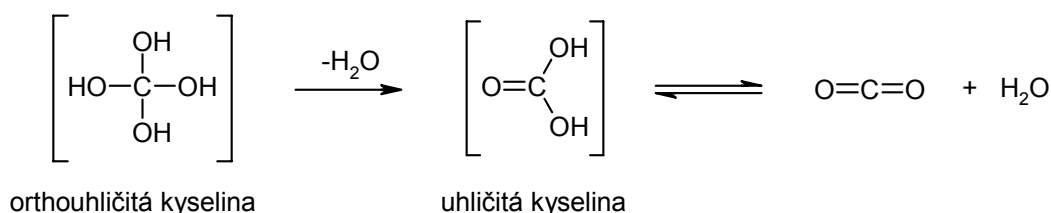


## Deriváty kyseliny uhličité

František Liška, Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

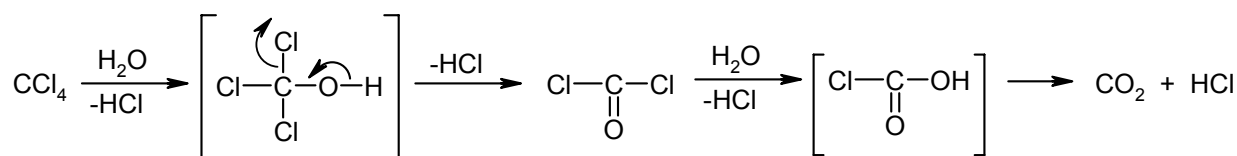
Poslední třídou v oxidačně-redukční hierarchii organických sloučenin jsou deriváty "anorganické" kyseliny uhličité. Ve všech těchto derivátech se vyskytuje atom uhlíku funkční skupiny ve stejném oxidačním stupni IV jako v kyselině uhličité. Mateřskými sloučeninami pro tyto deriváty jsou kyselina orthouhličítá a kyselina uhličítá. Obě tyto kyseliny jsou hypotetickými látkami, neexistují v čistém stavu. Patří mezi sloučeniny, které nesou na atomu uhlíku více jak jednu hydroxylovou skupinu; takovéto sloučeniny jsou zpravidla nestálé a ztrátou molekuly vody přecházejí na stabilnější karbonylové sloučeniny, v daném případě až na oxid uhličitý.



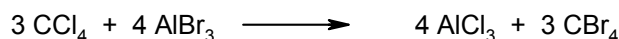
Náhradou hydroxylových skupin příslušnými heteroatomy či skupinami atomů lze od uvedených hypotetických kyselin odvozovat řadu reálně existujících "funkčních" derivátů jak v řadě orthouhličité, tak i uhličité.

### Deriváty kyseliny orthouhličité

Za halogenidy kyseliny orthouhličité lze považovat tetrahalogenmethany  $\text{CX}_4$ , kde  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Nejběžnější z nich je **tetrachlormethan\***, používaný převážně jako rozpouštědlo. Při kysele katalyzované hydrolýze dochází k jeho postupné přeměně až na chlorovodík a oxid uhličitý.

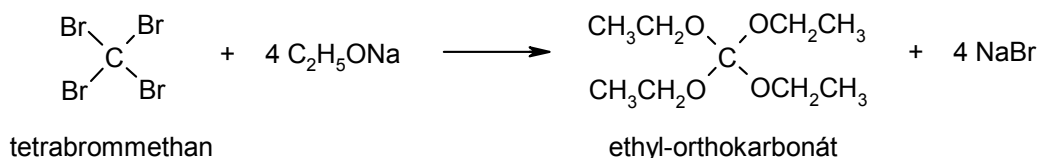


Z tetrachlormethanu lze připravit účinkem bromidu hlinitého při 100 °C tetrabrommethan,

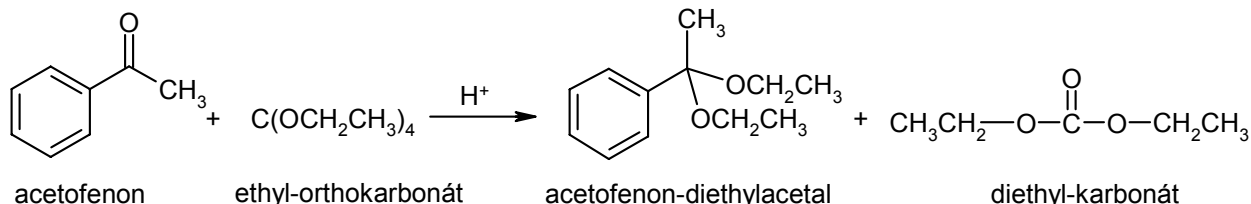


který je výchozí látkou pro přípravu *esterů kyseliny orthouhličité* (orthouhličitanů alkylnatých, alkyl-orthokarbonátů). Získávají se z něho účinkem alkoholátů alkalických kovů.

\* Je to etherická kapalina těžší než voda, ve vodě nerozpustná, vrací při 76,7°C. Užíval se jako výborné rozpouštědlo tuků, olejů a mnohých organických látek. Po zjištění jeho nepříznivých účinků na játra, slezinu, ledviny i na plíce je nahrazován jinými vhodnějšími rozpouštědly.

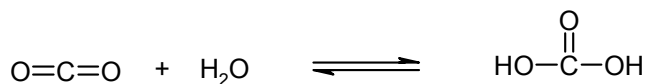


Orthouhličitany jsou kapaliny příjemné vůně, které se ve svých reakcích chovají jako orthoestery karboxylových kyselin. Převádějí například aldehydy a ketony na příslušné acetaly (ketaly) a samy se při tom mění na estery kyseliny uhličitě.

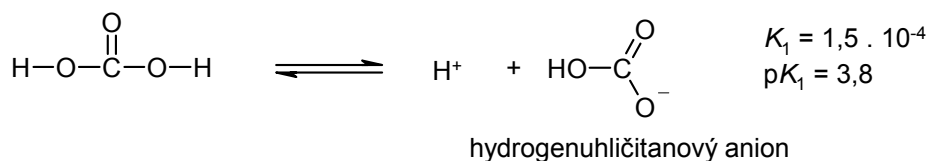


### Deriváty kyseliny uhličitě

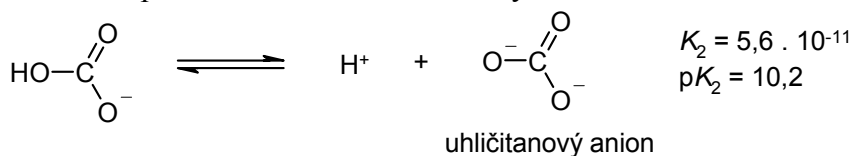
Kyselina uhličitá vzniká hydratací oxidu uhličitého



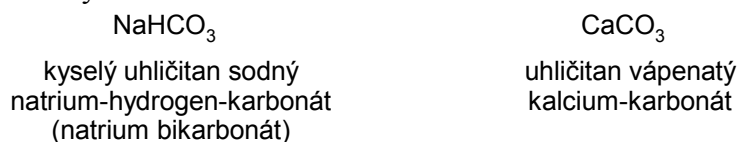
Disociací do prvního stupně poskytuje hydrogenuhlíčanový (bikarbonátový) anion,



disociací do druhého stupně vzniká anion uhličitánový.



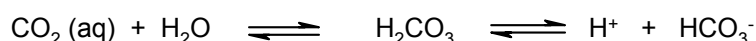
Proto známe dvě řady solí - hydrogenuhlíčitany (bikarbonáty) a uhličitany např. alkalických kovů a žíravých zemin.



V učebnicích anorganické chemie a biochemie se však vyskytuje další, tzv. pozorovaná (observed) konstanta  $K_{\text{obs}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$  ( $\text{p}K_{\text{obs}} = 6,35$ ), která je nejčastěji uváděna jako  $\text{p}K_1$  méně často jako  $\text{p}K_2$ . Na základě této hodnoty by měla být kyselina uhličitá slabší kyselinou nežli kyselina octová ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_a = 4,7$ ). Tomu by odpovídala i ta skutečnost, že je "slabší" kyselina uhličitá uvolňována z vodných roztoků hydrogenuhlíčanů "silnějšími" karboxylovými kyselinami. Tato reakce slouží dokonce jako kvalitativní test na přítomnost karboxylové skupiny.

Jaká je příčina této zdánlivé nesrovnalosti?

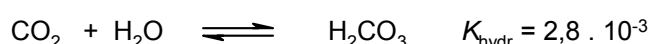
Hodnota  $K_{\text{obs}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$  ( $pK_{\text{obs}} = 6,35$ ) se získává měřením pH vodných roztoků známého množství oxidu uhličitého ve vodě.



Je tedy vyjádřena vztahem

$$K_{\text{obs}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 4,35 \cdot 10^{-7}; \quad pK_{\text{obs}} = 6,35$$

Maximální rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě je cca 0,034 M a stupeň hydratace oxidu uhličitého vyjadřuje  $K_{\text{hydr}}$ .

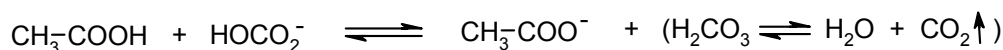


$$K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

Dosadíme-li do vztahu pro disociační konstantu kyseliny uhličité do 1. stupně  $K_1$  hodnoty z předcházejících vztahů získáme "pravou" hodnotu  $K_1 = 1,55 \cdot 10^{-4}$ ,  $pK_1 = 3,81$ .

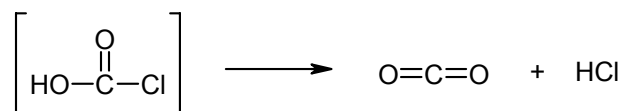
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{4,35 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{CO}_2(\text{aq})]}{2,8 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{CO}_2(\text{aq})]} = 1,55 \cdot 10^{-4}$$

Kyselina uhličitá je tedy silnější kyselinou nežli kyselina octová. Skutečnost, že je uvolňována z roztoků hydrogenuhličitanů karboxylovými kyselinami je dána její rozpustností ve vodě. Jakmile její koncentrace ve vodě dosáhne maxima (tj.  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{CO}_2] = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,034 = 9,52 \cdot 10^{-5}$  M), začne se z roztoku uvolňovat oxid uhličitý.



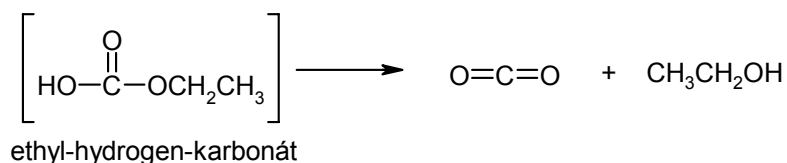
Z disociační konstanty do druhého stupně  $pK_2 = 10,2$  plyne, že bikarbonátový anion je slabší kyselinou nežli karboxylové kyseliny, avšak silnější kyselinou nežli voda a alkoholy.

Kyselinu uhličitou můžeme tedy považovat za nejjednodušší dikarboxylovou kyselinu. Náhradou jedné hydroxylové skupiny jinými heteroatomy nebo skupinou atomů se dospěje k monofunkčním derivátům kyseliny uhličité jakými jsou například: monochlorid kyseliny uhličité, kyselina chlormravenčí,

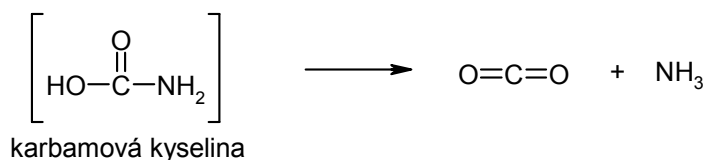


chlormravenčí kyselina

kyselý ester kyseliny uhličité, alkyl-hydrogen-karbonát

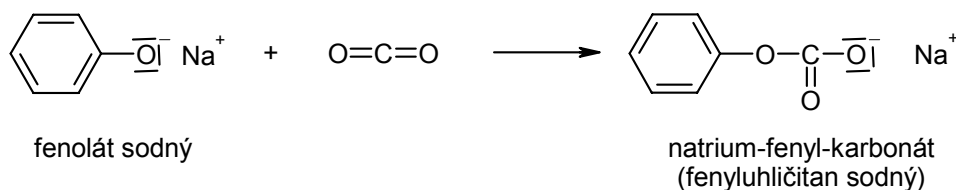
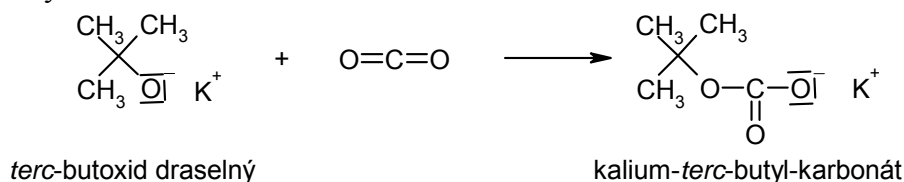


a monoamid kyseliny uhličitě, karbamová kyselina.



Jsou to rovněž hypotetické sloučeniny a nelze je, stejně jako kyselinu uhličitou, izolovat. V případech jejich vzniku se rozkládají na oxid uhličitý a chlorovodík nebo ethanol (alkohol) nebo amoniak (amin).

V případě alkyl- nebo aryl-hydrogen-karbonátů (nebo také alkyl- nebo aryl-uhličitých kyselin) jsou však stále jejich soli, které vznikají působením oxidu uhličitého na alkoholáty nebo fenoláty.

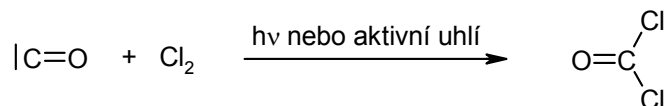


Teprve náhradou obou hydroxylových skupin v molekule kyseliny uhličitě se získávají stále funkční deriváty. Celkový přehled hypotetických (uvedeny v závorce) i reálně existujících derivátů kyseliny uhličitě uvádí tabulka.

