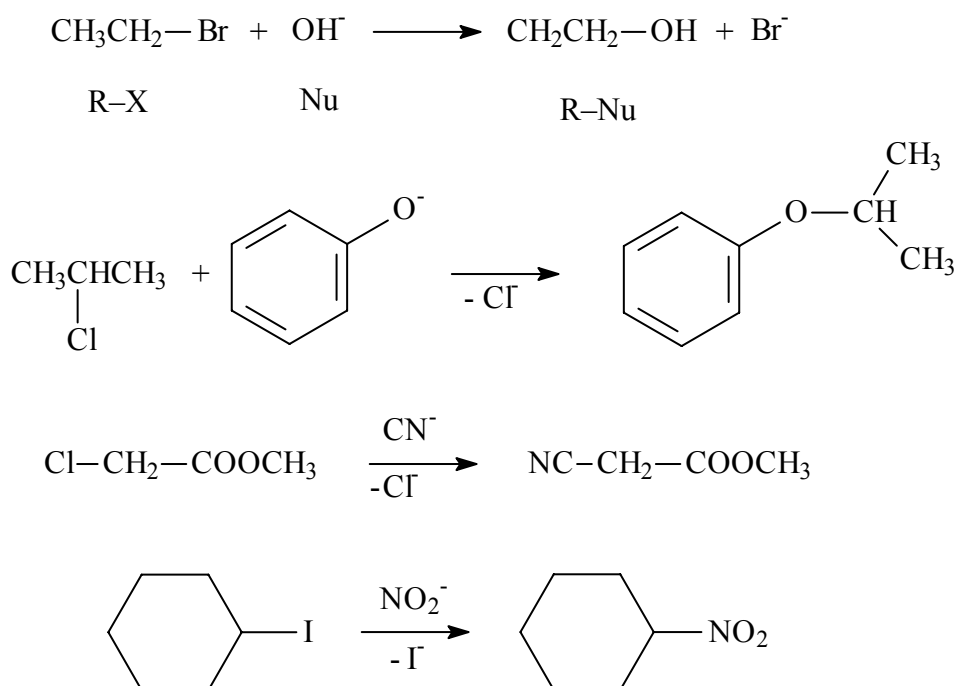
reaktivitou nukleofilu

prostředím a podmínkami (rozpouštědlo, teplota, soli apod.)

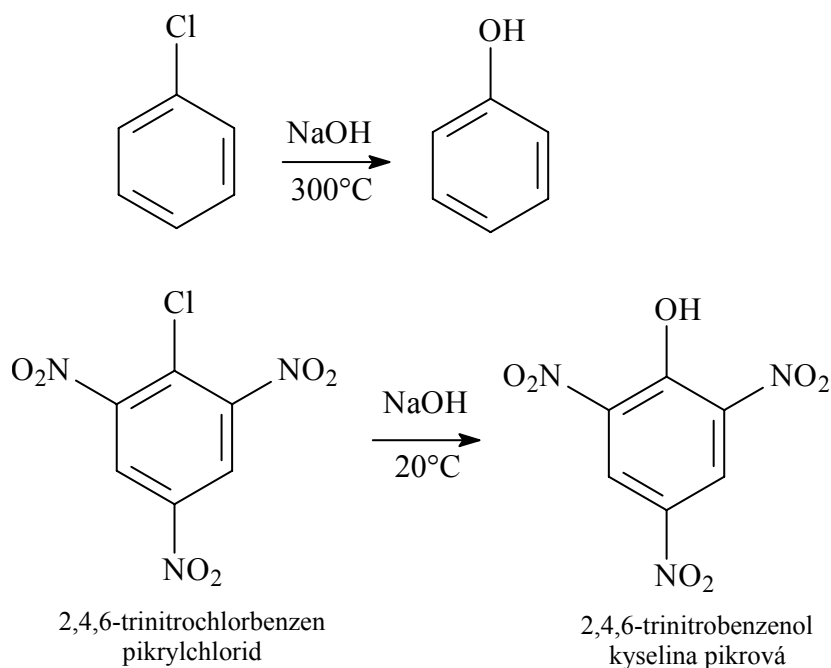
Reaktivita halogenderivátů závisí na typu halogenu a na strukturním typu halogenderivátu. Reaktivita klesá v pořadí $I > Br > Cl > F$ (u alifatických substrátů). U typu halogenderivátu je situace složitější, záleží na mechanismu, kterým reakce probíhá. Pro jednoduchost se zmíním jen o skutečnosti, že alkylhalogenidy allylového typu $C=C-C-X$ vykazují zvýšenou reaktivitu vůči nukleofilům zatímco alkylhalogenidy vinylového typu $C=C-X$ jsou vůči nukleofilům naopak nereaktivní.

U **reaktivity nukleofilu** lze zmínit jisté empirické pravidlo-nukleofilita roste v periodické tabulce shora dolů a zprava doleva. Z toho plyne, že I^- je silnější nukleofil než Cl^- a NH_3 je silnější nukleofil než H_2O . Je ovšem nutno dát pozor na to, že částice nesoucí záporný náboj je nukleofilnější než částice, která je elektroneutrální. Proto je např. OH^- silnějším nukleofilem než NH_3 . OH^- je ale v souladu se zmíněným pravidlem slabším nukleofilem než NH_2^- .

Některé příklady nukleofilní substituce halogenu jsou uvedeny v následujícím schématu.

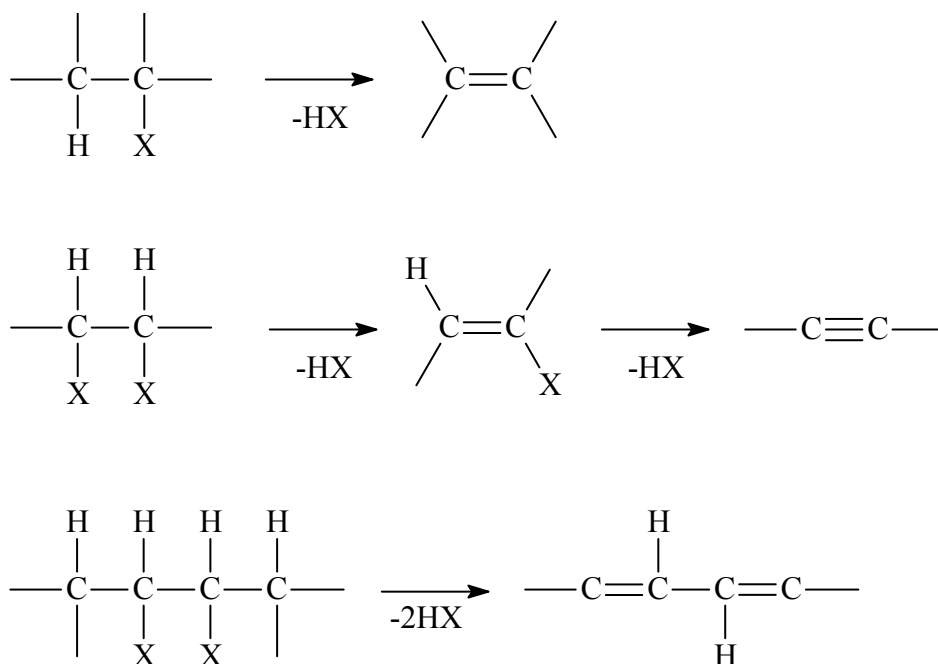


Samostatnou kapitolu představují **nukleofilní substituce halogenu u aromatických halogenderivátů**. Tyto substráty reagují zcela jiným mechanismem než alifatické halogenderiváty. Aromatické halogenderiváty nesubstituované nebo nesoucí elektrondonorní skupiny reagují s nukleofily neochotně a až za drastických podmínek. S přibývajícím počtem elektronakceptorních skupin (např. NO_2) tato neochota klesá a tak např. 2,4,6-trinitrochlorbenzen reaguje s nukleofily docela snadno (viz. Schéma). U aromatických halogenderivátů rovněž neplatí striktně výše zmíněné pořadí reaktivity halogenů, pořadí může být i obrácené tj. $F > Cl > Br > I$.



Eliminace halogenovodíku a halogenu

Eliminace halogenovodíku zpravidla doprovází nukleofilní substituci halogenu. K eliminaci HX dochází působením báze. Řada nukleofilů se zároveň chová i jako báze. Při reakci vzniká dvojná vazba. Pokud sloučenina obsahuje více molekul halogenů pak může dojít k eliminaci i více molekul halogenovodíku za vzniku buď trojné vazby nebo více dvojných vazeb. Při eliminaci HX dochází spolu s odštěpením halogenu i k odštěpení protonu ze sousedního atomu uhlíku.

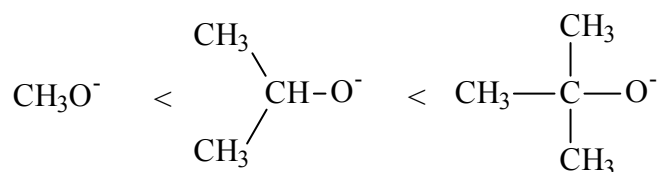


Při provádění nukleofilní substituce je eliminace nežádoucím procesem a naopak. Poměr nukleofilní substituce/eliminace závisí na řadě faktorů:
 povaha substrátu

povaha nukleofilu/báze
reakční podmínky

Povaha substrátu- je-li atom nesoucí halogen pro nukleofil špatně přístupný (např. kvůli tomu, že je obklopen funkčními skupinami) pak atakující báze/nukleofil ve větší míře atakuje proton, který leží na periferii molekuly a je tudíž snáze přístupný čímž dochází k nárůstu produktu eliminace. Z toho vyplývá, že terciární alkylhalogenidy jsou v tomto ohledu náchylnější k eliminaci než sekundární a ty zase více než primární.

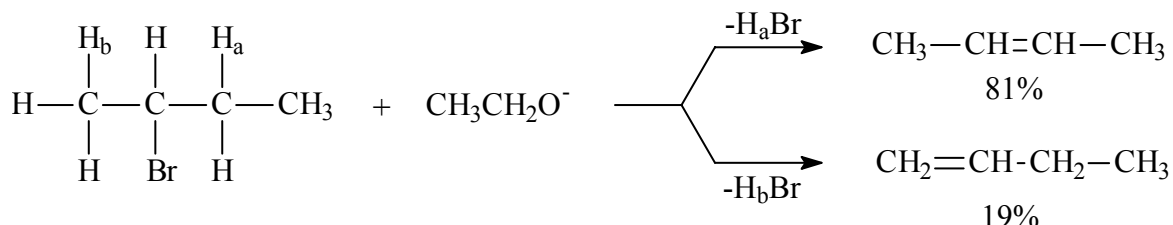
Povaha nukleofilu/báze- je-li báze objemná pak se špatně dostává k centrálnímu uhlíkovému atomu nesoucímu halogen a atakuje spíše periferní proton (je to vlastně analogie s povahou substrátu). Z toho vyplývá, že např. při použití alkoholátů RO^- bude eliminace narůstat v pořadí:



Dále platí, že čím je báze silnější, tím více je preferována eliminace. Faktory ovlivňující sílu báze jsou uvedeny v Bloku 1. Např. alkoholáty RO^- jsou silnější báze než odpovídající thioláty RS^- a tudíž při použití alkoholátů bude větší tendence pro eliminaci.

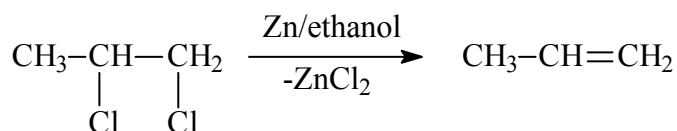
Reakční podmínky- vyšší teplota a nižší polarita prostředí podporují nárůst eliminace.

Může-li se proton při eliminaci HX odštěpit z různých míst substrátu, platí zde tzv. *Zajcevovo pravidlo*: převážně vzniká alken s největším počtem alkylových skupin na atomech $\text{C}=\text{C}$, tedy nejrozvětvenější alken, např.



Toto pravidlo platí převážně pro dehydrohalogenace, obvykle při použití méně objemných bází (CH_3O^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$). Objemnější báze napadají nejsnáze přístupný vodík takže při aplikaci objemnější báze na výše uvedený příklad by převládal but-1-en.

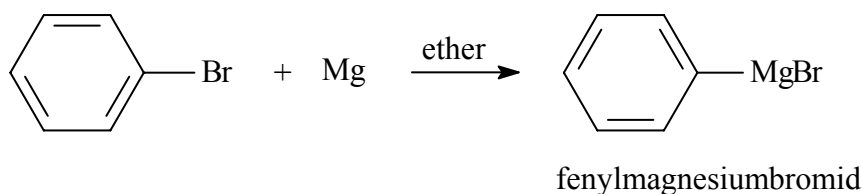
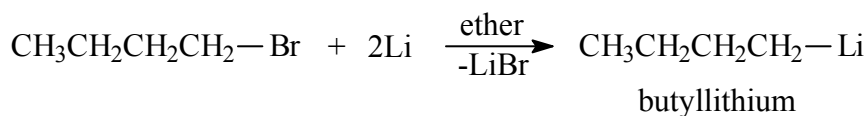
K **dehalogenaci** dochází u vicinálních dihalogenderivátů působením zinku ve vroucím ethanolu.



Reakce s kovy

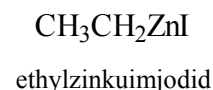
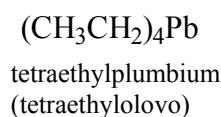
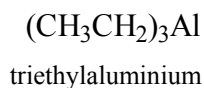
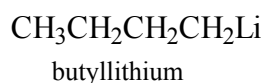
Za vhodných podmínek reagují halogenované uhlovodíky s řadou kovů a vznikají *organokovové sloučeniny*. Mezi nejvýznamnější z nich patří organolithné a organohořečnaté sloučeniny, které se připravují reakcí odpovídajícího halogenderivátu s lithiem nebo hořčíkem v aprotických rozpouštědlech, nejčastěji diethyletheru. Použitá rozpouštědla musí být suchá,

protože vznikající organokovy se vodou rozkládají-viz následující kapitolu o organokovových sloučeninách.

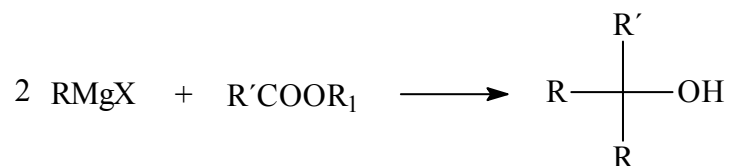
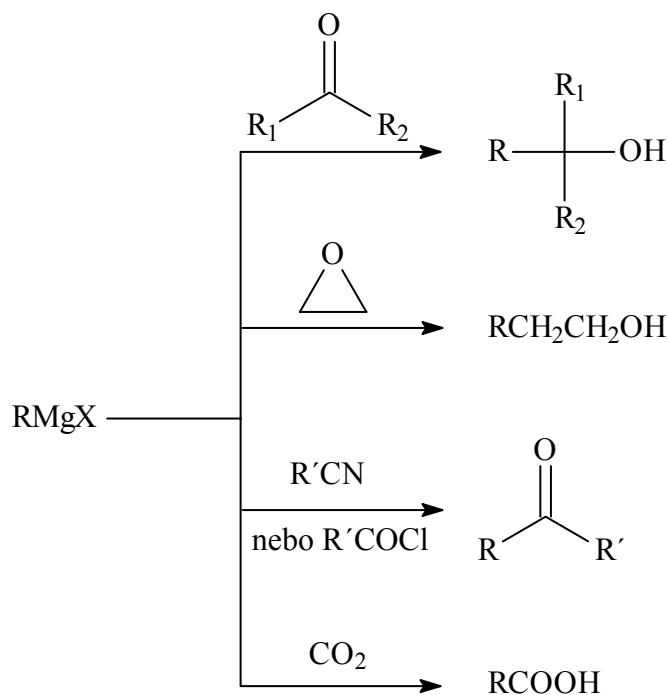


Organokovové sloučeniny

Organokovové sloučeniny jsou sloučeniny, které ve své molekule obsahují vazbu uhlík-kov. Jejich reakce s nejrůznějšími činidly mají rozsáhlé využití v organické syntéze. Příklady názvosloví těchto sloučenin jsou uvedeny v následujícím přehledu:

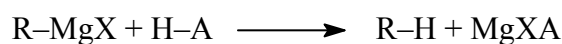


Syntetický význam mají zejména organohořečnaté sloučeniny tzv. *Grignardova činidla*. Hlavní pole jejich aplikace jsou reakce, při kterých vznikají nové vazby C–C. Grignardova činidla jsou **uhlíkatými nukleofily** (uhlík má vyšší elektronegativitu než hořčík). Přehled některých těchto reakcí je uveden v následujícím schématu:



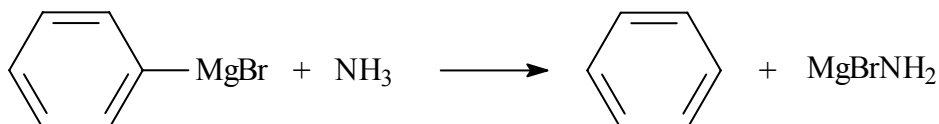
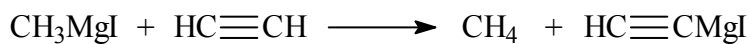
Reakce s donory protonů

Tyto reakce zahrnují především reakce s vodou, alkoholy, karboxylovými sloučeninami, primárními a sekundárními aminy a amidy a terminálními alkyny. Je ji možno znázornit následující obecnou rovnicí:



Aby reakce probíhala zleva doprava musí být H-A silnější kyselinou než R-H což platí prakticky vždy neboť uhlovodíky patří k nejslabším kyselinám vůbec.

Grignardova činidla reagují i s tak slabými kyselinami jako je ethyn a amoniak:



Alkoholy

Alkoholy jsou sloučeniny, které na alkylskupině mají vázaný hydroxyl. Lze je tedy obecně napsat jako R-OH.

Názvosloví

Jsou celkem čtyři možnosti jak alkohol pojmenovat:

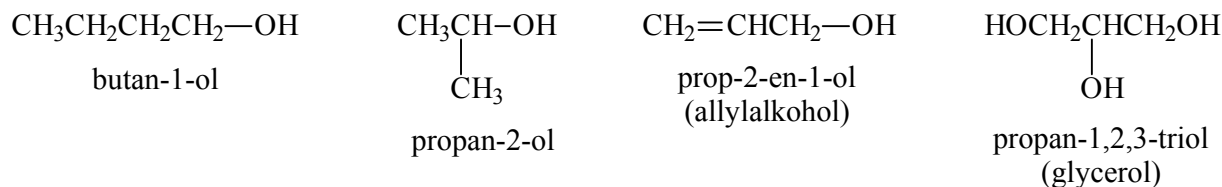
alkanol

alkylalkohol

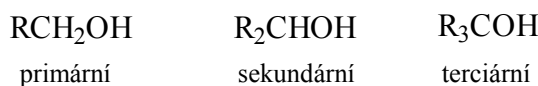
hydroxyalkan (používá se tehdy, je-li v molekule skupina nadřazená skupině OH)

triviální názvy

Příklady jsou uvedeny ve schématu.



Alkoholy lze klasifikovat jako alkoholy *primární*, *sekundární* a *terciární*.



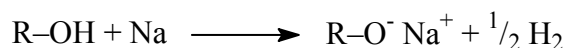
Reakce alkoholů

Při reakcích alkoholů se může štěpit buď vazba O—H, nebo se může štěpit vazba C—O. Mimoto se mohou uplatňovat i volné elektronové páry na kyslíku jakožto centrum nukleofility/bazicity. Reaktivita alkoholů je ovlivněna strukturou alkylové skupiny, především větvením řetězce na uhlíku nesoucím hydroxylovou skupinu (tj. na tom, zdali reagující alkohol je primární, sekundární nebo terciární).

Acidobázické reakce

Podobně jako voda (alkoholy je v podstatě možno považovat za alkylované deriváty vody) mají i alkoholy *amfoterní charakter*- jeví slabě kyselé i slabě bazický charakter. Alkoholy (nesubstituované) jsou poněkud slabšími kyselinami než voda (*pK_a* ethanolu je 15.9) a poněkud silnějšími bázemi než voda (lze to vysvětlit vlivem +I efektu alkylskupiny).

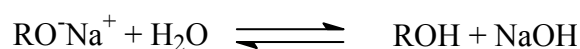
Kyselost alkoholů se projevuje při jejich reakci s alkalickými kovy-uvolňuje se vodík a vzniká odpovídající alkoholát:



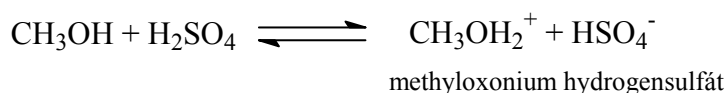
Reakce se sodíkem je u nižších alkoholů bouřlivá, s rostoucí molekulovou tato bouřlivost klesá. Reakce alkoholů se sodíkem se používá ke zneškodňování sodíkových zbytků.

Reakce s jinými kovy než alkalickými jsou méně bouřlivé a musejí se často katalyzovat.

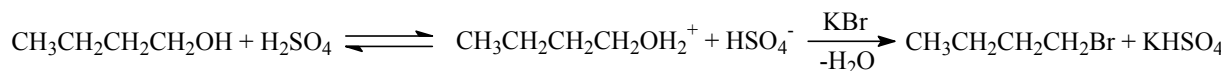
Alkoholáty jsou silné báze a používají se v řadě reakcí. Jsou dostatečně stálé a lze je přechovávat. Ve styku s vodou se rozkládají a ustavuje se rovnováha:



Bazicita alkoholů se projevuje tím, že v silných kyselinách na sebe vážou proton za vzniku **alkyloxoniových solí**.



Tyto protonované alkoholy reagují s nukleofily ve smyslu nukleofilní substituce za odštěpení molekuly vody. Takto lze např. z alkoholů připravit halogenderiváty:

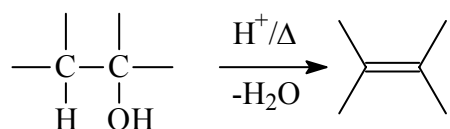


Bez protonace reakce neprobíhá neboť skupina OH je špatnou odstupující skupinou. Protonací se z ní stává skupina OH₂ což je daleko lepší odstupující skupina.

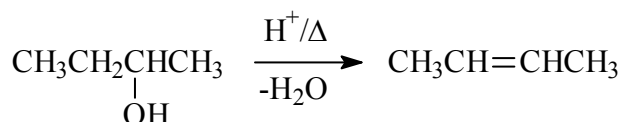
Dehydratace alkoholů

Dehydratace alkoholů znamená odštěpení molekuly vody. Jsou možné dva způsoby- intramolekulární, kdy se molekula vody odštěpí v rámci jedné molekuly alkoholu a intermolekulární, kdy se voda odštěpuje ze dvou molekul alkoholu.

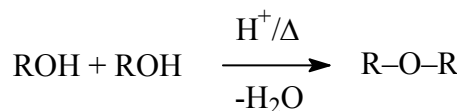
K *intramolekulární dehydrataci* dochází při zahřívání alkoholů za přítomnosti kyselin (sírová, fosforečná) na vyšší teplotu (nad 150°C). Při reakci vznikají alkeny. Reakci lze rovněž provést vedením par alkoholu přes oxid hlinitý (dehydratační katalyzátor) při 350-400°C.



Pořadí reaktivity alkoholů je terc.>sek.>prim. Při dehydrataci platí *Zajcevovo pravidlo* stejně jako v případě dehydrohalogenace, kterou jsme poznali při výkladu dehydrohalogenace halogenderivátů. Tj. např. při dehydrataci butan-2-olu vzniká jako hlavní produkt but-2-en.



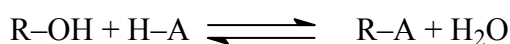
Při *intermolekulární dehydrataci* alkoholů vznikají ethery. Tato reakce převládá při zahřívání alkoholu s kyselinou při teplotě 125-140°C. Při vyšší teplotě už dochází ke vzniku alkenů a při nižší teplotě k *esterifikaci* (viz dále).



Tímto způsobem se průmyslově vyrábí diethylether z ethanolu.

Esterifikace

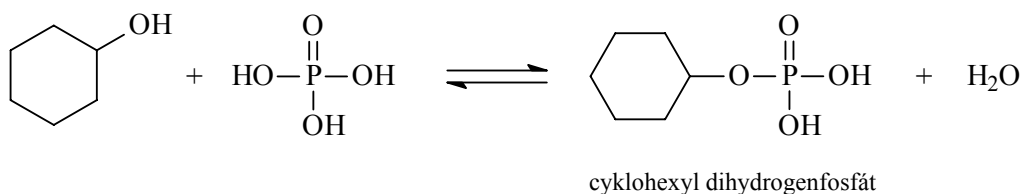
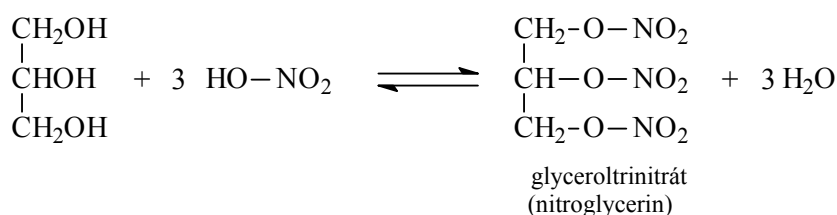
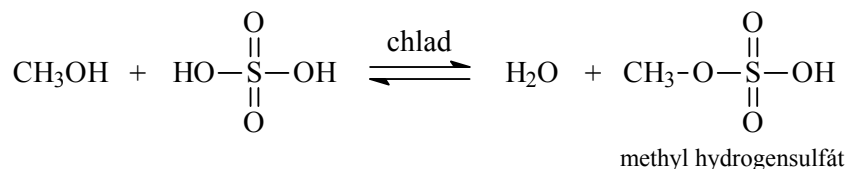
Esterifikace je reakce alkoholů s kyselinami, kterou lze popsat schématicky takto:



Sloučeniny typu R–A se nazývají *estery*. Kyseliny H–A můžou být jak minerální tak i karboxylové.

Esterifikace minerálními kyselinami:

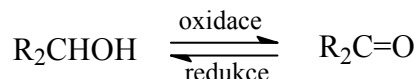
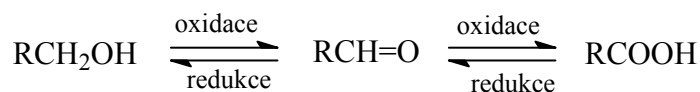
V následujícím schématu jsou uvedeny příklady demonstrující výše uvedenou obecnou rovnici:



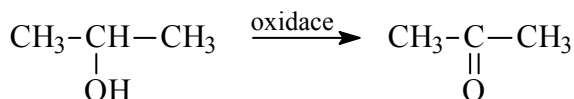
Dialkylsulfáty a trialkylfosfáty jsou účinnými alkylačními činidly. Esterifikace karboxylovými kyselinami bude uvedena v kapitole zabývající se výkladem reakcí karboxylových kyselin.

Oxidace

Primární alkoholy se oxidují na aldehydy, které se snadno oxidují dále až na karboxylové kyseliny. *Sekundární alkoholy* se oxidují na ketony, které jsou vůči oxidačním činidlům dostatečně stálé. *Terciární alkoholy* jsou vůči obvyklým oxidačním činidlům za mírných podmínek stálé.



Typickým činidlem pro tyto oxidace je směs $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Tak při oxidaci ethanolu vzniká ethanal až kyselina ethanová (octová) a při oxidaci propan-2-olu (isopropylalkoholu) propanon (aceton).



Fenoly

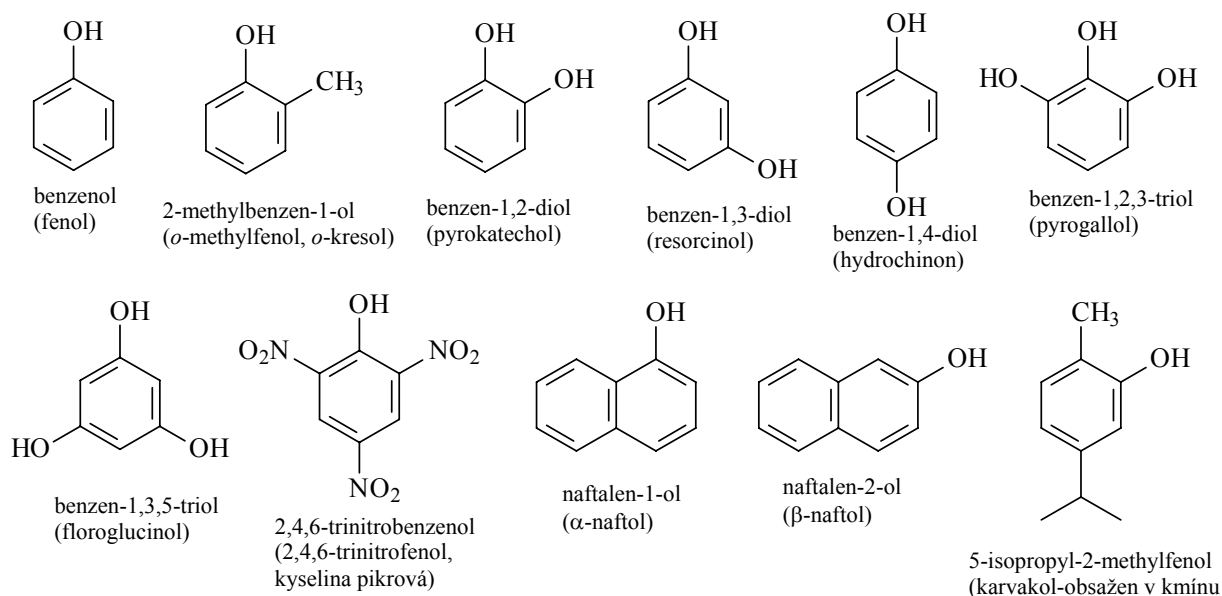
Fenoly jsou sloučeniny, které mají na aromatickém jádře vázanou skupinu OH.

Názvosloví

Názvosloví fenolů je objasněno na příkladech uvedených v následujícím schématu. Kromě systematických názvů se často používají i názvy triviální, které jsou u uvedených příkladů rovněž uvedeny. Pokud není skupina OH skupinou nadřazenou, pak se používá předpona hydroxy.

Vlastnosti

Nižší fenoly mají charakteristický zápach a jsou poměrně rozpustné ve vodě. Řada sloučenin se skupinou OH na aromatickém jádře se vyskytuje v přírodě.



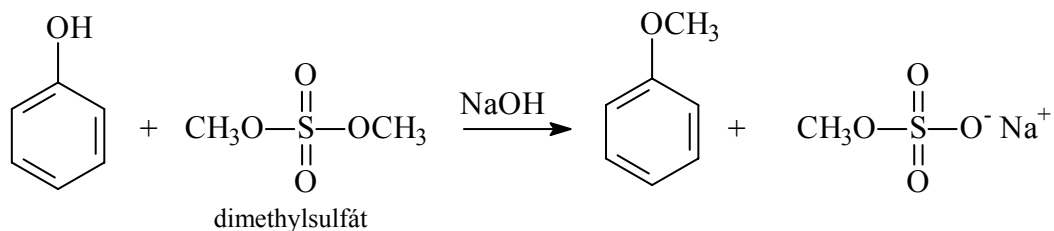
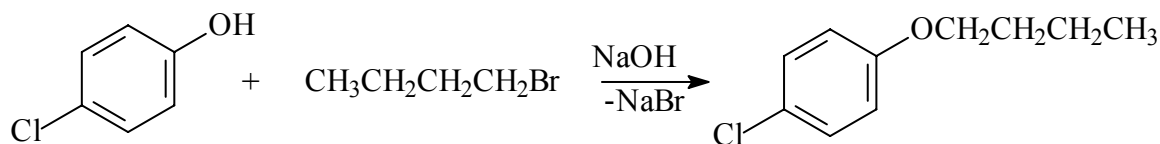
Reakce fenolů

Acidita

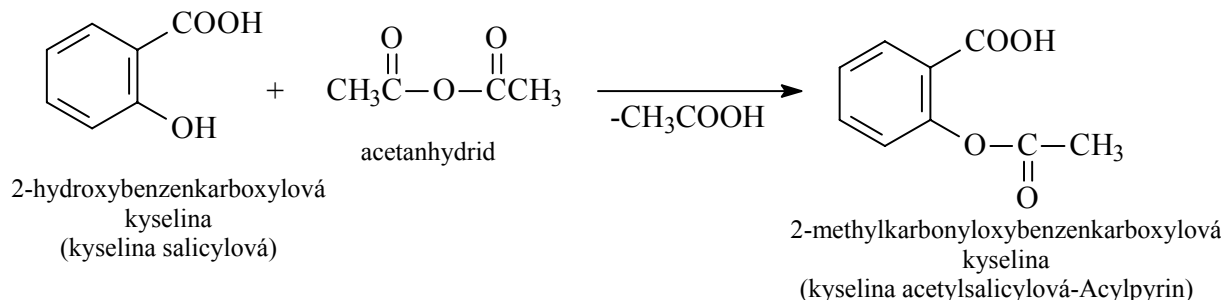
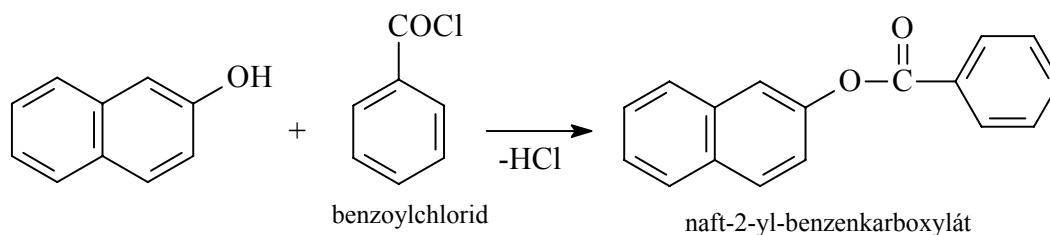
Fenoly jsou silnější kyseliny než alkoholy a voda (pK_a fenolu je 10). Důvodem je zvýšená stabilizace fenolátového aniontu rezonancí, která neexistuje u alkoholů. Kyselost se dále zvýší, jsou-li na aromatickém jádře vázány elektronakceptorní skupiny (např. pK_a kyseliny pikrové je 0.25). K odtržení protonu z fenolu postačí vodný roztok NaOH (na rozdíl od alkoholů). Přitom vznikají fenoláty.

Alkylace a acylace na kyslíku

Alkylace se provádí ve slabě bazickém prostředí tak aby byla zajištěna dostatečná koncentrace fenolátových aniontů. Při reakci vznikají odpovídající ethery. Jako alkylační činidla slouží alkylhalogenidy, dialkylsulfáty nebo trialkylfosfáty.



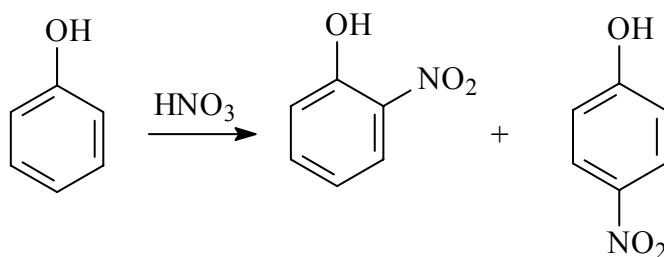
Acylace se provádí působením halogenidů nebo anhydridů karboxylových kyselin. Při reakci vznikají arylestery karboxylových kyselin. Analogickým způsobem reagují i alkoholy.