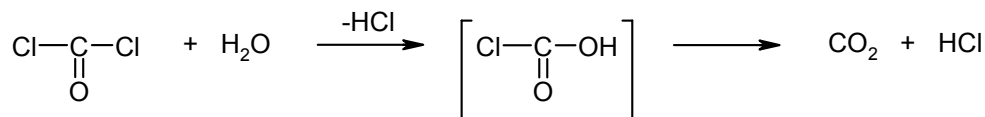
$\left[ \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \right]$	uhličitá kyselina	$\left[ \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \right]$	karbamová kyselina
$\left[ \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \right]$	chlormravenčí kyselina		
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	dichlorid kyseliny uhličitě chlorid kyseliny chlormravenčí chlorid karbonylu fosgen	$\text{H}_2\text{N}^3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}^2$ $\text{NH}^1$	isomočovina amid-imid kyseliny uhličitě
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	ethylester-chlorid kyseliny uhličitě ethyl-chlorformiát chlormravenčan ethylnatý	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	thiomočovina

$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	amid-chlorid kyseliny uhličitě chlorid kyseliny karbamové karbamoylchlorid	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{SH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}$	isothiomočovina
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	amid-nitril kyseliny uhličitě nitril kyseliny karbamové kyanamid	$\text{H}_2\text{N}^4-\overset{3}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{2}{\text{NH}}-\overset{1}{\text{NH}_2}$	amid-hydrazid kyseliny uhličitě hydrazid kyseliny karbamové semikarbazid
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$	chlorid-nitril kyseliny uhličitě chlorkyan	$\text{H}_2\text{N}^3-\overset{1}{\overset{\text{NH}_2}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{2}{\text{NH}}$	diamid-imid kyseliny uhličitě guanidin
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	amid-ethylester kyseliny uhličitě ethyl-karbamát urethan	$[\text{HN}=\text{C}=\text{NH}]$	diimid kyseliny uhličitě karbodiimid
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	diamid kyseliny uhličitě amid kyseliny karbamové močovina	$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$	kyselina kyanatá
$\text{H}_2\text{N}^5-\overset{4}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{3}{\text{NH}}-\overset{2}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{NH}_2}$	biuret imid kyseliny karbamové N-karbamoylmočovina	$\text{HN}=\text{C}=\text{O}$	kyselina isokyanatá
		$\text{HS}-\text{C}\equiv\text{N}$	kyselina thiokyanatá
		$\text{HN}=\text{C}=\text{S}$	kyselina isothiokyanatá

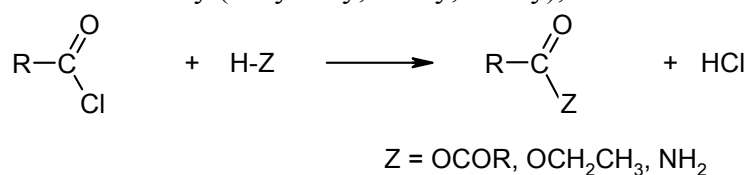
Nejdostupnějším derivátem kyseliny uhličitě je **fosgen**, který je dichloridem kyseliny uhličitě nebo chloridem kyseliny chlormravenčí. Vzniká při reakci oxidu uhelnatého s chlorem za iniciace ultrafialovým zářením, při průmyslové výrobě se jako katalyzátor používá aktivní uhlí.



Je to plyn o bodu varu 8 °C, nasládlého zápachu, který je 10x toxicitější nežli samotný chlor. V 1. světové válce byl použit jako bojová chemická látka. Jeho toxicita je důsledkem snadné hydrolyzy fosgenu, k níž dochází v plicích a při níž se uvolňuje chlorovodík.

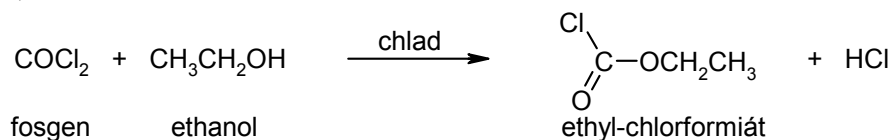


Podobně jako chloridy alkanových kyselin lze nukleofilní acylovou substitucí ( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ac}$ ) převádět na další funkční deriváty (anhydridy, estery, amidy),

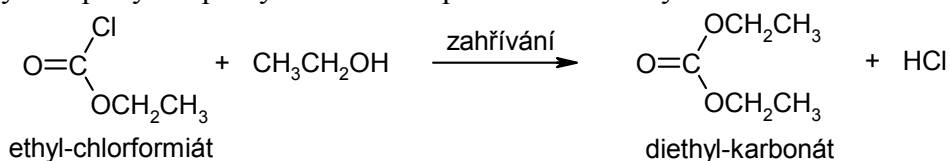


tak i fosgen lze přeměňovat stejným typem reakce na řadu funkčních derivátů s tím, že pro substituci je možno využít obou atomů chloru. Protože se reaktivita druhého atomu chloru po substituci prvního atomu sníží, probíhají tyto reakce se značnou chemoselektivitou a umožňují připravovat různé funkční deriváty hypotetických kyselin jako například chlormravenčí, karbamové a uhličitě.

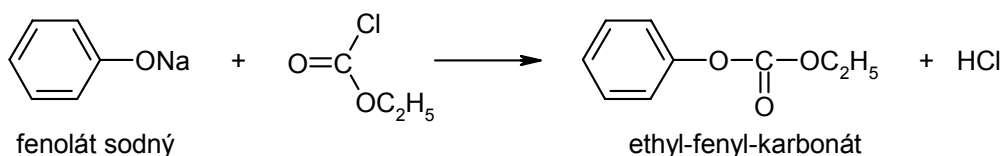
S ethanolem (alkoholy) reaguje fosgen za chladu a poskytuje odpovídající ethyl-chlorformiát,



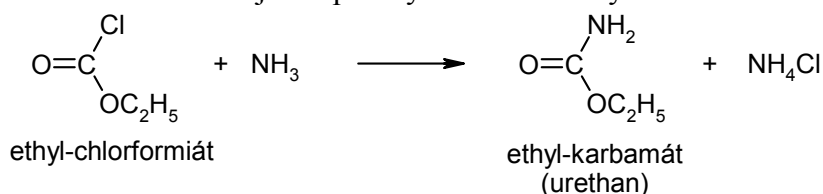
který za vyšší teploty a v přebytku ethanolu přechází na diethyl-karbonát.



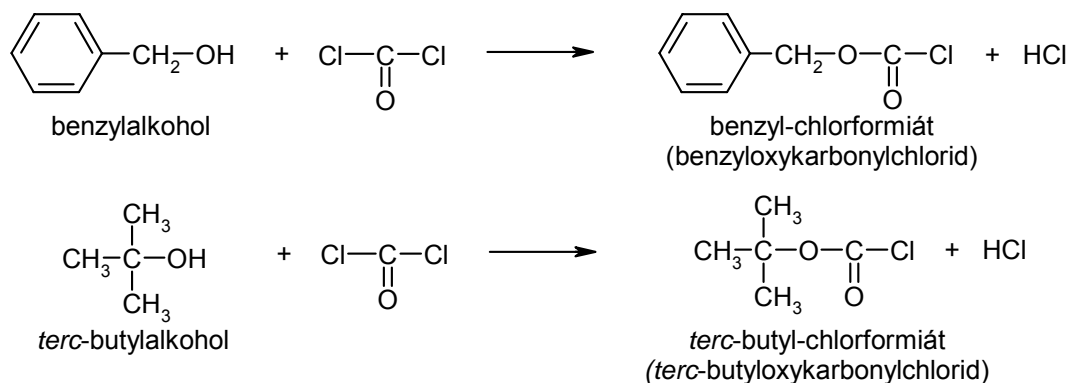
„Smíšené“ dialkyl- resp. alkyl-aryl-karbonáty se připravují z odpovídajících chlorformiátů a alkoholů.



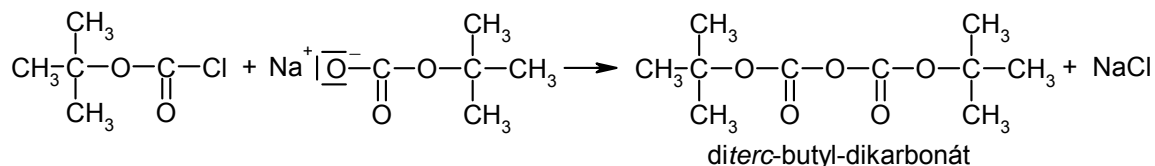
Reakcí ethyl-chlorformiátu s amoniakem vzniká ethyl-karbamát. Tento ester-amid kyseliny uhličitě či ester kyseliny karbamové nese triviální název **urethan**, od něhož se pro estery kyseliny karbamové odvozuje skupinový název urethany.



Snad největší význam mají *terc*-butyl a benzylestery kyseliny chlormravenčí, které se využívají v organické syntéze k chránění hydroxylových skupin a aminoskupin.

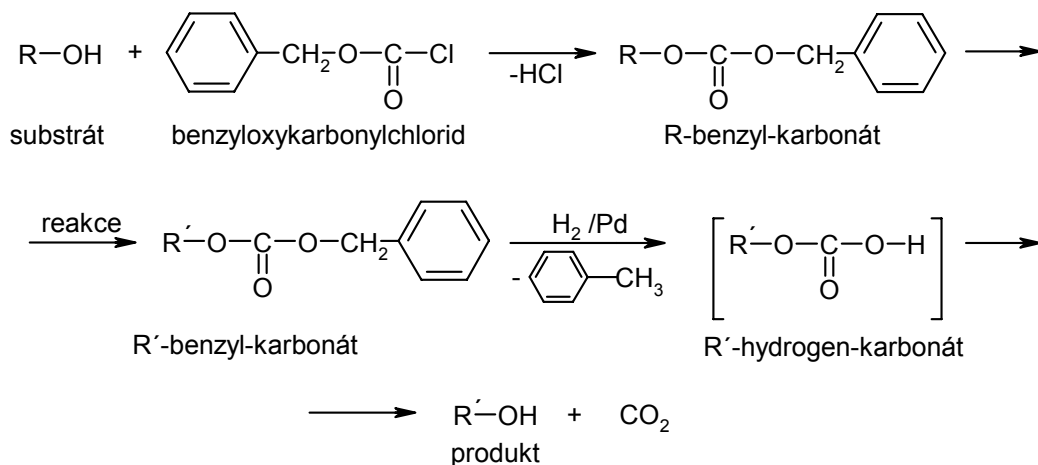


*Terc*-butyloxykarbonylchlorid lze převést reakcí s natrium-*terc*-butylkarbonátem na stálější a pro práci výhodnější „anhydrid *terc*-butyluhličité kyseliny“ – di-*terc*-butyl-dikarbonát.

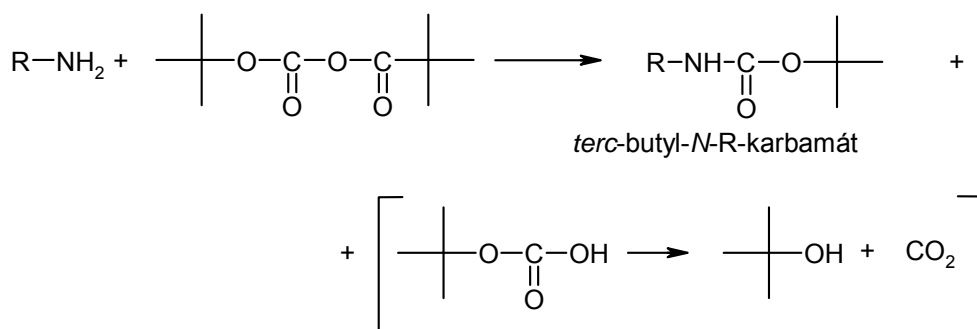


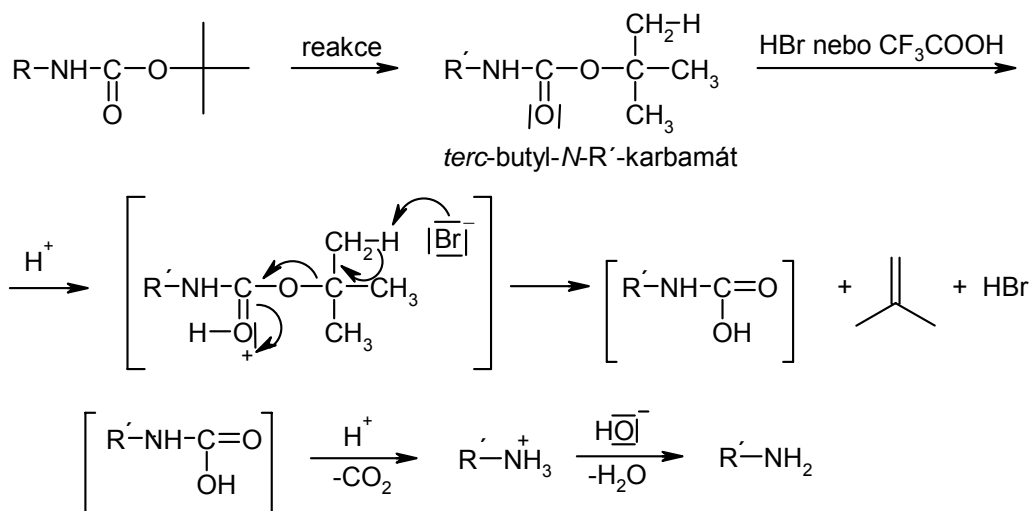
Princip jejich chránícího účinku spočívá v tom, že se snadno do molekuly substrátu zavádějí a po proběhnutí reakcí se z produktu snadno odstraňují, přičemž původní skupina zůstává zachována.

Při aplikaci benzyloxykarbonylchloridu pro chránění hydroxylové skupiny vzniká nejdříve příslušný R-benzyl-karbonát, který po proběhnutí reakcí přechází na R'-benzyl-karbonát, z něhož se hydrogenolýzou odstraní benzylová skupina ve formě toluenu a vzniklý R'-hydrogen-karbonát se samovolně rozpadá na produkt R'-OH a oxid uhličitý.

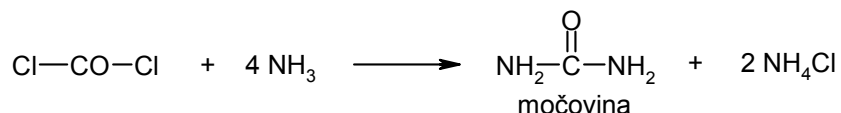


Na příkladu aplikace di-*terc*-butyl-dikarbonátu k chránění aminoskupiny vzniká při reakci s aminem (RNH<sub>2</sub>) nejprve příslušný *terc*-butyl-N-R-karbamát, který přechází reakcí na *terc*-butyl-N-R'-karbamát, z něhož se kyselé katalyzovanou hydrolýzou získá isobutylen a N-R'-karbamová kyselina, která se rozpadá na příslušnou amoniovou sůl a na oxid uhličitý. Účinkem báze se ze soli uvolní volný amin.

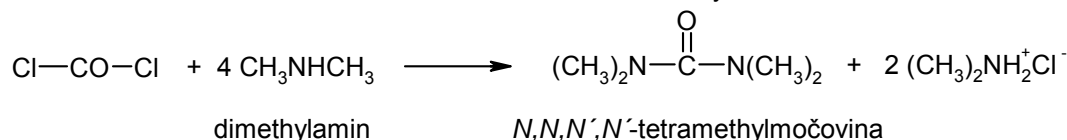
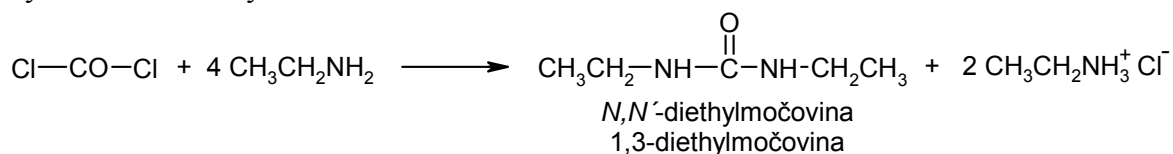




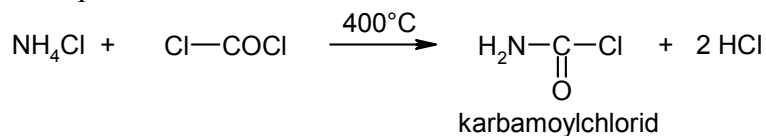
Fosgen reaguje s amoniakem za vzniku močoviny, kterou lze považovat za diamid kyseliny uhličité, případně za amid kyseliny karbamové.



Analogicky reagují také primární a sekundární aminy a poskytují symetricky alkylované močoviny.

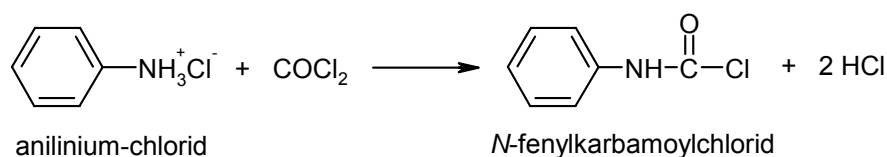
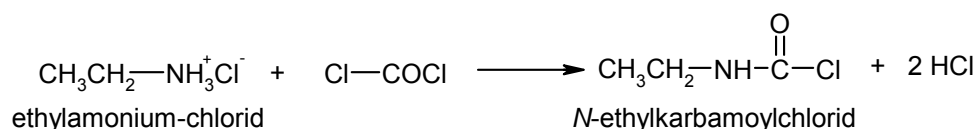


Při těchto reakcích se nedaří zachytit přechodně vznikající karbamoylchlorid (amid-chlorid kyseliny uhličité, chlorid kyseliny karbamové). Ten vzniká při reakci chloridu amonného s fosgenem při 400°C.

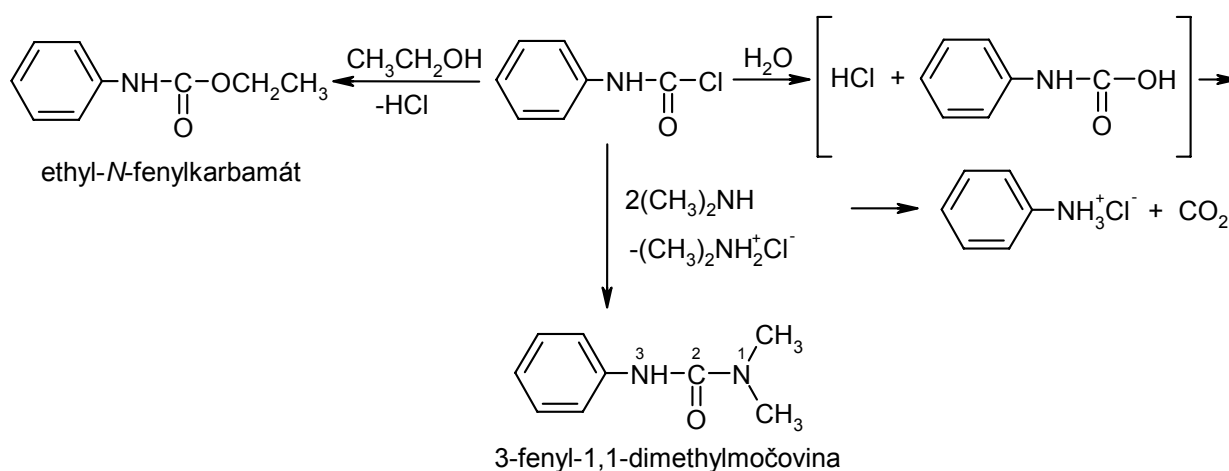


Z hydrochloridů odpovídajících aminů se podobně získávají chloridy kyseliny karbamové substituované na dusíku.

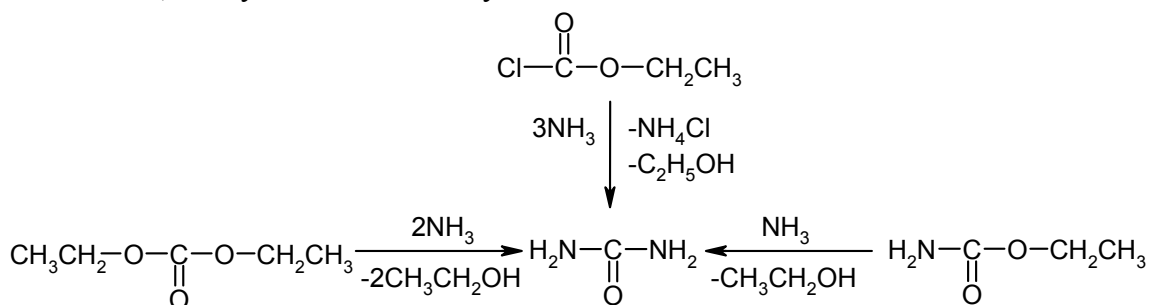




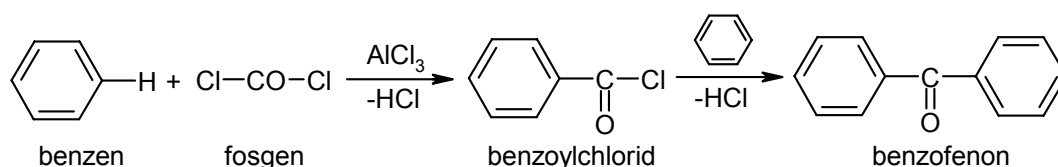
Karbamoylchloridy jeví všechny vlastnosti chloridů kyselin a podléhají podobným přeměnám: hydrolyzou poskytují hydrochlorid odpovídajícího aminu a oxid uhličitý, reakcí s alkoholy vytvářejí urethany (karbamáty) a reakcí s aminy lze připravit nesymetricky substituované močoviny.



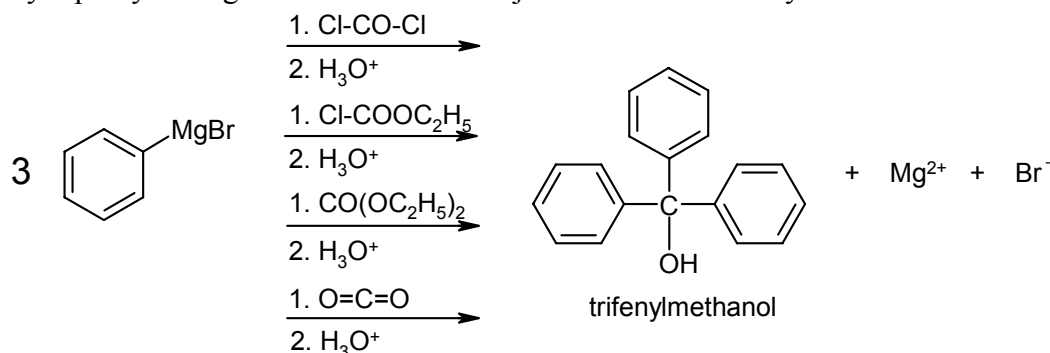
K močovině resp. k jejím alkylderivátům vedou rovněž reakce zmíněných alkylchlorformiátů, dialkylkarbonátů či alkylkarbamátů.



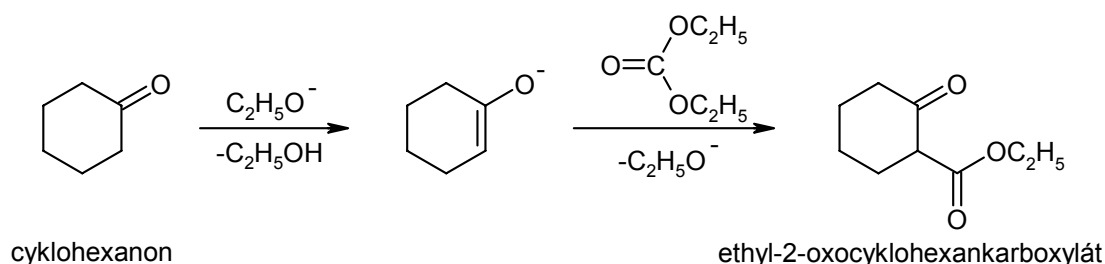
Při všech předcházejících reakcích fosgenu, ethylchlorformiátu a diethylkarbonátu se vždy tvořily a zanikaly vazby uhlík-heteroatom. Obecně jsou v organické syntéze více ceněny reakce, při nichž se tvoří vazby uhlík-uhlík. Také deriváty kyseliny uhličitě mohou takovýmto reakcím podléhat. Reakcí fosgenu s aromatickými uhlovodíky za podmínek Friedelovy-Craftsovy reakce vznikají nejdříve chloridy arenkarboxylových kyselin, které v nadbytku aromatického uhlovodíku přecházejí až na ketony.



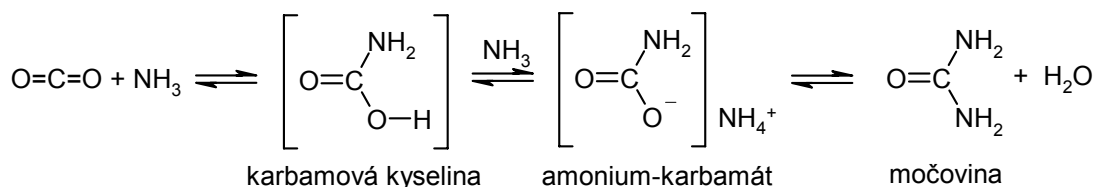
Při reakci fosgenu, alkyl-chlorformiátů, dialkylkarbonátů ale i samotného oxidu uhličitého s Grignardovými činidly dochází k postupné redukci atomu uhlíku a konečnými produkty v přebytku organokovového činidla jsou terciální alkoholy.



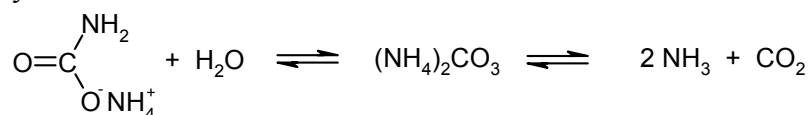
Diethyl-karbonát reaguje s enoláty ketonů při Claisenově kondenzaci a poskytuje β-oxoestery.



**Močovina** je nejrozšířenějším derivátem kyseliny uhličité. Je konečným produktem metabolických přeměn probíhajících v tělech savců. Byla izolována už v roce 1773 z moče a její struktura byla určena v roce 1799. V současné době se vyrábí z oxidu uhličitého s trojnásobným množstvím amoniaku při 150 °C a tlaku 3,55 MPa. Při reakci se nejdříve aduje amoniak na oxid uhličitý za vzniku kyseliny karbamové, která reakcí s amoniakem přechází na amonium-karbamát, z něhož se při 150 °C odštěpí voda za vzniku močoviny.

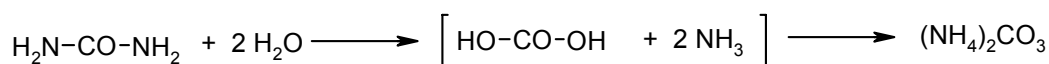


Přebytek amoniaku potlačuje průběh vedlejší reakce, hydrolyzy karbamátu na uhličitán amonný.



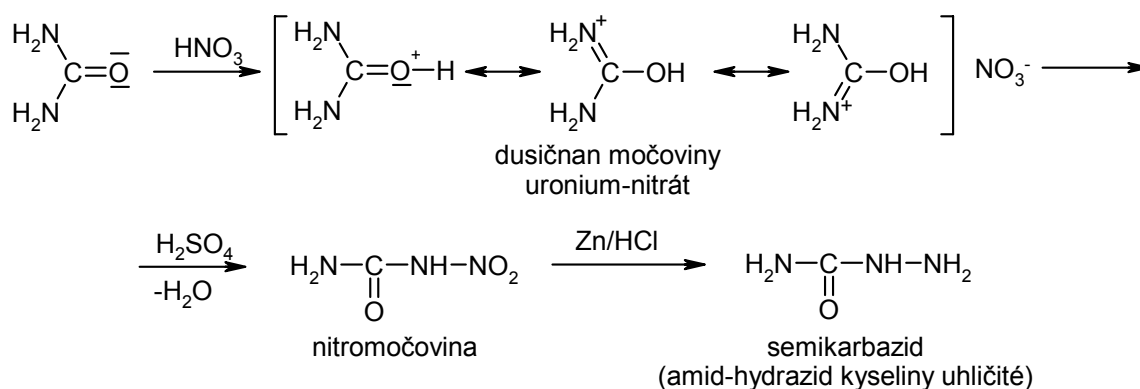
Močovina se používá jako dusíkaté hnojivo, jako složka pro výrobu formaldehydových pryskyřic, je přísadou do krmiva pro dobytek coby zdroj dusíku a je také meziproduktem pro výrobu léčiv. Močovina je bezbarvá krystalická látka o bodu tání 134 °C, je bez zápachu, velmi dobře rozpustná ve vodě, velmi málo rozpustná v etheru. S organickými sloučeninami, které mají lineární řetězec s více jak čtyřmi atomy uhlíku (alkany, alkoholy, alkylhalogenidy, ketony, kyseliny, estery) tvoří močovina inkluzní sloučeniny, které se vylučují ve formě krystalů z nasycených methanolických roztoků močoviny a organické sloučeniny. Po jejich odsátí se organická složka získá extrakcí etherem nebo extrakcí vodou se oddělí močovina. Protože s rozvětvenými a s cyklickými sloučeninami takovéto inkluzní sloučeniny nevznikají, využívá se tento proces k separaci lineárních od rozvětvených či cyklických sloučenin a lze jej použít ke zvýšení oktanového čísla benzínu nebo ke snížení bodu tuhnutí paliva pro tryskové motory.

Močovina poskytuje reakce charakteristické pro reakce amidů kyselin. Hydrolyzou přechází na uhličitán amonný. V alkalickém prostředí vzniká uhličitán a amoniak, v kyselém zase oxid uhličitý a amoniová sůl.