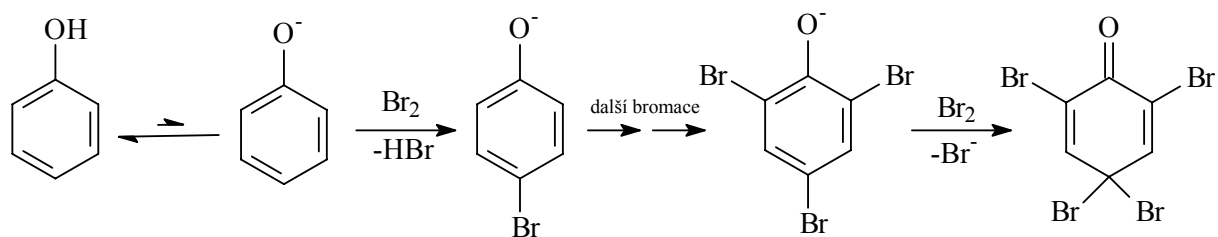
Reakce fenolů na aromatickém jádře

Jedná se o elektrofilní aromatickou substituci. Na fenoly lze pohlížet jako na aromatické uhlovodíky substituované hydroxyskupinou. Skupina OH je substituent 1. třídy a je tudíž ortho/para dirigující. Kromě toho je rovněž i skupinou aktivující (díky svému +M efektu dodává do jádra elektrony a tím usnadňuje atak jádra elektrofilů, které vyhledávají místa se zvýšeným výskytem elektronů). Z toho vyplývá, že fenoly budou reagovat s elektrofilů snáze než s benzenem.

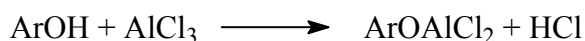
Nitrace fenolů probíhá již se zředěnou kyselinou dusičnou. Při nitraci fenolu vzniká směs *o*-nitrofenolu a *p*-nitrofenolu.



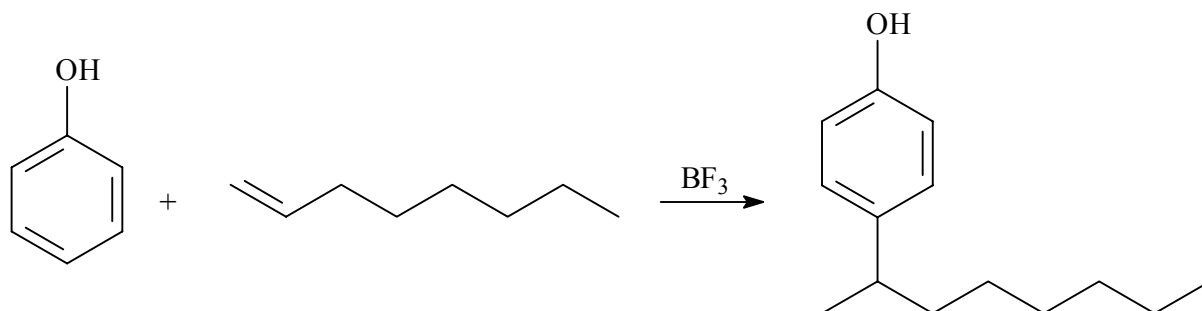
Halogenace fenolů probíhá rovněž velmi snadno a na rozdíl od halogenace aromatických uhlovodíků nevyžaduje katalyzátor. Výsledek bromace fenolu závisí na použitém prostředí. V nepolárním rozpouštědle vzniká převážně *p*-bromfenol s malým množstvím *o*-bromfenolu. Pokud tuto reakci provedeme ve vodě, reakce běží hladce až na 2,4,6-tribromfenol. Ani ten není konečným produktem reakce. Bromace totiž probíhá až do čtvrtého stupně a vzniká tzv. tribromfenolbrom (2,4,4,6-tetrabromcyklohexa-2,4-dien-1-on). Vysvětlení spočívá v relativní kyselosti fenolu, který je díky tomu částečně ve vodě disociován na fenolát (pojednání o aciditě, bazicitě a disociaci jsou uvedena v bloku 1), který má vyšší +M efekt než nedisociovaný fenol a v důsledku toho i podstatně vyšší reaktivitu. Proto ačkoli v rovnovážné směsi převládá fenol tak podstatně reaktivnější fenolát reaguje s bromem přednostně čímž se zároveň i posouvá poloha disociační rovnováhy. Vzniklý bromfenol je kyslejší než výchozí fenol a je tudíž ve vodě ještě více disociován na reaktivní fenolát. Dibrom a tribromfenol jsou ještě kyslejší a tudíž reagují ještě snáze. Vše je vyjádřeno v následujícím schématu.



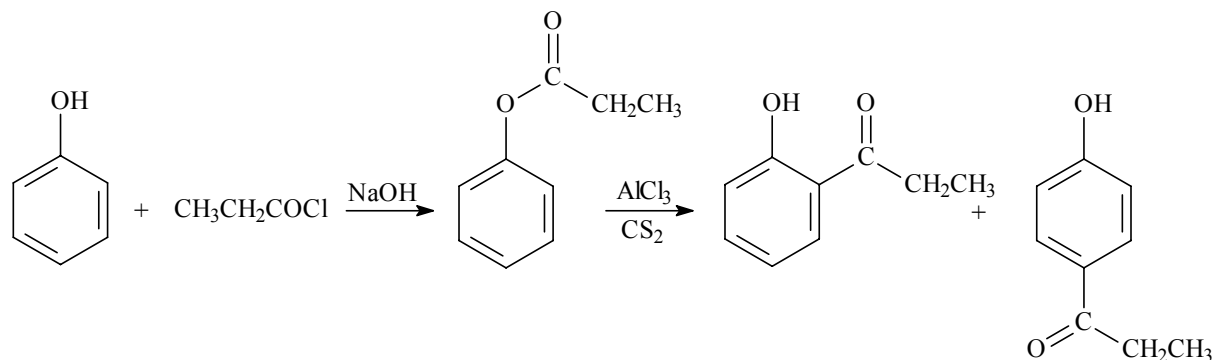
Friedel-Craftsovy alkylace fenolů dávají nízké výtěžky nebo i selhávají, protože volná hydroxylová skupina reaguje s katalyzátorem za vzniku málo rozpustných solí:



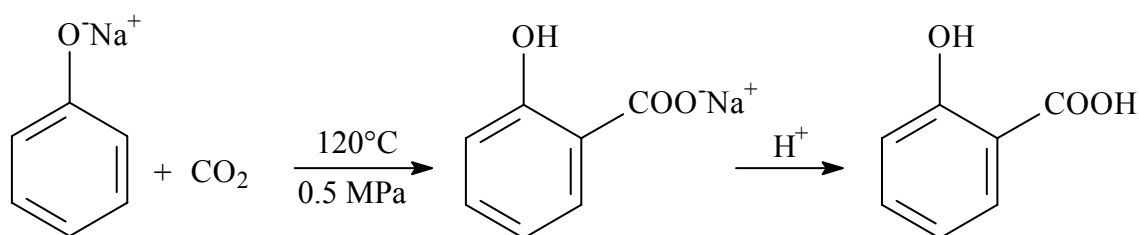
Alkylaci fenolů na uhlík lze provést působením alkenů za katalýzy fluoridem boritým. Takto se vyrábí fenoly alkylované dlouhými řetězci ($\text{C}_8\text{--C}_{12}$), které slouží jako meziprodukty pro výrobu neionogenních pracích prostředků. Molekula aromátu se na alken naváže stejným způsobem jako když dochází k adici na alken podle Markovnikova pravidla-vzniká rozvětvenější alkylaromát.



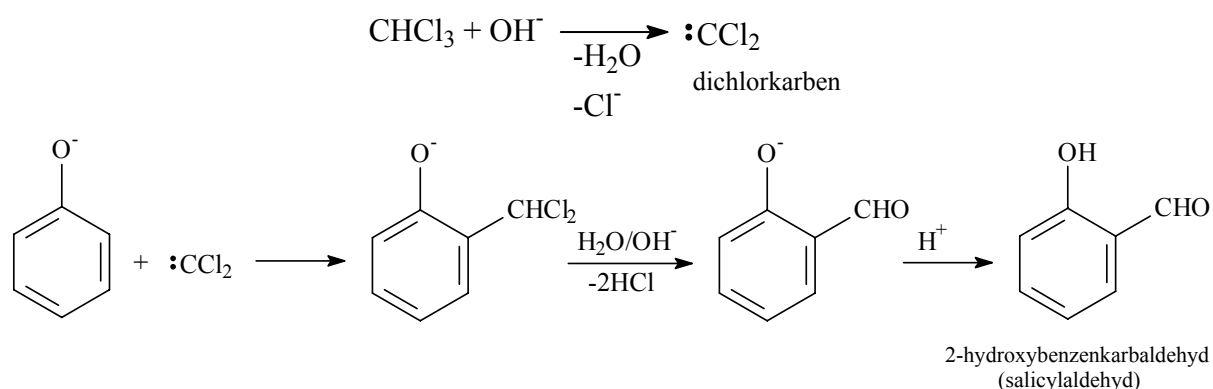
Problém reakce katalyzátoru s hydroxylovou skupinou se týká i **Friedel-Craftsových acylací**. Acylovou skupinu lze však zavést i nepřímo: nejprve se provede acylace na kyslík (viz předchozí výklad) bez přítomnosti AlCl_3 . Tento produkt acylace se potom působením chloridu hlinitého přesmykne na produkt acylace do jádra (C-acylace). Převládá produkt acylace do polohy ortho k hydroxyskupině. Tento přesmyk se nazývá *Friesův*.



Kolbe-Schmittova reakce je zavádění karboxylové skupiny na aromatické jádro. Provádí se zahříváním fenolátů alkalických kovů s oxidem uhličitým pod tlakem. Takto se vyrábí kyselina 2-hydroxybenzenkarboxylová (salicylová).

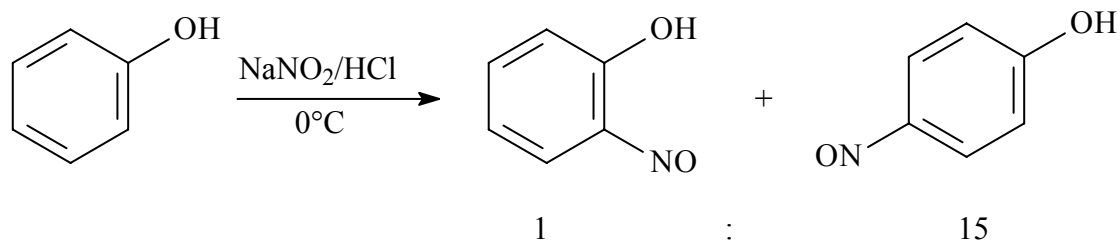


Reimer-Tiemannova reakce je reakce fenolů s chloroformem v alkalickém prostředí. Při reakci vznikají aromatické hydroxyaldehydy. Primárním produktem je dichlormethylfenolát, který v alkalickém prostředí hydrolyzuje na formylfenolát. Aldehydická skupina je vázána převážně v poloze ortho vůči hydroxyskupině.



Jako elektrofil zde působí dichlorkarben (viz blok 1).

Velká reaktivita fenolů vůči elektrofilům umožňuje provádět i elektrofilní substituce se slabými elektrofily, které by se samotným benzenem nereagovaly. Jako příklad lze uvést **nitrosaci**.



Nitrosace se provádí dusitanem v kyselém prostředí (příprava nestálé kyseliny dusité *in situ*). Při reakci vznikají nitrosolátky, konkrétně v případě nitrosace fenolu je to směs *o*- a *p*-nitrosofenolu.

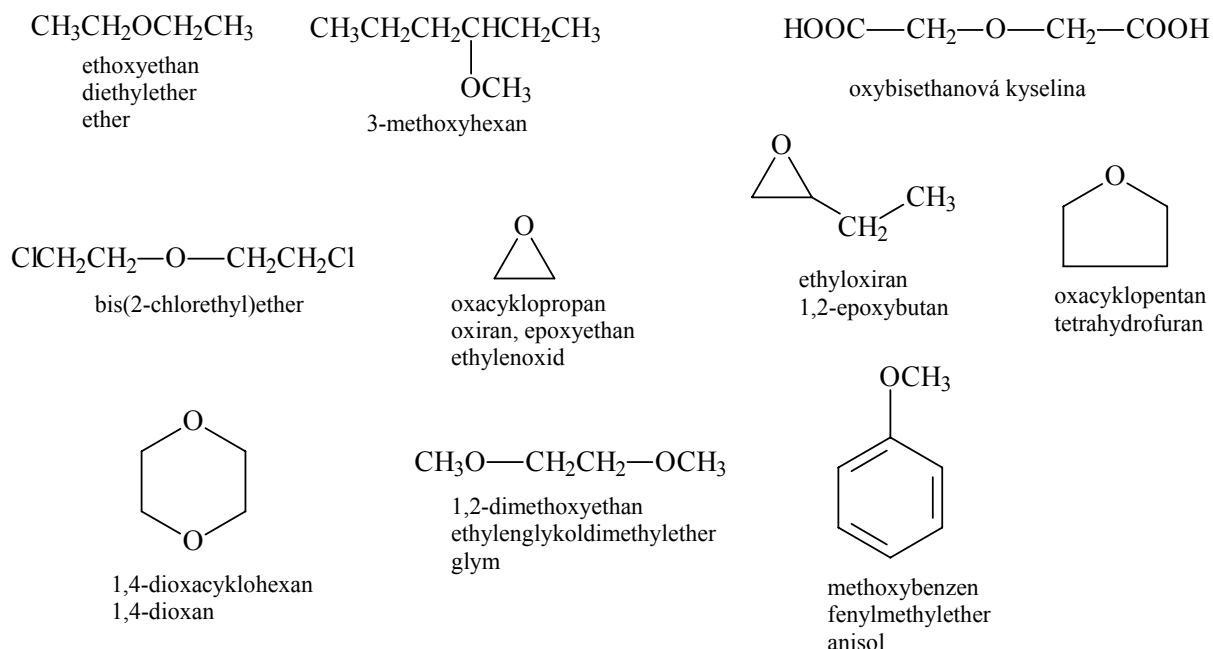
Další reakcí, která u fenolů probíhá je **azokopulace**. O ní viz kapitolu o reakcích aromatických diazoniových solí.

Ethery

Ethery jsou sloučeniny obecného vzorce R-O-R' kde R a R' mohou být různé alkyly nebo aryly. Ethery mohou mít buď oba zbytky stejné (symetrické ethery) a nebo různé (nesymetrické ethery).

Názvosloví etherů

Názvy etherů se tvoří podle vzoru alkoxyalkan nebo alkyl(alkyl)ether. Názvy alkylů se řadí podle abecedy a druhý v pořadí nebo ten, který začíná lokantem se dává do závorky. Kromě toho se používá i řada triviálních názvů. Je-li kyslík součástí kruhu, používá se předpona oxa. U symetrických etherů, které nesou ještě další skupinu případně skupinu etherické skupině nadřazenou se používá předpona oxybis. Příklady jsou uvedeny v následujícím schématu.



Vlastnosti etherů

Ethery jsou značně těkavé, podstatně těkavější než alkoholy srovnatelné molekulové hmotnosti. Důvodem je neschopnost etherů vytvářet vodíkové vazby. Kyslík etheru však

může sloužit jako donor elektronů ve vodíkových vazbách s donory protonů a výsledkem je relativně značná rozpustnost nižších etherů ve vodě a vody v etherech. Diethylether (v laboratorní hantýrce jen ether) se často používá jako rozpouštědlo. Ethers však mají sklon stáním na světle a na vzduchu vytvářet labilní a explozivní peroxidické deriváty. Ty jsou méně těkavé než jim odpovídající ethers a při oddestilování se hromadí v destilačním zbytku což může vést k nebezpečným explozím. Proto je třeba před použitím etheru testovat na přítomnost peroxidů a v případě pozitivního výsledku peroxidy odstranit.

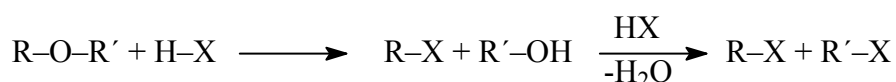
Většina etherů má charakteristický zápach a mnoho etherů se tak používá v parfumerii. Diethyl a divinylether se používají k narkózám. Při práci s těkavými ethers se nesmí zapomínat na jejich hořlavost, snadnou zápalnost a tvorbu výbušných směsí jejich par se vzduchem.

Reakce etherů

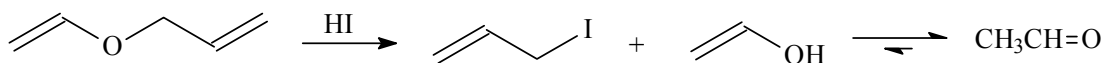
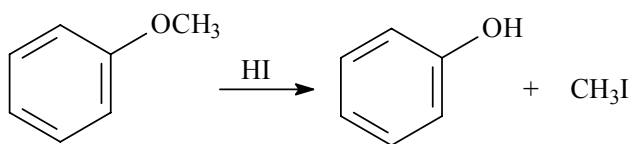
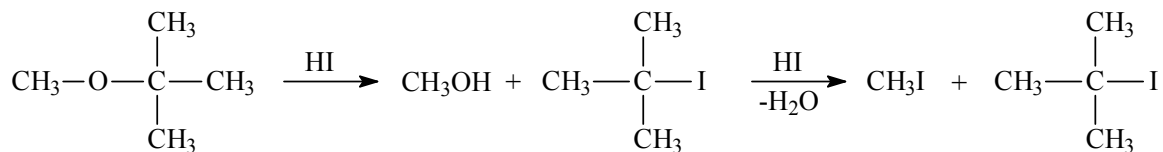
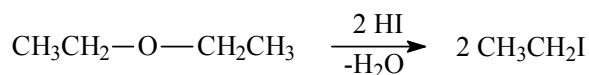
Ethers jsou poměrně málo reaktivní (s výjimkou oxiranu a jeho derivátů). Etherová vazba je relativně stabilní vůči působení různých činidel.

Štěpení etherů kyselinami

Ethers lze štěpit působením kyselin, především halogenovodíkových. Reaktivita HX klesá v pořadí $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Reakce probíhá podle obecné rovnice:



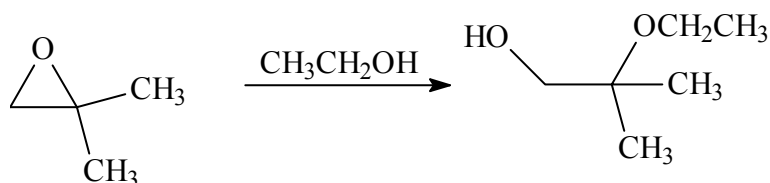
Při pohledu na výše uvedenou rovnici je zřejmé, že v případě nesymetrických etherů můžeme uvažovat dva způsoby rozštěpení- na R-X a $\text{R}'\text{-OH}$ nebo na R-OH a $\text{R}'\text{-X}$. Výsledek záleží na povaze alkylů. Jednoduché alkyly (methyl, ethyl, propyl ...) poskytují v prvním kroku směs produktů, která může dále reagovat za vzniku dvou halogenderivátů. Pokud ether obsahuje rozvětvený alkyl pak bude halogen v prvním reakčním kroku vázán na tento alkyl. U alkylaryletherů je halogen vázán na alkyl a hydroxyskupina na aryl, přičemž další reakce na dva halogenderiváty už neprobíhá. Diarylethers jsou vůči štěpení odolné. Příklady jsou uvedeny v následujícím schématu:



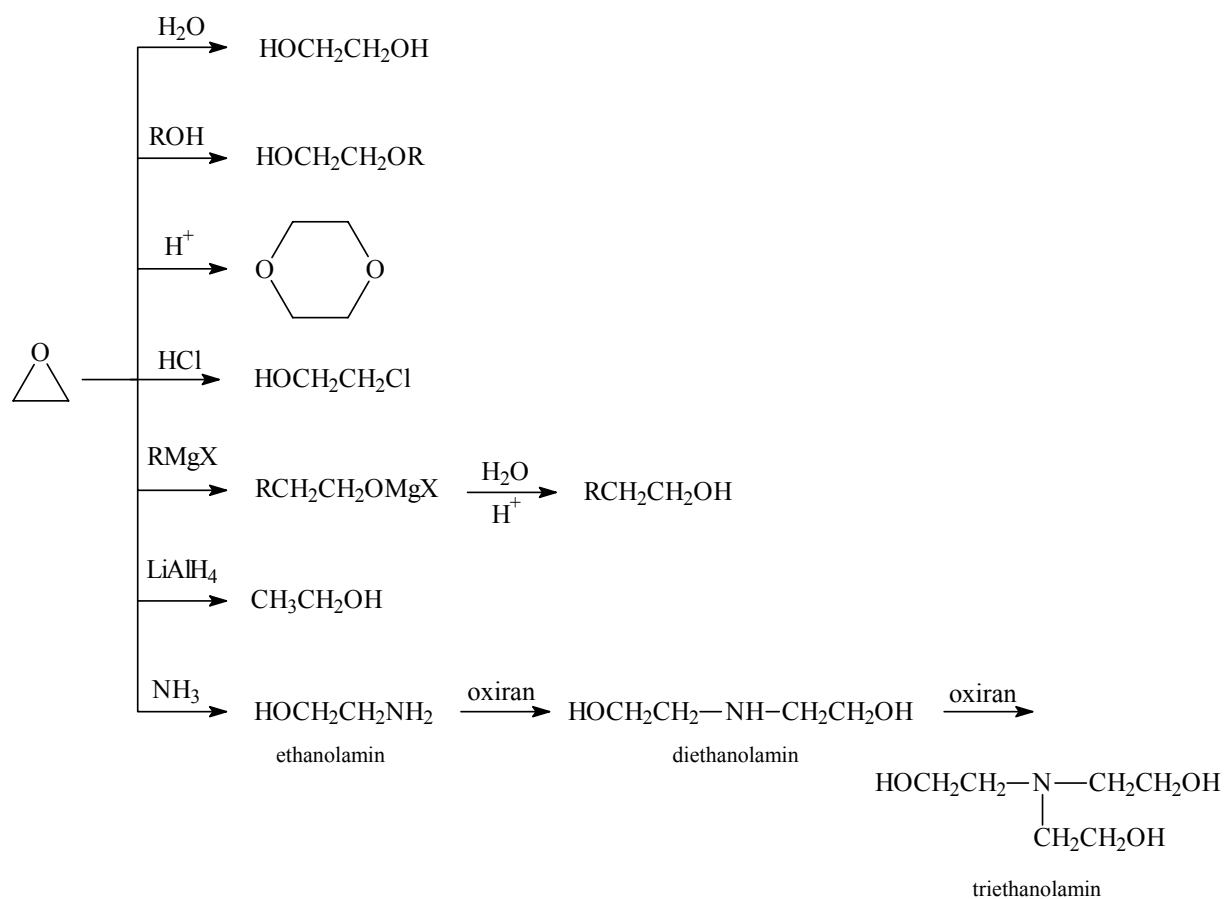
Reakce oxiranu

Oxiran je významnou výjimkou z pravidla o nereaktivnosti etherů. Je to způsobeno napětím jeho tříčlenného kruhu (srovnej reaktivitu alkanů a cyklopropanu), který se při jeho reakcích snadno otvírá. Základní reakce jsou přehledně shrnuty.

Rychlost otevírání epoxidového kruhu lze zvýšit kyselou nebo bazickou katalýzou. Pokud reakci podléhá substituovaný oxiran lze hovořit o jisté analogii Markovnikova pravidla-kruh se otevře tak, že nukleofilní část činidla se připojí na uhlík, který je více substituovaný:

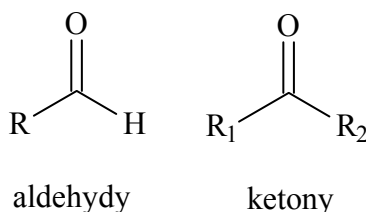


Přehled základních reakcí oxiranu je uveden v následujícím schématu:



Aldehydy a ketony

Aldehydy a ketony se rovněž označují souhrnným názvem *karbonylové sloučeniny*. Ve své molekule obsahují *karbonylovou skupinu* C=O. Obecné vzorce aldehydů a ketonů jsou uvedeny níže. Skupiny R v těchto vzorcích mohou být alifatické nebo aromatické.



Názvosloví aldehydů a ketonů

Názvy *aldehydů* R-CHO se tvoří buď připojením koncovky **-al** k názvu uhlovodíku R-CH₃ nebo koncovky **-karbaldehyd** k názvu uhlovodíku R-H. Tento druhý způsob se používá především u aldehydů, u nichž je aldehydická skupina připojena ke kruhu. Není-li aldehydická skupina skupinou hlavní pak se používá předpona **oxo** nebo **formyl** či **methanoyl**. Rovněž tak existuje množství triviálních názvů.

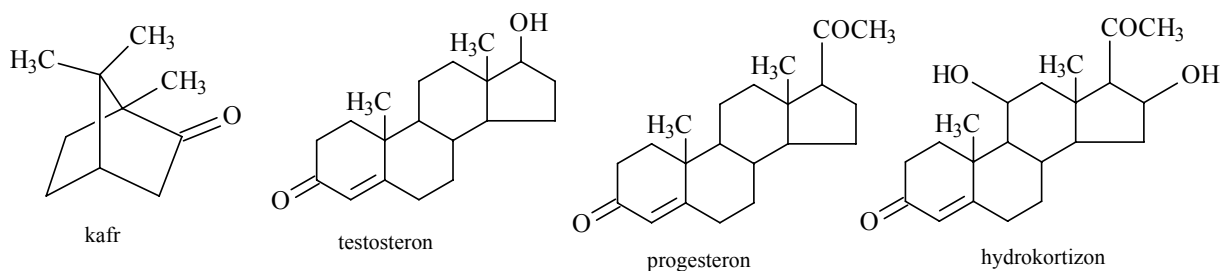
Názvy *ketonů* RCOR' se odvozují podle názvu příslušného uhlovodíku s koncovkou **-on** a příslušným lokantem, který vyjadřuje polohu karbonylové skupiny v molekule ketonu. Pokud není karbonylová skupina skupinou hlavní, používá se u ketonů stejně jako u aldehydů předpona **oxo**. Dalším způsobem pojmenování ketonů je způsob radikálově funkční kdy se před název keton dávají abecedně seřazené názvy alkylů R. Rovněž tak existuje řada triviálních názvů. Příklady názvů aldehydů a ketonů jsou uvedeny dále.

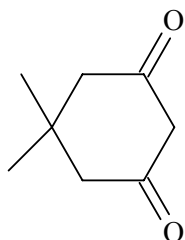
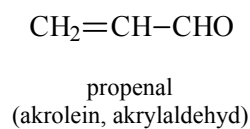
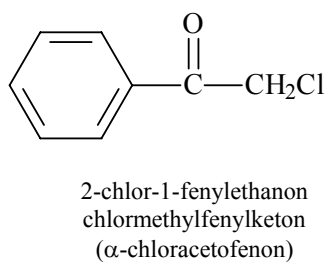
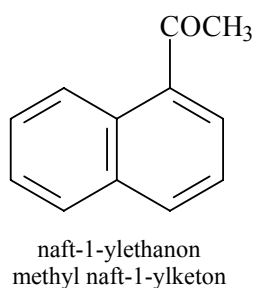
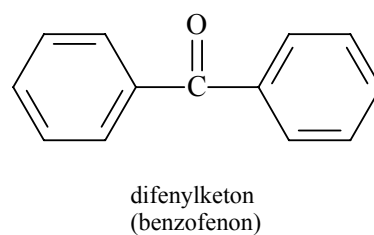
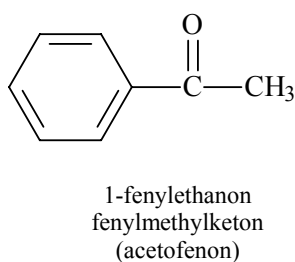
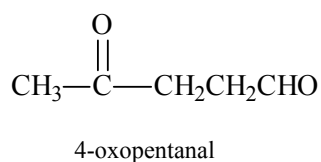
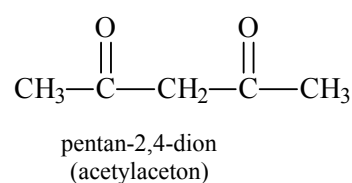
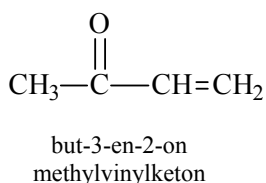
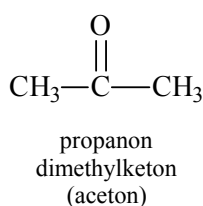
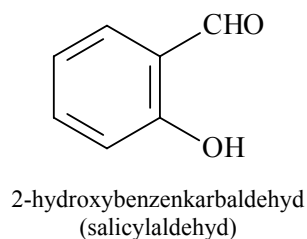
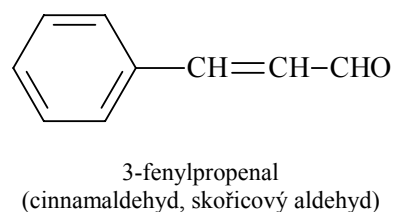
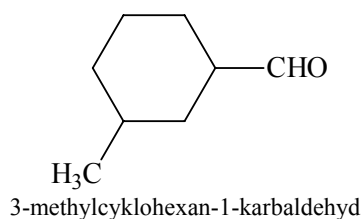
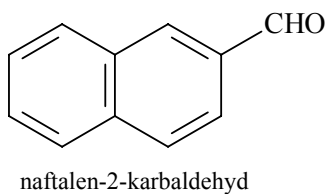
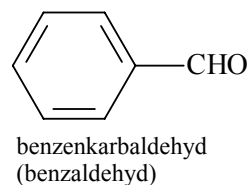
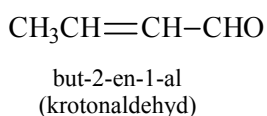
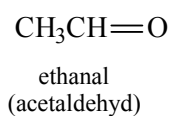
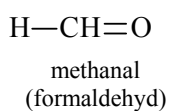
Vlastnosti aldehydů a ketonů

Aldehydy a ketony jsou polární sloučeniny a jejich body varu jsou vyšší než u nepolárních látek srovnatelné molekulové hmotnosti. Vzhledem k tomu, že obsahují pouze vazby C–H netvoří intermolekulární vodíkové vazby mezi sebou. Mohou však vytvářet intermolekulární vodíkové vazby s molekulami dostatečně kyselých rozpouštědel např. vody. Nižší aldehydy a ketony jsou proto rozpustné ve vodě.

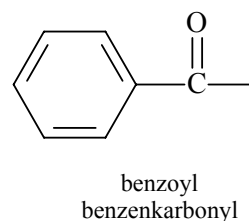
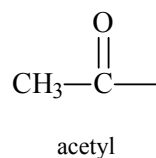
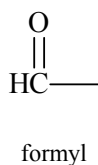
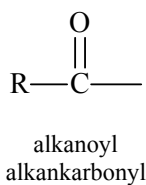
Methanal je plyn. Jeho 40%ní vodný roztok se nazývá formalin. Methanal má široké využití jako meziprodukt pro výrobu mnoha chemických produktů. Formalin se používá pro konzervaci tkáňových preparátů.

V přírodě se vyskytuje řada sloučenin s karbonylovou skupinou. Patří mezi ně např. kafr a hormony jako testosteron, progesteron a hydrokortizon.





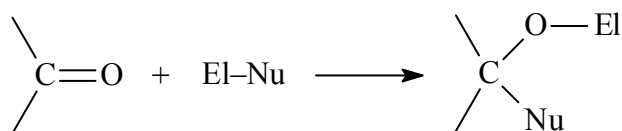
5,5-dimethylcyklohexan-1,3-dion
(dimedon)



Reakce aldehydů a ketonů

Reakce na karbonylové skupině

Tyto reakce lze obvykle znázornit obecným schématem:



Nu a El představují nukleofilní a elektrofilní část činidla. Tato reakce se klasifikuje jako *nukleofilní adice na polarizovanou dvojnou vazbu* (zaniká dvojná vazba C=O).

Rychlost této reakce závisí na reaktivitě nukleofilu, karbonylové sloučeniny a na podmínkách reakce. U reaktivity nukleofilů můžeme napsat toto typické pořadí (o nukleofilitě viz blok 1): $\text{H}^- > \text{R}_3\text{C}^- > \text{RNH}^- > \text{RO}^- > \text{HO}^-$ a $\text{RS}^- > \text{RNH}_2 > \text{RSH} > \text{H}_2\text{O}$ a ROH.

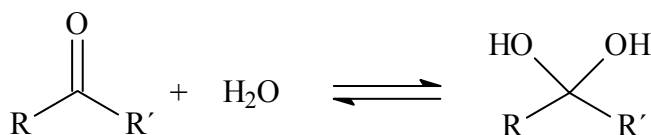
Pokud jde o reaktivitu karbonylových sloučenin tak tam platí následující pořadí: **methanal > aldehydy > ketony**.

Rovněž tak platí, že karbonylové sloučeniny typu $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ a $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ mají sníženou reaktivitu.

Reaktivní nukleofilní činidla reagují s karbonylovými sloučeninami snadno, ale reakce slabších nukleofilů je třeba katalyzovat. Katalýza při nukleofilní adici na karbonyl může být buď kyselá nebo bazická.

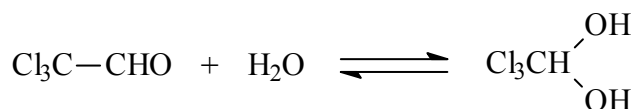
Adice vody (hydratace)

Produktem hydratace karbonylových sloučenin jsou *geminální dioly*. Nukleofilní část činidla je zde HO^- a elektrofilní H^+ .



Poloha této rovnováhy závisí na reaktivitě karbonylové sloučeniny. Methanal je ve vodě hydratován prakticky úplně zatímco aceton je hydratován nepatrně. Reakce je zvrtná, formaldehyd lze z vodného roztoku vydestilovat. Hydratace může být katalyzována kyselinami nebo bázemi.

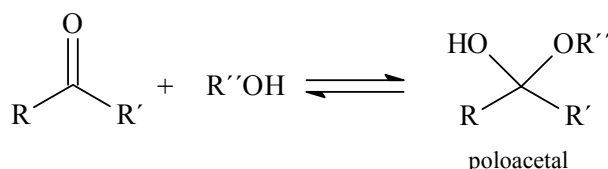
Reaktivita karbonylových sloučenin roste i s přítomností elektronegativních skupin v molekule. Např. 2,2,2-trichlorethanal (chloral) tvoří stabilní hydrát (2,2,2-trichlorethan-1,1-diol, tzv. chloralhydrát) používaný v kriminalistice jako tzv. chemický obušek (rychle působící uspávací).



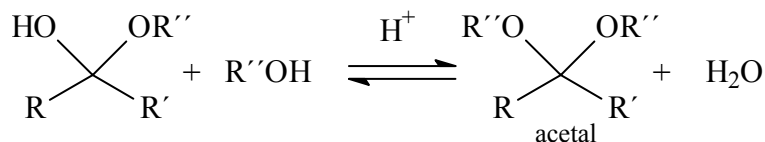
Adice alkoholů

S alkoholy reagují karbonylové sloučeniny podobně jako s vodou. Při reakci vznikají tzv. *poloacetal*.

Nukleofilní část činidla je RO^- a elektrofilní H^+ .

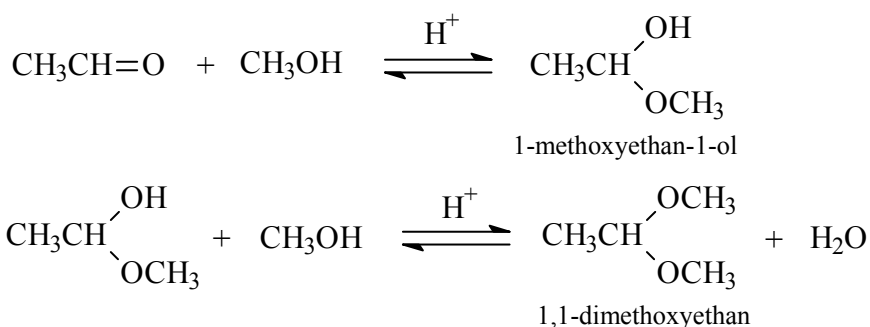


Reakce je katalyzována kyselé nebo bazicky. V kyselém prostředí dochází k následné reakci s další molekulou alkoholu za vzniku *acetalů*.

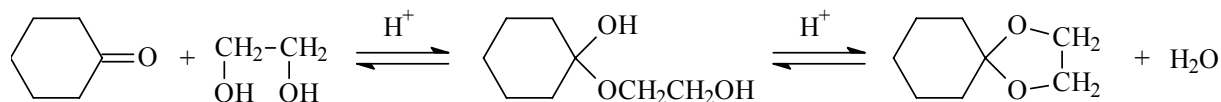


Bazická katalýza se při vzniku acetalů neuplatňuje.

Vazba O–C–O se nazývá *acetalová vazba*. Acetaly jsou v bazickém prostředí stabilní a používají se tedy pro ochranu karbonylové skupiny před bazickým prostředím. Z acetalu lze původní karbonylovou sloučeninu regenerovat působením kyseliny. Postup, kdy nějakou skupinu chráníme před určitými podmínkami převedením na jinou skupinu ze které lze původní skupinu opět regenerovat nazýváme *chránění funkční skupiny* a danou skupinu nazýváme *chránicí skupina* (tj. acetalová skupina je chránicí skupinou karbonylové skupiny).

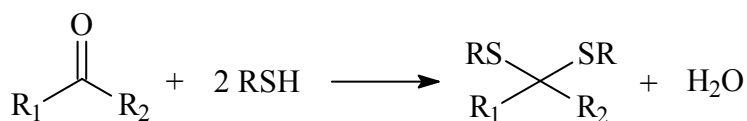


Acetalizace ketonů a aromatických aldehydů jednoduchými alkoholy je obtížná. Snadno však probíhá v případě, že se jako alkohol použije diol a při reakci vzniká 5-ti nebo 6-ti členný cyklus. Acetalizace je v tomto případě intramolekulární, protože výchozí alkohol obsahuje dvě hydroxylové skupiny a na vznik acetalu tedy postačí jedna molekula diolu.



Adice thiolů

Tyto adice probíhají podobně jako adice alkoholů ale snadněji (thioly jsou lepší nukleofily než alkoholy). V tomto případě reagují i ketony a aromatické aldehydy (ty reagují s alkoholy jen obtížně). Reakce je kyselé katalyzovaná a probíhá podle obecného schématu



Vznikající *thioacetal*y jsou stále i v kyselém prostředí. Z thioacetalu lze původní karbonylovou sloučeninu regenerovat např. reakcí s $\text{HgCl}_2/\text{CdCO}_3$.

Adice kyanovodíku

Kyanovodík se aduje na karbonylovou skupinu za vzniku *kyanhydrínů* (α -hydroxynitrilů). Reakce se katalyzuje malým množstvím báze (tím se převádí málo nukleofilní HCN na mnohem nukleofilnější CN^-).

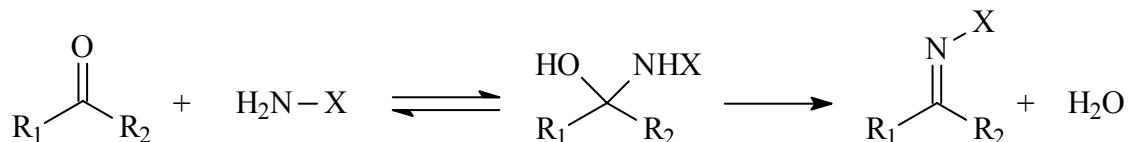


Kyanhydríny vznikají snadno z aldehydů a jednoduchých ketonů. Alkylarylketony reagují obtížně a diarylketony nereagují vůbec. Kyanhydríny jsou synteticky významné meziprodukty. Např. acetonkyanhydrín je meziproduktem k výrobě methylmetakrylátu (monomer k výrobě organického skla).



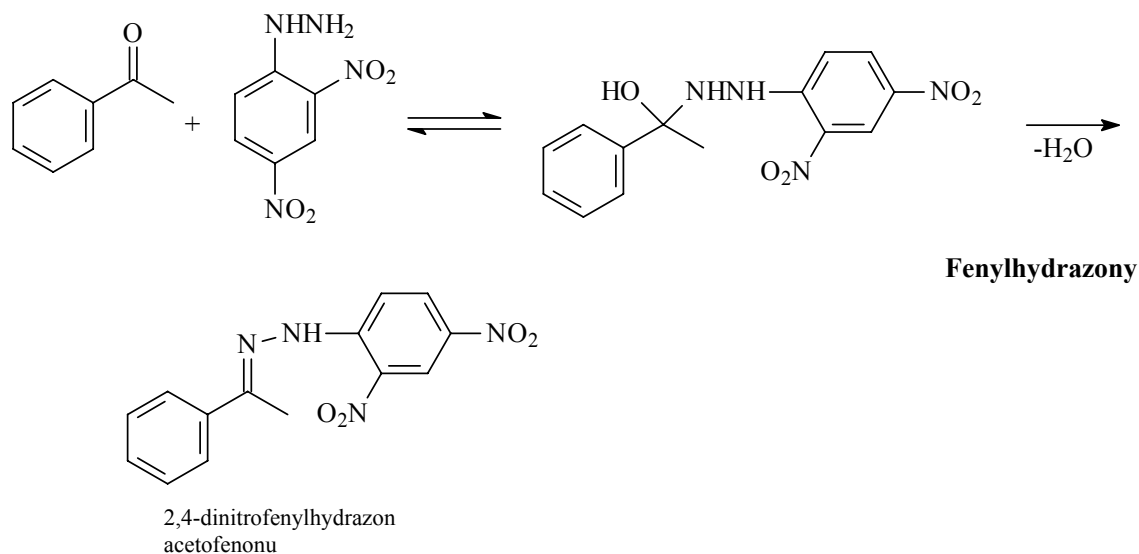
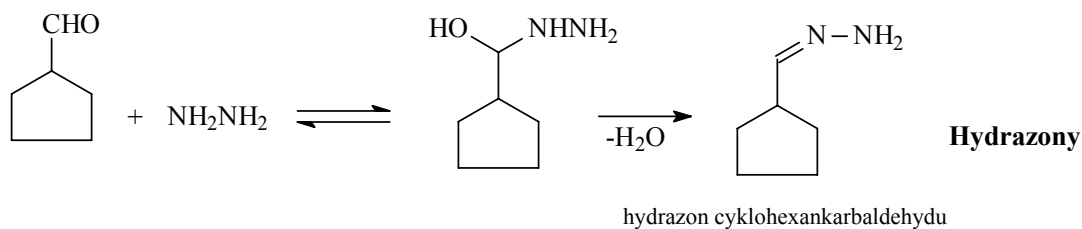
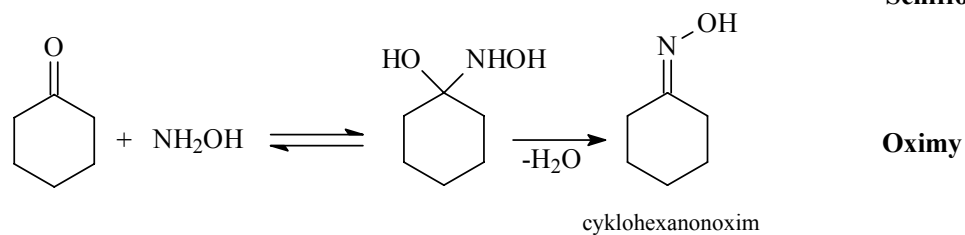
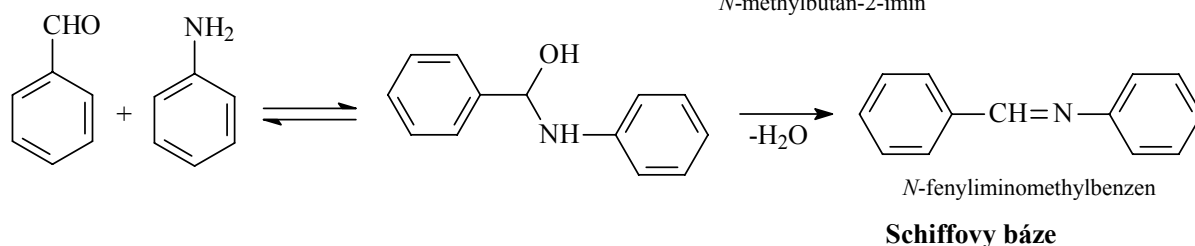
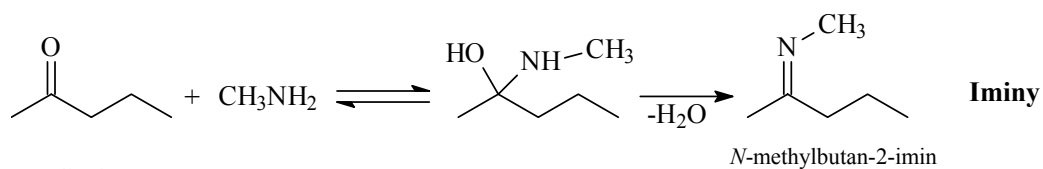
Adice dusíkatých nukleofilů

Reakce obecně probíhá podle níže uvedené rovnice. Reakce je obvykle následována eliminací vody za vzniku sloučenin s dvojnou vazbou mezi uhlíkem a dusíkem.

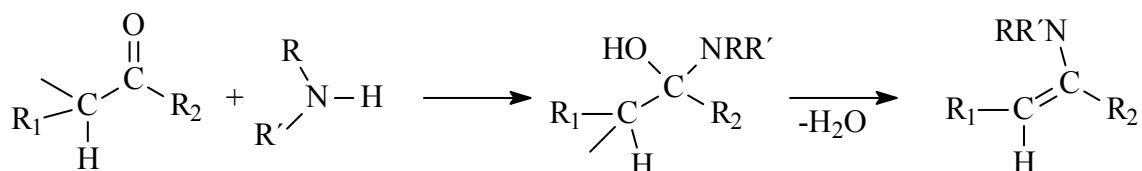


Sem patří adice **primárních aminů** ($\text{X} = \text{R}, \text{Ar}$), **hydroxylaminu** ($\text{X} = \text{OH}$), **hydrazinu** ($\text{X} = \text{NH}_2$), **arylhydrazinů** ($\text{X} = \text{NHAr}$). Katalýza opět může být kyselá nebo bazická. Příklady výše uvedených reakcí jsou uvedeny v následujícím schématu.

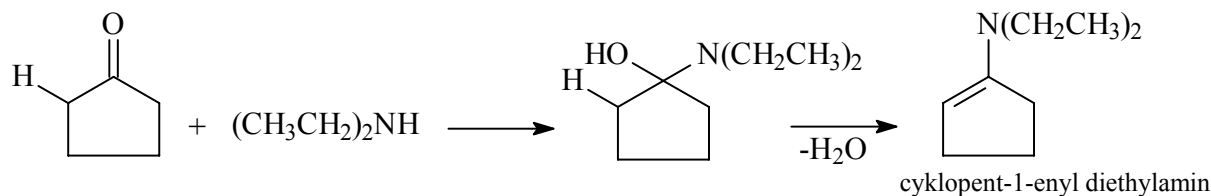
Adicí primárních aminů vznikají *iminy*. Pokud imin vznikl reakcí aromatického aldehydu s aromatickým primárním aminem nazývá se *Schiffova báze*. Reakcí s hydroxylaminem poskytují karbonylové sloučeniny *oximy*. Hydraziny a arylhydraziny reakcí s karbonylovými sloučeninami dávají *hydrazony* resp. *arylhydrazony*. Často se používá 2,4-dinitrofenylhydrazin z něhož vzniklé dinitrofenylhydrazony jsou pevné krystalické látky, které se používají k charakterizaci kapalných karbonylových sloučenin. Body tání těchto dinitrofenylhydrazonů jsou tabelovány, takže pokud připravíme z neznámé karbonylové sloučeniny její dinitrofenylhydrazon, můžeme jeho bod tání porovnat s body tání v tabulkách a určit o kterou karbonylovou sloučeninu pravděpodobně jde (pokud již byla předtím popsána).



Pokud na karbonylovou skupinu adujeme sekundární amin pak vznikající geminální aminoalkohol není schopen odštěpit vodu způsobem, který byl popsán ve výše uvedeném obecném schématu. Pokud však výchozí karbonylová sloučenina obsahuje vodík na α -uhlíku (uhlík v sousedství karbonylové skupiny), může nastat dehydratace geminálního aminoalkoholu za vzniku α,β -nenasyceného aminu, tzv. *enaminu*.

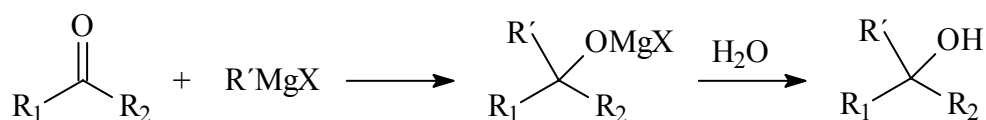


Jako příklad je uvedena reakce cyklopentanonu s diethylaminem:

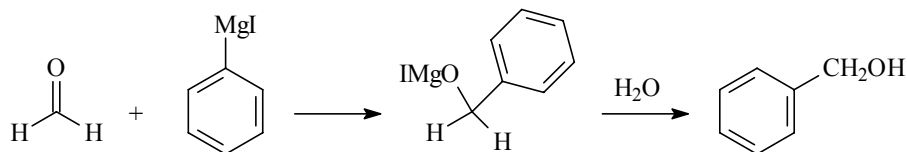
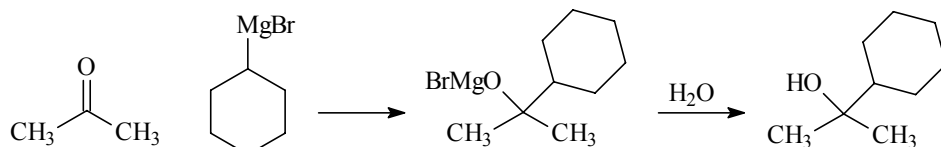
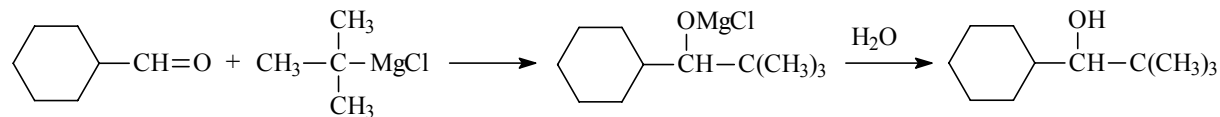


Reakce s Grignardovými činidly

Reakce probíhá snadno podle schématu:

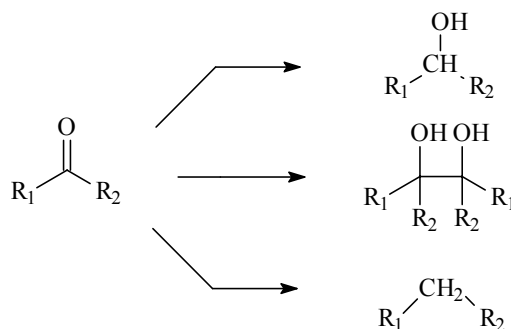


Z aldehydů tak vznikají sekundární a z ketonů terciární alkoholy. Pokud k reakci použijeme methanal pak vznikají primární alkoholy.

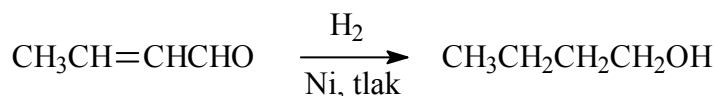


Redukce karbonylových sloučenin

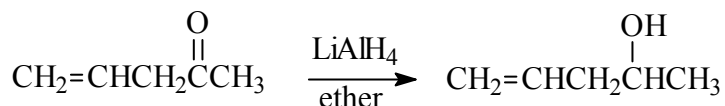
Redukce karbonylových sloučenin mohou probíhat třemi způsoby:



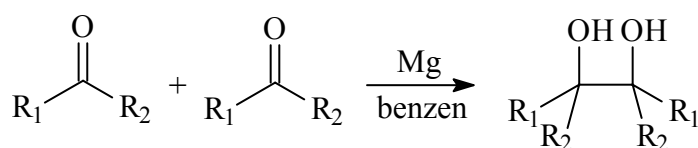
Redukci na **alkoholy** lze provádět dvěma způsoby-*katalytickou hydrogenací* nebo *komplexními hydridy*. Katalytická hydrogenace se využívá průmyslově, kdy se z but-2-enalu vyrábí butan-1-ol. Jako katalyzátory při katalytické hydrogenaci slouží nikl nebo platina.



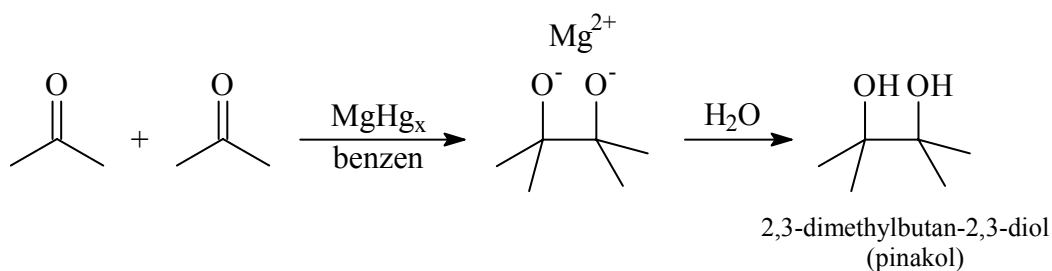
Nejčastěji používanými komplexními hydridy jsou tetrahydroaluminát lithný LiAlH_4 a tetrahydridoboritan sodný NaBH_4 . Při redukcích pomocí LiAlH_4 se jako rozpouštědlo používá diethylether nebo tetrahydrofuran. NaBH_4 snese i vodné nebo alkoholické prostředí ve kterém by se LiAlH_4 rozložil. Výhodou komplexních hydridů je jejich selektivita vůči některým funkčním skupinám např. dvojná vazba. Je-li tedy dvojná vazba v molekule přítomna vedle karbonylové skupiny pak působením komplexních hydridů dojde k selektivní redukci karbonylové skupiny a dvojná vazba zůstane zachována (na rozdíl od katalytické hydrogenace kdy dojde k redukci obou skupin).



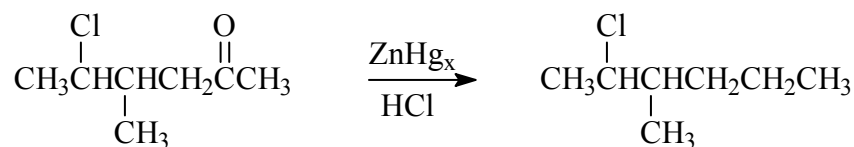
Dalším způsobem, kterým může probíhat redukce karbonylových sloučenin na vicinální dioly (tzv. **pinakolizace**). Ta se provádí působením elektropozitivních prvků např. alkalických kovů nebo hořčíku v aprotickém prostředí (pokud by reakce probíhala v protickém prostředí pak by vznikaly alkoholy).



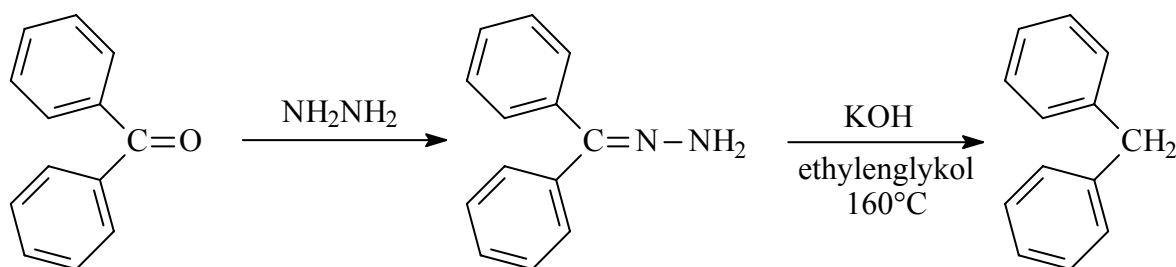
Např. varem acetonu s amalgamovaným hořčíkem v benzenu vzniká hořečnatá sůl odpovídajícího diolu, která se vodou rozloží na diol.



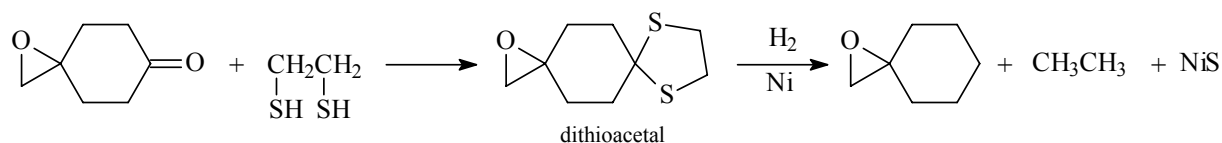
Redukci karbonylových sloučenin **na uhlovodíky** lze uskutečnit třemi způsoby. Prvním z nich je tzv. *Clemensenova redukce*. Ta se provádí amalgamovaným zinkem v prostředí HCl. Podmínkou pro využitelnost této metody je tedy stabilita redukované látky a produktu v kyselém prostředí.



Pro sloučeniny dostatečně stabilní v bazickém prostředí lze využít *Wolff-Kižněrovu redukci*. Při ní se karbonylová sloučenina nejprve převede reakcí s hydrazinem na odpovídající hydrazon, který se následně rozloží zahříváním s KOH v ethylenglykolu na uhlovodík a dusík.

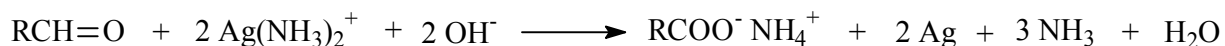


Jsou-li karbonylové sloučeniny nebo produkty, které z nich chceme redukcí připravit citlivé ke kyselému i bazickému prostředí pak můžeme využít třetí způsob. Karbonylová sloučenina se nejprve převede reakcí s ethan-1,2-dithiolem na thioacetal, který se potom rozloží hydrogenolýzou. Tento způsob se nazývá *Mozingova redukce*.

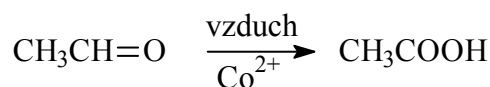


Oxidace karbonylových sloučenin

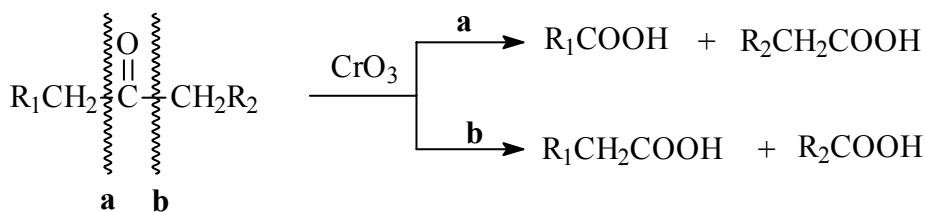
Oxidace aldehydů probíhá velmi snadno a lze ji uskutečnit i s relativně slabými oxidačními činidly jakými jsou *Tollensovo činidlo* (roztok Ag^+ v amoniaku) nebo *Fehlingovo činidlo* (alkalický roztok komplexu Cu^{2+} s kyselinou vinnou). Při reakci vznikají odpovídající karboxylové kyseliny. Např. v případě Tollensova činidla reakce probíhá podle rovnice:



Této reakce se prakticky využívá k postříbřování skel (výroba zrcadel). Aldehydy se oxidují vzdušným kyslíkem.



Oxidace ketonů probíhá podstatně obtížněji než oxidace aldehydů a je spojena se štěpením uhlíkového řetězce v sousedství karbonylové skupiny za vzniku směsi karboxylových kyselin. K této oxidaci se nejčastěji používají sloučeniny šestimocného chrómu.

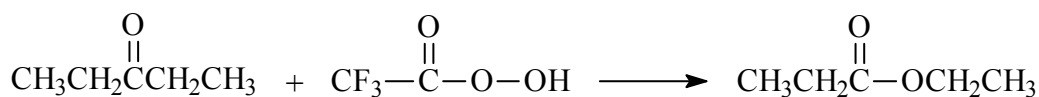


Př. oxidace hexan-3-onu:

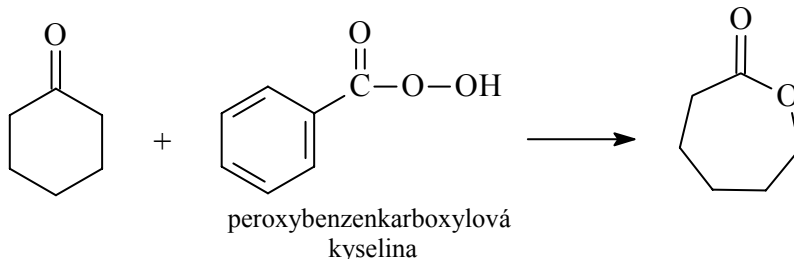


Tyto směsi kyselin se obtížně dělí a proto tato oxidace ketonů nemá zvláštní syntetický význam.

Ketony lze oxidovat pomocí peroxykyselin nebo hydrogenperoxidů na estery (tzv. *Bayer-Villigerova oxidace*).



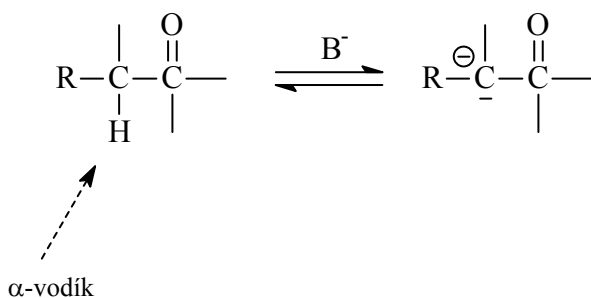
trifluoroperoxyethanová
kyselina



Poznámka-peroxykyseliny jsou deriváty kyselin, které obsahují vazbu O–O, tj. oproti normálním kyselinám obsahují o jeden kyslík navíc. Např. kyselina peroxysírová má vzorec H_2SO_5 (porovnejte vzorec např. kyseliny benzoové s kyselinou peroxybenzoovou).

Reakce na α -uhlíkovém atomu

α -Uhlík je uhlíkový atom ležící v sousedství karbonylové skupiny. Vodík vázaný k tomuto uhlíku je relativně kyslý (díky elektronakceptornímu charakteru karbonylové skupiny a díky její schopnosti stabilizovat rezonanci vznikající karbanion) a působením vhodné báze jej lze odtrhnout za vzniku karbaniontu stabilizovaného rezonancí.

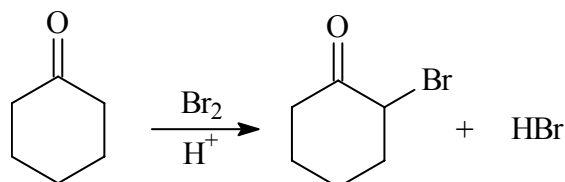


Takto vznikající karbanion je velmi reaktivní a karbonylové sloučeniny mohou díky tomu podléhat řadě reakcí.

Halogenace

Halogenaci lze realizovat v kyselém, bazickém i neutrálním prostředí.

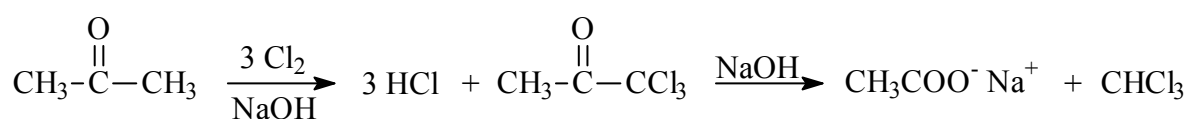
Halogenace v kyselém prostředí probíhá pouze do prvního stupně. Vznikají tak α -halogenkarbonylové sloučeniny.



Z hlediska mechanismu jde o substituci vodíku halogenem.

Halogenace alifatických aldehydů je komplikována skutečností, že při reakci může docházet k náhradě aldehydického vodíku halogenem za vzniku halogenidů kyselin. Halogenace aldehydů je proto výhodnější provádět po chránění aldehydické skupiny např. jejím převedením na acetal (viz. předchozí výklad).

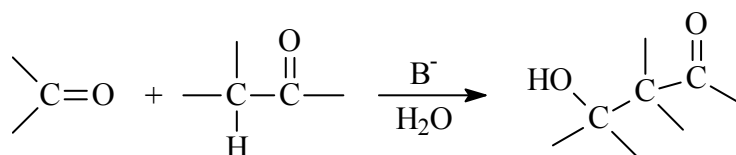
Provádí-li se halogenace v bazickém prostředí, pak se reakce nezastaví ve stadiu monosubstituce. Halogenem se nahradí všechny α -vodíky a v případě, že je v sousedství karbonylu methylskupina (tj. v případě uspořádání $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) dochází až k tzv. *Liebenově oxidaci (haloformové reakci)* kdy vzniká odpovídající trihalogenmethan (haloform).



Tato haloformová reakce je všeobecně použitelná pro všechny sloučeniny, které mají v molekule uspořádání CH_3COR a používá se k jejich důkazu. Pro tento účel se nejčastěji používá reakce s jodem, protože při ní vzniká žlutá, charakteristicky páchnoucí sraženina jodoformu. Tímto způsobem lze např. od sebe odlišit pentan-2-on od pentan-3-onu (první z nich má uspořádání CH_3CO a bude tedy dávat pozitivní výsledek haloformové reakce zatímco ten druhý nikoli).

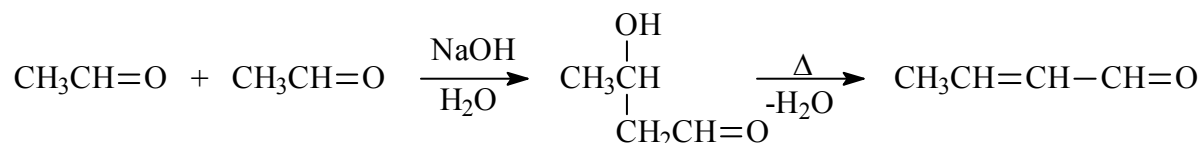
Aldolizace

Při bazicky katalyzované aldolizaci reagují výše zmíněné karbanionty vzniklé odtržením protonu z α -uhlíku karbonylové sloučeniny jakožto uhlíkaté nukleofily a adují se v tomto smyslu na karbonylovou skupinu další karbonylové sloučeniny. Reakci lze tedy psát podle obecné rovnice uvedené na začátku kapitoly zabývající se reakcí na karbonylové skupině, přičemž elektrofilní částí činidla je proton a nukleofilní je již zmíněný karbanion.

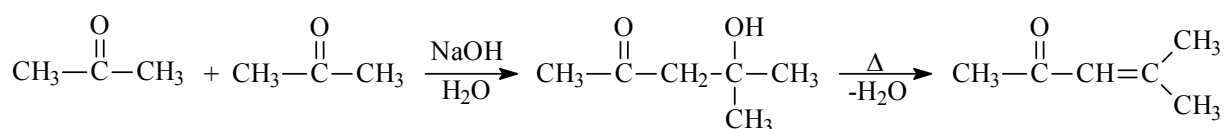


Při reakci tak vznikají β -hydroxykarbonylové sloučeniny. Tyto sloučeniny zahřátím nebo v kyselém prostředí snadno eliminují molekulu vody (za předpokladu, že na uhlíku ležícím

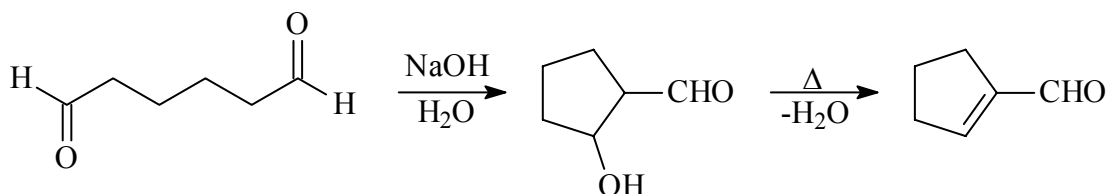
mezi karbonylovou skupinou a skupinou C–OH je proton) za vzniku α,β -nenasycených karbonylových sloučenin.



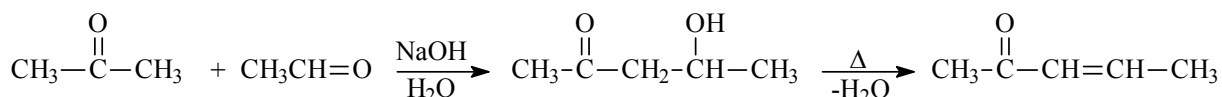
Aldolizace je obecnou reakcí aldehydů a ketonů, které mají alespoň jeden α -vodík. Obecně platí, že aldehydy jsou v aldolizaci reaktivnější než ketony.



Aldolizace může probíhat i u dikarbonylových sloučenin kde má intramolekulární průběh:

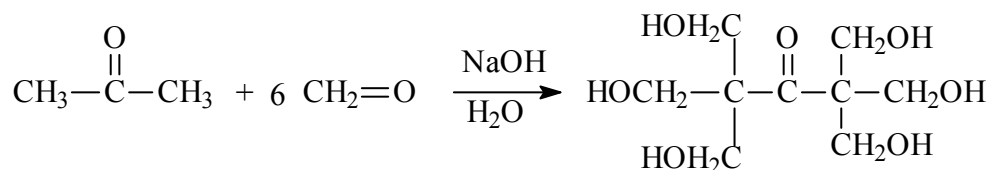


Aldolizace může probíhat i mezi dvěma různými karbonylovými sloučeninami, pak ovšem vzniká směs produktů. Tato varianta se také nazývá *smíšená aldolizace*. Vzhledem ke vzniku směsi produktů má ovšem malé využití. Výjimkou jsou případy, kdy reaguje aldehyd s ketonem nebo karbonylová sloučenina bez α -vodíku s karbonylovou sloučeninou s α -vodíkem. V tom prvním případě se využívá vyšší reaktivity karbonylové skupiny aldehydů:



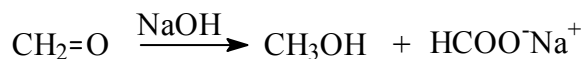
Aby se zabránilo konkurenční reakci mezi dvěma molekulami aldehydu používá se přebytek ketonu.

Pokud molekula nemá α -vodík, pak samozřejmě tato sloučenina sama nemůže podléhat aldolizaci. Může však reagovat s karbaniontem vzniklým odtržením α -vodíku z jiné molekuly. Asi nejvíce k tomuto účelu používanou karbonylovou sloučeninou bez α -vodíku je methanal. V následujícím příkladu je uvedena jeho reakce s acetonem. Aceton má celkem 6 α -vodíků a může tedy reagovat až se šesti molekulami formaldehydu.

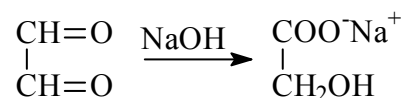


Cannizzarova reakce

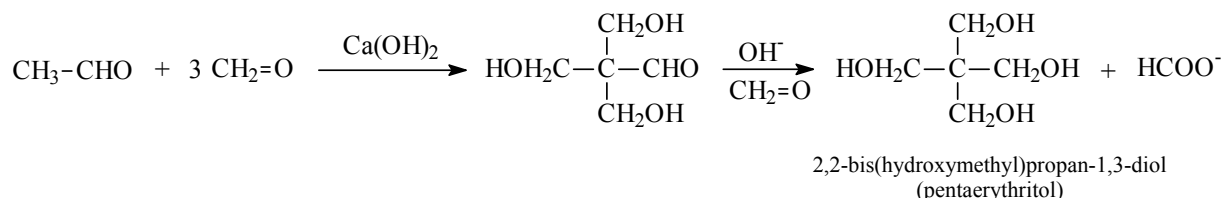
Tato reakce je charakteristickou reakcí aldehydů bez α -vodíku. Pokud se tyto sloučeniny ocitnou v silně bazickém prostředí tak nemohou reagovat ve smyslu aldolizace ale dochází k intermolekulární disproportionaci-reagují dvě molekuly a jedna z nich se redukuje na odpovídající alkohol a ta druhá se oxiduje na odpovídající kyselinu. Např. reakcí methanalů v silně bazickém prostředí tak vzniká methanol a sůl kyseliny methanové (mravenčí).