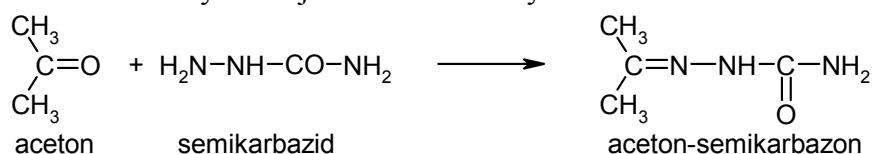


Močovina je poněkud silnější bázi ( $\text{p}K_b=13,8$ ) ve srovnání s acetamidem ( $\text{p}K_b=14,5$ ), ale podstatně slabší bázi ve srovnání s aminy, např. s ethylaminem ( $\text{p}K_b=3,2$ ) či s anilinem ( $\text{p}K_b=9,42$ ). K basicitě močoviny přispívá rezonanční stabilizace uroniového iontu. S jedním ekvivalentem kyseliny vytváří dobře krystalizující soli. Nejznámější z nich je dusičnan močoviny. Pro jeho malou rozpustnost ve vodě je vhodný k izolaci močoviny z přirozeného materiálu.

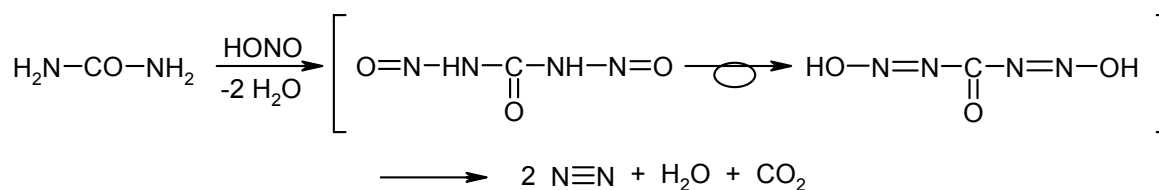
Účinkem kyseliny sírové na dusičnan močoviny nebo účinkem nitrační směsi ( $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na močovinu proběhne elektrofilní substituce na atomu dusíku za vzniku nitromočoviny. Nitromočovina podléhá redukci zinkem v kyselině chlorovodíkové a přechází na semikarbazid.



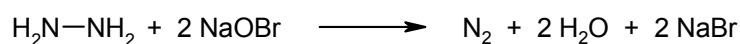
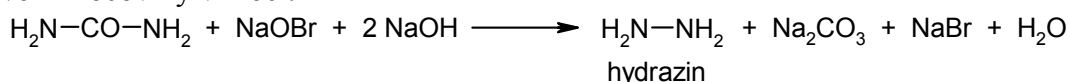
Semikarbazid je amidem-hydrazidem kyseliny uhličitě nebo hydrazidem kyseliny karbamové. Dříve se využíval jako identifikační činidlo pro aldehydy a ketony, s nimiž tvoří obtížně rozpustné a dobře krystalizující semikarbazony.



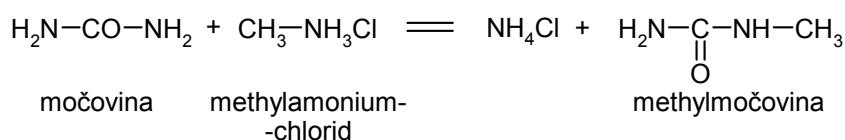
Při reakci močoviny s kyselinou dusitou dochází rovněž k elektrofilní substituci na atomech dusíku, rozpadem vzniklých isonitrosoderivátů poté vzniká voda, oxid uhličitý a dusík. Je to postup využívaný k rozkladu přebytečné kyseliny dusité (např. při diazotacích) nebo oxidů dusíku.



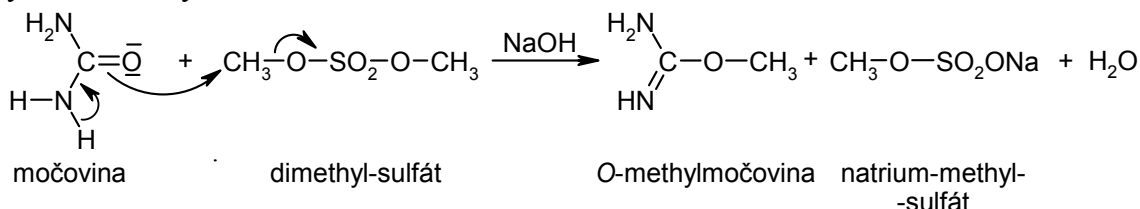
Močovina podléhá jako amid také Hofmannově odbourávání, při němž vzniklý hydrazin je oxidován přítomným bromnanem na dusík. Tato metoda byla propracována ruským chemikem a hudebním skladatelem Borodinem k volumetrickému kvantitativnímu stanovení močoviny v moči.



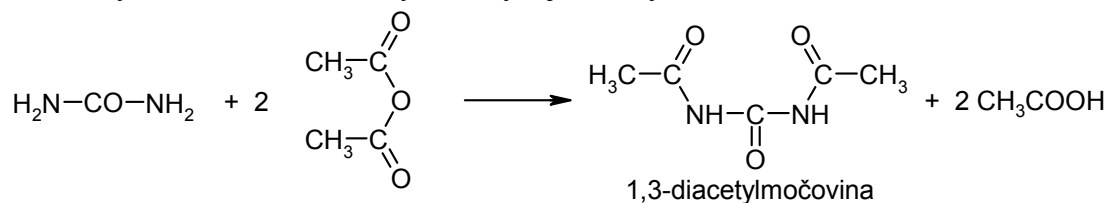
K methylaci močoviny dochází už varem vodných roztoků hydrochloridů příslušných aminů s močovinou.



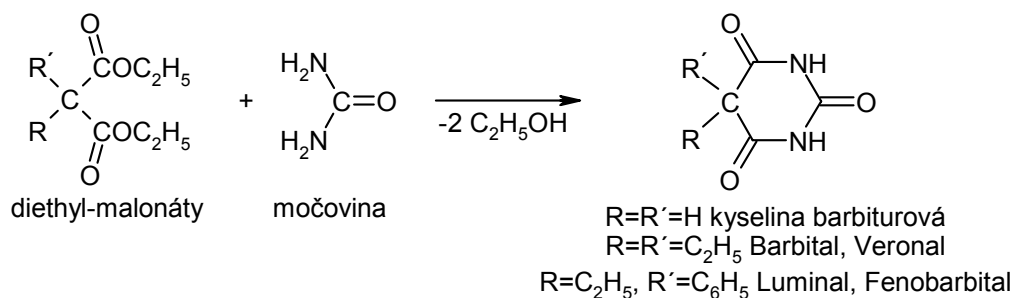
Při přímé alkylnaci močoviny vznikají *O*-alkylderiváty tautomerní formy močoviny, alkylisomočoviny.



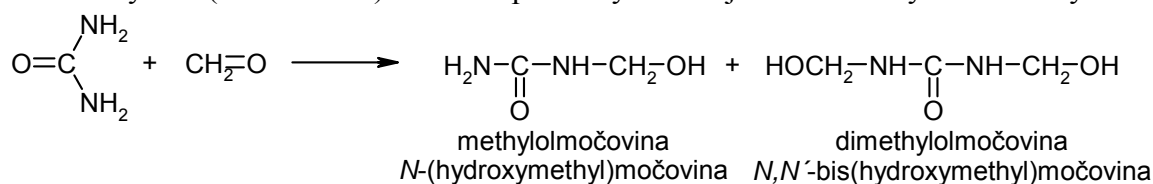
Amidy mohou být acylovány na diacylaminy, označované jako imidy. Také močovina podléhá diacylnaci a vzniklé deriváty se nazývají **ureidy**.



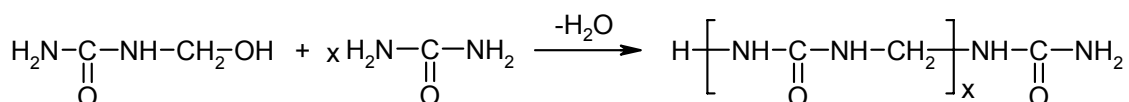
Mezi ureidy lze zařadit také kyselinu barbiturovou a její deriváty známé pod názvem barbituráty, které se používají jako léčiva. Připravují se kondenzací diethyl-malonátů s močovinou.



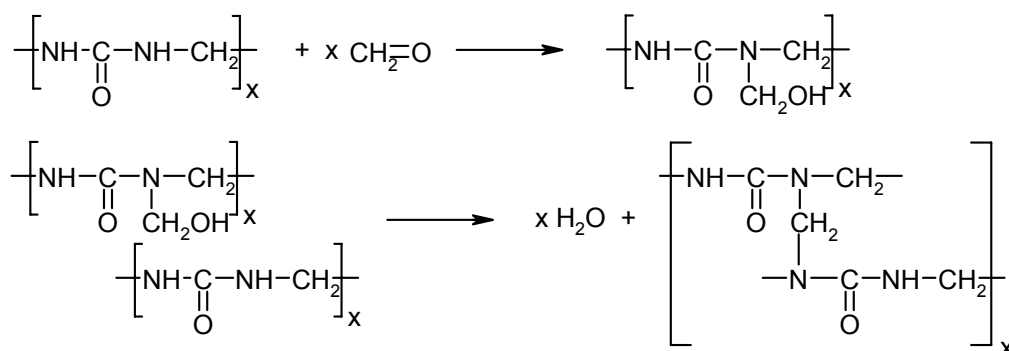
Kyselý charakter atomů vodíku se projevuje i při adiční reakci močoviny s formaldehydem (methanalem). Prvními produkty reakce jsou tzn. methylolmočoviny.



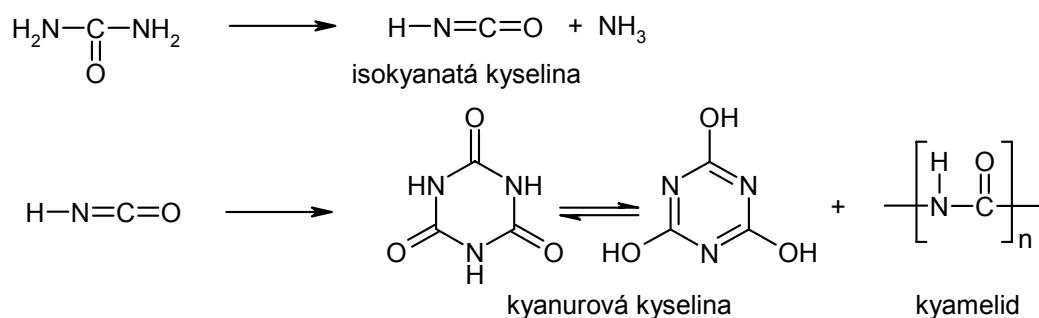
Hydroxymethylová skupina vázaná na atom dusíku snadno reaguje s dalšími molekulami močoviny tak vznikají polymery s konstituční jednotkou  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ .



Volné NH skupiny v těchto jednotkách mohou reagovat s formaldehydem a vytvářet další *N*-hydroxymethylové skupiny, které reagují s NH skupinami v dalších řetězcích za ztráty vody. Dochází tak k propojování jednotlivých polymerních řetězců skupinami  $\text{CH}_2$  a ke vzniku trojrozměrných makromolekul, které jsou ve formě nerozpustné a netavitelné pryskyřice známé pod názvem **močovino-formaldehydové pryskyřice**. Vlastní polykondenzace se provádí reakcí formaldehydu (3 mol) s močovinou (1 mol) ve vodném roztoku v přítomnosti amoniaku jako alkalického katalyzátoru.

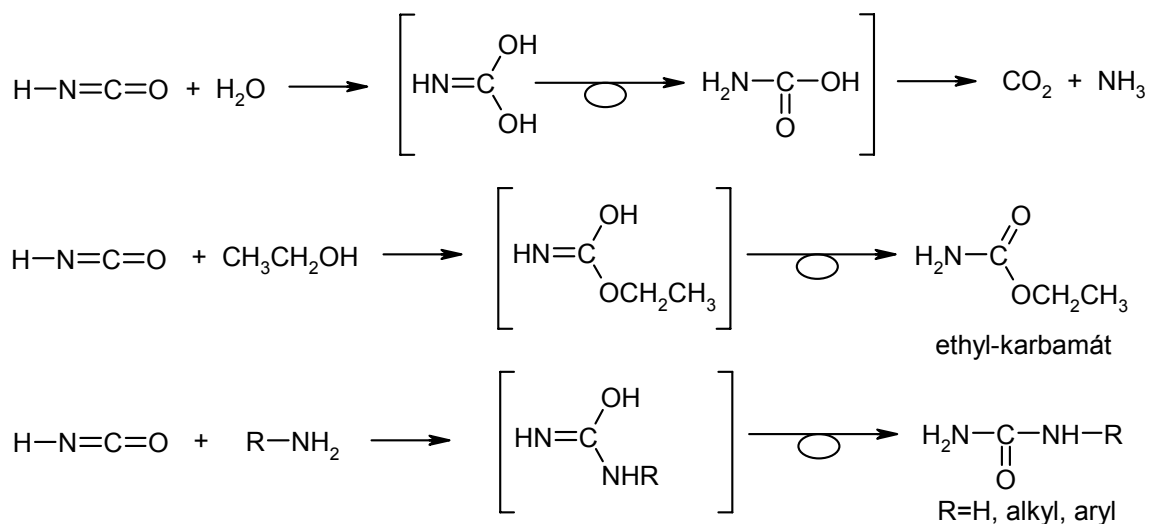


Při zahřívání močoviny vznikají různé produkty v závislosti na teplotě. Zahříváním nad její bod tání se tvoří amoniak a kyselina isokyanatá, která ihned polymeruje na směs cyklického trimeru - kyseliny kyanurové (1,3,5-triazin-2,4,6-triolu) a lineárního polymeru kyamelidu, které jsou zastoupeny v poměru 7:3.

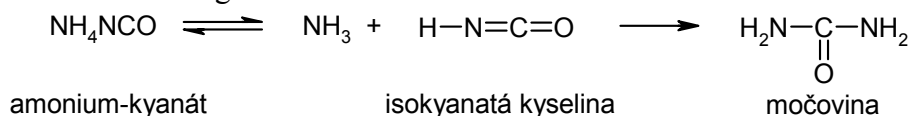


Tepelným rozkladem kyseliny kyanurové se získá zpět kyselina isokyanatá, která při 0°C zkondenzuje na bezbarvou kapalinu štiplavého zápachu vyvolávající na pokožce puchýře podobně jako kyselina fluorovodíková. Po ohřátí na laboratorní teplotu spontánně až explozivně polymeruje opět na kyselinu kyanurovou a kyamelid.