Cannizzarova reakce může probíhat rovněž intramolekulárně, příkladem je reakce ethandialu (glyoxalu):

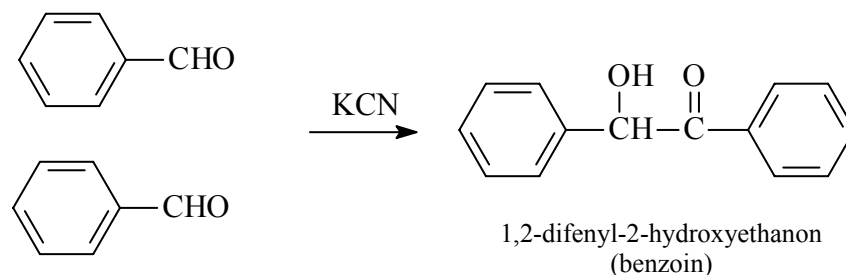


Existuje i *smíšená Cannizzarova reakce*. Praktický význam má zejména ta varianta, kdy jedna z reagujících komponent se snadno oxiduje, čímž působí jako redukční činidlo. Tím se zabrání tomu, že vzniká směs produktů jako v případě smíšené aldolizace. Takovou snadno se oxidující sloučeninou je methanal. V následujícím schématu je uvedeno využití této smíšené Cannizzarovy reakce při přípravě pentaerythritolu. Prvním krokem je smíšená aldolizace mezi ethanalem a methanalem. Protože ethanal má tři α -vodíky, může reagovat se třemi molekulami methanalů. Vzniklý aldehyd již nemá α -vodík a v bazickém prostředí podléhá Cannizzarově reakci. Aby při ní nedocházelo ke ztrátě poloviny tohoto aldehydu jeho oxidací na odpovídající kyselinu provádí se reakce v přítomnosti methanalů, který se oxiduje snadněji než zmíněný aldehyd. Tím se docílí toho, že oxidace probíhá u methanalů (na kyselinu mravenčí) a redukce u aldehydu (na pentaerythritol).



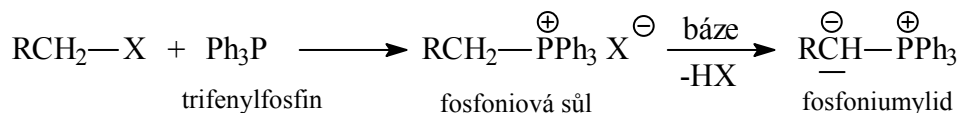
Benzoinová kondenzace

Tato reakce je charakteristická reakce aromatických aldehydů. Jedná se o reakci aromatických aldehydů v přítomnosti katalytického množství kyanidu. Dochází k dimeraci za vzniku odpovídajících α -hydroxyketonů.



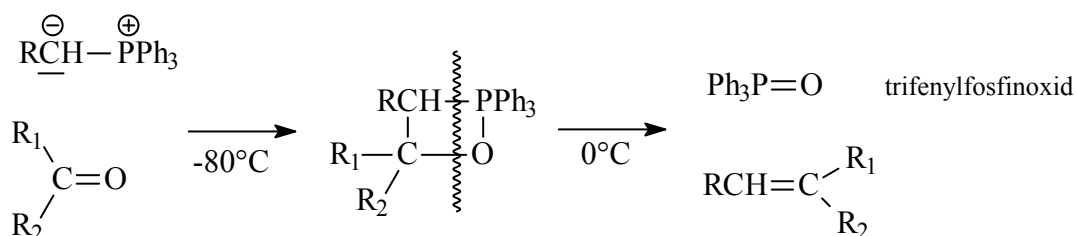
Wittigova reakce

Tato reakce je cykloadice mezi karbonylovými sloučeninami a tzv. *fosfonium-ylidy*. Fosfonium-ylidy jsou sloučeniny, které mají v molekule uspořádání P^+-C^- . Tyto fosfonium-ylidy vznikají následujícím způsobem:

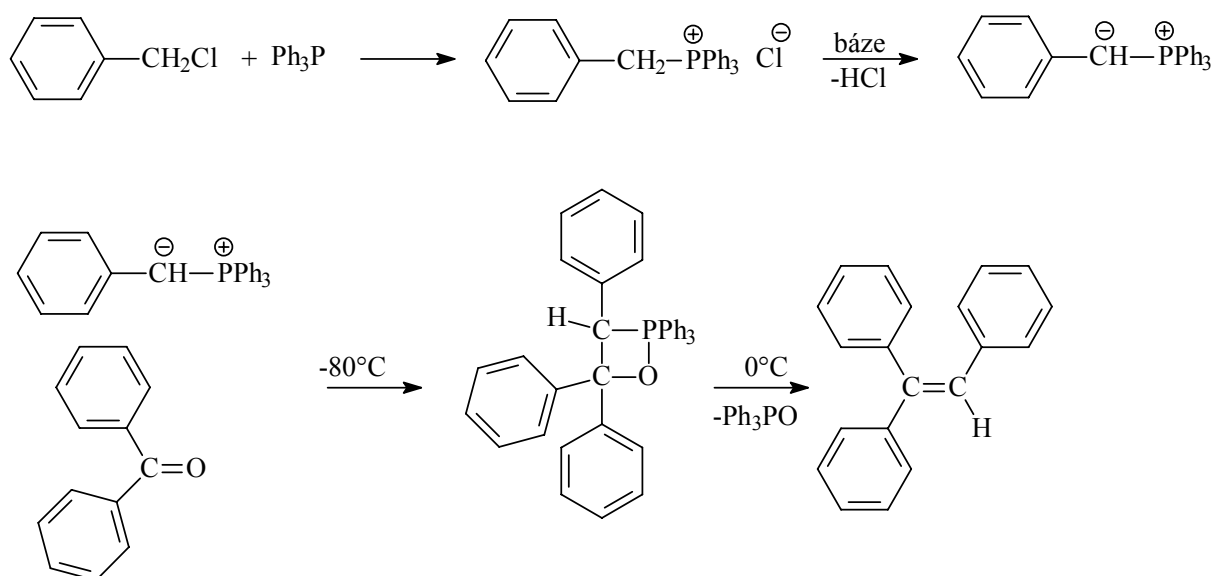


Reakcí primárního nebo sekundárního alkylhalogenidu (arylhalogenidy nereagují) s trifenylfosfinem vzniká odpovídající fosfoniová sůl. Působením dostatečně silné báze se z ní odštěpí halogenovodík a vzniká odpovídající fosfonium-ylid.

Vzniklý fosfonium-ylid reaguje za nízké teploty s karbonylovou sloučeninou tak, že uhlík ylidu se váže na uhlík karbonylu a fosfor ylidu se váže na kyslík karbonylu. Vzniká tak čtyřčlenný kruh s vazbou P–O. Ten se zvýšením teploty rozpadá na trifenylfosfinoxid a alken. Wittigova reakce je jednou z důležitých metod k přípravě alkenů.



V následujícím schématu je uveden příklad Wittigovy reakce:

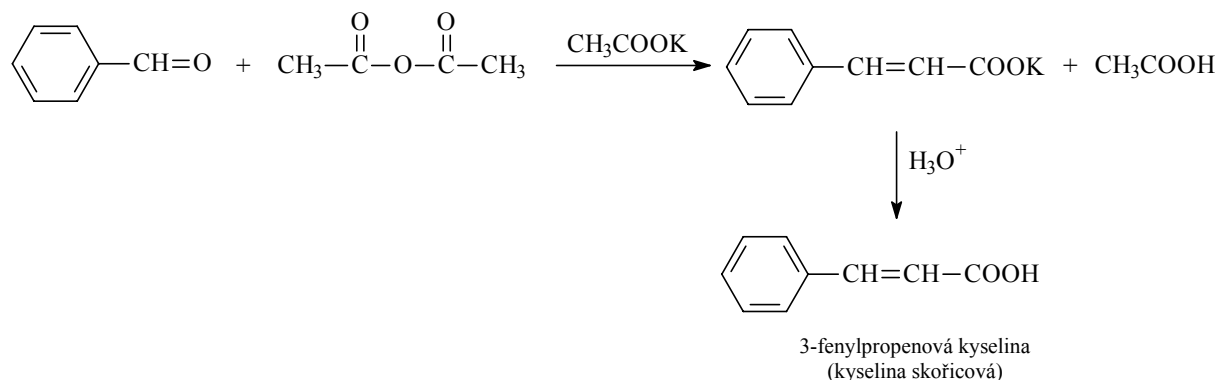


Perkinova reakce

Perkinova reakce je kondenzace aromatických aldehydů s anhydridy kyselin. Reakce probíhá podle obecného schématu:



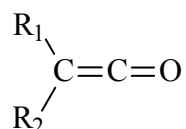
Při reakci vznikají příslušné α,β -nenasycené karboxylové kyseliny, které mají na β -uhlíku aryl. Jako báze obvykle slouží draselná nebo sodná sůl kyseliny, od níž je odvozen reagující anhydrid.



Tato reakce není vhodná pro alifatické aldehydy, je to charakteristická reakce především aromatických aldehydů.

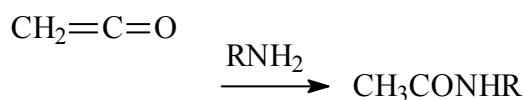
Reakce ketenu

Keteny jsou sloučeniny obecného vzorce

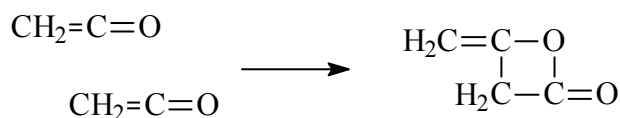


Je-li alespoň jeden ze substituentů R_1 a R_2 vodík pak se keteny tohoto typu nazývají *aldoketeny*, v opačném případě jde o *ketoketeny*. Nejjednodušším ketenem je ethenon $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ také nazývaný keten.

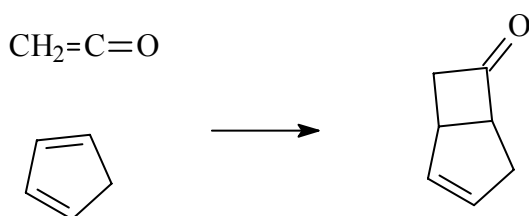
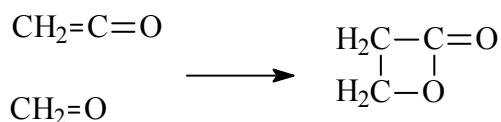
Keten je velice reaktivní, podléhá snadno adičním reakcím s nejrůznějšími sloučeninami typu HA. Keten je reaktivním acetylačním činidlem (do molekuly substrátu vnáší acetylovou skupinu CH_3CO) a při reakci vznikají sloučeniny typu CH_3COA .



V nepřítomnosti sloučenin typu HA keten podléhá dimeraci ve smyslu cykloadice [2+2] za vzniku svého dimeru, tzv. *diketenu*.

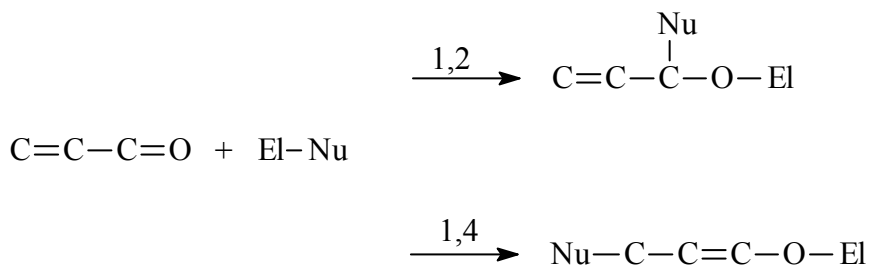


Z diketenu lze opět získat zpátky keten depolymerací zahříváním na 500-560 °C. Keten se rovněž účastní řady cykloadičních reakcí [2+2], např.



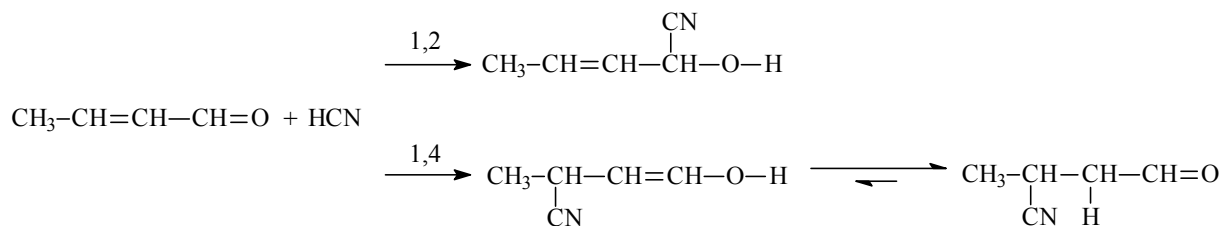
Reakce α,β -nenasycených karbonylových sloučenin

Reakce těchto sloučenin vykazují jistou podobnost s reakcemi konjugovaných dienů. Dochází u nich jak k adicím 1,2 na karbonyl tak i k adicím 1,4. Elektrofilní část činidla se váže vždy na kyslík karbonylové skupiny.



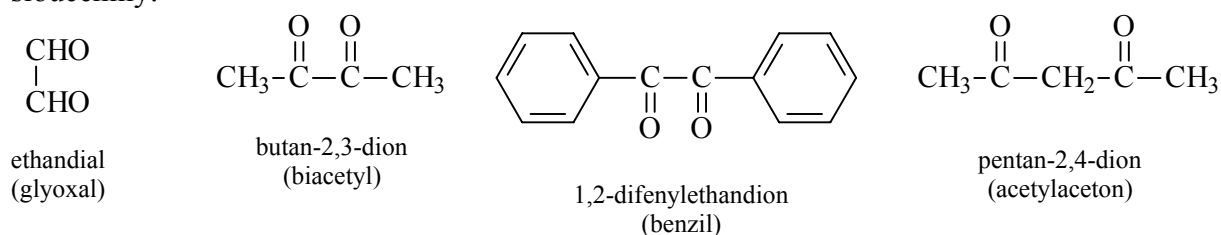
Obvykle je elektrofilní částí činidla proton. Při adici 1,4 tak vzniká sloučenina typu enolu. U těchto sloučenin se projevuje keto-enolová tautomerie (viz. kapitolu věnovanou hydrataci alkynů) při které se přesmykuje proton za vzniku sloučeniny s karbonylovou skupinou.





Dikarbonylové sloučeniny

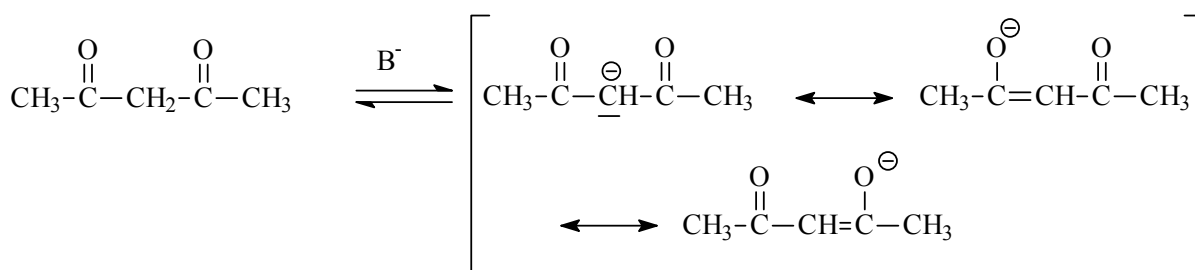
Největší význam mají 1,2- a 1,3-dikarbonylové sloučeniny. Kromě příkladů uvedených na začátku kapitoly o karbonylových sloučeninách je třeba zmínit ještě následující dikarbonylové sloučeniny:



Glyoxal je reaktivní bifunkční sloučenina, používá se ke zušlechťování textilií a jako tužidlo proteinů (balzamování). Může např. spojit dvě molekuly jako můstek:



Významným představitelem 1,3-dikarbonylových sloučenin je acetylaceton. Je relativně silnou C-kyselinou, dokonce silnější než O-kyselina fenol. Důvodem této acidity je kromě elektronakceptorního charakteru dvou sousedních karbonylových skupin také rezonanční stabilizace vznikajícího karbaniontu (stabilizace konjugované báze-viz kapitolu o kyselinách a bázích).

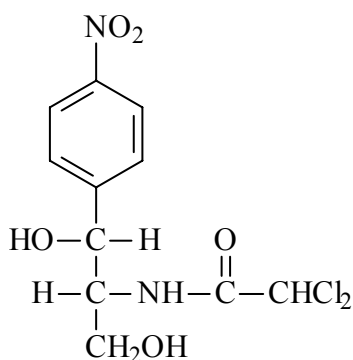


Nitrosloučeniny

Nitrosloučeniny dostaneme pokud v molekule uhlovodíku nahradíme atom vodíku nitroskupinou –NO₂. Podle charakteru uhlovodíku rozlišujeme nitroalkany a nitroareny.

Nitroalkany jsou vesměs bezbarvé, ve vodě nerozpustné kapaliny, rozpustné ve většině organických rozpouštědel. Většina nitroarenů jsou bezbarvé pevné látky. Názvy nitrosloučenin se vytvoří přidáním předpony *nitro* k názvu základního uhlovodíku.

Aromatické nitrolátky jsou většinou jedovaté. 2,4-Dintro a 2,6-dinitrochlorbenzen způsobují ekzémy. Některé nitrofenoly mají insekticidní účinky. Jednou z mála přírodních nitrolátek je antibiotikum chloramfenikol, které se používá např. k léčení černého kašle.



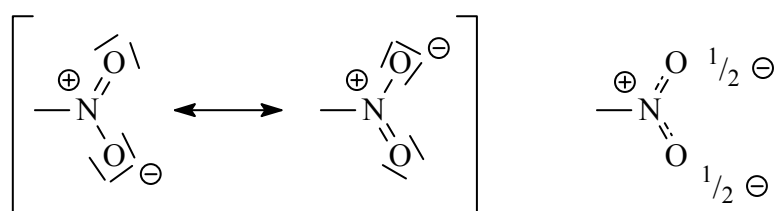
chloramfenikol

Tato sloučenina má dva asymetrické uhlíky, ze čtyř možných stereoizomerů je jen jeden z nich biologicky účinný.

Reakce nitrosloučenin

Nitroskupina je důležitá funkční skupina. Vykazuje silný $-I$ a $-M$ efekt, čímž někdy velmi podstatně ovlivňuje reaktivitu molekuly.

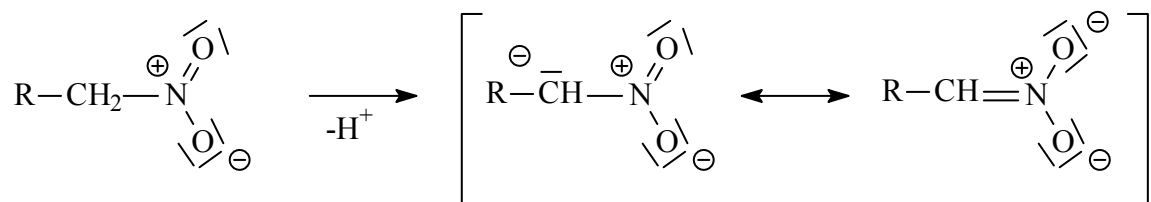
Struktura nitroskupiny je následující:



Oba kyslíkové atomy jsou rovnocenné a vazby $N-O$ mají řád 1.5 (tj. mezi jednoduchou a dvojnou).

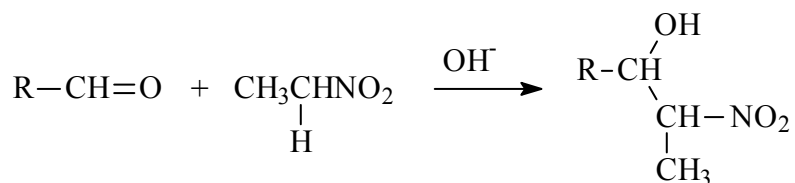
Acidita nitrosloučenin

Typickým účinkem nitroskupiny v molekule je zvyšování acidity vodíků v nejbližším okolí. Vzniklá konjugovaná báze je stabilizovaná rezonancí:

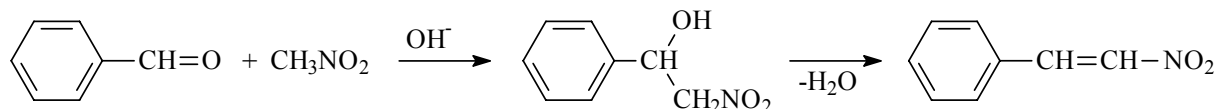


S rostoucím počtem nitroskupin roste i kyselost sousedních vodíků, tak např. trinitromethan má pK_a 0.

Takto vzniklé konjugované báze nitroalkanů jsou dobrými C-nukleofily a mohou se účastnit řady reakcí. Např. reakce nitroalkanu s karbonylovou sloučeninou v bazickém prostředí je obdobou aldolizace ($El = H$, $Nu =$ anion nitroalkanu):



Primární produkty reakce aromatických aldehydů s nitroalkany snadno odštěpují vodu za vzniku α,β -nenasycených nitroderivátů. Hnací silou této dehydratace je vznik konjugovaného systému.

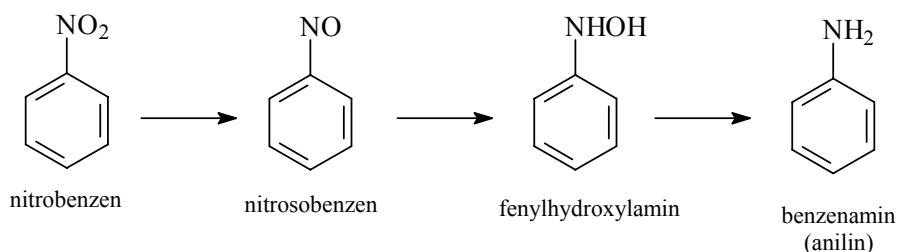


Reakce nitroarenů na aromatickém jádře

Nitroskupina deaktivuje aromatické jádro k dalšímu ataku elektrofilů. Z toho důvodu jsou realizovatelné pouze některé reakce (nitrace, halogenace, sulfonace) přičemž nitroskupina řídí další atak do polohy meta vůči sobě. Reakce jako Friedel-Craftsovy alkylace a acylace nebo azokopulace neprobíhají.

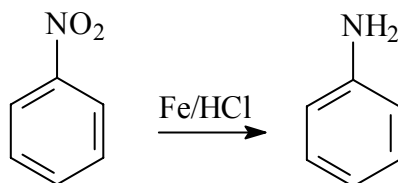
Redukce nitroskupiny

Redukce nitroskupiny je její nejdůležitější reakcí, zejména u aromatických nitrosloučenin. Reakční produkty závisí na použitých podmínkách. Jednotlivá stadia redukce jsou uvedena v následujícím schématu:



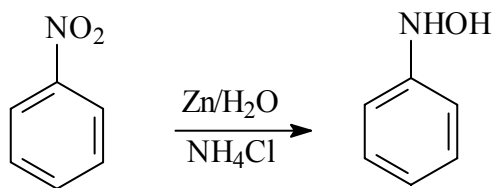
Přímá redukce nitrolátek na nitrosolátky není možná. Nitrosolátky se připravují z nitrolátek nepřímo, jak uvidíme dále.

Konečným produktem redukce nitrolátek jsou odpovídající primární aminy. Vznikají při katalytické hydrogenaci nitrolátek nebo při jejich reakci s kovy (Fe, Zn, Sn) v kyselém prostředí (tzv. *Béchampova redukce*).

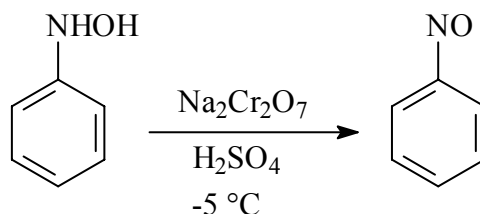


Katalytická redukce probíhá účinkem molekulárního vodíku na povrchu hydrogenačních katalyzátorů (Pd, Pt, RaNi).

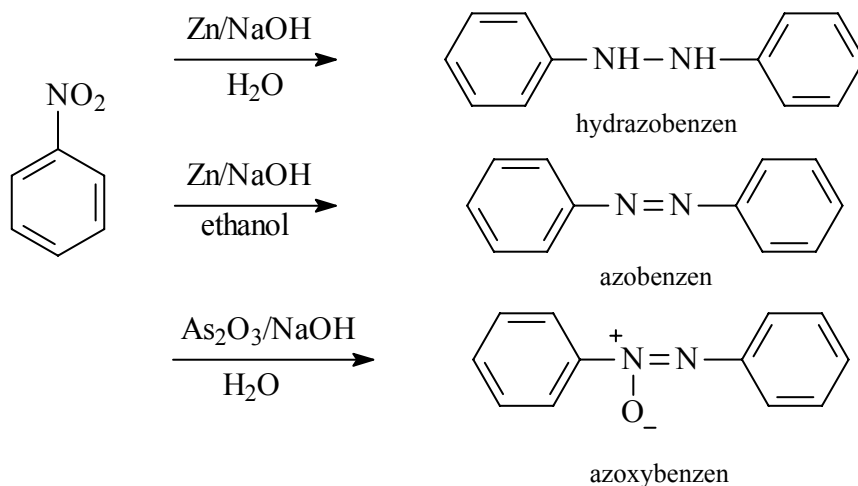
Redukce zinkem v neutrálním prostředí se zastaví ve stadiu hydroxylaminu:



Fenylhydroxylamin lze za vhodných podmínek oxidovat na nitrosobenzen:



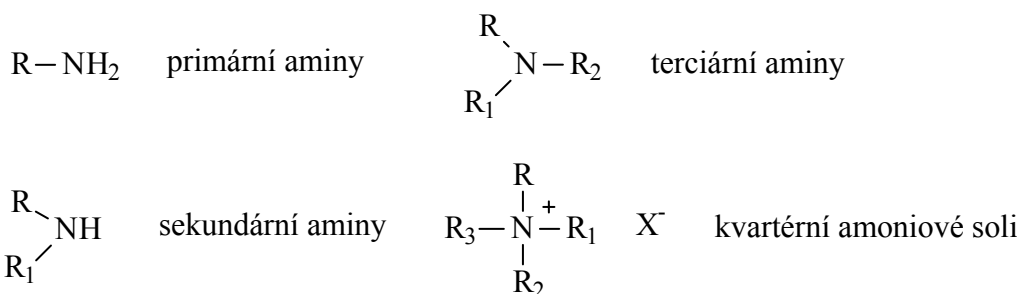
Důležité je dodržení nízké teploty, při vyšší teplotě dochází k oxidaci až na nitrobenzen. Redukce nitrobenzenu v alkalickém prostředí dává produkty se zdvojenou molekulou:



Všechny tyto tři sloučeniny lze v kyselém prostředí zredukovat na anilin.

Aminy

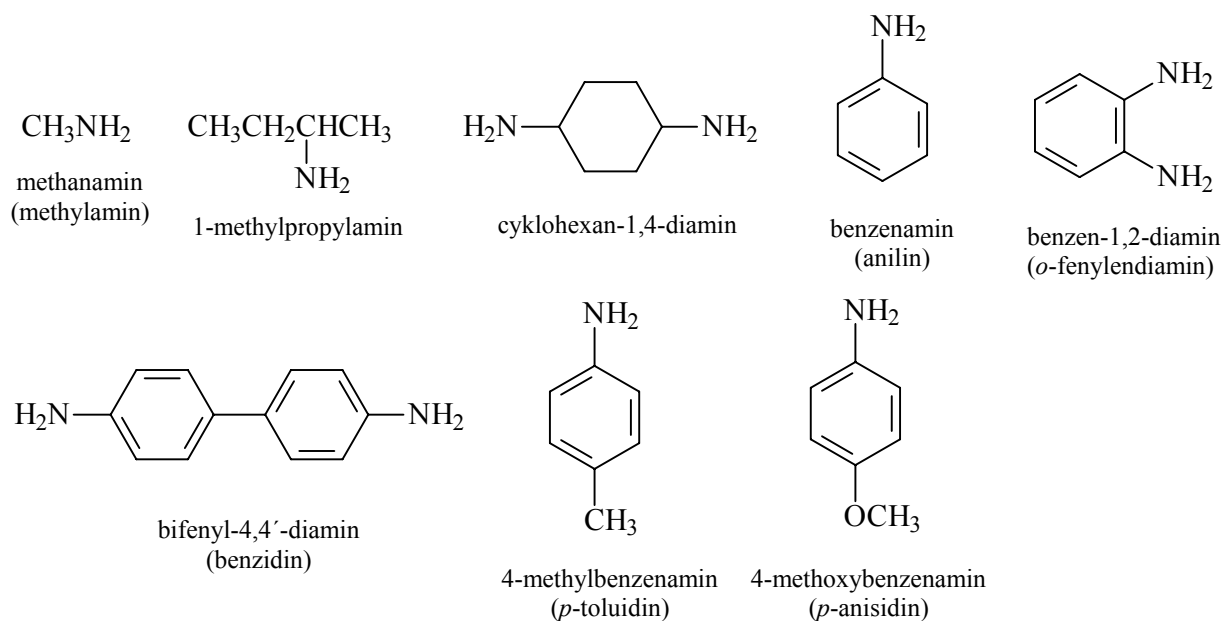
Aminy jsou deriváty amoniaku v němž je jeden nebo více vodíků nahrazeno alkyly nebo aryly. Aminy patří k nejdůležitějším organickým sloučeninám. Lze je klasifikovat do několika skupin:



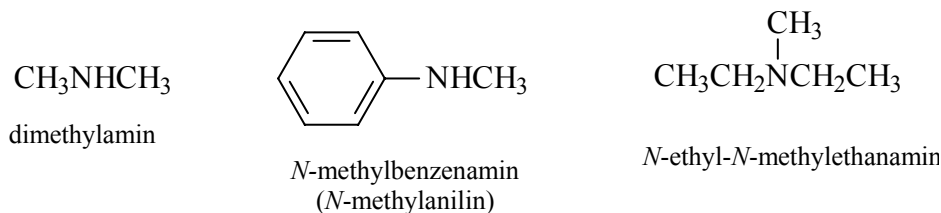
Díky přítomnosti volného elektronového páru na atomu dusíku je možné připojení ještě čtvrtého alkyly nebo aryly za vzniku kvartérních amoniových solí,

Názvosloví

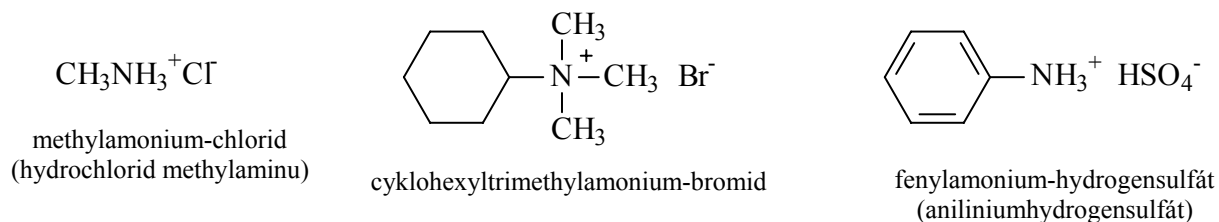
Názvy primárních aminů se tvoří podle vzoru **alkanamin** nebo **alkylamin**. Pokud aminoskupina není hlavní skupinou pak se používá předpona **amino**.



V názvu sekundárních a terciárních aminů se používá písmeno *N* jako lokant.



Názvy solí se tvoří připojením koncovky **amonium** a názvem odpovídajícího aniontu.



Fyzikální a fyziologické vlastnosti a výskyt aminů

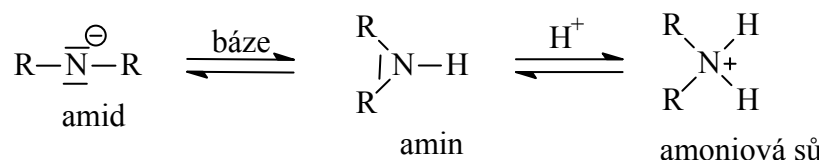
Nejnižší alifatické aminy mají podobný zápach jako amoniak, vyšší alifatické aminy páchnou charakteristicky po rozkládajících se rybách (při rozkladu mase se uvolňuje trimethylamin, butan-1,4-diamin (putrescin) a pentan-1,5-diamin (kadaverin) jsou tzv. mrtvolné jedy. Aromatické aminy jsou toxické a některé z nich (naftalen-2-amin, benzidin) jsou kancerogenní.

Aminosloučeniny se hojně vyskytují v přírodě, hlavně v rostlinách. Mezi rostlinné aminy patří i řada alkaloidů. Významnými aminosloučeninami jsou i mnohé hormony a aminokyseliny-základní stavební jednotky proteinů.

Reakce aminů

Acidobázické reakce

Bazicitu aminů je podmíněna přítomností volného elektronového páru na dusíku (Lewisova báze), acidita je způsobena polaritou vazby N–H.



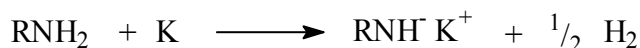
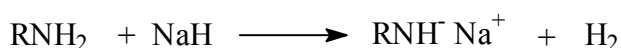
Alifatické aminy jsou podstatně silnějšími bázemi než aminy aromatické. Je to způsobeno –M efektem arylskupiny. Pokud jsou na arylu přítomny ještě elektronakceptorní skupiny (NO₂, CN apod.) je bazicita ještě snížena.

Bazicita dusíku v aminech umožňuje přípravu amoniiových solí silných kyselin. Z těchto solí je možné uvolnit amin působením silnější báze než je amin, např. NaOH.



Rozdíl mezi amoniiovými solemi alifatických a aromatických aminů spočívá v tom, že soli aromatických aminů se ve vodě rozkládají na výchozí amin.

Aminy jsou velmi slabé kyseliny a existence jejich solí-amidů je ve vodném prostředí vyloučena. Lze je připravit pouze v nevodných prostředích působením silných bází (NaH) nebo rozpouštěním kovů v bezvodném aminu.



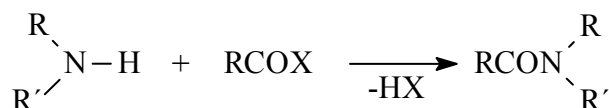
Alkylace aminů

Tato reakce se provádí reakcí aminu s alkylačním činidlem R–X. Jako alkylační činidla se nejčastěji používají alkylhalogenidy nebo dialkylsulfáty (RO)₂SO₂. Při reakci vznikají odpovídající alkylaminy až amoniiové soli. Vždy vzniká směs produktů, proto je tato reakce ze syntetického hlediska poněkud komplikovaná kvůli nutnému dělení směsi. V následujícím schématu je uvedena alkylace vycházející z nejjednoduššího aminu-amoniaku:



Acylace aminů

Primární a sekundární aminy reagují s acylačními činidly RCOX (nejčastěji acylhalogenidy nebo anhydridy kyselin) za vzniku amidů.

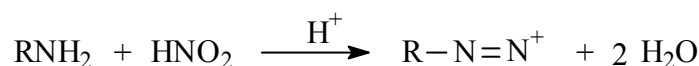


Acylace je možná i působením kyseliny, nejprve vznikne odpovídající amoniová sůl, která se zahříváním rozkládá za vzniku amidu:

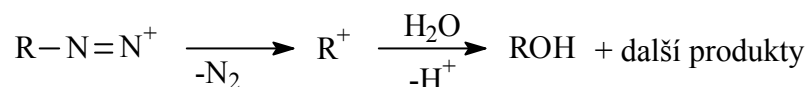


Reakce aminů s kyselinou dusitou

Primární aminy poskytují s kyselinou dusitou diazoniový ion:

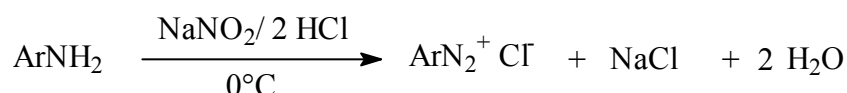


V případě alifatického aminu je vzniklý diazoniový ion velmi nestálý a rozkládá se za vývoje dusíku a odpovídajícího karbokationtu. Tento karbokation je reaktivní a reaguje s přítomnými nukleofily (např. s vodou za vzniku alkoholu, případně probíhají i jiné reakce jako eliminace, přesmyky apod.).



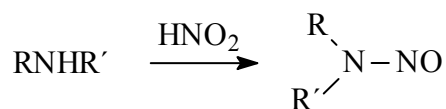
Unikající bublinky dusíku mohou sloužit jako důkaz primárního alifatického aminu.