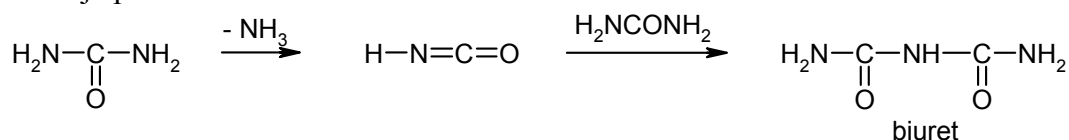
Adicí vody přechází isokyanatá kyselina na oxid uhlíčitý a vodu. Reakcí s alkoholy poskytuje alkyl-karbamáty (urethany), s amoniakem vytváří močovinu a s aminy zase *N*-alkyl- nebo *N*-aryl-močoviny.



Poslední zmíněná reakce je patrně i příčinou historické přeměny "anorganického" kyanatanu amonného na "organickou" močovinu uskutečněné Wöhlerem v roce 1828.

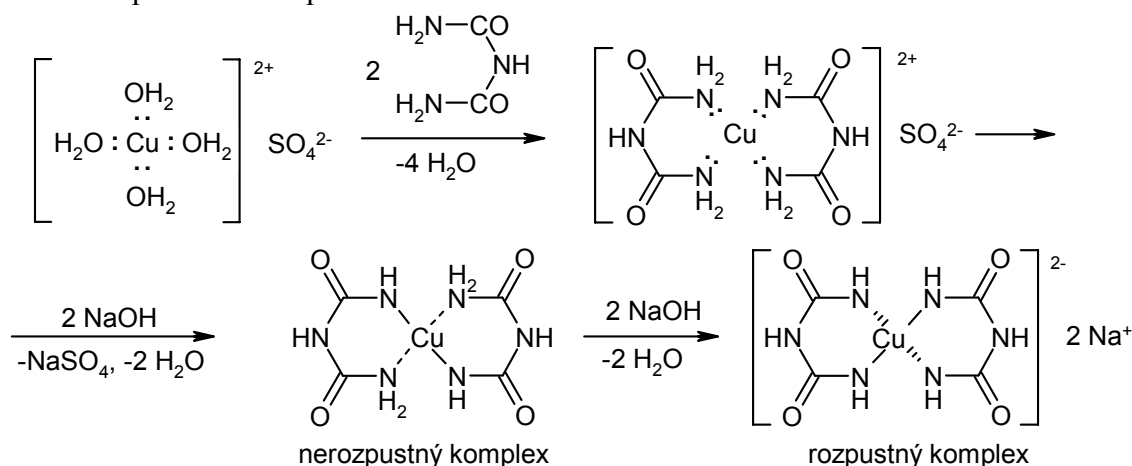


Mírným záhřevem močoviny vzniká rovněž amoniak a kyselina isokyanatá, na kterou se však aduje přítomná močovina za vzniku biuretu.

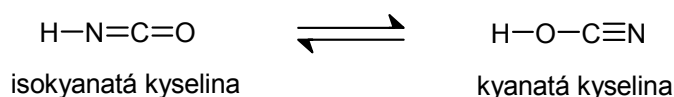


Alkalické vodné roztoky biuretu se v přítomnosti měďnatých solí barví fialově až oranžově. Biuret se projevuje jako bidonorový (bidentátní), koncovými aminoskupinami nahradí v koordinační sféře měďnatého iontu "monodentátní" vodu. V alkalickém prostředí dochází k deprotonaci na dvou koordinovaných aminoskupinách za vzniku nerozpustného

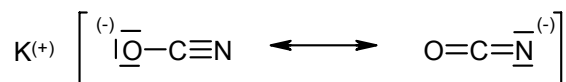
komplexu, který se v přebytku hydroxidu další deprotonací na zbývajících aminoskupinách mění na komplexní sůl rozpustnou ve vodě.



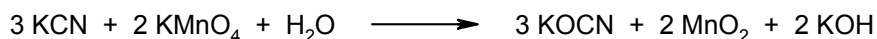
Kyselina isokyanatá je tautomerní s kyselinou kyanatou. V rovnovážné směsi převládá podle spektrálních měření kyselina isokyanatá, která také, jak je patné z uvedených příkladů, vstupuje do většiny reakcí.



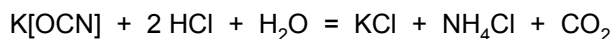
Odpovídající alkalické soli obou kyselin se však uvádějí jenom pod názvem kyanáty (kyanatany) s vědomím, že existuje mesomerie kyanatanového aniontu.



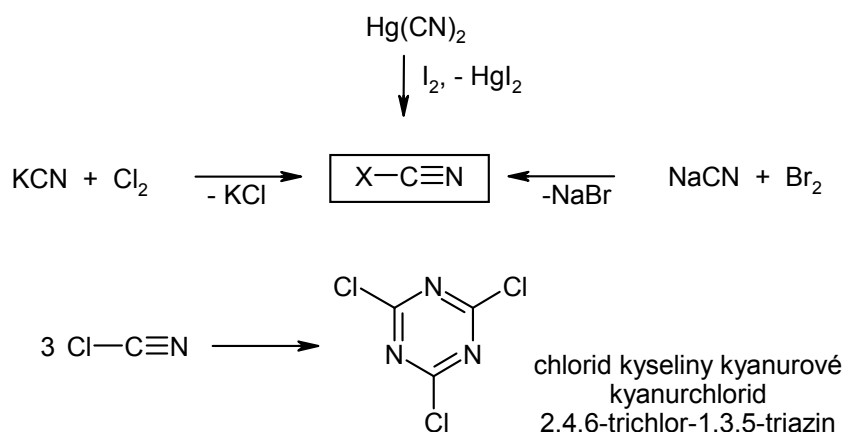
Připravují se oxidací alkalických kyanidů účinkem dichromanu draselného nebo ve vodném roztoku manganistanem draselným; tento postup lze využít i k likvidaci jedovatého kyanidu draselného (cyankali).



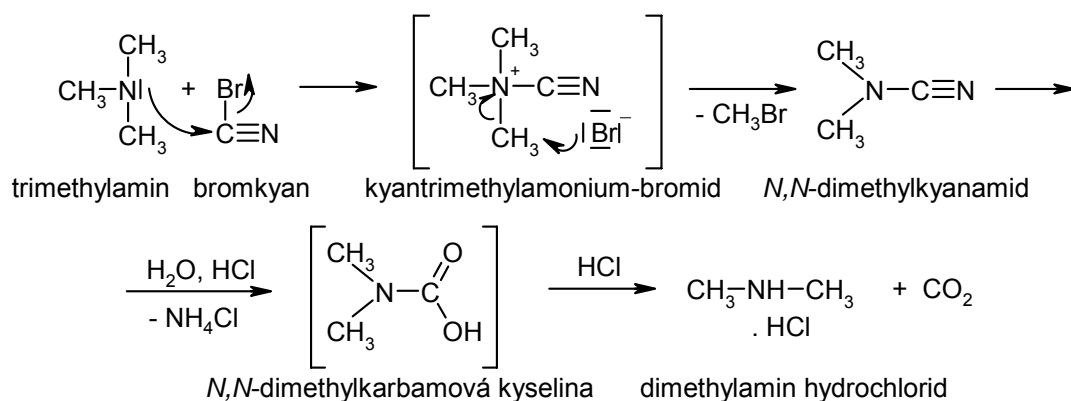
Volnou kyselinu kyanatou (isokyanatou) nelze uvolnit vytěšňováním z jejích solí, protože se ihned rozkládá v oxid uhličitý a vodu.



**Halogenkyany** lze považovat za halogenidy kyseliny kyanaté nebo za halogenidy-nitrily kyseliny uhličitě. Vznikají reakcí odpovídajících halogenů s kyanidy kovů. Jsou to vysoce toxické zpuchřující látky, které snadno podléhají trimerizaci za vzniku halogenidů kyanurové kyseliny.



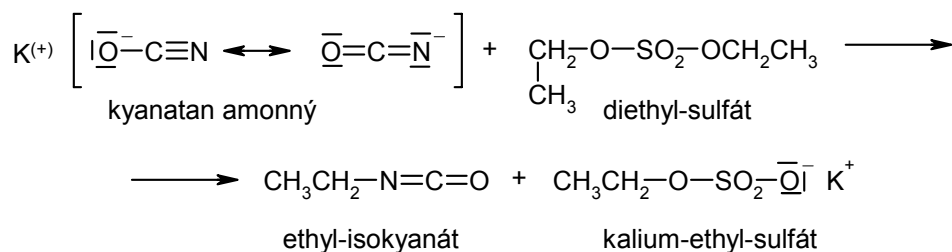
**Bromkyan** se využívá v syntéze k odbourávání terciárních aminů na aminy sekundární.



Při reakci přechodně vzniká kvarterní amoniová sůl, která na alkylové skupině podléhá nukleofilní substituci bromidovým iontem za eliminace alkylbromidu a vzniku nitrilu *N,N*-dialkylkarbamové kyseliny (*N,N*-dialkylkyanamidu). Ten pak hydrolýzou přechází na nestálou *N,N*-dialkylkarbamovou kyselinu, jež se rozkládá na dialkylamin a oxid uhličitý.

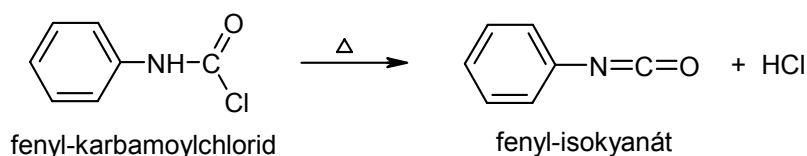
Každá z tautomerních forem kyseliny kyanaté vytváří odpovídající řadu esterů alkyl- či aryl-isokyanáty  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  a alkyl- či aryl-kyanáty  $\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

Alkyl-isokyanáty vznikají reakcí alkalických kyanatanů na atomu dusíku kyanatanového iontu účinkem alkylačních činidel (alkylhalogenidů, dialkylsulfátů).

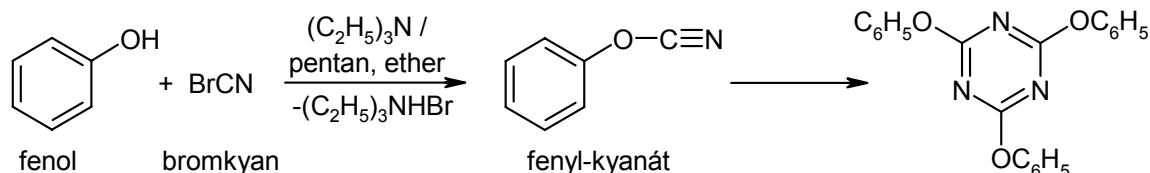


Obecná metoda přípravy alkyl- i aryl-isokyanátů spočívá v tepelném rozkladu odpovídajících *N*-alkyl- či *N*-arylkarbamoylchloridů.



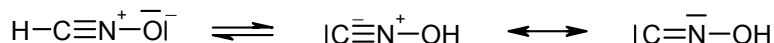


Estery kyseliny kyanaté se připravují reakcí hydroxyderivátů s bromkyanem v přítomnosti terciárního aminu. Alkyl-kyanáty jsou nestálé ihned přesmykují na alkyl-isokyanáty. Podstatně stálější jsou však aryl-kyanáty, které lze dokonce destilovat za sníženého tlaku, jak je patrné z přípravy fenyl-kyanátu, který však dlouhodobým stáním



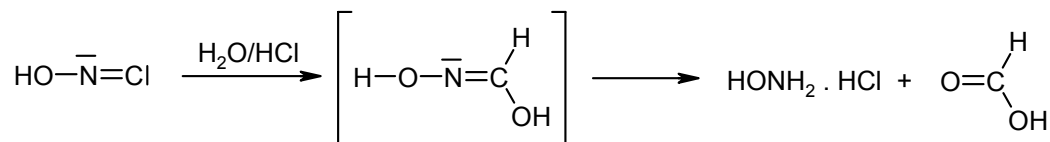
podléhá trimerizaci na trifenylester kyseliny kyanurové.

Konstitučním isomerem kyanátých kyselin je **kyselina fulminová** (třaskavá). Nelze ji

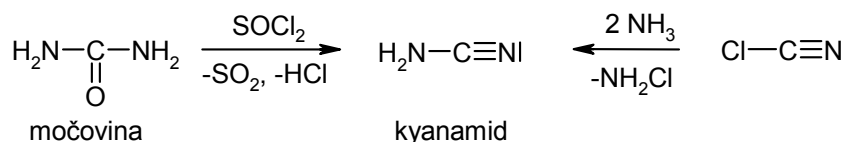


však považovat za derivát kyseliny uhličitě, protože atom uhlíku se nachází v oxidačním stupni kyseliny mravenčí (II). Lze ji však považovat za nitril-oxid kyseliny mravenčí nebo jeho tautomerní formu za oxim oxidu uhelnatého. Vlastní kyselina je velice nestálá, relativně stálé jsou její soli zvané fulmináty používané jako třaskaviny. Mercurium-fulminát (lat. fulmen = blesk) vzniká sledem reakcí ethanolu se rtuť v přítomnosti kyseliny dusičné.

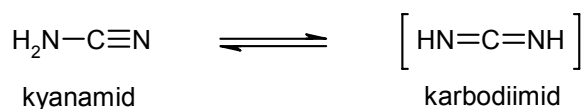
Kysele katalyzovanou hydrolyzou přechází kyselina třaskavá na kyselinu mravenčí a hydrochlorid hydroxylaminu.



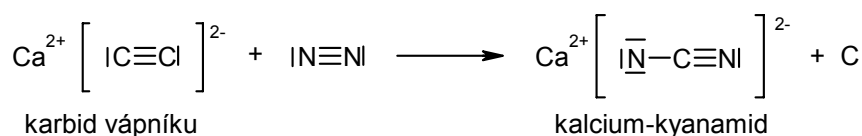
Podobně jako amidy kyselin přecházejí při dehydrataci na odpovídající nitrily, tak i močovina poskytuje např. účinkem thionylchloridu látku zvanou **kyanamid**, který lze považovat za nitril-amid kyseliny uhličitě nebo za nitril kyseliny karbamové. Lze jej připravit i z chlorkyanu účinkem amoniaku.



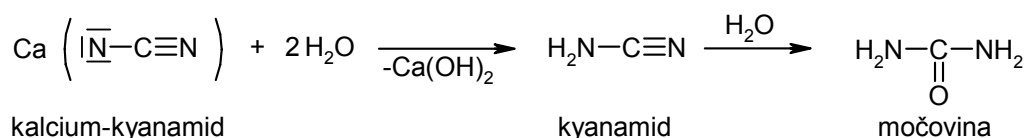
Nestálou, prakticky neexistující tautomerní formou kyanamidu je **karbodiimid**, jehož struktura je obsažena v příslušných, stálých dialkyl- resp. diarylderivátech.



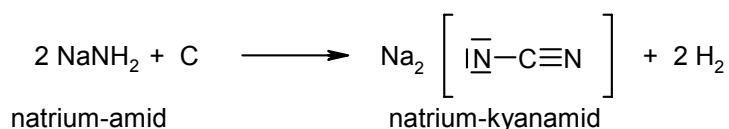
Snad nejdůležitějším derivátem kyanamidu je jeho vápenatá sůl - kalcium-kyanamid, který se vyrábí proháněním dusíku karbidem vápníku při 1100°C. Aby docházelo k absorpci dusíku, musí být v karbidu přítomno 10% oxidu vápenatého. Proces spočívá na redukcí dusíku karbidem a je příkladem fixace atmosférického dusíku.



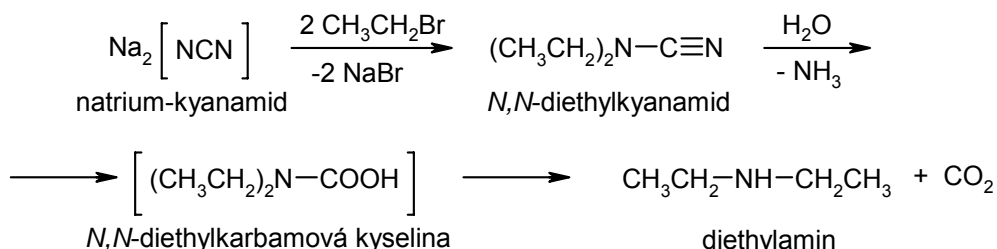
Kalcium-kyanamid se používá jako dusíkaté hnojivo ("vápnodusík") a byl prvním průmyslovým procesem pro výrobu močoviny. Hydrolyzou uvolňuje kyanamid, který další adicí vody poskytuje močovinu.



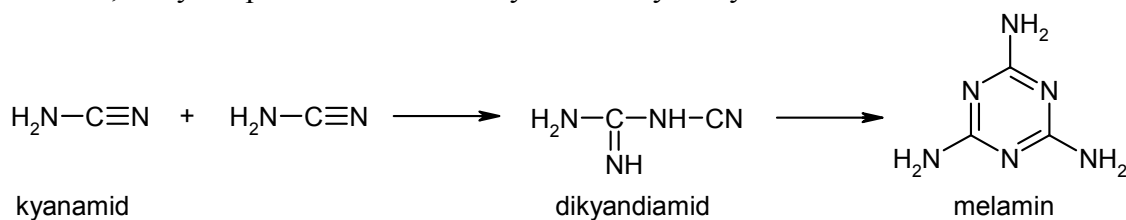
V syntéze sekundárních aminů má význam natrium-kyanamid, který se získá redukcí vodíku v natrium-amidu uhlíkem.



Natrium-kyanamid lze alkylovat alkylhalogenidy na odpovídající *N,N*-dialkylkyanamidy, které hydrolyzou a dekarboxylací vzniklé *N,N*-dialkylkarbamové kyseliny poskytnou sekundární amin.



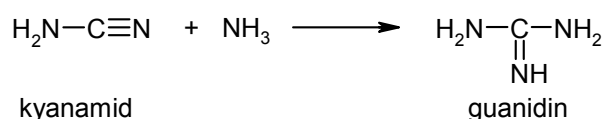
Kyanamid je relativně stabilní ve vodných roztocích při pH < 5. Při pH 7-12 snadno reaguje adičně s druhou molekulou za vzniku **dikyandiamidu**, kyanguanidinu, z něhož lze účinkem bezvodého amoniaku v methanolicím roztoku připravit cyklický trimer kyanamidu - **melamin**, který lze považovat za amid kyanurové kyseliny.



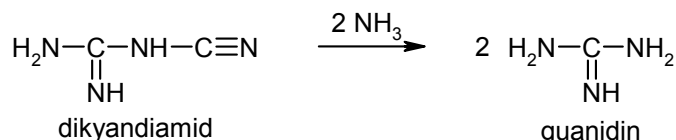
Podobně jako se z močoviny vyrábějí močovino-formaldehydové pryskyřice, tak i reakcí melaminu s formaldehydem se získávají melamino-formaldehydové pryskyřice,

vyznačující se ještě větší odolností vůči tahu a vodě nežli pryskyřice močovino-formaldehydové.

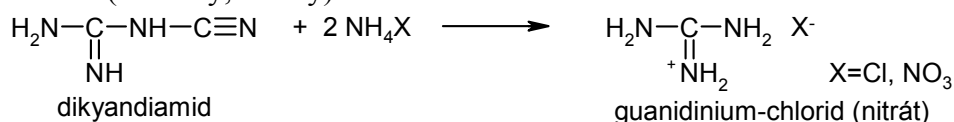
Adicí amoniaku na kyanamid vzniká **guanidin**, který lze považovat za diamid-imid kyseliny uhlíčitě.



Při jeho přípravě se vychází ve skutečnosti z dikyandiamidu, který se zahřívá v přebytku amoniaku.

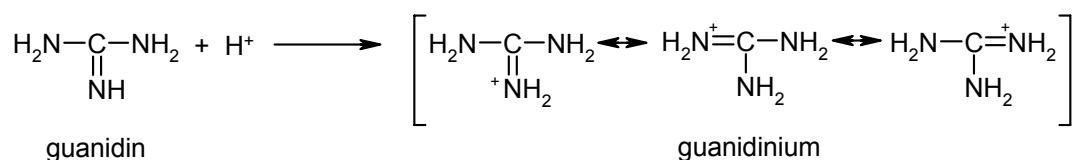


Pokud se dikyandiamid zahřívá s příslušnými amonnými solemi, vznikají odpovídající guanidiniové soli (chloridy, nitráty).



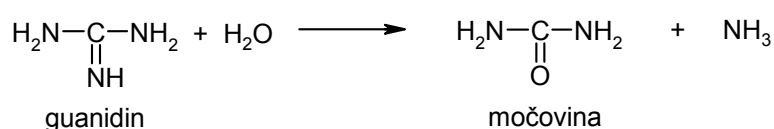
Guanidin je nejsilnější známou organickou zásadou. Jeho  $pK_b$  činí 0,95, pro srovnání  $pK_b(\text{triethylamin})=3,36$  a  $pK_b(\text{anilin})=9,42$ . Podobně jako uronium-nitrát přechází účinkem koncentrované kyseliny sírové na nitromočovinu, tak i guanidinium-nitrát přechází na nitroguanidin, který exploduje bez záblesku a jeho detonační účinek je srovnatelný s trinitrotoluenem.

Při adici protonu na guanidin vzniká guanidiniový ion, který lze vyjádřit třemi shodnými resonančními strukturami, což svědčí o uvolnění velkého množství rezonanční energie při jeho tvorbě.



Tato skutečnost je také příčinou obtížného získávání volné báze guanidinu. Postupuje se zpravidla tak, že se na chloristan guanidinia působí ethanolickým roztokem hydroxidu draselného. Z ethanolu se vylučuje nerozpustný chloristan draselný a guanidin zůstane v roztoku.

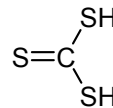
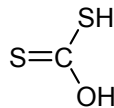
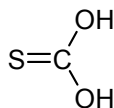
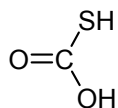
Hydrolyzou přechází guanidin postupně na močovinu a posléze až na uhlíčitan amonný.



### Deriváty thiouhlíčitě kyseliny

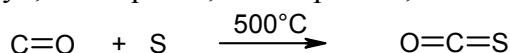
Záměna atomů kyslíku v uhlíčitě kyselině atomem síry se vyjadřuje předponou thio, počet zaměněných atomů násobící předponou. Tautomerní skupiny  $-\text{C}(\text{S})-\text{OH}$  a  $-\text{C}(\text{O})-\text{SH}$  se

mohou rozlišit předřazením kurzivního symbolu prvku jako *O*- nebo *S*- před názvem kyselina. Tyto kurzivní symboly se musí použít v názvech odpovídajících esterů. V anorganickém názvosloví (názvy uvedeny v závorkách) se odlišuje atom síry vázaný ve skupině C-SH předponou thiol- od atomu síry vázaného dvojnou vazbou C=S, který se označuje předponou thion.

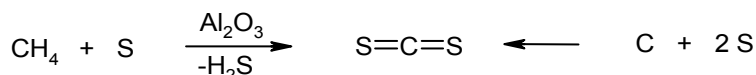


thiouhličítá *S*-kyselina (thioluhličítá kyselina)    thiouhličítá *O*-kyselina (thionuhličítá kyselina)    dithiouhličítá *S*-kyselina (thiol-thionuhličítá kyselina) "xanthogenová" kyselina    trithiouhličítá kyselina (dithiol-thionuhličítá kyselina)

Analogy oxidu uhličitého jsou karbonylsulfid - COS a sirouhlík (sulfid uhličítý) - CS<sub>2</sub>. **Karbonylsulfid** se připravuje proháněním směsi oxidu uhelnatého a par síry železnou trubicí při 500 °C. Je to toxický plyn, bez zápachu, vroucí při -47,5 °C.



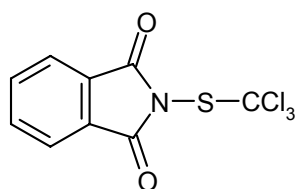
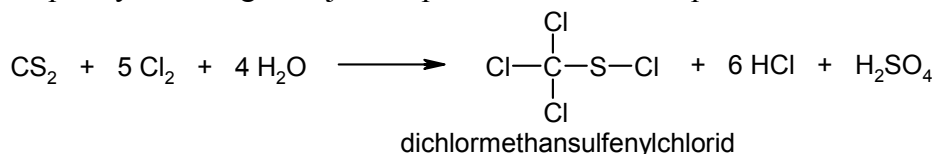
**Sirouhlík** je toxická, vysoce hořlavá kapalina o bodu varu 46 °C, která se průmyslově vyrábí z uhlí a síry při 900 °C nebo z methanu a síry při 700 °C v přítomnosti oxidu hlinitého jako katalyzátoru.



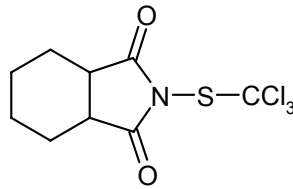
Používá se jako rozpouštědlo a dříve se z něho vyráběl tetrachlormethan.



Chlorací v přítomnosti vody se vyrábí chlorid kyseliny trichlormethansulfenové (trichlormethansulfenylchlorid dříve označovaný jako „perchlormethylmerkaptan“), který se dále využíval pro výrobu fungicidů jako například Faltanu či Captanu.

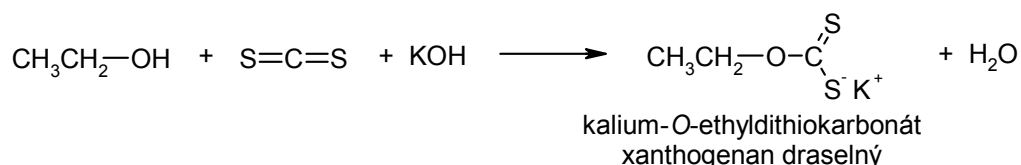


Faltan

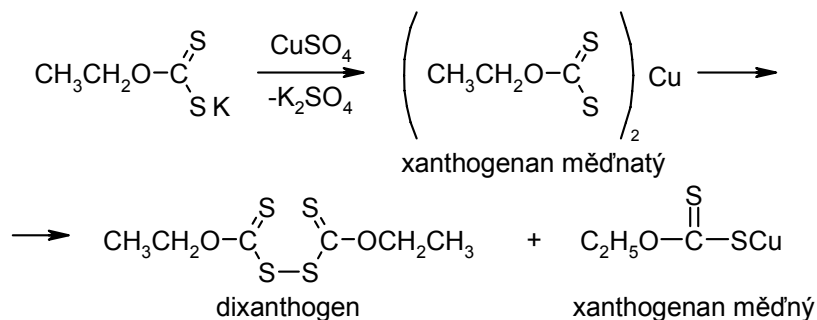


Captan

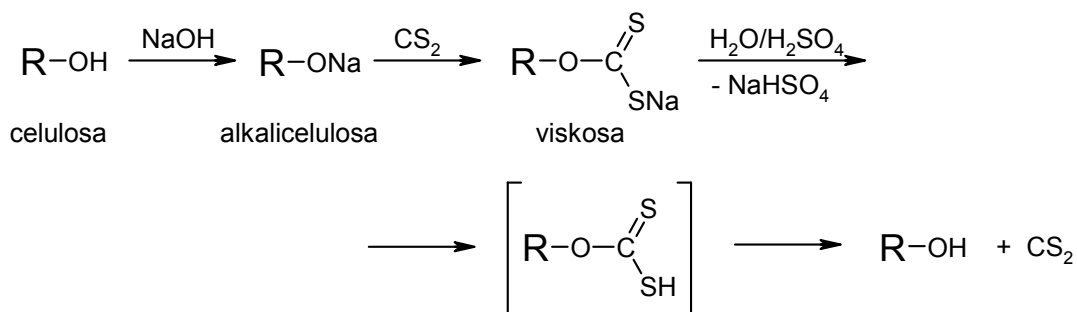
Sirouhlík je však výchozí látkou pro přípravu celé řady derivátů dithiouhličité kyseliny. Tak například při reakci s ethanolem v přítomnosti hydroxidu draselného vzniká ethylester draselné soli dithiouhličité kyseliny - kalium-*O*-ethyldithiokarbonát, který se síranem měďnatým vytváří nejprve hnědý xanthogenan měďnatý, jenž se rozkládá na dixanthogen a žlutý xanthogenan měďný (řecky: xanthos = žlutý, gennan = tvořit).



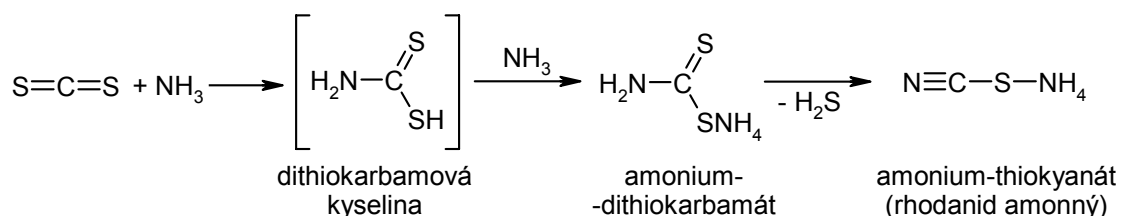
Proto je název xanthogenany vyhrazen pro soli *O*-ethyl-dithiokarbonové kyseliny, které se používají k hubení révokazu a k flotaci rud.