Aromatický primární amin poskytuje při reakci s kyselinou dusitou rovněž diazoniový ion, ten je však dostatečně stálý při nízkých teplotách a má řadu aplikací (viz. kapitola aromatické diazoniové soli).



Tato reakce se rovněž nazývá *diazotace*. Kyselina dusitá je nestálá a proto se připravuje přímo v reakční směsi (*in situ*) z dusitanu a kyseliny chlorovodíkové nebo sírové. Anion diazoniového iontu závisí na tom, jakou kyselinu použijeme k uvolnění kyseliny dusité z dusitanu.

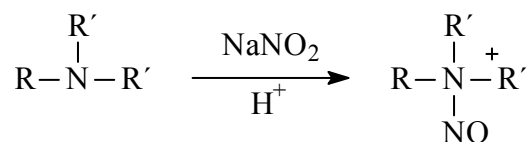
Reaguje-li s kyselinou dusitou sekundární amin vzniká nitrosamin.



N-nitrosamin

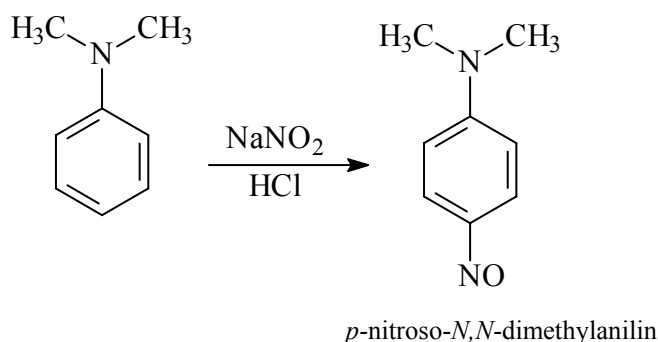
Vznikající nitrosamin se z reakční směsi vylučuje jako olej nebo jako krystalky. To může sloužit jako důkaz sekundárního aminu.

V případě terciárních alifatických aminů vzniká trialkylnitrosamoniový kation.



Tato reakce se projevuje jako rozpouštění aminu.

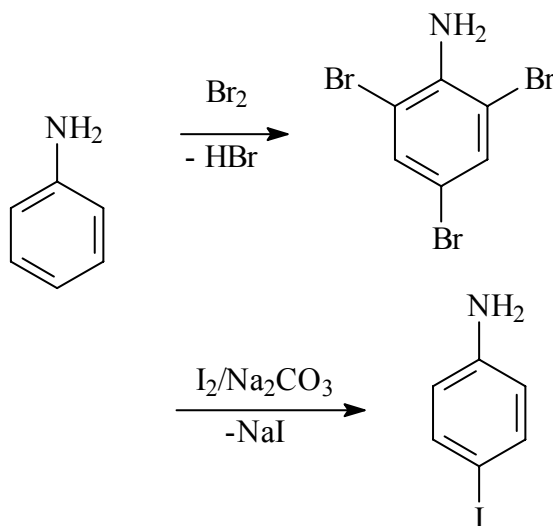
V případě aromatického terciárního aminu dochází jeho reakcí s kyselinou dusitou k nitrosaci aromatického jádra. Nitrosace je elektrofilní aromatická substituce ale probíhá jen u reaktivních aromátů jakými jsou aromatické aminy a fenoly.



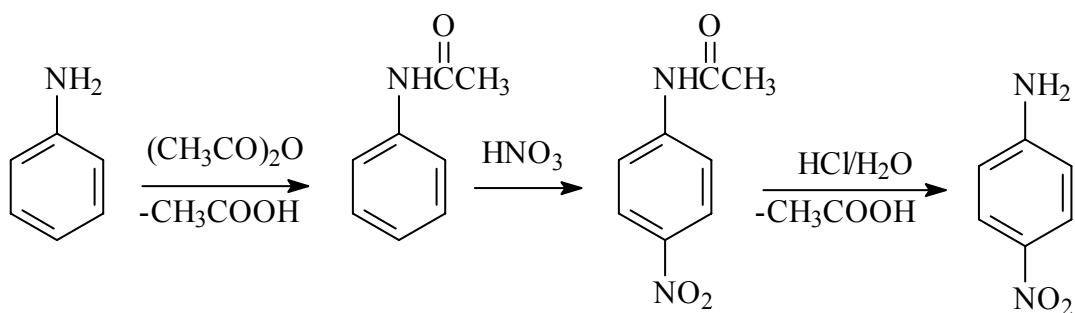
Reakce aromatických aminů na jádře

Aminoskupina je substituentem první třídy a atak elektrofilu diriguje do poloh *o*- a *p*- vůči sobě. Elektrofilní substituce do jádra jsou velmi usnadněné (aminoskupina je aktivujícím substituentem).

Bromace anilinu probíhá až do třetího stupně, u anilinu probíhá i jodace.



Problém nastává u nitrace primárních aromatických aminů, neboť kyselina dusičná může působit oxidačně. Lze ji však provést oklikou, když se aminoskupina nejprve naacyluje působením acetanhydridu (acylace aminoskupiny), pak se provede nitrace a následuje odstranění acylskupiny hydrolýzou (hydrolýza amidu). Tato strategie se nazývá *chránění funkční skupiny* (viz také acetalizaci).



Podobným způsobem lze provést i další reakce aromatických aminů (např. chlorsulfonaci apod.).

Nitraci terciárních aromatických aminů lze bez komplikací provést již nitrací kyselinou dusičnou v kyselině octové.

Oxidace aminů

Primární a sekundární aminy se oxidují na odpovídající hydroxylaminy, které jsou citlivé k další oxidaci (viz oxidaci fenyhydroxylaminu na nitrosobenzen). Produktem oxidace primárních aminů mohou být až nitrolátky.

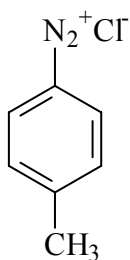
Z aromatických primárních aminů lze oxidací připravit jak nitrososloučeniny (působením kyseliny peroxosírové H_2SO_5) tak i nitrosloučeniny (působením KMnO_4).

Aromatické diazoniové soli

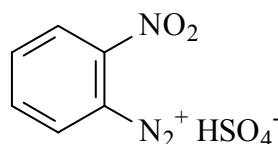
Reakce aromatických diazoniových solí jsou velmi pestré a synteticky užitečné.

Názvosloví arendiazoniových solí

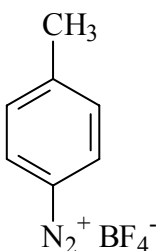
Název se tvoří podle vzoru **arendiazonium-anion**. Příklady jsou uvedeny v následujícím schématu.



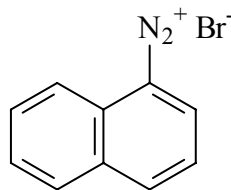
4-methylbenzediazonium-chlorid



2-nitrobenzediazonium-hydrogensulfát



4-methylbenzediazonium-tetrafluoroborát



1-naftalendiazonium-bromid

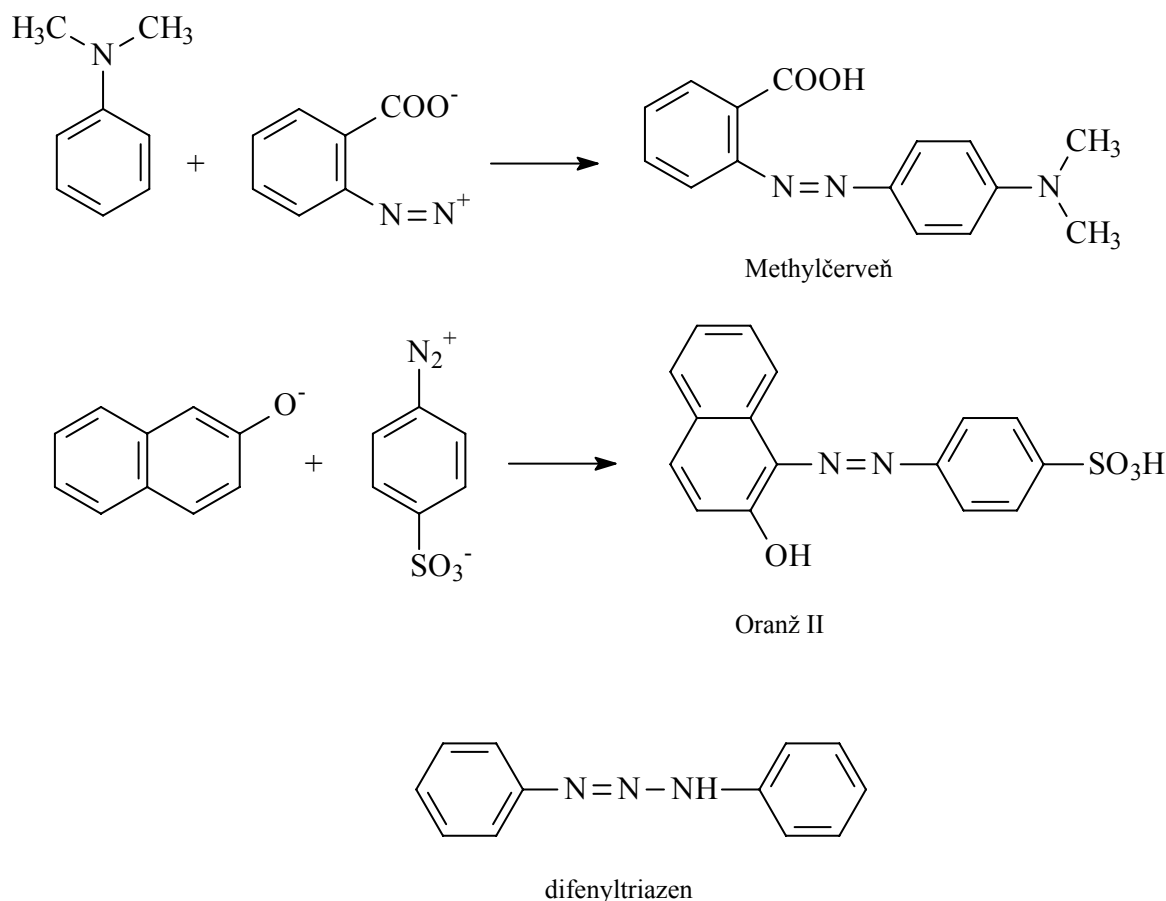
Azokopulace

Arendiazoniové ionty mohou reagovat jako slabé elektrofilů s reaktivními aromáty (nereagují s benzenem ani s aromáty s elektronakceptorními substituenty) jako jsou fenoly a aromatické aminy, některé heterocykly a dokonce i alifatické sloučeniny (acetylaceton). Tato reakce se nazývá *azokopulace*.

Arendiazoniová sůl se označuje jako *aktivní komponenta* a substrát jako *pasivní komponenta* azokopulace.

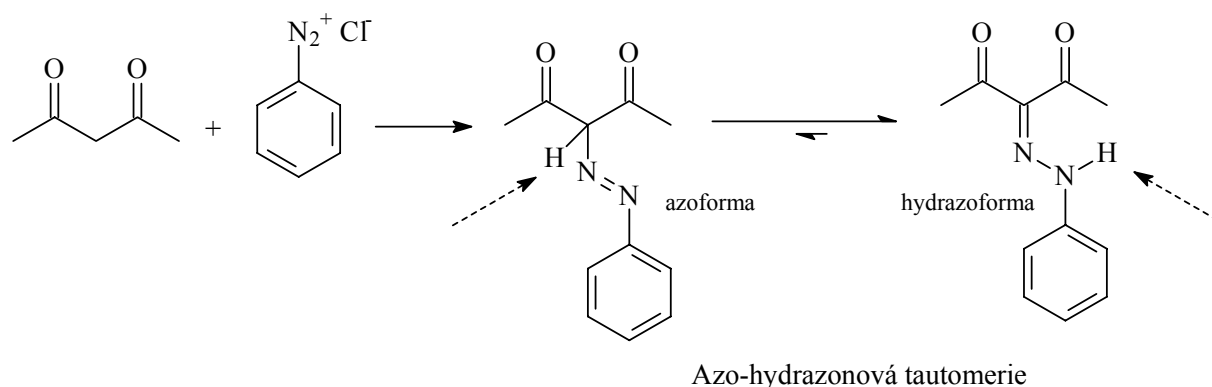
Reaktivita arendiazoniových solí jakožto elektrofilů je ovlivněna substituenty. Elektronakceptorní substituenty zvyšují reaktivitu.

V následujícím schématu jsou uvedeny dva významné příklady azokopulace. Rychlost azokopulace je ovlivněna pH. Aromatické aminy nejrychleji reagují v slabě kyselém prostředí o pH 4-5. Pokud se reakce mezi diazoniovou solí a aminem uskuteční v bazickém prostředí, pak dojde k reakci na dusíku aminu za vzniku sloučenin typu *triazenu*. Fenoly zase nejrychleji reagují v slabě bazickém prostředí (obvykle pH 8-10), kdy se ve směsi vyskytuje dostatečná koncentrace fenolátových iontů, které jsou podstatně reaktivnější než samotné fenoly. pH ovšem nesmí překročit určitou mez (pH nad 10) kdy dochází k následným reakcím diazoniových solí. Azokopulace se rovněž provádí při nízké teplotě aby se zabránilo nežádoucímu rozkladu diazoniových solí během reakce.



Azokopulace je průmyslově důležitá reakce. Tímto způsobem se vyrábí sloučeniny zvané *azobarviva*. Skupina $-N=N-$ se nazývá *azoskupina* (nebo také diazenyl skupina) a působí jako chromofor (dává sloučenině barevné vlastnosti).

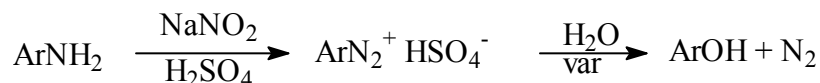
Jako pasivní komponenty mohou sloužit i některé alifatické sloučeniny jako např. acetylaceton.



Poslední rovnováha v předchozím schématu je tzv. *azo-hydrazonová tautomerie*. Tuto tautomerii vykazují v principu všechny azosloučeniny, v některých případech převažuje forma azo, v jiných hydrazo, v některých případech jsou formy zastoupeny rovnoměrně.

Griessova reakce

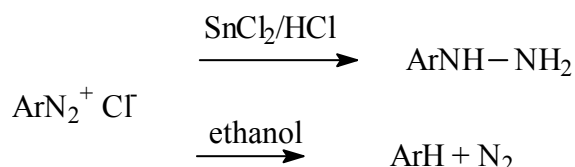
Tato reakce je hydrolýza diazoniových solí ve zředěné kyselině sírové. Při reakci vzniká odpovídající hydroxyderivát. Tímto způsobem lze přeměnit prakticky jakýkoli primární aromatický amin na hydroxyderivát.



Redukce arendiazoniových solí

Existují celkem tři způsoby jak zredukovat arendiazoniové soli:

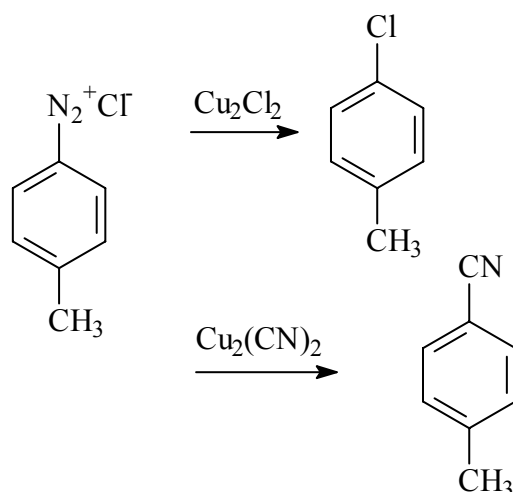
- silná redukční činidla je redukují na výchozí aminy
- na odpovídající arylhydraziny
- na odpovídající areny (eliminace diazoniové skupiny)



Tímto způsobem je tedy možné eliminovat aminoskupinu z aromatického jádra.

Sandmeyerovy reakce

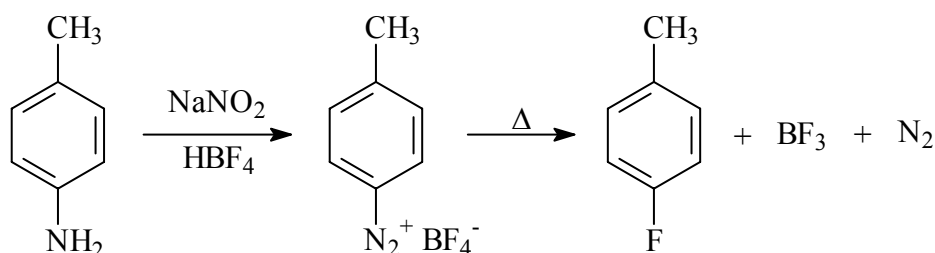
Přidáním Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 nebo $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ k roztoku diazoniové soli dojde k reakci jejímž výsledkem je náhrada diazoniové skupiny za Cl, Br nebo CN (v závislosti na použité měďné soli).



Tímto způsobem lze tedy přeměňovat primární aromatické aminy na chlor resp. bromderiváty nebo nitrily. Pokud chceme tímto způsobem připravovat bromderiváty, pak diazotaci provádíme v kyselině bromovodíkové.

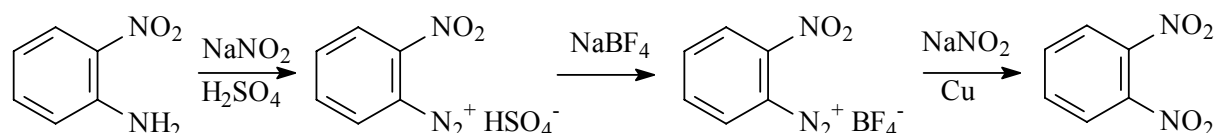
Schiemannova reakce

Tato reakce zavádí fluor do aromatického jádra. Jak již bylo uvedeno, přímá fluorace aromatického jádra je neschůdná vzhledem k vysoké reaktivitě fluoru. Proto se fluor zavádí nepřímou. Nejprve se připraví diazonium-tetrafluoroborát (buď diazotací v HBF_4 nebo reakcí odpovídajícího diazonium-chloridu či hydrogensulfátu s NaBF_4) a ten se pak tepelně rozloží.



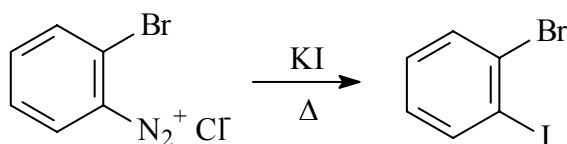
Gattermannova reakce

Touto reakcí lze přeměnit primární aromatický amin na nitroderivát. Provádí se to zahříváním odpovídajícího arendiazonium-tetrafluoroborátu s roztokem dusitanu sodného v přítomnosti práškové mědi.



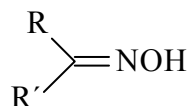
Dodatek

V předchozím textu jsme viděli, že pomocí diazoniových solí lze na aromatické jádro zavést Cl, Br i F. Stojí za zmínku, že lze takto zavést i jod. Provádí se to zahříváním diazoniové soli s KI.



Oximy

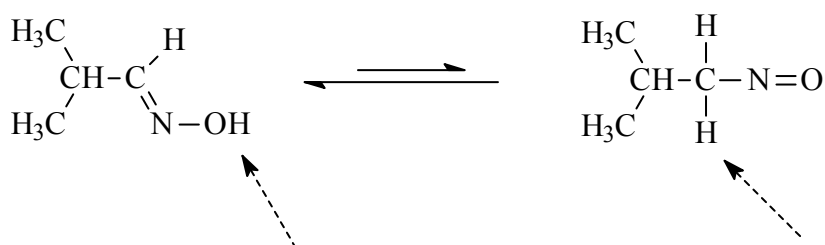
Oximy jsou sloučeniny obecného vzorce



Jejich vznik jsme již poznali v kapitole o reakcích karbonylových sloučenin.

Tautomerie oximů

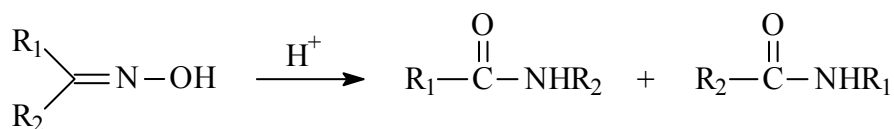
Oximy jsou v tautomerní rovnováze s odpovídající nitrososloučeninou.



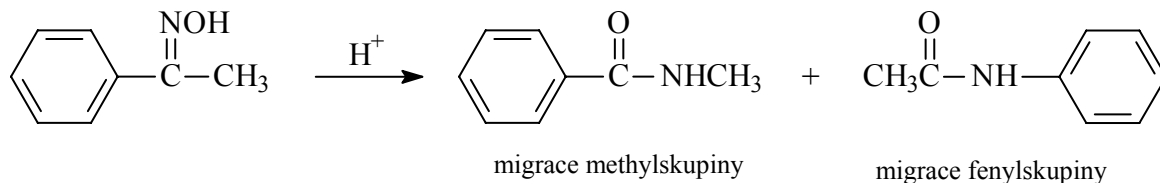
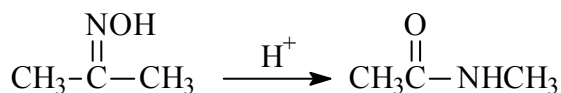
Pro určení polohy tautomerní rovnováhy platí pravidlo, že nitrosolátky jsou stabilní pouze tehdy, není-li na uhlíku nesoucím nitrososkupinu vodík.

Beckmannův přesmyk

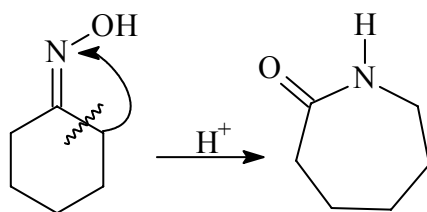
Tato reakce probíhá v silně kyselém prostředí a produktem reakce jsou amidy karboxylových kyselin. Lze ji popsat rovnicí:



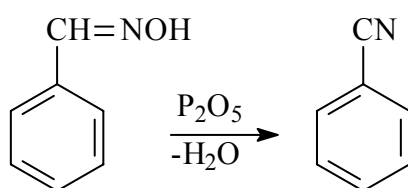
Při reakci migrují skupiny R_1 a R_2 z uhlíku na dusík.



Je-li výchozí oxim cyklický pak jeho Beckmannovým přesmykem vzniká cyklický amid (laktam):

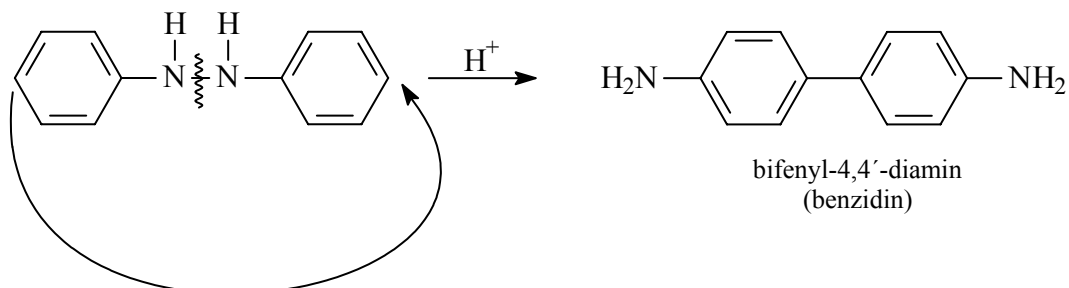


Dochází k začlenění dusíku do cyklu, tudíž vzniká cyklus o jednotku větší. Z cyklohexanonoximu tak vzniká laktam kyseliny 6-aminohexanové (tzv. ϵ -kaprolaktam) což je významný meziprodukt pro výrobu syntetických vláken (Silon, Perlon). O laktamech pojednává kapitola věnovaná aminokyselinám (Substituční deriváty karboxylových kyselin). Beckmannův přesmyk má význam hlavně u ketoximů (oximy ketonů). U aldoximů je konkurenční reakcí dehydratace, při které vznikají nitrily.

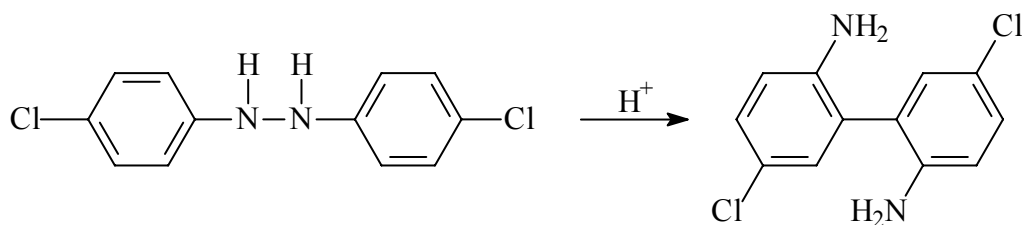


Hydrazosloučeniny

Z hydrazosloučenin jsme poznali hydrazobenzen, který vznikal redukcí nitrobenzenu. Hydrazobenzen se stáním na vzduchu zvolna oxiduje na azobenzen. V silně kyselém prostředí podléhá tzv. *benzidinovému přesmyku*.



Hlavním produktem reakce jsou 4,4'-diaminoderiváty bifenylu. Pokud jsou obě *p*- polohy obsazeny substituenty, pak ve zvýšené míře nastává přesmyk do polohy *ortho*.



5,5'-dichlorbifenyl-2,2'-diamin

Benzidin se používal jako intermediát k výrobě řady vynikajících barviv. Vzhledem k tomu, že byla zjištěna jeho kancerogenita bylo jeho použití zastaveno.

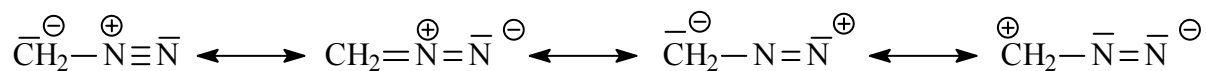
Diazomethan

Diazomethan je prvním členem homologické řady diazoalkanů. Diazoalkany mají obecný vzorec R_2CN_2 . Diazomethan má vzorec CH_2N_2 .

Diazomethan je prudce jedovatý žlutý plyn se sklonem k explozivním reakcím. Připravuje se těsně před použitím a používá se jako roztok v etheru.

Struktura diazomethanu

Strukturu diazomethanu lze vyjádřit těmito čtyřmi rezonančními strukturami:



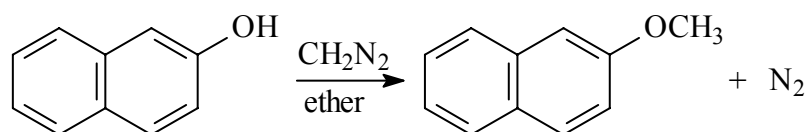
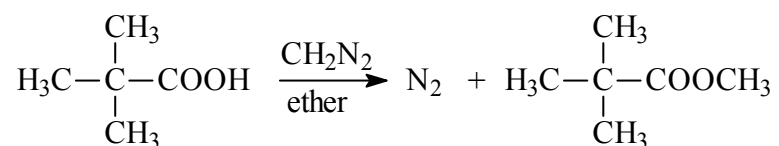
Z těchto struktur je zřejmé, že uhlík diazomethanu má jak nukleofilní tak i elektrofilní charakter a diazomethan má charakter tzv. 1,3-dipólu (náboje na atomech 1 a 3).

Reakce diazomethanu

Diazomethan má široké syntetické využití a je často účinný i v těch případech, kdy ostatní metody selhávají. Výhodou diazomethanu je i to, že při reakci jako vedlejší produkt vzniká plynný dusík což zjednodušuje separaci a purifikaci produktů. Určitou nevýhodou je jeho nebezpečnost.

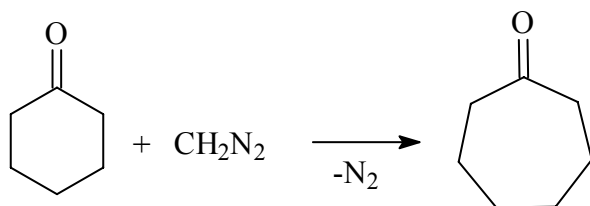
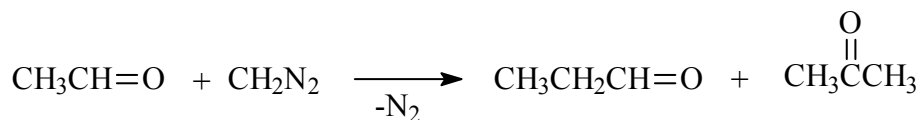
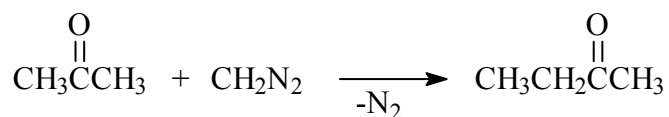
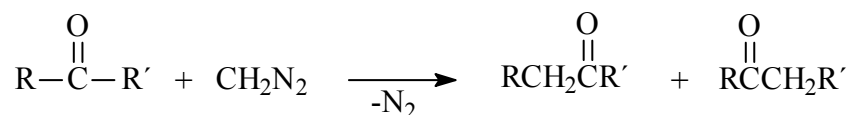
Diazomethan jako methylační činidlo

Diazomethan je reaktivní methylační činidlo (zavádí methylskupinu do organické molekuly). Reaguje s kyselinami a fenoly za vzniku odpovídajících methylesterů a methyletherů. Je účinný často i v případech kdy normální esterifikace kyseliny methanolem neprobíhá.



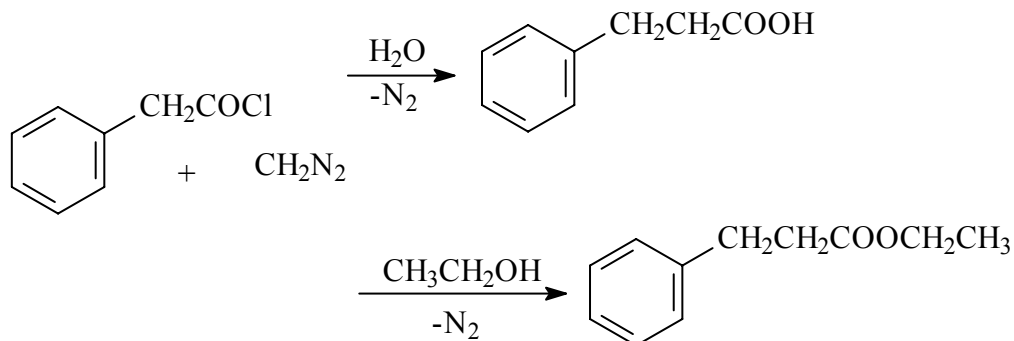
Homologizace karbonylových sloučenin

Při reakci diazomethanu s aldehydy nebo ketony dochází ke vsunutí skupiny CH_2 do jejich molekuly. Tak vznikají aldehydy nebo ketony o uhlík delší. Je-li karbonylová sloučenina nesymetrická pak vzniknou dva různé produkty.



Arndt-Eistertova reakce

Tato reakce představuje homologizaci karboxylových kyselin. Spočívá v reakci chloridu karboxylové kyseliny s diazomethanem. Konečným produktem reakce je buď karboxylová kyselina o jeden uhlíkový atom delší (pokud se reakce provádí ve vodném prostředí) a nebo ester karboxylové kyseliny o jeden uhlík delší (pokud se reakce provádí v alkoholickém prostředí-vzniká ester z příslušného alkoholu tvořícího reakční prostředí).



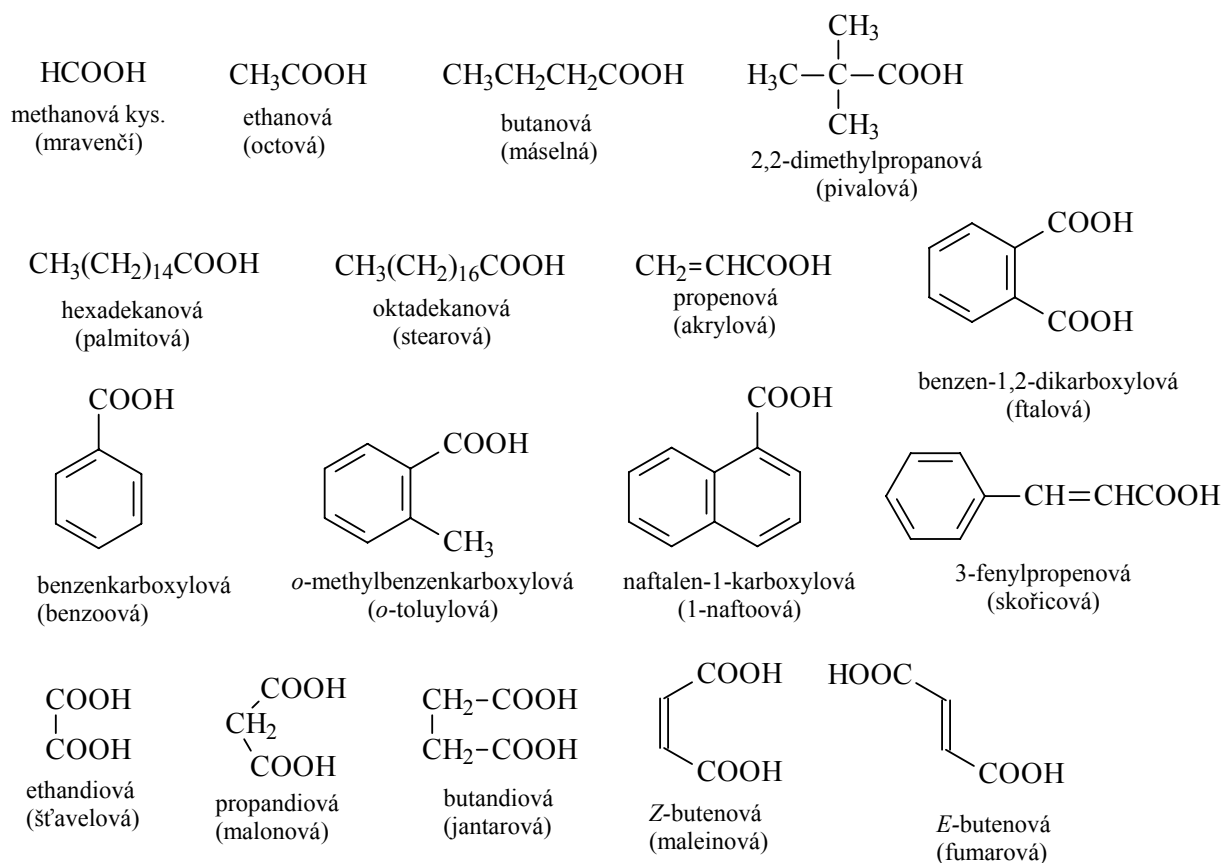
Karboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny obsahují ve své molekule jednu nebo více karboxyskupin COOH. Podle toho se dělí na kyseliny monokarboxylové, dikarboxylové atd.

Názvosloví

Podle systematického názvosloví se kyselina RCOOH pojmenuje buď přidáním koncovky **-ová** kyselina k názvu uhlovodíku R-CH₃ nebo **karboxylová kyselina** k názvu uhlovodíku RH. Tento druhý způsob se používá hlavně v případech, kdy je karboxylová skupina vázána k cyklu. Pokud sloučenina obsahuje nějakou skupinu nadřazenou karboxylové skupině pak se používá předpona **karboxy-**. Vedle toho existuje značné množství triviálních názvů. Číslování se provádí tak, že karboxylový uhlík dostane č.1 (pokud je karboxylová skupina nadřazenou skupinou). Často se uhlík nesoucí karboxyskupinu označuje řeckým písmenem α, s ním sousedící β apod.

Příklady názvosloví jsou uvedeny v následujícím schématu.