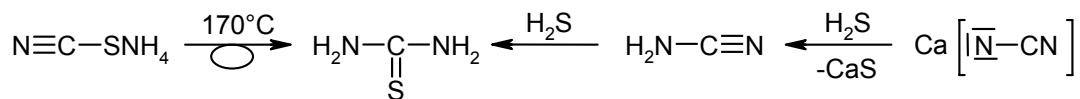
Největší praktický význam má xanthát celulosy, přes který se převádí celulóza (obecně vyjádřená jako **R-OH**) na rozpustnou formu zvanou viskosa. Takovýto roztok viskosy je tryskami formován do vláken, které v kyselém prostředí přecházejí na nestálý *O*-ester celulosy s dithiokarbonylovou kyselinou. Uvolňuje se tak znovu celulóza ve formě viskosové stříže a sirouhlík.



Podobně jako alkoholy, reagují se sirouhlíkem rovněž amoniak, primární a sekundární aminy. V prvním stupni dochází nejprve k adici amoniaku na dvojnou vazbu C = S za vzniku nestabilní dithiokarbamové kyseliny, která se reakcí s další molekulou amoniaku stabilizuje ve formě amonium-dithiokarbamátu, jenž zahřátím uvolňuje sulfan a vzniká amonium-thiokyanát.

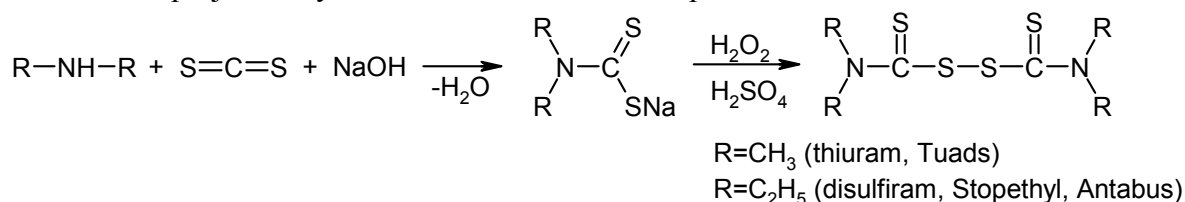


Amonium-thiokyanát při 170°C přesmykuje na thiomocovinu. Alternativní způsob pro přípravu **thiomocoviny** spočívá v adici sulfanu na kyanamid, který se uvolňuje z kalciumkyanamidu rovněž sulfanem při 150-180°C.

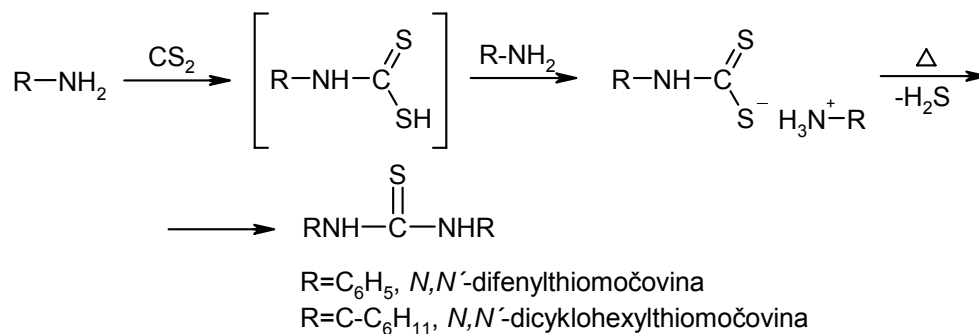


Také thiomočovina tvoří **inkluzní sloučeniny** s řadou organických molekul podobně jako močovina, ale na rozdíl od ní jen s rozvětvenými a s cyklickými sloučeninami a pouze s takovými nerozvětvenými sloučeninami, které mají řetězec delší než čtrnáct atomů uhlíku.

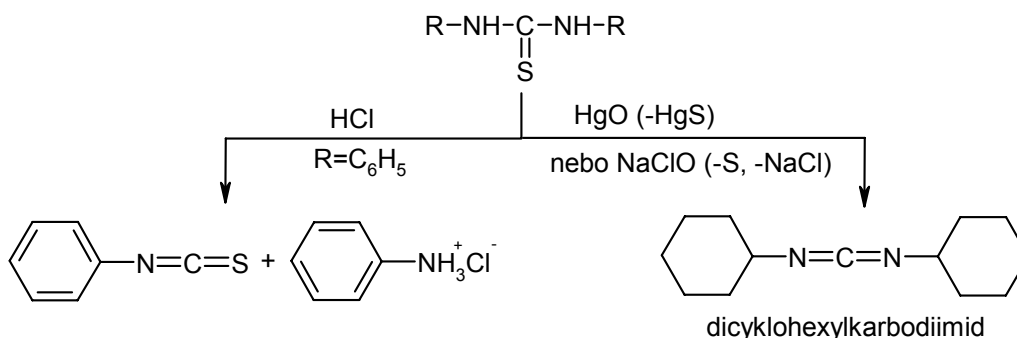
V přítomnosti hydroxidů alkalických kovů vznikají při adici dialkylaminů na sirouhlík soli *N,N*-dialkyldithiokarbamové kyseliny, které účinkem peroxidu vodíku v kyselém prostředí přecházejí na tetraalkylthiuramdisulfidy. Tetramethylthiuramdisulfid se používá jako urychlovač vulkanizace a jako fungicidní prostředek pod názvem thiuron, zatímco tetraethylthiuramdisulfid se pod názvem disulfiram (Antabus či Stopethyl) používá jako lék proti chronickému alkoholismu. Byl izolován z houby hnojník inkoustový (*Coprinus astringentarius*) a jeho léčivý účinek spočívá v tom, že inhibuje enzym aldehyd dehydrogenasu v důsledku čehož neproběhne oxidace ethanolu až na kyselinu octovou, ale zastaví se ve stadiu acetaldehydu, který se potom dostává do krevního oběhu a jeho přítomnost se projeví silnými střevními a žaludečními potížemi.



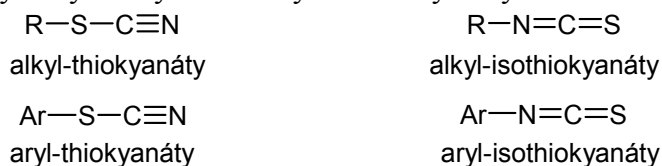
Pokud reaguje sirouhlík s přebytkem aminu, přechází přechodně vznikající *N*-alkyldithiokarbamová kyselina na odpovídající alkyl- nebo arylamoniovou sůl, která se zahřátím rozkládá, uvolňuje se sulfan a vznikají odpovídající *N,N'*-dialkyl- nebo *N,N'*-diarylthiomočoviny.



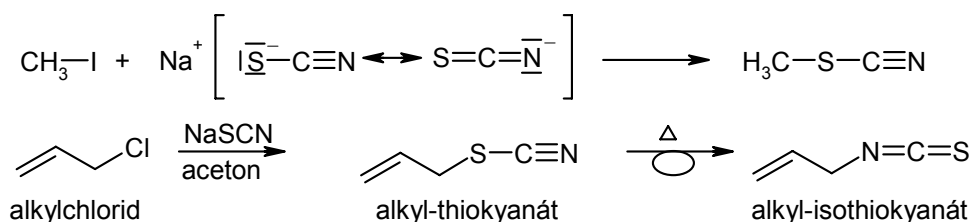
Takto „symetricky“ disubstituované thiomočoviny jsou výchozími látkami pro přípravu esterů kyseliny isothiokyanaté (isothiokyanátů), které z nich vznikají účinkem minerální kyseliny, nebo pro syntézu disubstituovaných derivátů karbodiimidu. V posledním případě se z molekuly thiomočoviny eliminuje sulfan buďto účinkem oxidu rtuťnatého nebo chlornanem sodným.



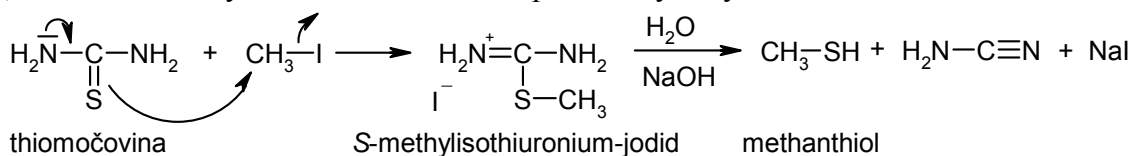
Podobně jako kyselina kyanatá, tak i thiokyanatá kyselina vytváří dvě řady solí – alkyl- nebo arylthiokyanáty a alkyl- nebo aryl-isothiokyanáty.



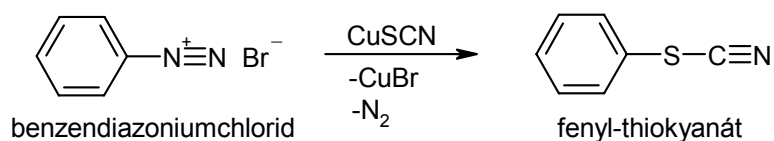
Alkyl-thiokyanáty se tvoří při reakci alkylhalogenidů s alkalickými thiokyanáty. Při reakci dochází k alkylaci na atomu síry. Lze je izolovat, ale při zahřátí isomerizují na alkyl-isothiokyanáty. Příkladem může být příprava allyl-thiokyanátu, který po zahřátí přesmykuje na allyl-isothiokyanát. Ten vzniká při hydrolyze glykosidu sinigrinu, který je obsažen v semeni hořčice. Proto a pro jejich štiplavý zápach se alkyl-isothiokyanátům říká hořčičné oleje.



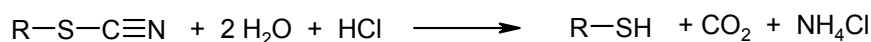
Podobně jako se močovina alkyluje na atomu kyslíku, tak i thiomčovina reaguje s alkylhalogenidy a k alkylaci dochází na atomu síry. Toho se využívá pro syntézu alkanthiolů tak, že vzniklé S-alkylisothiuroniové soli se podrobí hydrolyze.



Analogické aryl-thiokyanáty je nutné připravovat reakcí diazoniových solí s rhodanidem měďným.



Hydrolyzou přecházejí thiokyanáty na alkan- nebo na arenthioly.



Alkyl i aryl-isothiaokyanáty lze připravovat již zmíněnou eliminací báze ze symetricky disubstituovaných thiomocovin. Reakci lze uskutečnit už ze stadia odpovídajících alkylamonium-dithiokarbamatů účinkem dusičnanu olovnatého



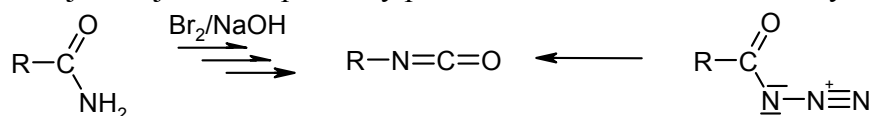
nebo přímo z výchozího aminu jeho zahříváním se sirouhlíkem a chloridem rtuťnatým.



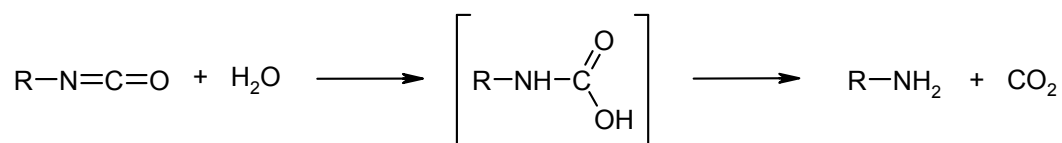
## Heterokumuleny

$\text{O=C=O}$ oxid uhličitý	$\text{O=C=S}$ karbonylsulfid	$\text{S=C=S}$ sirouhlík
$\text{H-N=C=O}$ isokyanátá kyselina	$\text{R-N=C=O}$ alkyl-isokyanáty	$\text{Ar-N=C=O}$ aryl-isokyanáty
$\text{H-N=C=S}$ isothiokyanátá kyselina	$\text{R-N=C=S}$ alkyl-isothiokyanáty	$\text{Ar-N=C=S}$ aryl-isothiokyanáty
	$\text{R-N=C=N-R}$ dialkykarbodiimidy	$\text{Ar-N=C=N-Ar}$ diarylkarbodiimidy

Všechny uvedené sloučeniny s nimiž jsme se v předcházející kapitole seznámily patří do skupiny sloučenin označovaných jako **heterokumuleny**, protože obsahují ve své struktuře kumulované dvojné vazby spojující centrální atom uhlíku s heteroatomy O, N a S. Charakteristickou reakcí heterokumulenu jsou nukleofilní adice *O*-nukleofilů (vody, alkoholů, případně karboxylových kyselin), *N*-nukleofilů (amoniaku a aminů), případně *S*-nukleofilů (sulfanu a alkanthiolů). Řada těchto reakcí byla využita při reakcích oxidu uhličitého a sirouhlíku v procesu přípravy derivátů kyseliny uhličitě a thiouhličitých kyselin. Alkyl- a aryl-isokyanáty vznikají také jako meziprodukty při odbourávání amidů či azidů kyselin.

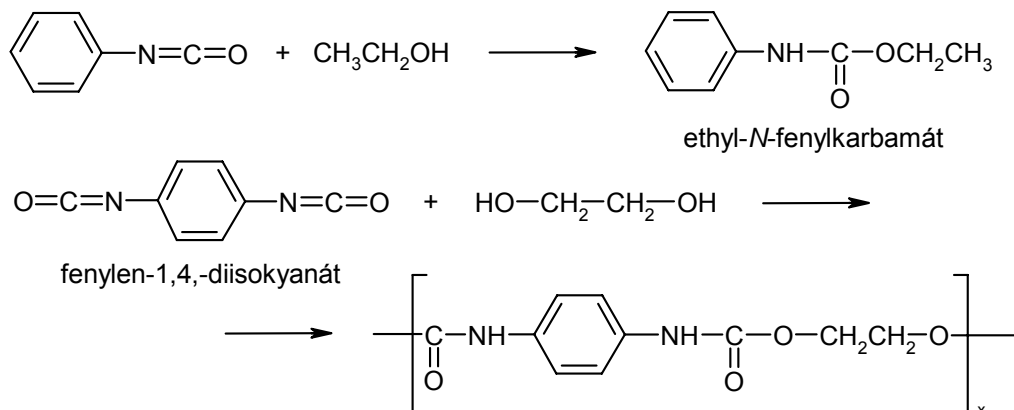


Při adici vody na isokyanáty vznikají nestabilní deriváty karbamové kyseliny, které se rozkládají na amin a oxid uhličitý.

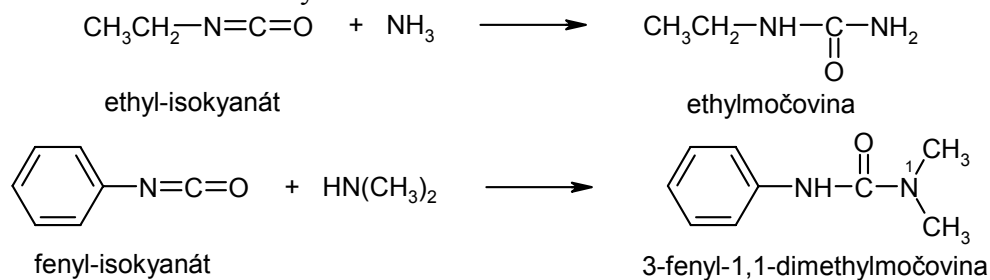




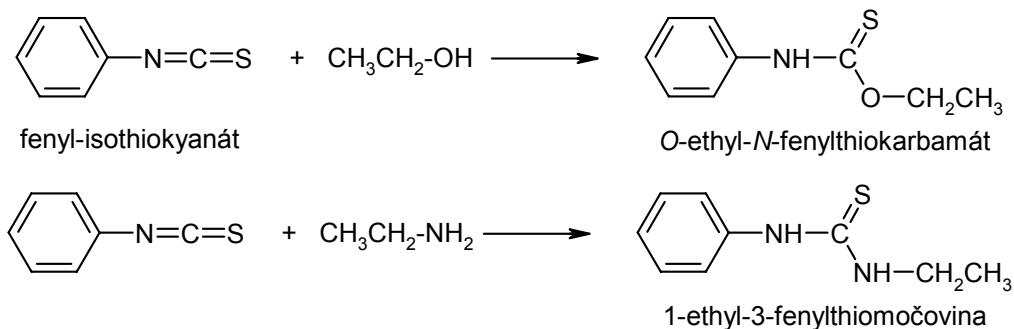
Při adici alkoholů se už tvoří stálé deriváty kyseliny uhličité – estery kyseliny karbamové, které spadají do skupiny sloučenin označovaných jako urethany. Technický význam mají polyurethany, produkty reakce diisokyanátů s 1,ω-alkandiolů.



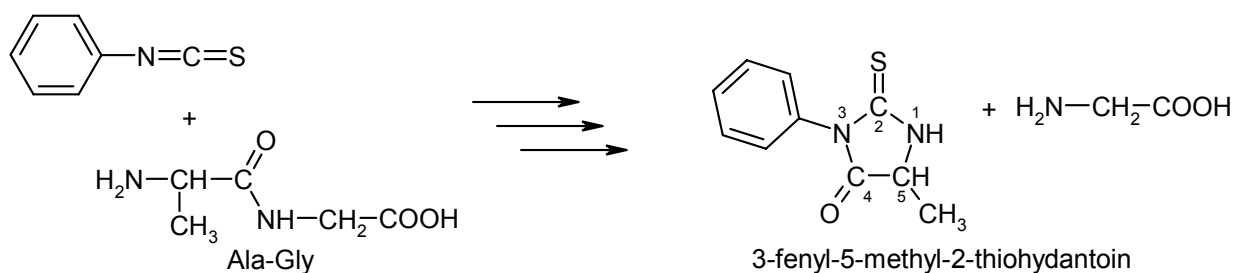
Při adici amoniaku na isokyanáty vznikají monosubstituované močoviny, při adici aminů disubstituované močoviny.



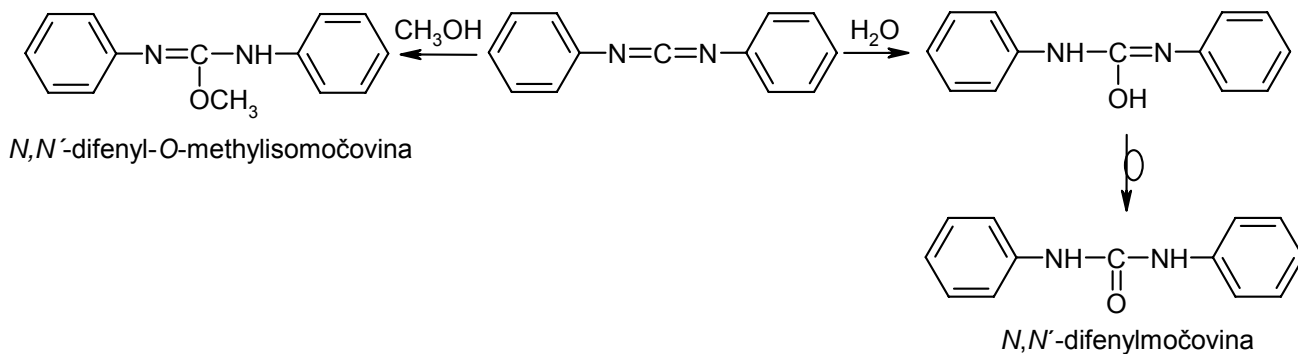
Analogickými reakcemi se při adici alkoholů získávají například z feryl-isothiokyanátu *O*-alkyl-thiokarbamáty a při adici aminů deriváty thiomčoviny.



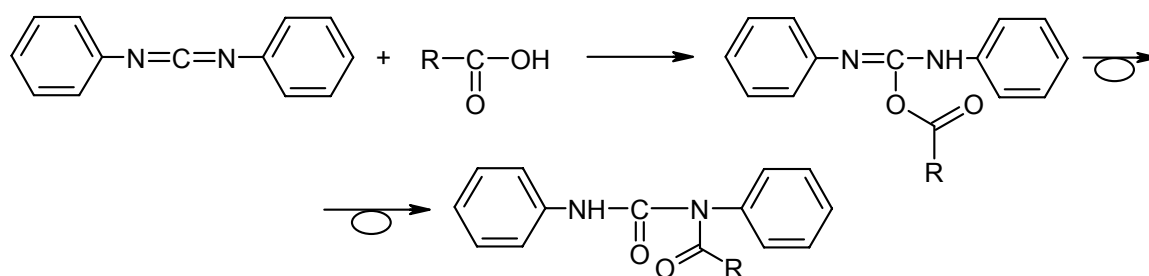
Feryl-isothiokyanát našel využití při postupném odbourávání peptidů (Edmanovo odbourávání) a slouží ke stanovení primární struktury bílkovin. Koncové aminokyseliny se z peptidického řetězce „odlupují“ postupně ve formě odpovídajících derivátů ferylhydantoinu avšak vícestupňovým sledem reakcí než jak je ukázáno na příkladu alanyl-glycinu (Ala-Gly).



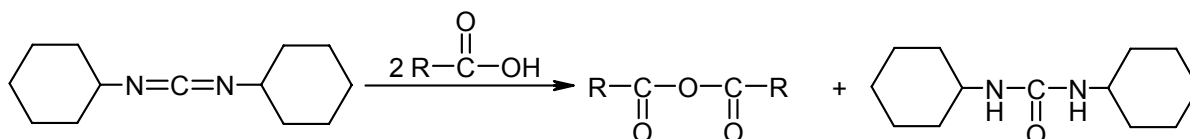
Při adici vody na deriváty karbodiimidu vznikají močoviny, při adici alkoholů se tvoří *O*-alkylisomočoviny a při adici aminů příslušně substituované deriváty guanidinu.



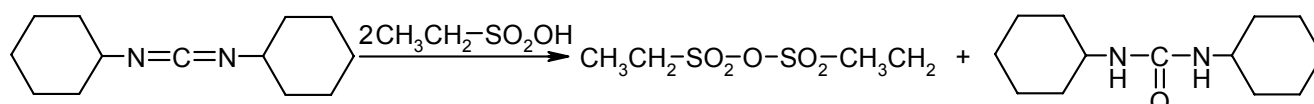
Jako hlavní produkty z adice karboxylových kyselin na diarylkarbodiimid vznikají *O*-acylisomočoviny, které však přesmykují na odpovídající acylmočoviny.



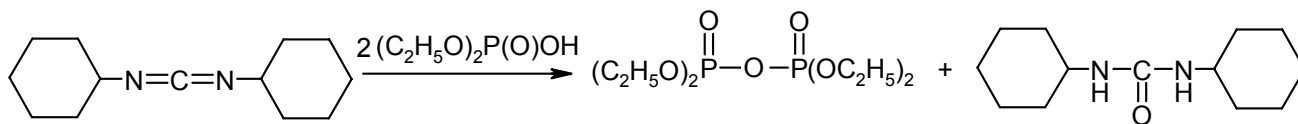
Větší syntetický význam proto mají dialkylkarbodiimidy, z nichž je nejrozšířenější dicyklohexylkarbodiimid (DCC), který převádí karboxylové kyseliny na jejich anhydridy,



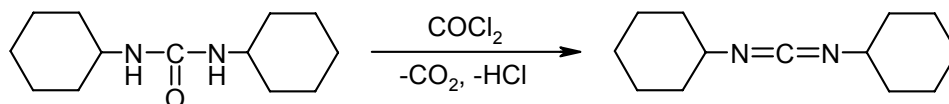
sulfonové kyseliny na anhydridy sulfonových kyselin



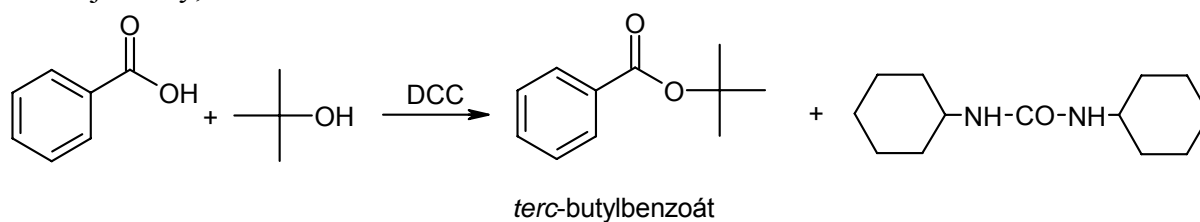
a dialkyl-hydrogen-fosfáty na odpovídající tetraalkyl-difosfáty a sám se při reakci přeměňuje na *N,N'*-dicyklohexylmočovinu.



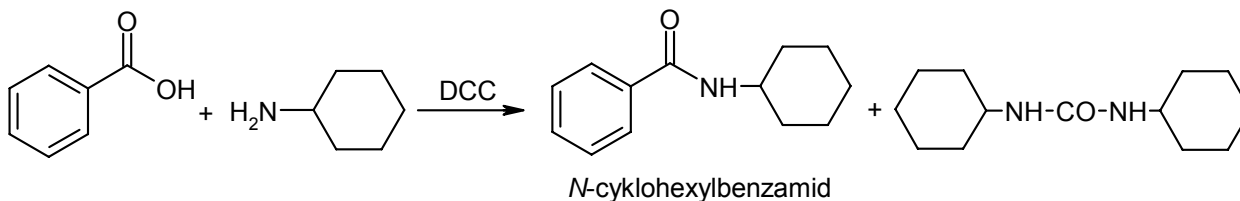
Z *N,N'*-dicyklohexylmočoviny lze dehydratací účinkem halogenidů anorganických kyselin ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) nebo účinkem *p*-toluensulfonylchloridu získat opět dicyklohexylkarbodiimid.



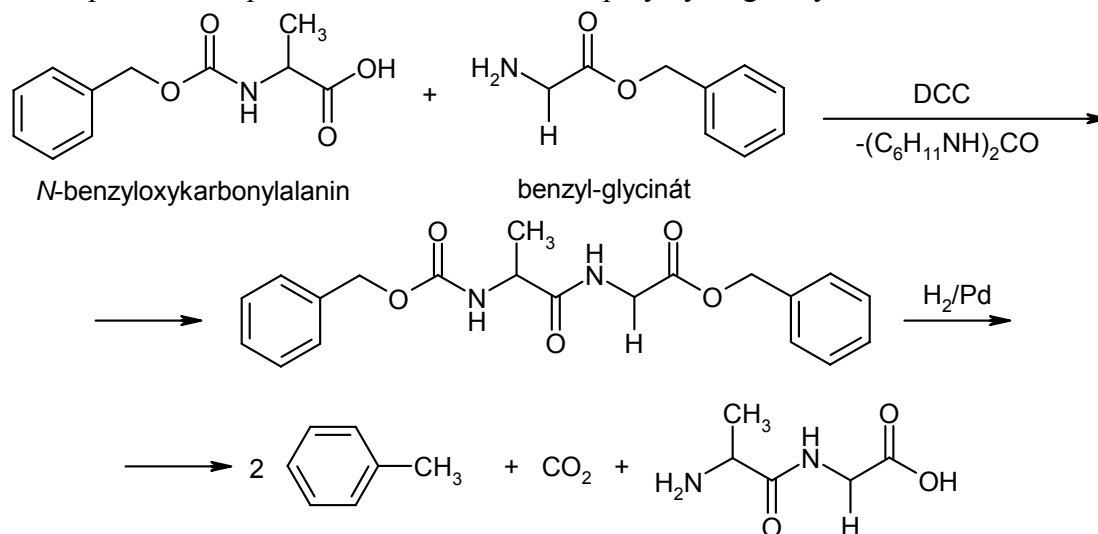
Reaguje-li dicyklohexylkarbodiimid se směsí alkoholu a karboxylové kyseliny vznikají estery,



při reakci se směsí aminu a kyseliny se tvoří zase amidy kyselin.



Poslední reakce se využívá v syntéze peptidů jak je ukázáno na přípravě dipeptidu alanylglycinu (Ala-Gly). Vychází se při ní z jednotlivých aminokyselin opatřených již zmíněnými chránícími skupinami tak, aby se mohla selektivně vytvořit peptidická vazba. Ze vzniklého produktu se potom odstraní chránící skupiny hydrogenolýzou.



Amidická vazba vzniká i v přítomnosti vody případně i jiných hydroxysloučenin. Znamená to, že při těchto „kondenzačních“ reakcích nejprve dochází k adici kyseliny na dicyklohexylkarbodiimid a vzniklá *O*-acyldicyklohexylisomočovina teprve potom podléhá ataku přítomným nukleofilem. Při ataku další molekulou kyseliny vznikají anhydridy kyselin, při ataku alkoholem vznikají estery a reakcí s aminy vznikají amidy.