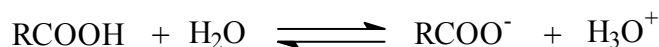
Reakce karboxylových kyselin

Reakce na karboxylové skupině

Acidobazické vlastnosti

Kyselost je typickou vlastností karboxylových kyselin. Ve vodném roztoku existuje kyselina v rovnováze se svým aniontem. Poloha této rovnováhy je popsána *disociační konstantou* K_a nebo jejím záporným dekadickým logaritmem pK_a . Čím je pK_a nižší, tím je kyselina více

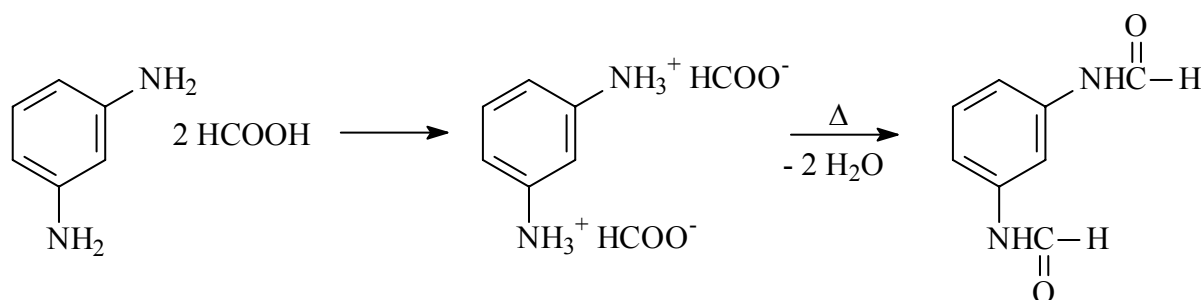
disociována a tím je i silnější kyselinou. Karboxylové kyseliny jsou poměrně slabé a jejich konjugované báze (karboxyláty) jsou tedy relativně silnými bázemi a jejich vodné roztoky reagují zásaditě.



Substituenty, které mají záporný indukční efekt zvyšují kyselost kyselin. Tento efekt je tím větší, čím více těchto skupin v molekule kyselina má a čím jsou blíže ke karboxylové skupině (indukční efekt rychle klesá se vzdáleností).

Karboxylové kyseliny působením už relativně slabých bází (Na_2CO_3) vytváří soli (karboxyláty).

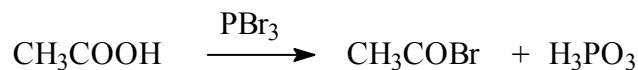
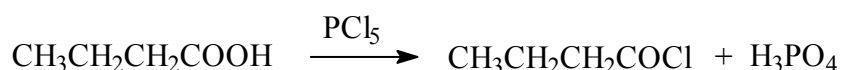
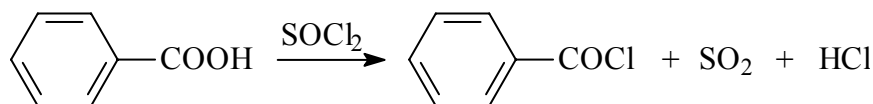
Reakcí s amoniakem nebo primárními či sekundárními aminy vznikají odpovídající amoniové soli, které následným zahříváním dehydratují za vzniku příslušných amidů.



Karboxylové kyseliny mohou sloužit i jako acylační činidla (viz kapitola o Friedel-Craftsových acylacích).

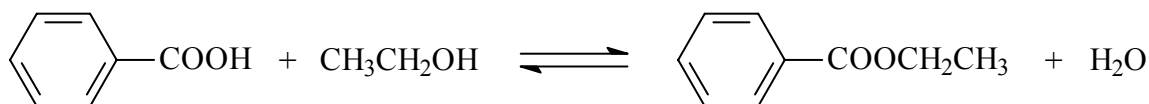
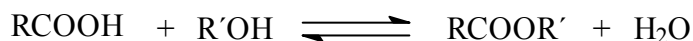
Reakce s thionylchloridem a halogenidy fosforu

Karboxylová skupina reaguje s těmito činidly za vzniku odpovídajícího acylhalogenidu:



Esterifikace

Esterifikace je reakce kyselin s alkoholy. Produktem reakce je ester a voda. Reakce je zvratná, zpětná reakce je hydrolýza.

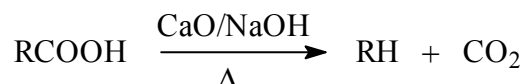


Poloha rovnováhy závisí na struktuře R a R'. Směrem doprava se posouvá buď přebytkem jedné z výchozích látek nebo odstraňováním jednoho z produktů (např. vody). Rychlost esterifikace se obvykle zvyšuje přidávkou kyselých katalyzátorů.

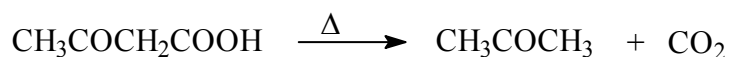
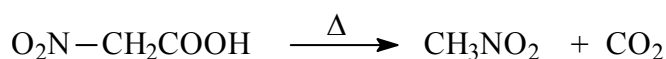
Dekarboxylace

Při dekarboxylaci dochází k odstraňování karboxylové skupiny z molekuly karboxylové kyseliny ve formě oxidu uhličitého za vzniku odpovídajícího uhlovodíku.

Dekarboxylace jednoduchých karboxylových kyselin probíhá zahříváním s tzv. natronovým vápnem (směs CaO+NaOH).

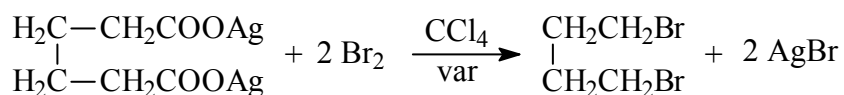
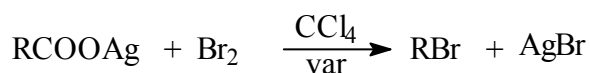


Karboxylové kyseliny s elektronakceptorními substituenty na α -uhlíku dekarboxylují již pouhým zahřátím.



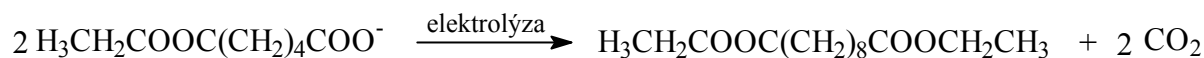
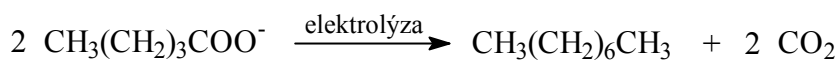
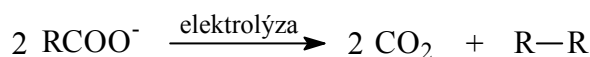
Hunsdieckerova reakce

Tato reakce představuje dekarboxylaci stříbrných solí karboxylových kyselin za přítomnosti bromu v nepolárním prostředí. Produktem reakce je odpovídající bromderivát.



Kolbeho elektrosyntéza

Při elektrolýze alkalických solí karboxylových kyselin dochází k dekarboxylaci a k dimeraci zbytků řetězce.



Redukce karboxylové skupiny

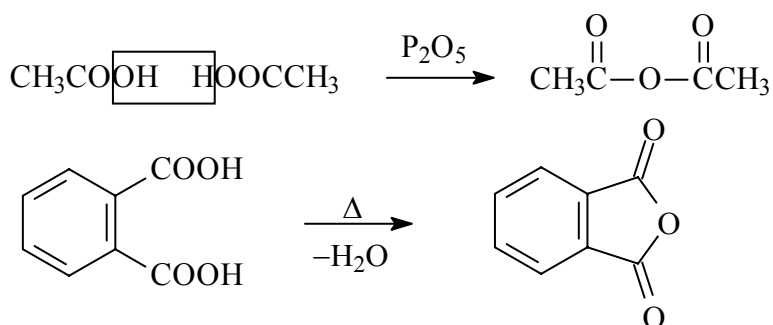
Činidel, která redukují karboxylovou skupinu není příliš mnoho. Jedním z nich je tetrahydridohlinitan lithný (lithiumaluminium hydrid, LAH) LiAlH_4 . Při redukci vznikají odpovídající alkoholy.



Katalytická redukce karboxylové skupiny probíhá až za drastických podmínek. Většina ostatních činidel redukuje karboxylovou skupinu až po jejím převedení na jiný derivát, např. na ester.

Dehydratace

Působením dehydratačních činidel (P_2O_5 , acetanhydrid...) a nebo při zahřívání dochází k dehydrataci mezi dvěma karboxylovými skupinami za vzniku anhydridů karboxylových kyselin.

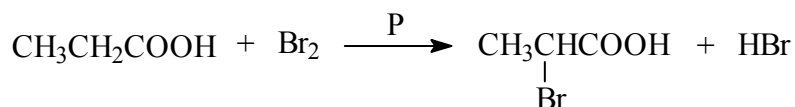


Reakce karboxylových kyselin v alifatickém řetězci

Reakce jsou analogické reakcím alkanů. Jsou neselektivní a mají radikálový průběh. Vzniká při nich směs produktů reakce na různých uhlíkových atomech. Např. při chloraci butanové kyseliny v přítomnosti UV světla vzniká směs 2-chlor, 3-chlor a 4-chlorbutanové kyseliny.

Reakce Hell-Volhard-Zelinského

Tato reakce je halogenace karboxylových kyselin působením halogenu v přítomnosti malého množství červeného fosforu. Reakce je selektivní a halogen se váže na α -uhlík, při reakci tedy vzniká odpovídající α -halogenkyselina.



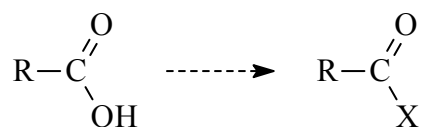
Reakce aromatických karboxylových kyselin

Aromatické karboxylové kyseliny vykazují na karboxylové skupině stejné reakce jako kyseliny alifatické-tvorba solí, esterifikace, reakce s halogenidy fosforu, dekarboxylace. Kromě toho mohou podléhat elektrofilní aromatické substituci. Karboxylová skupina je substituentem druhé třídy a diriguje další atak elektrofilu do polohy meta vůči sobě. Kromě

toho je i skupinou deaktivující a tudíž podléhá reakci pouze s reaktivními elektrofilý (nitrace, sulfonace, halogenace).

FUNKČNÍ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Funkční deriváty karboxylových kyselin lze odvodit záměnou hydroxylu karboxylové funkce za jinou funkční skupinu:

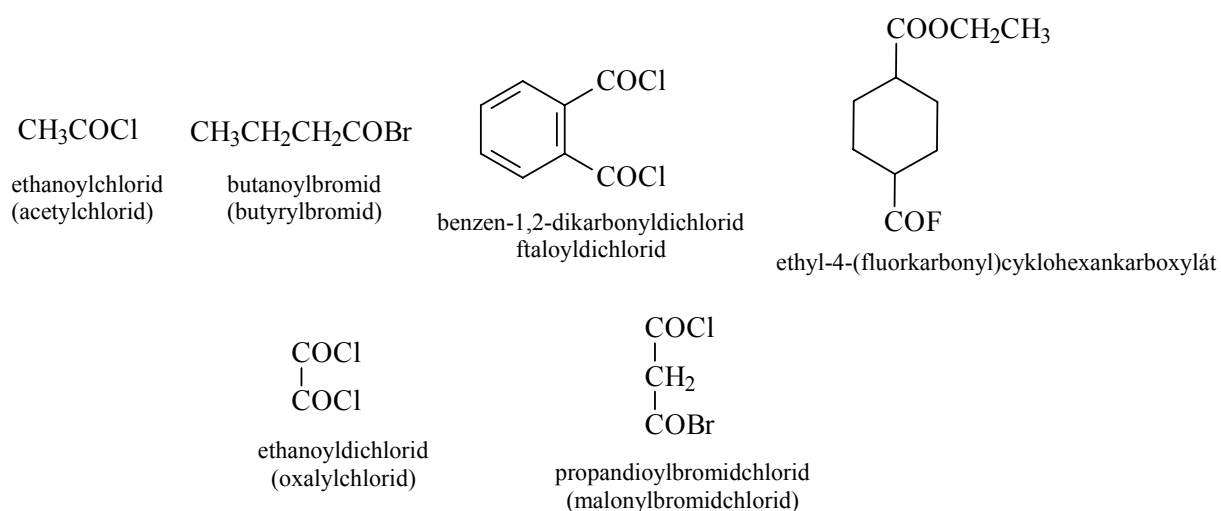


Podle typu X se rozlišují *halogenidy kyselin* (X = halogen, nejčastěji Cl), *estery* (X = OR'), *anhydridy* (X = OCOR') a *amidy* (X = NR₁R₂). Vedle toho sem patří ještě *nitrily*, které mají obecný vzorec RC≡N). Uvedený výčet zdaleka není úplný, jedná se jen o nejběžnější deriváty.

Acylhalogenidy

Názvosloví

Je-li acylhalogenidová skupina skupinou hlavní, pak se název tvoří připojením koncovky **halogenid** k názvu příslušného acylu. Je-li přítomna jiná skupina, která je skupinou hlavní a má přednost před acylhalogenidem pak se vyjadřuje předponou **halogenkarbonyl**.



Fyzikální vlastnosti

Chlorid kyseliny mravenčí (formylchlorid) není znám. Chloridy monokarboxylových kyselin jsou obvykle kapalné a mají ostrý zápach.

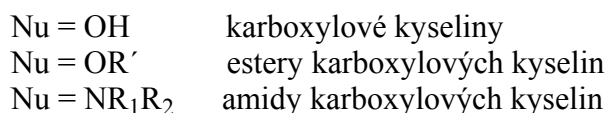
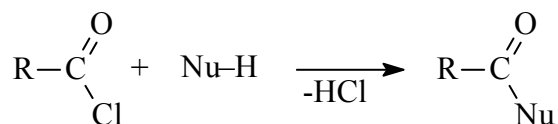
Reakce acylchloridů

Acylchloridy jsou reaktivní činidla, z výše popsaných funkčních derivátů karboxylových kyselin jsou nejreaktivnější. Slouží jako acylační činidla, tj. do molekuly organické sloučeniny zavádějí acylskupinu RCO.

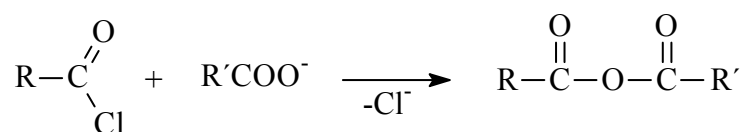
Solvolýzy

Solvolýza zahrnuje reakci s molekulami okolního prostředí, obvykle rozpouštědla. Sem patří především reakce s vodou (*hydrolýza*), alkoholy (*alkoholýza*) a s amoniakem a aminy (*amonolýza*).

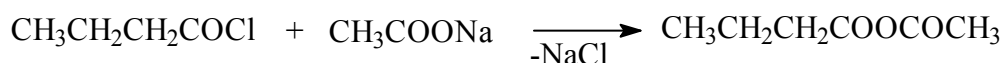
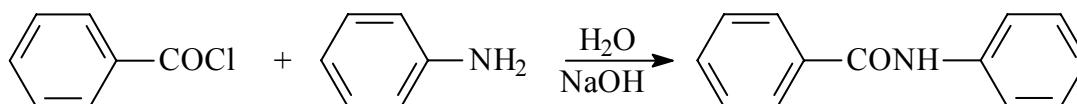
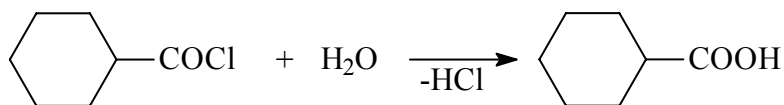
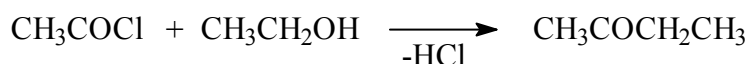
Reakce probíhají podle obecného schématu:



Při reakci dochází k náhradě chloru nukleofilem. Reaktivita různých acylchloridů je závislá na povaze R. Elektrondonorní a objemné skupiny R reaktivitu snižují. Např. acetylchlorid reaguje solvolyticky bouřlivě zatímco benzoylchlorid podstatně pomaleji (mezomerní efekt fenylskupiny je zde silnější než +I efekt methylskupiny). Benzoylace benzoylchloridem lze provádět dokonce i ve vodném roztoku alkalického hydroxidu, který váže vznikající vodu, toto se nejčastěji používá pro benzoylaci aminů-tzv. *Schottenova-Baumannova benzoylace*. Do této kategorie reakcí bychom mohli zařadit ještě reakci acylchloridů se solemi karboxylových kyselin, při které vznikají odpovídající anhydridy.

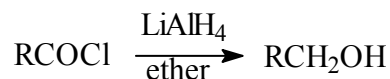


V následujícím schématu jsou uvedeny příklady solvolýz acylchloridů:

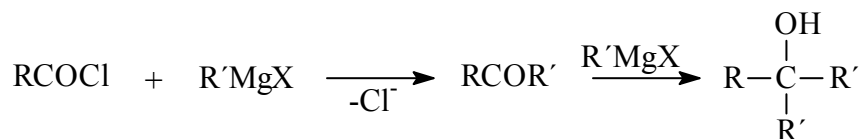


Redukce

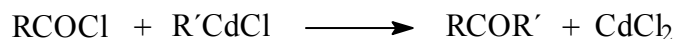
Acylchloridy lze redukovat na odpovídající primární alkoholy působením LiAlH₄.



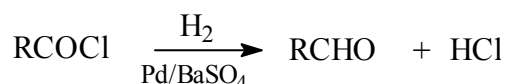
Působením Grignardových činidel se rovněž převádějí na alkoholy ale tentokrát jde o alkoholy terciární, kde další dva alkyly nebo aryly pocházejí z příslušného Grignardova činidla.



V případě Grignardových sloučenin se reakce nezastaví ve stadiu ketonu, ale pokračuje až na alkohol. Pokud bychom chtěli tímto způsobem připravit keton, museli bychom použít méně reaktivní organokovové činidlo, např. organokademnaté:



Chloridy karboxylových kyselin lze redukovat i na odpovídající aldehydy. Provádí se to např. katalytickou hydrogenací na deaktivovaném katalyzátoru (jinak by redukce běžela až na alkohol), nejčastěji Pd deaktivované sírou-tzv. *Rosenmundova redukce*.



Acylohalogenidy rovněž slouží jako činidla ve *Friedel-Craftsových acylacích* (viz. blok 2) a v *Arndt-Eistertově reakci* (viz. blok 3, reakce diazomethanu).

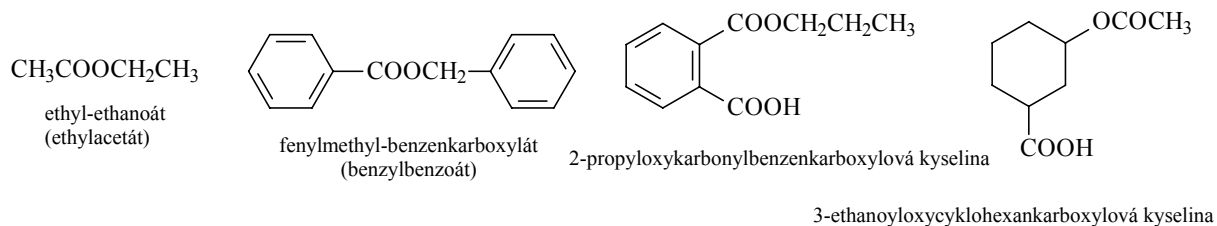
Estery karboxylových kyselin

Estery karboxylových kyselin odvodíme náhradou hydroxylu v karboxylové skupině za alkoxy nebo aryloxykupinu.

Názvosloví esterů

Pokud je esterová skupina skupinou nadřazenou pojmenuje se ester tak, že nejprve se uvede název alkylu skupiny COOR a pak následuje název příslušné kyseliny, jen místo -ová kyselina se použije koncovka **-oát** a místo karboxylová kyselina koncovka **karboxylát**.

Pokud esterová skupina není nadřazená, pak se esterová skupina COOR pojmenuje jako **alkoxykarbonyl** nebo **aryloxykarbonyl** a skupina RCOO se pojmenuje jako **acyloxy**.



Vlastnosti a použití esterů

Nízkomolekulární estery jsou těkavé kapaliny často příjemné vůně s širokým využitím v parfumerii. Estery často tvoří významnou část vonné složky ovoce a květin (methylbenzoát-hřebíčkový olej, benzylacetát-jasmín apod.). Některé estery fungují jako feromony hmyzu. Estery glycerolu a vyšších mastných kyselin (palmitová, stearová, olejová apod.) tvoří tuky a oleje. Estery vyšších alkoholů (C_{15} ...) s vyššími mastnými kyselinami jsou vosky.

Mnohé estery mají významné průmyslové použití, např. jako rozpouštědla (ethylacetát) a monomery (vinylacetát, methylakrylát a methyl-2-methylpropenoát (methylmetakrylát)).

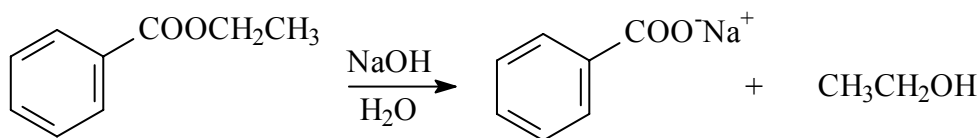
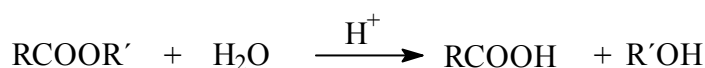
Reakce esterů

Centrem reaktivity esterů je jednak esterová skupina a jednak uhlíkatý skelet, především α -uhlíkový atom.

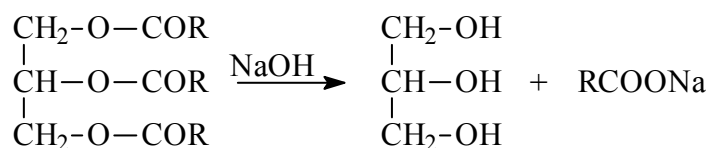
Solvolýzy esterů

Podobně jako chloridy kyselin i estery podléhají solvolytickým reakcím. Estery jsou však v těchto reakcích podstatně méně reaktivní.

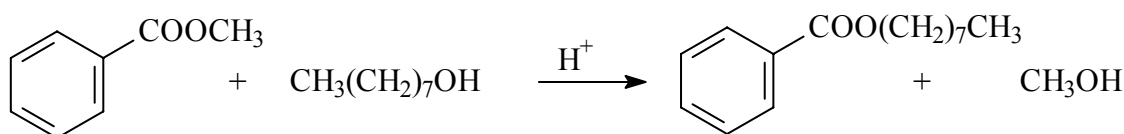
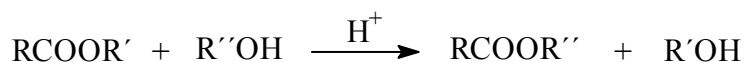
Hydrolyza esterů probíhá obvykle za kyselé nebo bazické katalýzy. Při reakci vzniká odpovídající karboxylová kyselina (resp. Její sůl při reakci v bazickém prostředí) a alkohol. B



Bazicky katalyzovaná hydrolyza esterů se také nazývá *zmýdelnění* neboť bazickou hydrolyzou tuků se připravují mýdla (soli vyšších mastných kyselin):

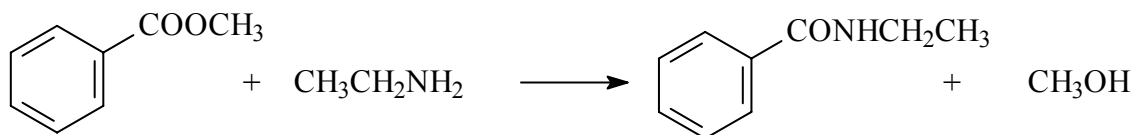
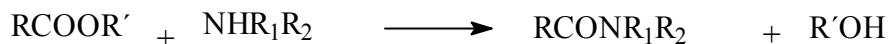


Alkoholýza se rovněž nazývá *reesterifikace*. Je stejně jako hydrolyza kyselé nebo bazicky katalyzovaná (na rozdíl od esterifikace, která je pouze kyselé katalyzovaná). Reakce probíhá podle obecného schématu:



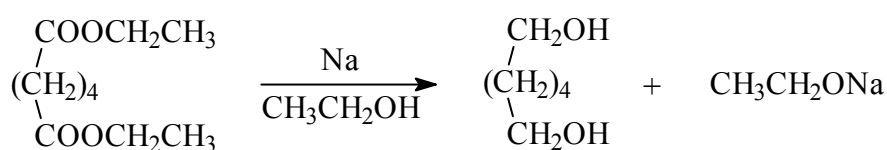
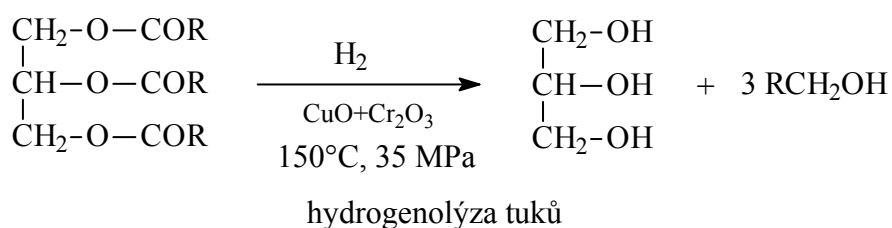
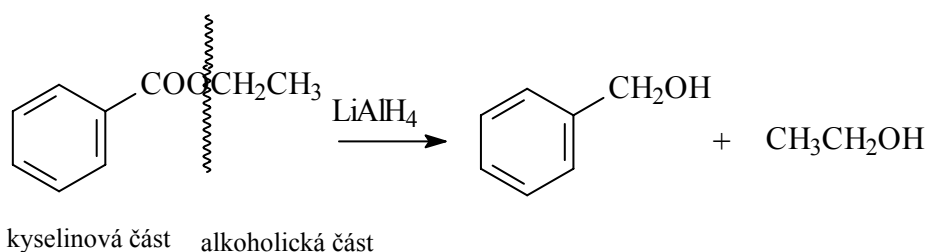
Reakce je rovnovážná a rovnováhu lze posouvat směrem k produktu např. odstraňováním vznikajícího alkoholu $\text{R}'\text{OH}$ destilací.

Amonolýza esterů probíhá snadno a vznikají přitom amidy karboxylových kyselin. Estery přitom reagují nejen s amoniakem ale i s aminy.



Redukce esterů

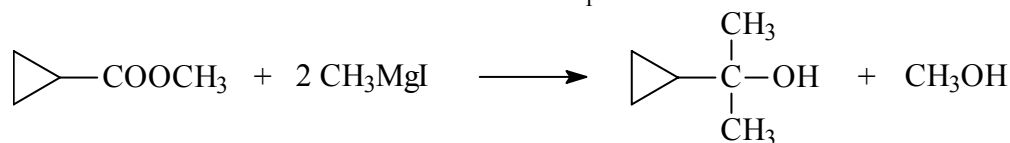
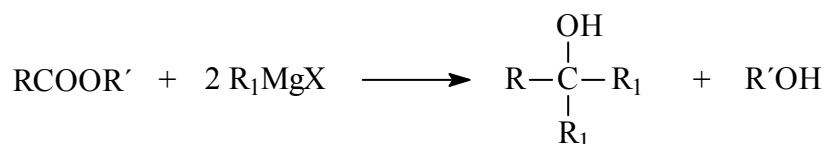
Estery lze redukovat komplexními hydridy, katalytickou hydrogenací a nebo sodíkem v alkoholu (*Bouveault-Blancova redukce*). Ve všech případech jsou konečnými produkty primární alkohol (pochází z kyselinové části esteru) a alkohol z alkoholické části esteru.



Technologicky významnou je hydrogenolýza tuků při které vzniká glycerol a vyšší alkoholy (C_{15} , C_{17} podle typu tuku, tj. podle typu vyšších mastných kyselin). Bouveault-Blancova redukce se nejčastěji provádí v alkoholu, který odpovídá alkoholické složce esteru.

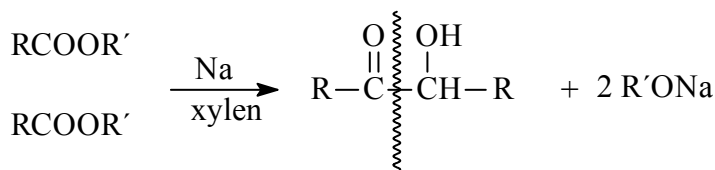
Reakce s Grignardovými sloučeninami

Estery reagují se dvěma ekvivalenty Grignardova činidla za vzniku terciárního alkoholu, ve kterém dva alkyly nebo aryly pocházejí z Grignardova činidla.

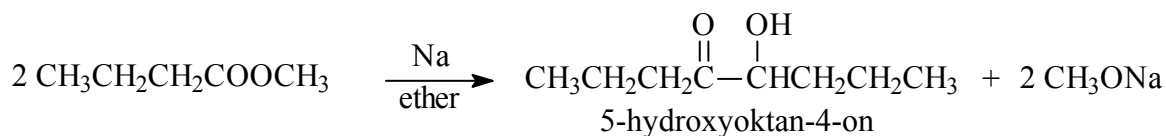


Acyloinová kondenzace

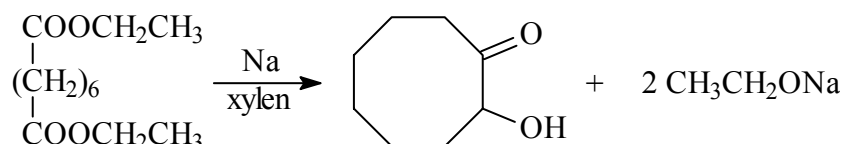
Tato reakce se provádí působením sodíku v aprotickém rozpouštědle (suché uhlovodíky, ethery). Produktem jsou α -hydroxyketony, tzv. *acyloiny*.



rozdělení acyloinu na původní estery



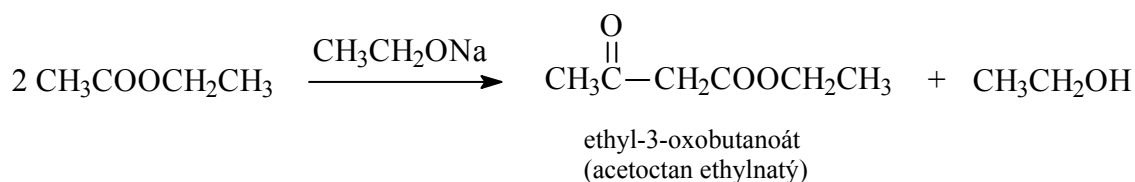
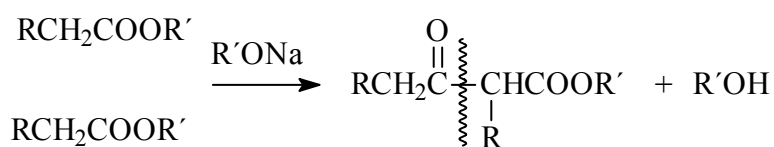
Acyloinovou kondenzací lze aplikovat i na estery dikarboxylových kyselin, kdy mohou vznikat cyklické acyloiny.



Je nutné si uvědomit rozdíly v podmínkách provádění acyloinové kondenzace a Bouveault-Blancovy redukce-v prvním případě se reakce provádí v aprotických rozpouštědlech (neposkytují proton) jako jsou uhlovodíky a ethery zatímco druhá reakce se provádí v alkoholech, které jsou rozpouštědly protickými.

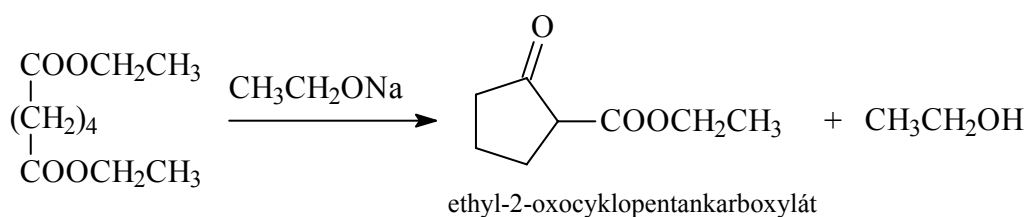
Kondenzační reakce esterů

Princip těchto reakcí je stejný jako u aldolizace-vodík na α -uhlíku je slabě kyselé a působením vhodné báze se odštěpí za vzniku karbaniontu. Ten se chová jako uhlíkatý nukleofil a napadá esterovou skupinu další molekuly esteru. Tato reakce se nazývá *Claisenova kondenzace*. Provádí se zahříváním bezvodého esteru se silně bazickými katalyzátory jako jsou alkoholáty, amid sodný NaNH_2 a hydrid sodný NaH . Pokud se používá alkoholát, pak se volí tak aby odpovídal alkoholické složce esteru (jinak hrozí nebezpečí reesterifikace). Podmínkou aby tato reakce mohla probíhat je, že ester musí mít α -vodík.

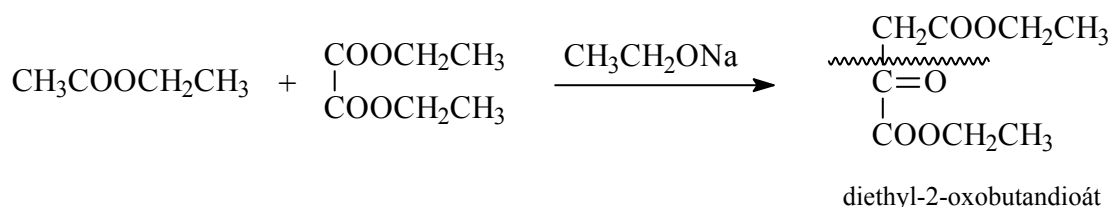


Při reakci vznikají tzv. β-ketoestery.

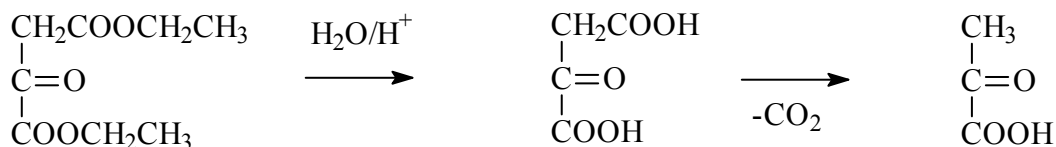
Kondenzace může probíhat i u esterů dikarboxylových kyselin a to intramolekulárním způsobem. Tato varianta se nazývá *Dieckmannova kondenzace*.



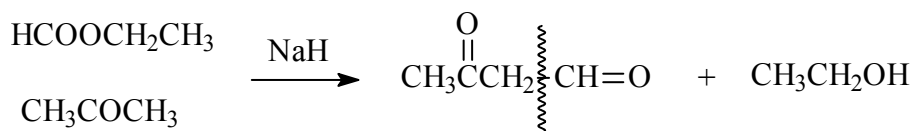
Kromě výše uvedené varianty Claisenovy kondenzace existuje ještě *smíšená Claisenova kondenzace* kdy spolu reagují dva různé estery. Při této reakci však vzniká směs produktů (srovnej se smíšenou aldolizací). Preparativní význam mají reakce takových dvou esterů, z nichž jeden nemá α-vodík přičemž tohoto esteru se do reakce dává přebytek. Často využívaným esterem bez α-vodíku je diethylester kyseliny šťavelové (diethyloxalát):



Této reakce se synteticky využívá k přípravě α-oxokyselin-hydrolýzou vzniklého oxodiesteru vznikají odpovídající dikarboxylové kyseliny, které spontánně dekarboxylují na karboxylové skupině, která je v poloze β- vůči ketoskupině. Tato syntetická varianta Claisenovy kondenzace se nazývá *oxalátová syntéza*.



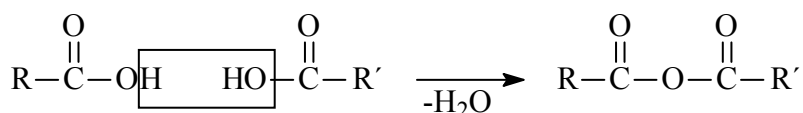
Jako variantu smíšené Claisenovy kondenzace lze uvažovat i případ, kdy spolu reagují ester bez α-vodíku s ketonem, který má α-vodík:



Aldehydy k této reakci nejsou vhodné, protože mají příliš reaktivní karbonylovou skupinu a reagují navzájem ve smyslu aldolizace.

Anhydridy karboxylových kyselin

Anhydridy karboxylových kyselin lze odvodit tak, že odtrhneme vodu ze dvou karboxylových skupin:

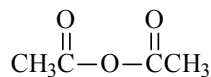


Jsou-li zbytky R a R' stejné jedná se o symetrické anhydridy. Pokud jsou tyto zbytky různé, pak jde o tzv. *smíšené anhydridy*. Obě karboxylové skupiny mohou rovněž pocházet ze stejné molekuly tj. z dikarboxylové kyseliny a pak se od nich odvozují cyklické anhydridy.

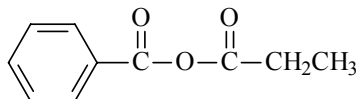
Názvosloví anhydridů

Pokud je anhydrid nadřazenou skupinou a je symetrický, pak se název tvoří přidáním přípony **anhydrid** k názvu uhlovodíku R-CH₃. Smíšené anhydridy se pojmenovávají složeným názvem smíšený anhydrid spolu s uvedením názvů kyselin, ze kterých je odvozen.

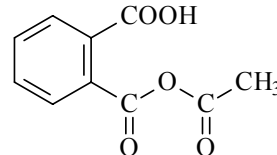
Není-li anhydrid nadřazenou skupinou, pak se používá předpona **acyloxykarbonyl**.



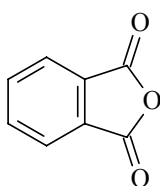
ethananhydrid
(acetanhydrid)



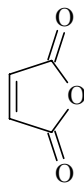
smíšený anhydrid kyseliny benzenkarboxylové
a propanové



2-ethanoyloxykarbonylbenzenkarboxylová kyselina



ftalanhydrid



maleinanhydrid

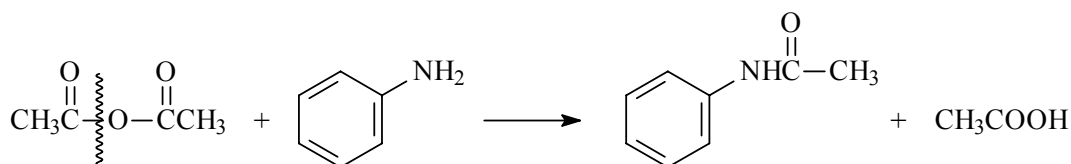
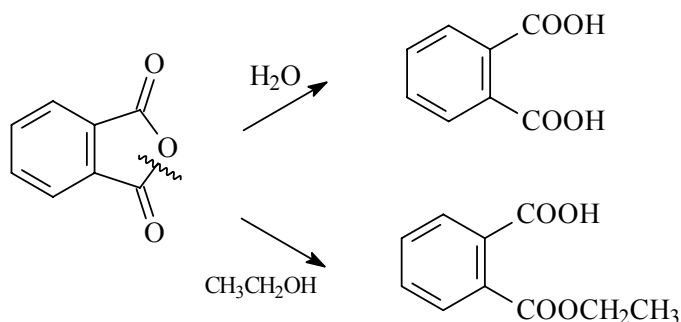
Vlastnosti a použití

Anhydrid kyseliny mravenčí je nestálý. Acetanhydrid je kapalina ostrého zápachu. Má velký průmyslový význam jako acetylační činidlo. Průmyslově významné jsou i ftalanhydrid a maleinanhydrid (viz blok 2, oxidace aromatických uhlovodíků).

Reakce anhydridů

Vůči nukleofilům jsou anhydridy poněkud méně reaktivní než odpovídající acylhalogenidy ale jsou reaktivnější než estery.

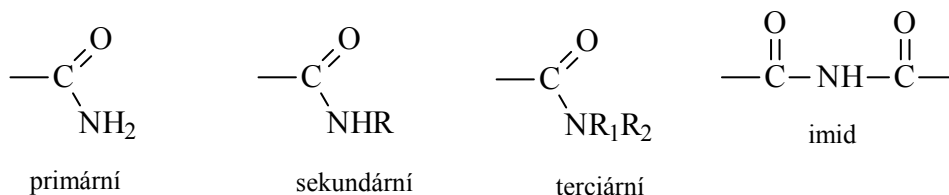
Solvolýzy anhydridů zahrnují opět reakce s vodou (hydrolýza), alkoholy (alkoholýza) a amoniakem a aminy (amonolýza) přičemž vznikají odpovídající kyseliny, estery a amidy.



Anhydridy se rovněž účastní **Perkinovy reakce** kterou jsme poznali v kapitole věnované reakcím karbonylových sloučenin (blok 3). Rovněž slouží jako činidla ve **Friedel-Craftsových acylacích** aromátů (blok 2).

Amidy karboxylových kyselin

Amidy se dělí do tří skupin podle počtu vodíkových atomů na dusíku-na primární, sekundární a terciární (stejně jako aminy). Sloučeniny, u kterých je dusík vázán ke dvěma karbonylovým skupinám se nazývají *imidy*.

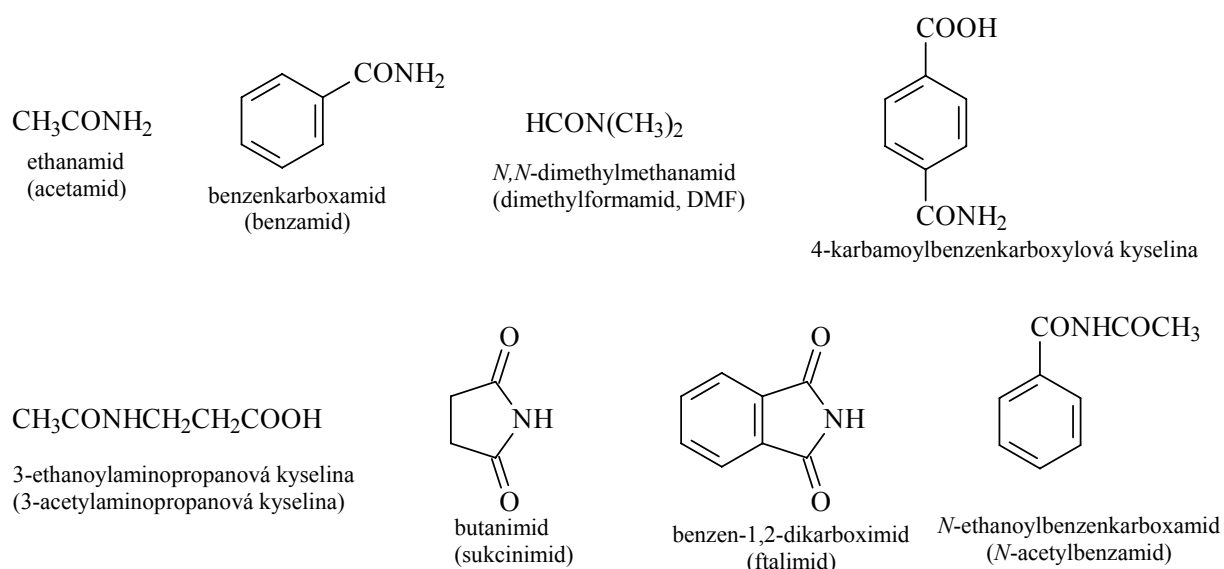


Názvosloví amidů

Primární amidy se pojmenují tak, že pokud je amid skupinou nadřazenou použije se koncovka **amid** k názvu základního uhlovodíku $R-CH_3$ a nebo **karboxamid** k názvu uhlovodíku $R-H$. Není-li amid skupinou nadřazenou použije se přípona **karbamoyl** nebo **acylamino**.

Pokud pojmenováváme sekundární a terciární amidy, pak k názvu příslušného primárního amidu přidáme předpony označující substituenty na aminoskupině amidu. Aby bylo zřejmé, že tyto substituenty jsou na dusíku amidu dává se před název skupiny lokant *N*. *N*-fenyl deriváty primárních amidů se rovněž označují *anilidy* a jejich název se může tvořit příponou **anilid** místo přípony **amid**. Lokanty substituentů na *N*-fenylu anilidu se označují čárkou.

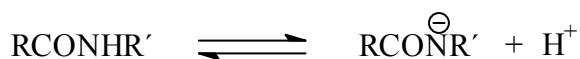
Cyklické imidy, tj. imidy odvozené od dikarboxylových kyselin se pojmenují tak, že v názvu příslušné kyseliny se místo zakončení *diová kyselina* nebo *dikarboxylová kyselina* použije **imid** nebo **dikarboximid**. Rovněž tak je lze pojmenovat jako heterocyklické sloučeniny (bude uvedeno v OCH 2). Acyklické imidy lze pojmenovat jako *N*-acylderiváty amidů.



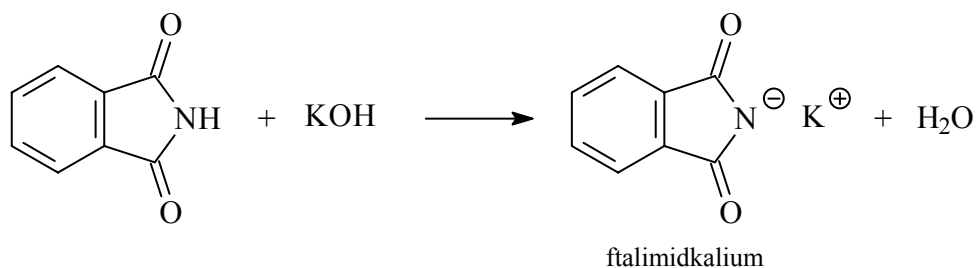
Reakce amidů

Acidobázické reakce

Primární a sekundární amidy jsou slabými N-kyselinami a mohou odštěpit proton za vzniku odpovídajících konjugovaných bází:



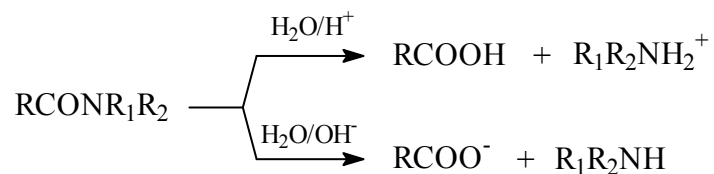
Oproti tomu je acidita imidů podstatně vyšší (pKa ftalimidu je 9.9) a tyto sloučeniny mohou tvořit soli už působením vodných alkalických hydroxidů:



Vzniklé soli imidů mohou působit i jako dusíkaté nukleofily.

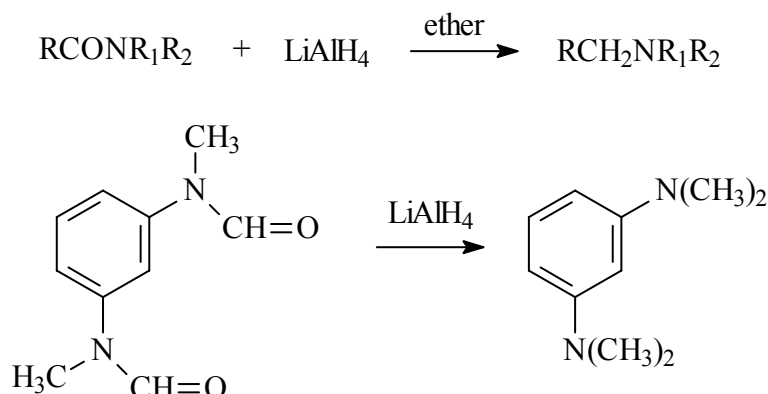
Hydrolýza amidů

U hydrolýzy amidů je stejně jako v případě esterů možná kyselá i bazická katalýza:



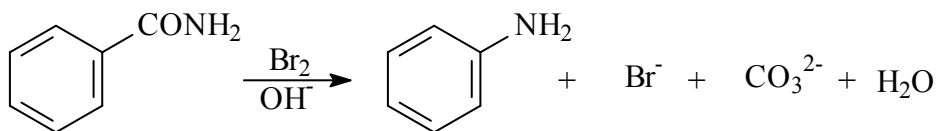
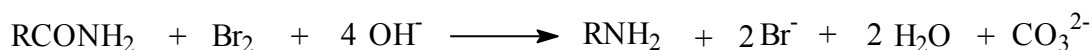
Redukce amidů

Amidy lze redukovat působením LiAlH_4 na odpovídající aminy, dochází přitom k redukci karbonylové skupiny amidu na skupinu CH_2 .



Hoffmannovo odbourání

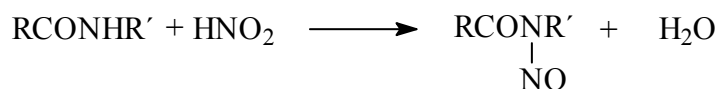
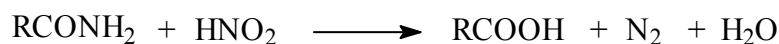
Jedná se o reakci primárních amidů (sekundární a terciární takto nereagují). Z primárního amidu působením bromu v alkalickém prostředí vzniká primární amin. Karbonylová skupina amidu odstupuje jako oxid uhličitý (ten v alkalickém prostředí přechází na uhličitán).



Tímto způsobem lze z amidů připravit primární aminy.

Reakce amidů s kyselinou dusitou

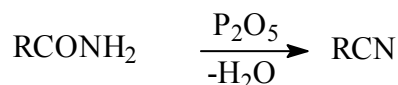
Tyto reakce jsou do jisté míry analogií reakcí aminů. Primární amidy poskytují odpovídající karboxylovou kyselinu, sekundární amidy dávají touto reakcí *N*-nitrosamidy a terciární amidy nereagují.



Reakce primárních amidů s kyselinou dusitou se využívá např. v případech, kdy klasická hydrolýza amidů probíhá obtížně.

Dehydratace primárních amidů

Působením dehydratačních činidel (P_2O_5 , acetanhydrid ...) na primární amid dochází k odštěpení molekuly vody za vzniku odpovídajícího nitrilu:

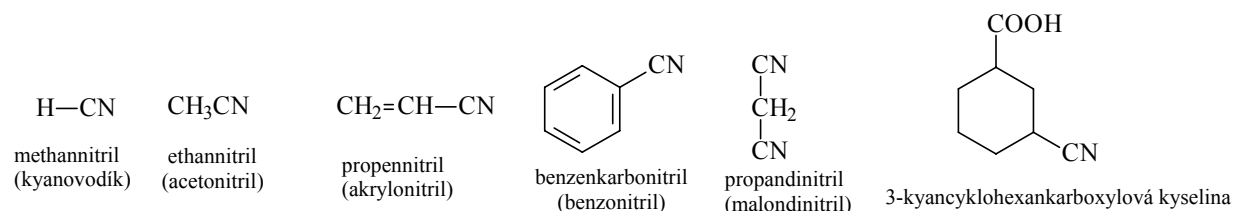


Nitrily

Nitrily se rovněž zařazují mezi funkční deriváty karboxylových kyselin. Ve své molekule obsahují nitrilovou skupinu CN.

Názvosloví nitrilů

Je-li nitrilová skupina skupinou nadřazenou, používá se pro danou sloučeninu koncovka **nitril** k názvu uhlovodíku $\text{R}-\text{CH}_3$ a nebo **karbonitril** k názvu uhlovodíku $\text{R}-\text{CH}_3$. Není-li nitrilová skupina nadřazená, pak se označuje předponou **kyan**.



Vlastnosti

Nejjednodušším nitrilem je kyanovodík, velmi toxický plyn hořkomandlového zápachu. Má slabě kyselé vlastnosti, vytváří soli CN^- zvané kyanidy, které jsou velmi toxické. Akrylonitril je důležitý monomer. Acetonitril je toxická kapalina, často používaná jako rozpouštědlo.

Reakce nitrilů

Hydrolýza

Hydrolýzou nitrilů vzniká v prvním stupni amid, který může dále hydrolyzovat až na příslušnou karboxylovou kyselinu.



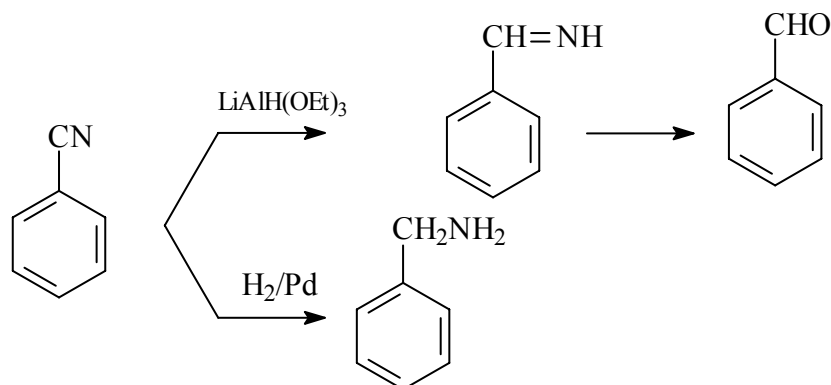
Hydrolýza se provádí v kyselém prostředí.

Redukce

Redukce může být stejně jako hydrolýza buď parciální (částečná) a nebo úplná. Parciální redukcí nitrilů vznikají odpovídající iminy aldehydů (ty následnou hydrolýzou poskytují aldehydy). Úplná redukce nitrilů vede k odpovídajícím primárním aminům.

Parciální redukce se provádí buď působením chloridu cínatého v prostředí HCl (tzv. *Stephenova redukce*) a nebo působením některých hydridových činidel jako lithium triethoxyaluminium hydrid $\text{LiAlH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, který je méně aktivní než LiAlH_4 . Úplná

redukce se provádí katalytickou hydrogenací na hydrogenačních katalyzátorech nebo působením LiAlH_4 .



SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Substituční deriváty karboxylových kyselin jsou sloučeniny, u nichž je vodík v řetězci karboxylové kyseliny nahrazen substituentem. Mezi nejvýznamnější zástupce této skupiny sloučenin patří halogenkyseliny, hydroxykyseliny, aminokyseliny, oxokyseliny a nenasycené karboxylové kyseliny.

Halogenkyseliny

Tyto kyseliny odvodíme náhradou jednoho nebo více vodíků v řetězci nebo cyklu v molekule karboxylové kyseliny za halogen.

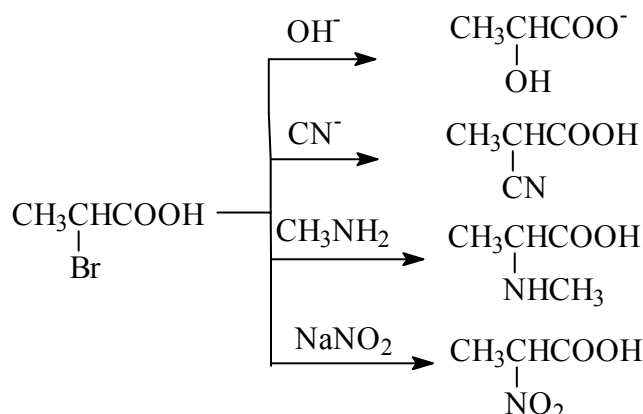
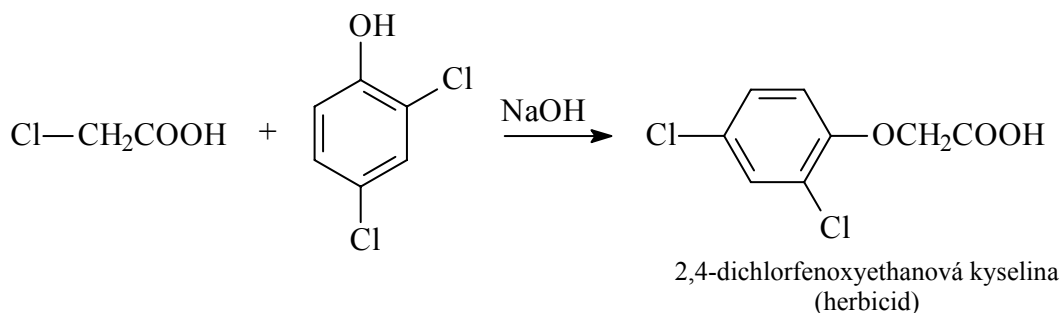
Při tvorbě názvu se jednoduše použije předpona označující příslušný halogen spolu s lokantem označujícím místo halogenu k názvu odpovídající karboxylové kyseliny. Podle pozice halogenu vůči karboxylové skupině se halogenkyseliny také značují jako α -halogenkyseliny, β -halogenkyseliny apod.

Reakce halogenkyselin

Halogenkyseliny jsou silnějšími kyselinami než odpovídající kyseliny bez halogenu (vliv $-I$ efektu halogenu). Tento efekt se projevuje zejména je-li halogen v blízkosti karboxylové skupiny. S rostoucím počtem halogenů acidita roste.

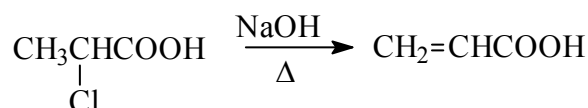
Nukleofilní substituce halogenu

Halogen v řetězci karboxylové kyseliny může být nahrazen nukleofilem stejně jako je uvedeno v kapitole o nukleofilní alifatické substituci (blok 2, reakce halogenderivátů). Příklady jsou uvedeny v následujícím schématu.



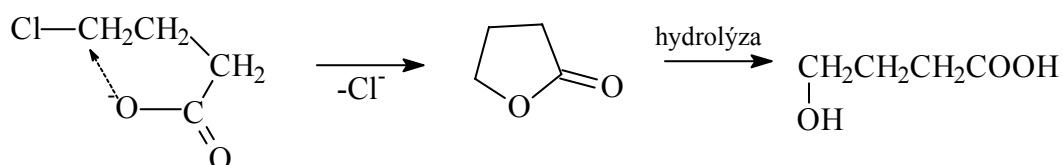
Dehydrohalogenace

Jak již bylo uvedeno v kapitole o alifatických halogenderivátech, nukleofilní substituce jsou doprovázeny eliminacemi. Poměr produktů eliminace roste mimo jiné s rostoucí teplotou. I halogenkyseliny při zahřívání s bázemi eliminují halogenovodík a poskytují nenasyčené karboxylové kyseliny. Eliminačním způsobem reagují obzvláště β -halogenkyseliny přičemž vznikají α,β -nenasyčené karboxylové kyseliny (konjugovaný systém).



Chování halogenkyselin při zahřívání

γ -Halogenkyseliny při zahřívání snadno podléhají intramolekulární nukleofilní substituci halogenu, kdy nukleofilem je karboxylová skupina:

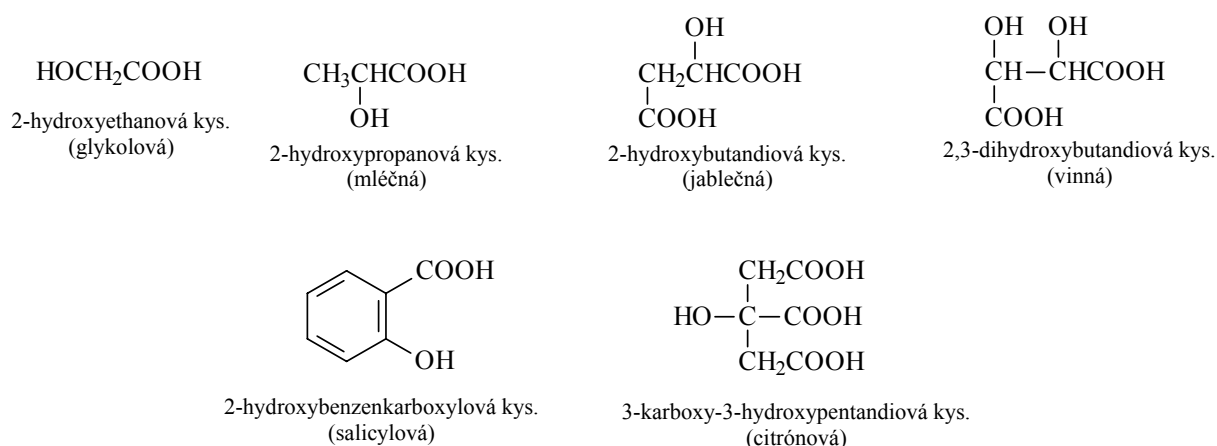


Produktem reakce je ester, kde jak zbytek karboxylové skupiny tak i hydroxyskupiny tvořící esterovou jsou součástí téže molekuly. Takovéto estery se nazývají *laktony*. Hydrolýzou tohoto esteru vzniká příslušná hydroxykyselina (je to analogie hydrolýzy esterů, jen v tomto případě má jedna molekula jak hydroxylovou tak i karboxylovou skupinu a tudíž při této hydrolýze nevzniká zvlášť alkohol a zvlášť kyselina).

Hydroxykyseliny

Hydroxykyseliny se odvodí náhradou vodíku v molekule karboxylové kyseliny hydroxylem. Název se odvodí podobně jako u halogenkyselin použitím předpony **hydroxy**.

Mezi hydroxykyselinami je mnoho významných sloučenin z nichž některé jsou uvedeny v následujícím schématu.



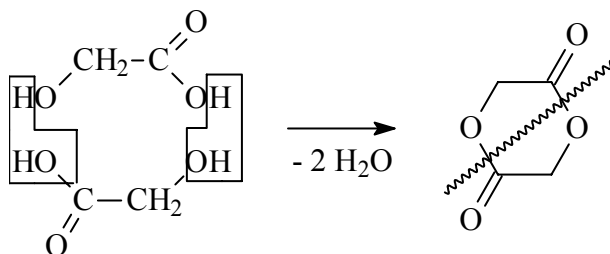
Kyselina mléčná se může vyskytovat ve formě dvou enantiomerů. Jeden z nich je obsažen v kyselém mléce a druhý ve svalové tkáni. Kyselina vinná se ve formě své monodraselné soli usazuje jako vinný kámen při zpracování vína. Vyskytuje se ve formě tří optických izomerů (viz kapitola Stereochemie). Kyselina citrónová je obsažena ve šťávě z citrónů. Hraje důležitou úlohu při metabolických procesech (Krebsův citrátový cyklus). Kyselina salicylová je meziproduktem při výrobě acylpyrinu. Vzniká Kolbe-Schmittovou reakcí (viz. Reakce fenolů).

Reakce hydroxykyselin

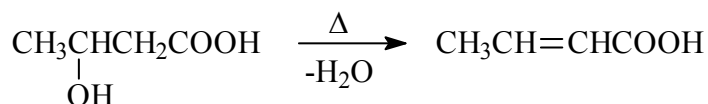
Chování při zahřívání

Záleží na vzájemné poloze hydroxyskupiny a karboxylové skupiny.

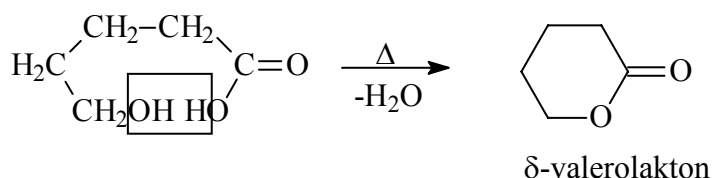
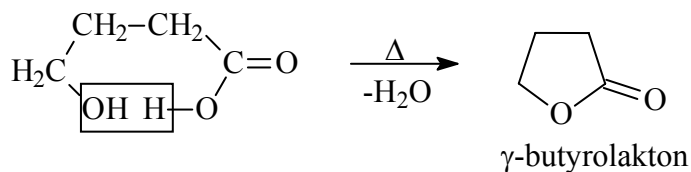
α -Hydroxykyseliny při zahřívání podléhají intermolekulární dehydrataci, kdy ze dvou molekul hydroxykyseliny se odštěpí dvě molekuly vody za vzniku cyklického produktu. Takovéto cyklické sloučeniny se nazývají *laktidy*.



β -Hydroxykyseliny zahříváním podléhají dehydrataci na α,β -nenasycené karboxylové kyseliny.



γ - a δ -hydroxykyseliny poskytují při zahřívání γ - resp. δ -laktony.



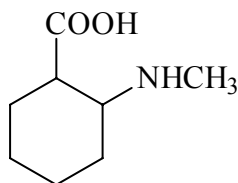
Aminokyseliny

Aminokyseliny se odvodí náhradou vodíku v molekule karboxylové kyseliny za aminoskupinu.

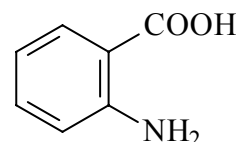
Aminokyseliny se pojmenují tak, že se použije předpona amino k názvu příslušné karboxylové kyseliny spolu s lokantem označujícím polohu aminoskupiny. Stejně jako u předchozích substitučních derivátů kyselin se i zde používají lokanty α , β apod. Velice často se používají triviální názvy, především v souvislosti s α -aminokyselinami. Pokud jsou k dusíku vázány dvě nebo tři stejné zbytky karboxylových kyselin používá se předpon **iminodi** nebo **nitrilotri**.



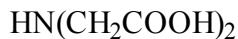
aminoethanová kyselina
(glycin)



2-methylamino-
cyklohexankarboxylová kyselina



2-aminobenzenkarboxylová kys.
(anthranilová)



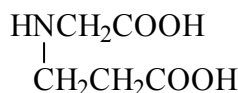
iminodiethanová kyselina



nitrilotriethanová kyselina



3,3',3''-nitrilotripropanová kyselina



3-karboxymethylaminopropanová kyselina

Obzvláštní význam mají především α -aminokyseliny. Jsou základními stavebními kameny proteinů, ve kterých jsou vázány pomocí peptidických vazeb (viz dále). Kromě glycinu jsou všechny tyto aminokyseliny chirální (mají asymetrický uhlíkový atom α) a existují tedy ve

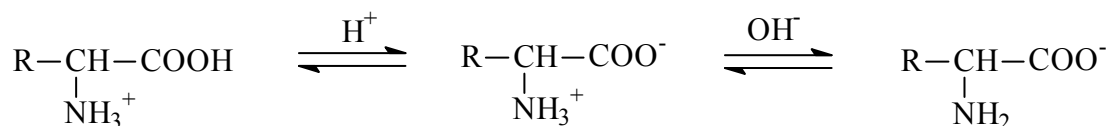
formě enantiomerů. Tyto enantiomery se označují obvykle písmeny L a D (viz Blok 1, kapitolu Stereochemie). Aminokyseliny vázané v proteinech jsou ve formě L.

Reakce aminokyselin

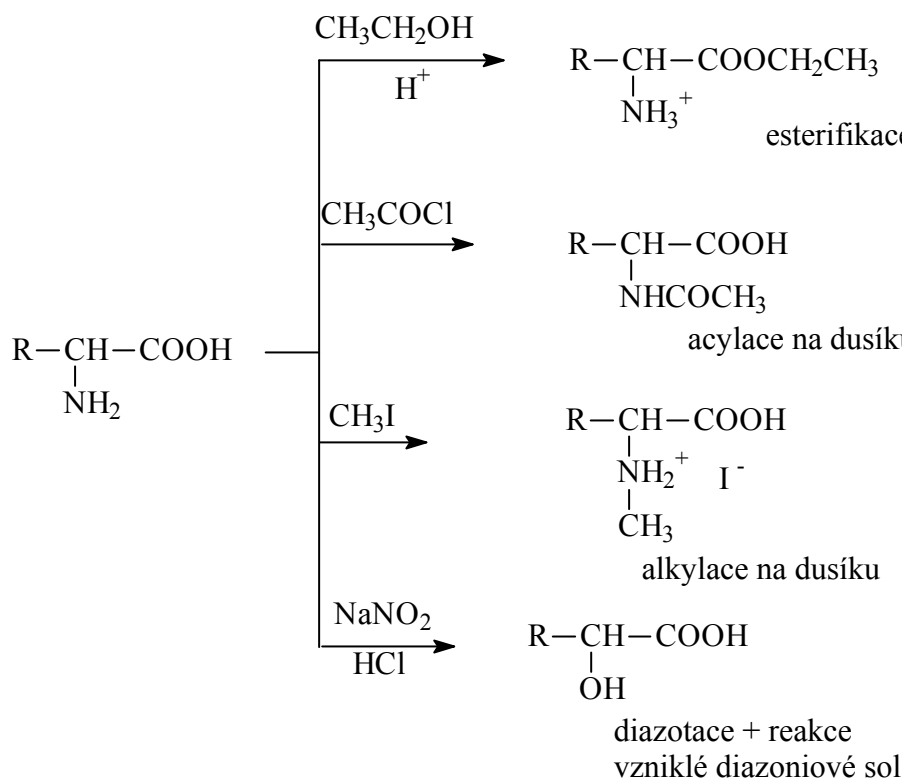
Vlastnosti a reakce aminokyselin lze odvodit jednak z vlastností a reakcí aminů a kyselin a jednak jsou specificky podmíněné přítomností obou těchto funkčních skupin v jedné molekule. Přehled některých reakcí je uveden ve schématu.

Amfoterní povaha aminokyselin

V aminokyselinách je přítomná jak kyselá tak i bazická skupina. Z toho vyplývá, že aminokyseliny mohou mít jak bazické tak i kyselé vlastnosti. Dochází k přesunu protonu z karboxylu na aminoskupinu téže molekuly aminokyseliny za vzniku tzv. interní soli (zwiteriontu). To má za následek nerozpustnost aminokyselin v nepolárním prostředí, naopak zvýšenou rozpustnost ve vodě stejně tak i vysoké body tání těchto sloučenin. V kyselém prostředí z tohoto zwiteriontu vzniká kation a v bazickém prostředí anion:



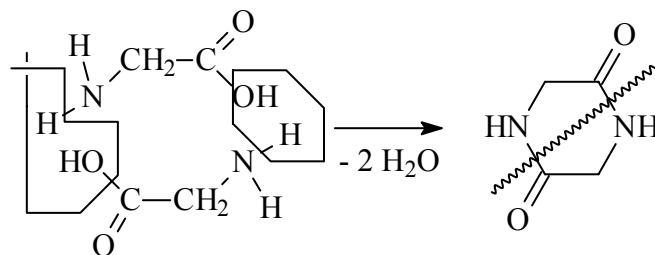
Při určité koncentraci protonů se rovnováha ustanoví tak, že v roztoku je nejvíce zastoupen zwiterion. Takové pH se označuje jako *isoelektrický bod* a značí se pI. Při tomto pH má aminokyselina nejmenší rozpustnost ve vodě, což se může s výhodou využít při izolaci aminokyselin ze směsí. pI je pro každou aminokyselinu jiné.



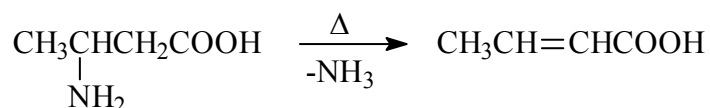
Chování aminokyselin při zahřívání

Tyto reakce jsou analogií reakcí hydroxykyselin. I zde záleží na vzájemné pozici aminoskupiny a karboxylové skupiny.

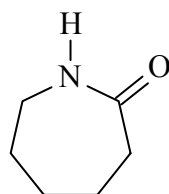
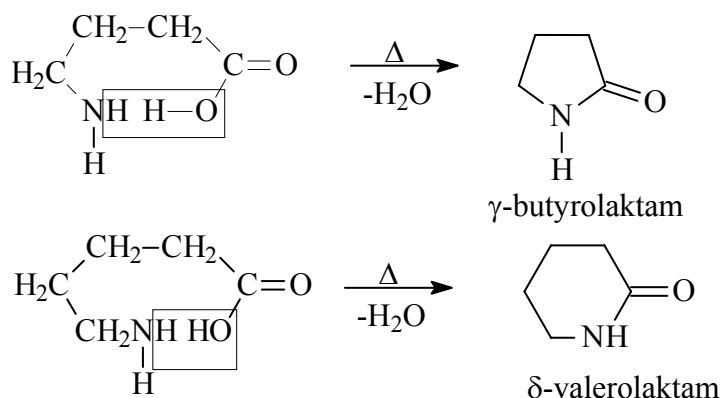
α -Aminokyseliny při zahřívání dehydratují a tvoří cyklické sloučeniny zvané dioxopiperaziny:



β -Aminokyseliny při zahřívání převážně odštěpují amoniak za vzniku α,β -nenasycených kyselin:



γ - a δ -aminokyseliny vytvářejí intramolekulární amidy-dusíkatá analoga laktonů zvané *laktamy*:

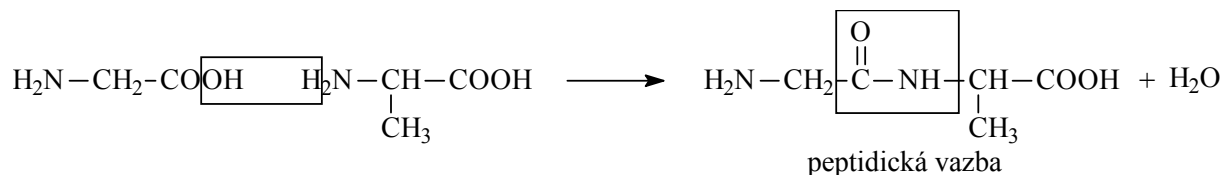


ϵ -kaprolaktam

Průmyslově významný je ϵ -kaprolaktam, který je meziproduktem pro výrobu polyamidů. Ten se ale nezískává dehydratací odpovídající aminokyseliny (takováto dehydratace probíhá snadno pouze v případech, kdy vznikají šesti nebo pětičlenné cykly-to platí i pro případ intramolekulární dehydratace hydroxykyselin) ale Beckmannovým přesmykem cyklohexanonoximu (Blok 3).

Peptidická vazba

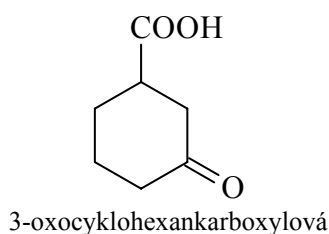
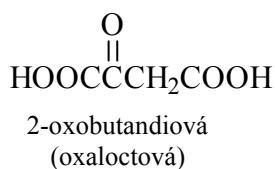
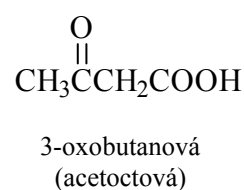
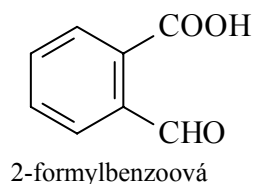
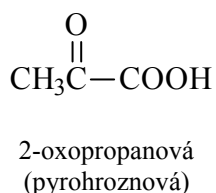
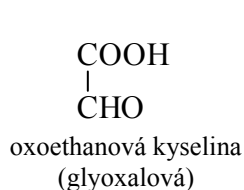
Jak již bylo uvedeno, aminokyseliny jsou stavebními jednotkami proteinů. V proteinech jsou vzájemně vázány peptidickou vazbou, kdy karboxylová skupina jedné aminokyseliny tvoří amid s aminoskupinou druhé aminokyseliny. Např. pro aminoethanovou kyselinu (glycin) a α -aminopropanovou kyselinu (alanin):



Oxokyseliny

Tyto kyseliny lze rozdělit na *aldehydokyseliny* a *ketokyseliny*. Ve své molekule obsahují kromě karboxylové skupiny také skupinu aldehydickou nebo ketonickou.

Názvy se odvodí obvykle přidáním předpony **oxo** k názvu příslušné kyseliny spolu s lokantem určujícím pozici oxoskupiny. Pro aldehydickou skupinu lze také použít předponu **formyl** k názvu kyseliny o uhlík kratší. Toto se obvykle používá tehdy je-li aldehydická skupina vázaná na kruhu. Často se používají i triviální názvy.

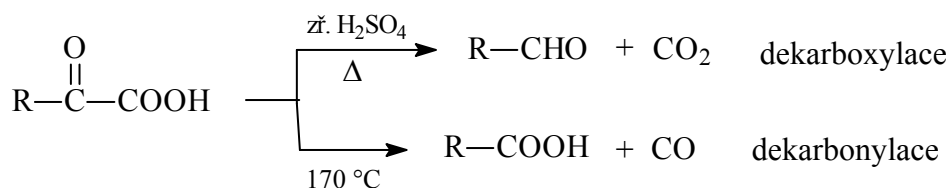


Pozici oxoskupiny lze opět vyznačit s využitím řeckých písmen. Pak se také tyto kyseliny označují jako α -oxokyseliny, β -oxokyseliny apod.

Reakce α -oxokyselin

Kyselina glyoxalová vykazuje reakce jak kyselin, tak i aldehydů.

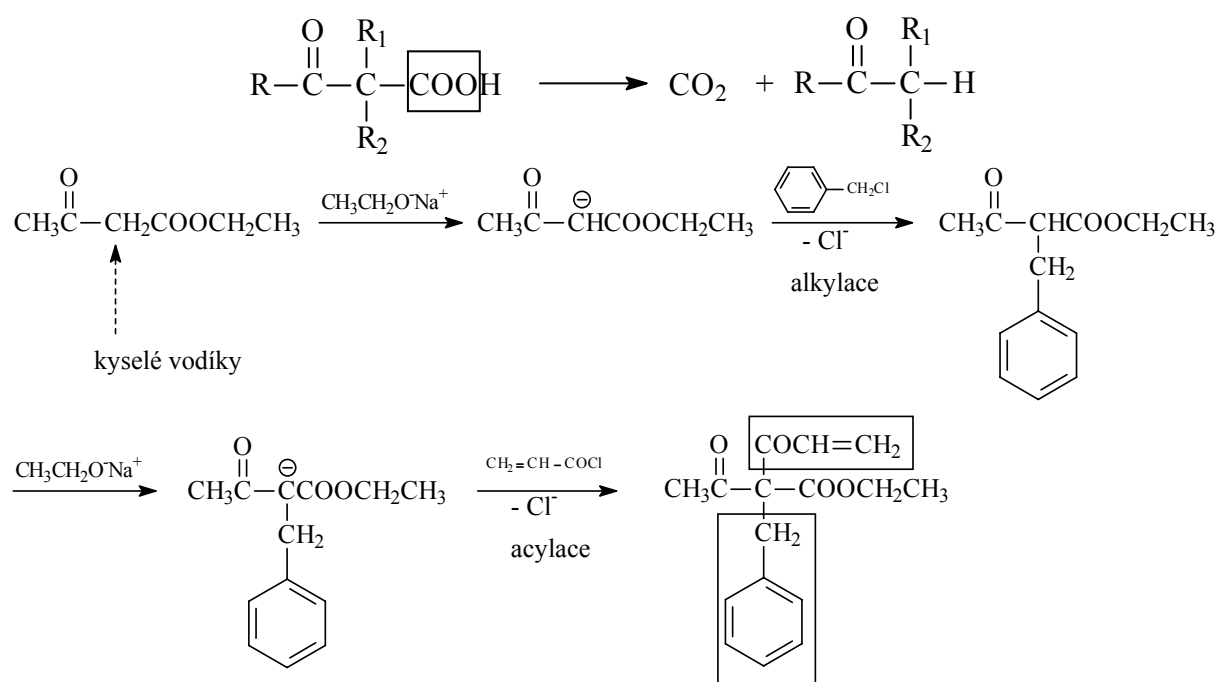
α -Ketokyseliny mohou podle reakčních podmínek podléhat buď dekarboxylaci nebo dekarbonylaci:

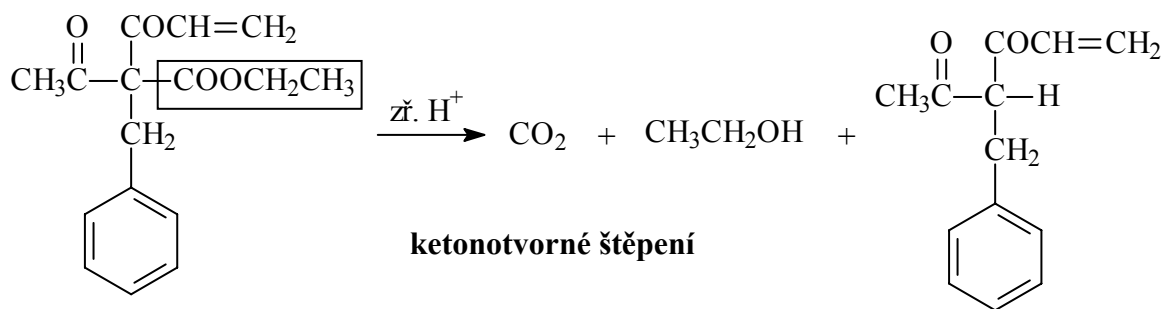


Reakce β -oxokyselin a jejich esterů

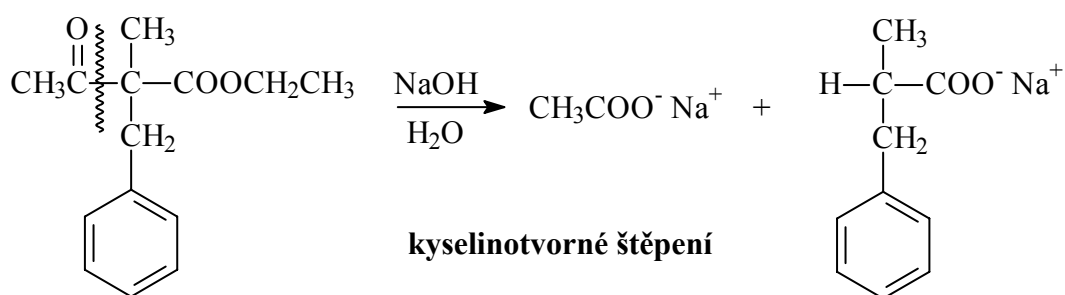
β -Ketokyseliny jsou nestálé a snadno dekarboxylují již pouhým stáním za normální teploty, ale jejich estery jsou stálé a vznikají Claisenovou kondenzací. Tyto β -ketoestery mají široké syntetické využití v tzv. *acetocetanových syntézách*. β -Oxoestery jsou stejně jako 1,3-dikarbonylové sloučeniny relativně silné C-kyseliny (viz. Blok 3). Působením vhodných bází (nejčastěji alkoholátů odpovídajících alkoholické složce esteru) z nich vznikají stabilizované karbanionty. Ty jsou uhlikatými nukleofily a mohou reagovat s alkylhalogenidy nebo s acylhalogenidy. Vzniklý alkylovaný nebo acylovaný β -oxoester je pak možno podrobit *kyselinotvornému štěpení* na karboxylovou kyselinu a nebo *ketonotvornému štěpení* na keton. Pokud má β -oxoester kyselé vodíky dva, je možno provést alkylaci nebo acylaci dvakrát a to i s různými alkyly či acyly.

Nevýhodou kyselinotvorného štěpení je, že současně s ním jako vedlejší reakce probíhá ketonotvorné štěpení.

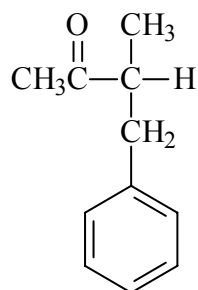




kyselé hydrolýza esteru +
dekarboxylace vzniklé β -
oxokyseliny



jako vedlejší produkt
vzniká produkt ketonotvorného
štěpení



Deriváty kyseliny uhličité

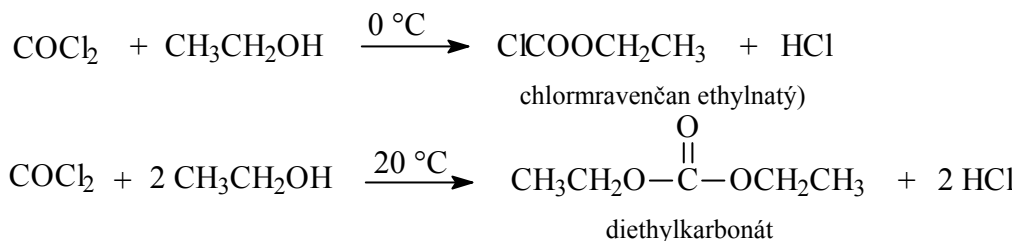
Tyto sloučeniny tvoří početnou a pestrou řadu. Formálně se odvozují náhradou všech čtyř vodíkových atomů methanu za elektronegativní substituenty. Lze je rozdělit do čtyř strukturálních typů, které jsou uvedeny v následujícím schématu. V dalším výkladu se budeme zabývat pouze několika nejvýznamnějšími typy sloučenin.

$\begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_3 - C - R_1 \\ \\ R_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ C = R_1 \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$	$R_2 = C = R_1$	$R_2 \equiv C - R_1$
tetrahalogenmethan ($R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{halogen}$)	fosgen ($R_1 = O, R_2, R_3 = Cl$)	isokyanáty ($R_1 = O, R_2 = NR$)	chlorkyan ($R_1 = Cl, R_2 = N$)
	kyselina karbamová ($R_1 = O, R_2 = OH, R_3 = NH_2$)	sírouhlík ($R_1, R_2 = S$)	kyanamid ($R_1 = NH_2, R_2 = N$)
	karbamáty ($R_1 = O, R_2 = OR, R_3 = NR'R''$)	isothiokyanáty ($R_1 = S, R_2 = NR$)	
	močovina ($R_1 = O, R_2, R_3 = NH_2$)		
	thiomočovina ($R_1 = S, R_2, R_3 = NH_2$)		
	karbonáty ($R_1 = O, R_2, R_3 = OR$)		
	guanidin ($R_1 = NH, R_2, R_3 = NH_2$)		

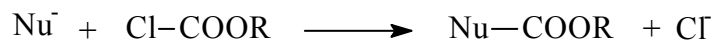
Reakce fosgenu

Fosgen COCl_2 je dichlorid kyseliny uhličitě. Je to významný průmyslový meziprodukt pro výrobu řady sloučenin.

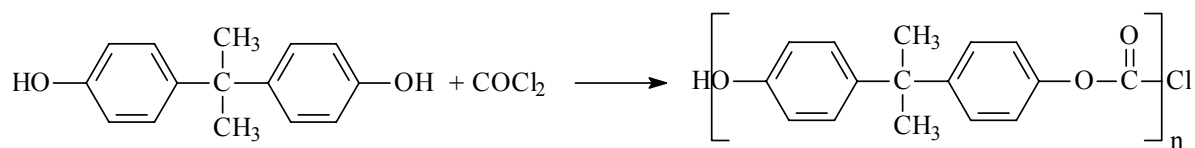
Jeho reakcí s alkoholy za nižší teploty vznikají estery kyseliny chlormravenčí-*chlormravenčany* a za vyšší teploty až estery kyseliny uhličitě-*karbonáty*.



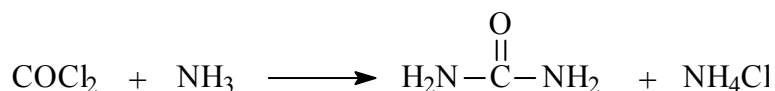
Chlormravenčany (také se jim říká *chlorformiáty*) mohou reagovat s nukleofily ve smyslu nukleofilní substituce chloru.



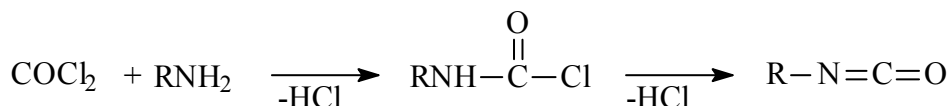
Kromě alkoholů může fosgen takto reagovat i s fenoly. Významnou aplikací této reakce je výroba *polykarbonátů* reakcí fosgenu s Bisfenolem A, které se používají na elektrické izolace a jako náhražka kovů.



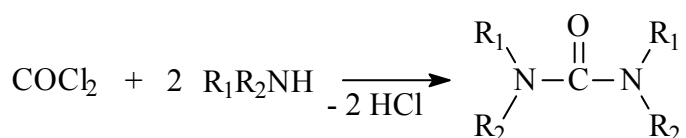
Reakcí s přebytkem amoniaku dává fosgen *močovinu*:



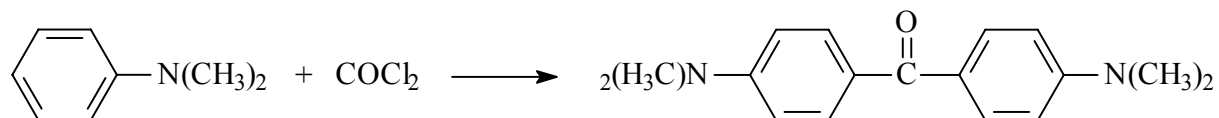
Reakcí fosgenu s jedním ekvivalentem primárního aminu poskytuje příslušný amid kyseliny chlormravenčí (tzv. *karbamoylchlorid*), který následně eliminuje chlorovodík za vzniku odpovídajícího *isokyanátu*:



Při použití přebytku aminu (primárního nebo sekundárního) vznikají až příslušně *substituované močoviny*:

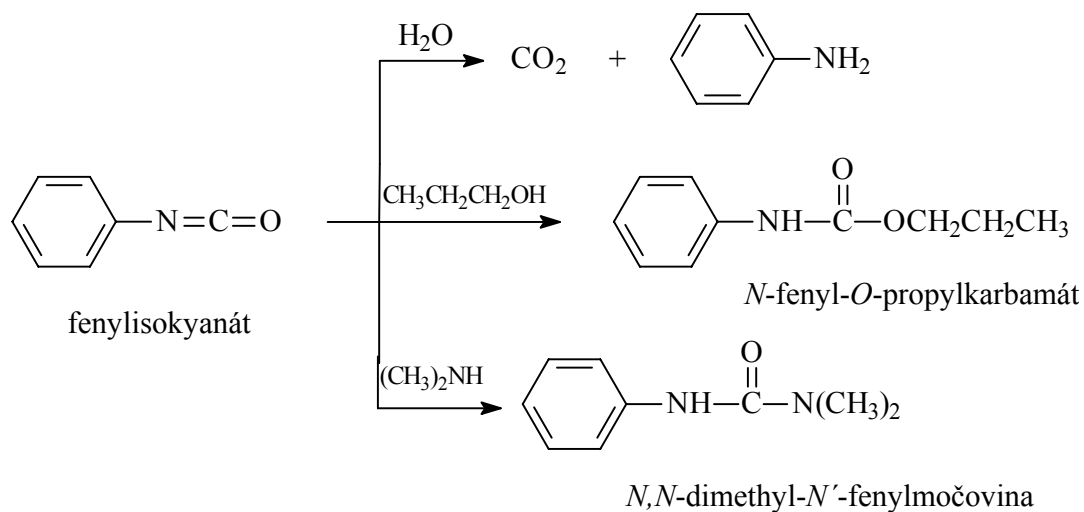


Fosgen může stejně jako chloridy karboxylových kyselin reagovat ve smyslu Friedel-Craftsovy acylace. Např. při reakci s *N,N*-dimethylanilinem vzniká odpovídající substituovaný benzofenon:

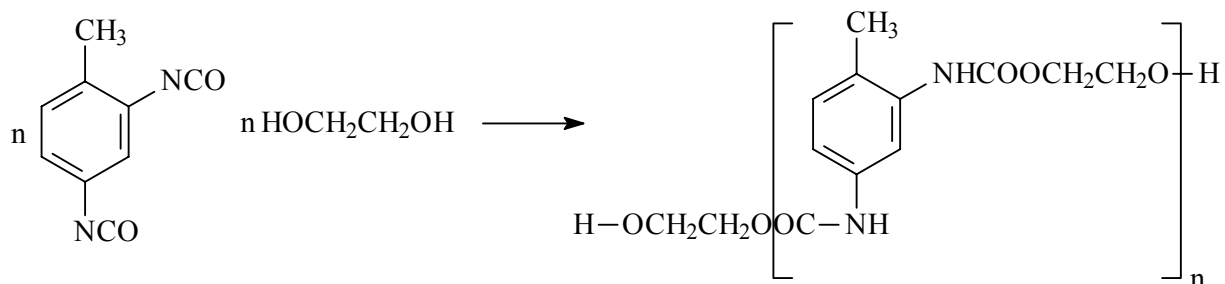


Reakce isokyanátů

Isokyanáty jsou deriváty kyseliny isokyanaté HNCO. Vznikají jak již bylo uvedeno reakcí primárních aminů s fosgenem. Jsou to dusíkatá analoga ketenů a stejně jako ony reagují adičním způsobem. S vodou poskytují oxid uhličitý a příslušný primární amin, s alkoholem vznikají *karbamáty* a s aminem *močoviny*.



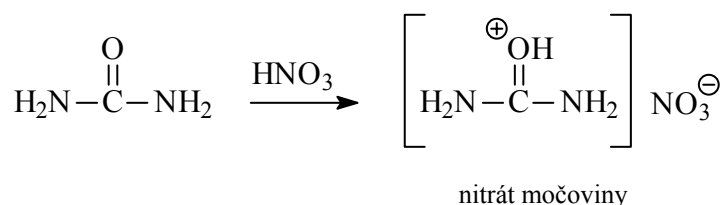
Sloučeniny s několika skupinami NCO (diisokyanáty apod.) reagují s dioly ve smyslu polymerace na tzv. *polyurethany*:



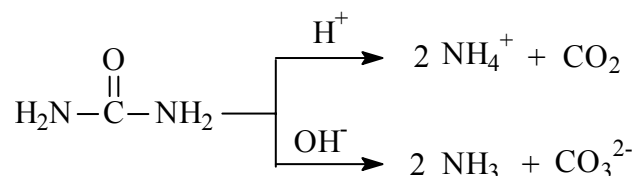
Reakce močoviny

Močovina je diamidem kyseliny uhličitě. Používá se jako meziprodukt k mnoha průmyslově důležitým procesům.

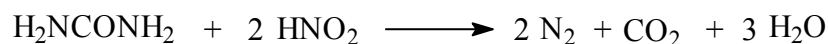
Na rozdíl od jednoduchých amidů je močovina silnější bázi a se silnými kyselinami vytváří soli. K protonaci močoviny dochází na kyslíku.



Hydrolýzou močoviny v kyselém prostředí vzniká amoniová sůl příslušné kyseliny a CO_2 , v bazickém prostředí je to amoniak s uhličitán:



Reakcí močoviny s kyselinou dusitou vzniká dusík a oxid uhličitý, reakce se používá k odstraňování přebytečné kyseliny dusité při diazotacích:



Hoffmannovým odbouráním močoviny vzniká hydrazin:

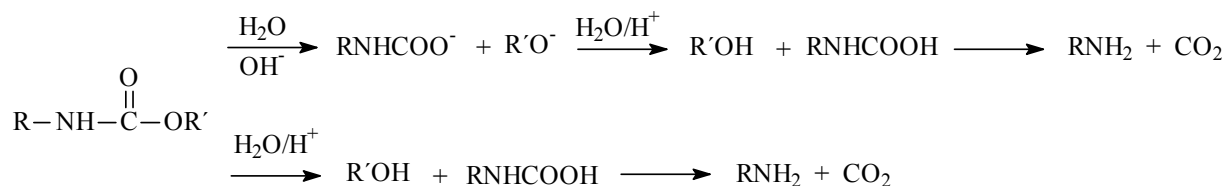


Reakce karbamátů

Karbamáty jsou estery kyseliny karbamové NH_2COOH . Volná kyselina karbamová je nestálá a rozkládá se na příslušný amin a oxid uhličitý (dekarboxylace). Karbamáty jsou stálé. Jak již bylo uvedeno, vznikají reakcí isokyanátů s alkoholy nebo chlormravenčanů s aminy. Esterům

kyseliny karbamové se také říká *urethany*. Karbamáty mohou být substituované nejen na kyslíku karboxylu ale i na dusíku aminoskupiny.

Hydrolyzou karbamátů vzniká odpovídající alkohol nebo fenol a kyselina karbamová, která se rozloží na amin a CO₂.



ORGANICKÉ SLOUČENINY OBSAHUJÍCÍ SÍRU

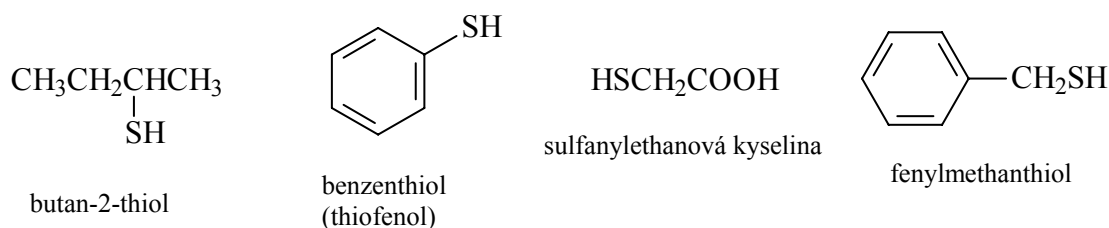
Mezi tyto sloučeniny se obvykle řadí takové, které obsahují ve své molekule vazbu C–S.

Thioly

Thioly jsou sirnou analogií alkoholů a mají obecný vzorec R–SH.

Názvosloví thiolů

Názvy thiolů tvoříme použitím koncovky **thiol** k názvu uhlovodíku (pokud je skupina SH nadřazená) a předpony **sulfanyl** (pokud skupina SH není skupinou nadřazenou).



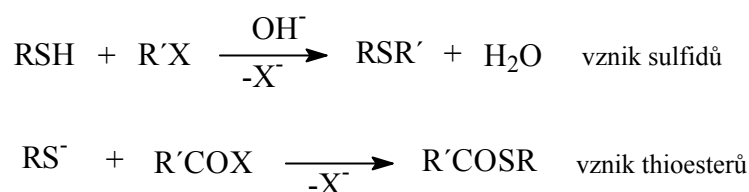
Thioly se vyskytují v ropě. Obvykle se jedná o sloučeniny nepříjemného zápachu.

Acidita thiolů

Thioly a thiofenoly jsou silnějšími kyselinami, než odpovídající alkoholy nebo fenoly.

Alkylace a acylace na síře

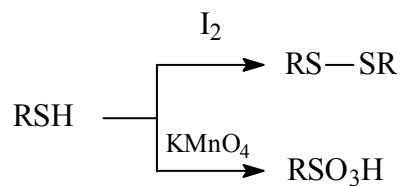
Reakce s alkylačními nebo acylačními činidly jsou zde podobné jako u alkoholů:



S karbonylovými sloučeninami tvoří thioly thioacetal (Blok 3).

Oxidace thiolů

Na rozdíl od alkoholů thioly snadno podléhají oxidaci. Působením mírných oxidačních činidel (jod) vznikají *disulfidy*. Silná oxidační činidla (HNO₃, KMnO₄) oxidují thioly až na odpovídající *sulfonové kyseliny*:



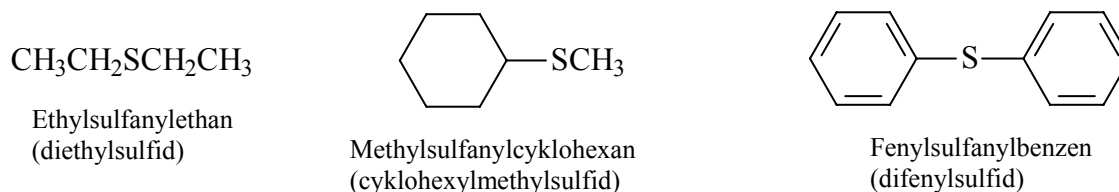
Disulfidy je možno opět redukovat na odpovídající thiooly např. působením zinku v kyselině octové.

Sulfidy

Sulfidy jsou sirná analoga etherů.

Názvosloví sulfidů

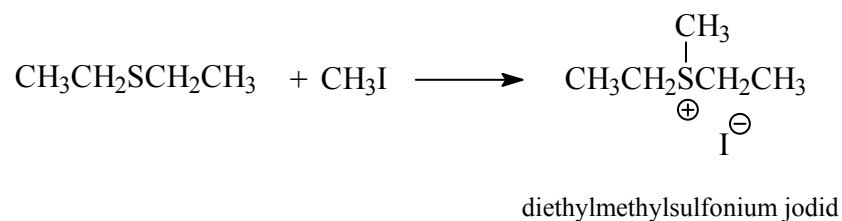
Sulfidy lze pojmenovat dvěma způsoby-použitím předpony **R-sulfanyl** a nebo koncovky sulfid, ke které jsou připojeny názvy obou uhlovodíkových zbytků vázaných k síře.



Reakce sulfidů

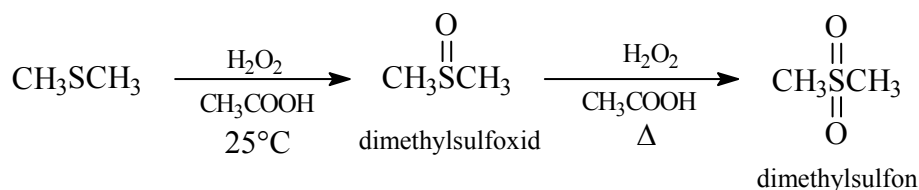
Alkylace

Alkyací sulfidů vznikají *sulfoniové soli*.



Oxidace

Oxidace sulfidů probíhá postupně přes *sulfoxidy* až na *sulfony* což se dá ovlivnit množstvím oxidačního činidla a reakčními podmínkami.



Sulfonové kyseliny a jejich funkční deriváty

Sulfonové kyseliny mají obecný vzorec $R-SO_3H$. Od ní se odvozují její funkční deriváty, kterými jsou *sulfonylchloridy* $R-SO_2Cl$, *sulfonáty* $R-SO_2OR'$ a *sulfonamidy* $R-SO_2NH_2$.

Názvosloví

Jsou-li uvedené sirné skupiny skupinami nadřazenými, pak se používá koncovka **sulfonová kyselina**, **sulfonylchlorid**, **sulfonát**, **sulfonamid**. Nejsou-li tyto skupiny nadřazené, pak se používají předpony **sulfo**, **chlorsulfonyl**, **alkansulfonyl**, **sulfamoyl**.

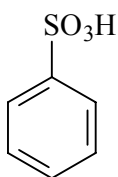
Vlastnosti sulfonových kyselin

Sulfonové kyseliny jsou sirupovité kapaliny nebo krystalické látky s nízkým bodem tání, dobře rozpustné ve vodě. Přítomnost sulfoskupiny v organické molekule obecně zvyšuje rozpustnost ve vodě.

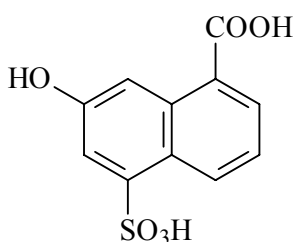
Reakce sulfonových kyselin

Acidita

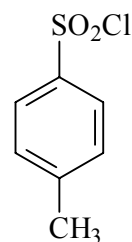
Svou aciditou se sulfonové kyseliny vyrovnají silným minerálním kyselinám. Tvoří soli-*sulfonáty* které jsou dobře rozpustné ve vodě. Alkalické soli alifatických sulfonových kyselin s dlouhým řetězcem mají význam jako povrchově aktivní látky (detergenty), které se na rozdíl od mýdel nesrážejí v tvrdé vodě.



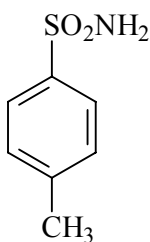
benzensulfonová kys.



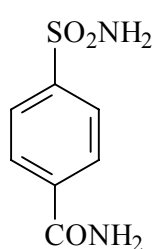
7-hydroxy-5-sulfonafthalen-1-karboxylová kys.



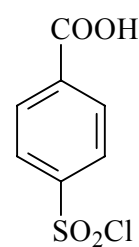
4-methylbenzensulfonylchlorid
(tosylchlorid)



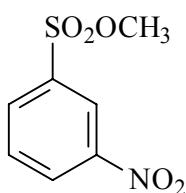
4-methylbenzensulfonamid



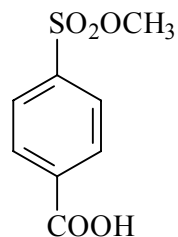
4-sulfamoylbenzenkarboxamid



4-chlorsulfonylbenzenkarboxylová kys



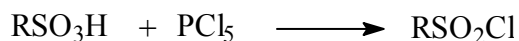
methyl-3-nitrobenzensulfonát



4-methoxysulfonylbenzenkarboxylová kys.

Tvorba sulfonylchloridů

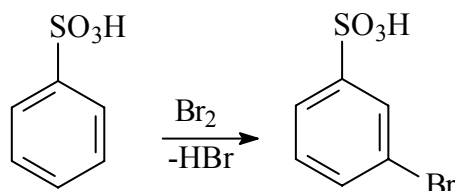
Působením chloridu fosforečného na alkansulfonové kyseliny vznikají odpovídající sulfonylchloridy (analogie podobné reakce karboxylových kyselin). Aromatické sulfonylchloridy lze připravit reakcí aromátu s kyselinou chlorsulfonovou (Blok 2).



Stejný výsledek dostaneme při reakci sulfonové kyseliny s thionylchloridem v přítomnosti dimethylformamidu.

Reakce arensulfonových kyselin na jádře

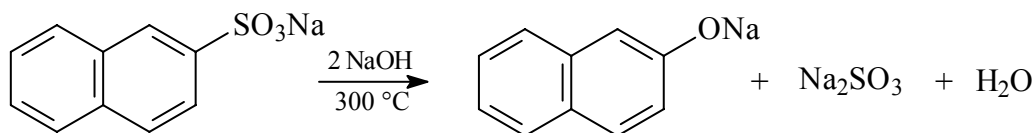
Sulfoskupina je substituent 2. třídy a tudíž další atak elektrofilem diriguje do polohy meta vůči sobě.



Sulfoskupinu je možno z aromatického jádra odstranit desulfonací (Blok 2).

Alkalické tavení solí sulfokyselin

Alkalické soli arensulfonových kyselin lze tavit s NaOH přičemž vznikají odpovídající aromatické hydroxyderiváty:

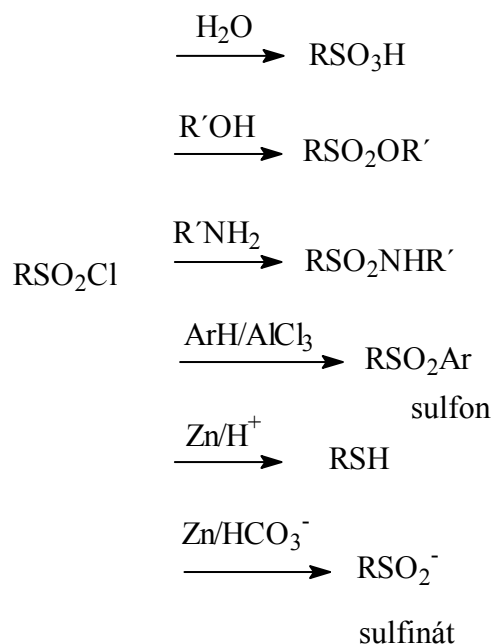


Tímto způsobem se vyrábí řada průmyslově důležitých fenolů.

Vlastnosti a reakce sulfonylchloridů

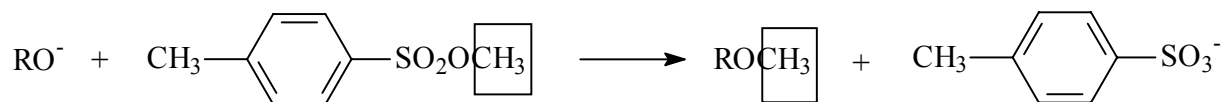
Sulfonylchloridy jsou krystalické látky nebo kapaliny ostrého zápachu. Na rozdíl od sulfonových kyselin nejsou rozpustné ve vodě.

Sulfonylchloridy podléhají řadě reakcí, z nichž některé jsou uvedeny schématicky.



Solvolýzy sulfonylchloridů vedou k odpovídajícím sulfonovým kyselinám, sulfonátům a sulfonamidům. Redukce vede buď až na thioly nebo na sulfinové kyseliny (resp. k jejich solím-*sulfinátům*). Sulfonylchloridy mohou reagovat i ve smyslu analogie Friedel-Craftsovy acylace s aromáty, kdy vznikají příslušné sulfony.

Estery arensulfonových kyselin se používají jako alkylační činidla, např. pro alkylaci aminů a alkoholů.



Sulfonamidy mají důležité využití jako léčiva proti chorobám bakteriálního původu. Mezi nejznámější látky tohoto typu patří 4-aminobenzensulfonamid-tzv. Dipron. Sulfonamidy jsou rovněž značně odolné vůči hydrolýze, podstatně odolnější než amidy karboxylových kyselin. Hydrolyzují až účinkem koncentrované HCl nebo 75%ní H₂SO₄.