

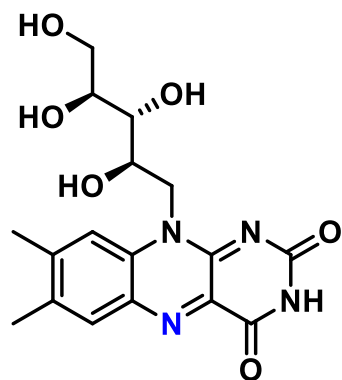


Základy organické chémie

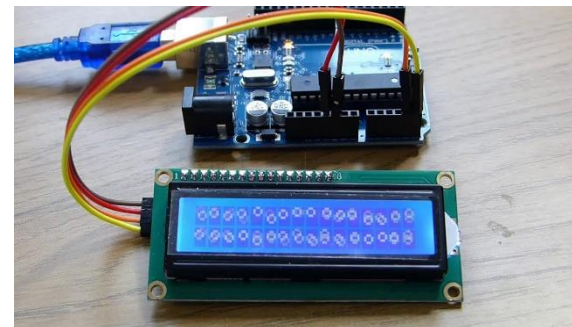
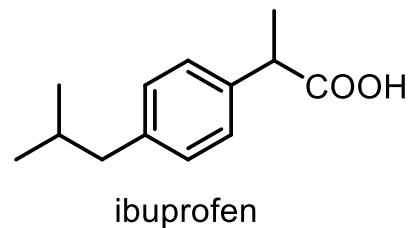
Ing. Róbert Obertík



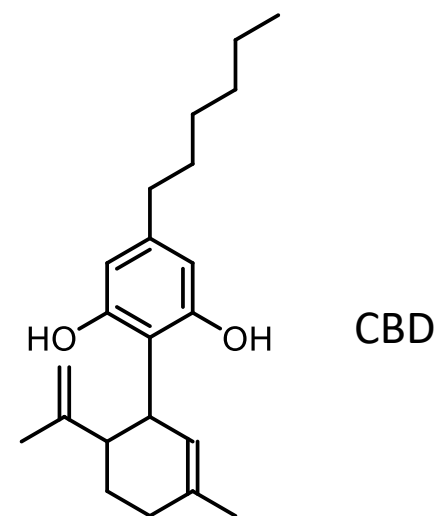
Organická chemie kolem nás



Riboflavin vitamín B2



LCD – tekuté krystaly



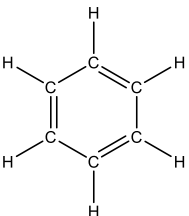
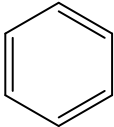
Struktura organických sloučenin

Vzorce:

Sumární (molekulový) – druh a počet atomů v molekule

Strukturní – které atomy jsou spojeny s kterými a jakými vazbami

Racionální – vynechává některé symboly vazeb nebo i označení atomů uhlíku a vodíku

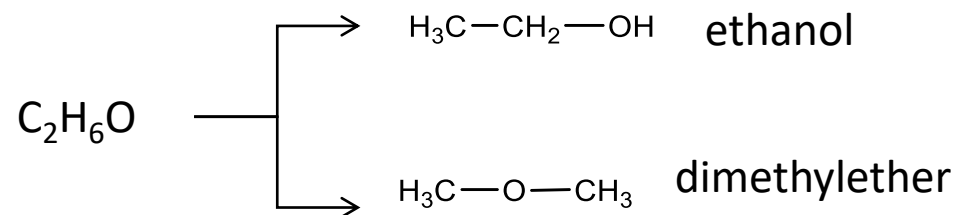
	Sumární	Strukturní	Racionální
Benzen	C_6H_6		

Izomerie:

Sloučeniny stejného sumárního vzorce liší se svou strukturou

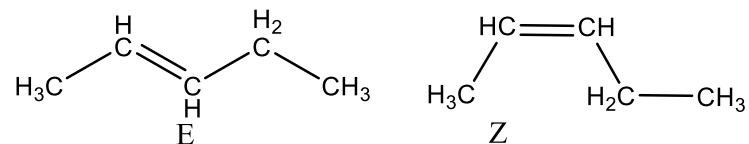
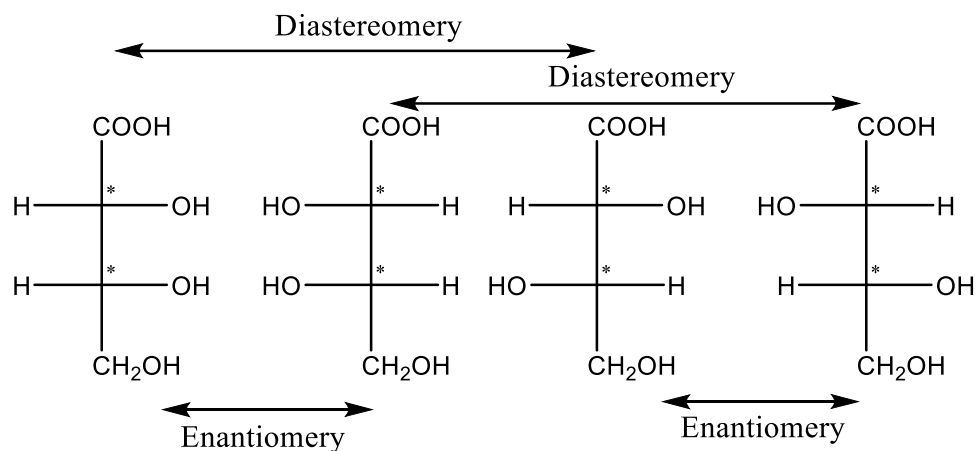
Izomerie konstituční:

způsob a navázání atomů v molekule

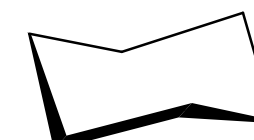
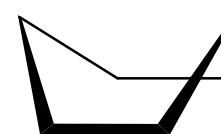
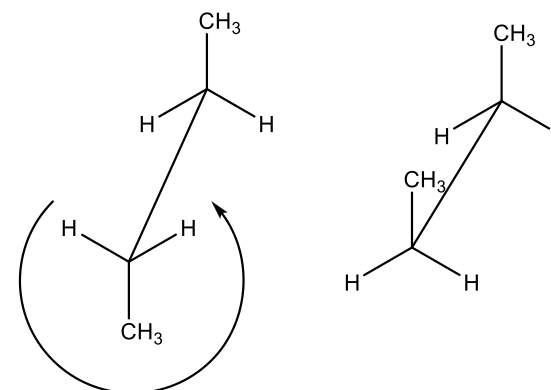


Struktura organických sloučenin

Izomerie konfigurační:
stejná konstituce, odlišné rozložení v
prostoru



Konformační izomerie:
volné otáčení kolem vazeb,
konformery přecházejí jeden na
druhý (např. butan)



Struktura organických sloučenin

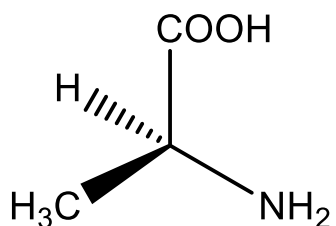
Optická izomerie:

Chiralita – molekuly jsou neztotožnitelné zrcadlové obrazy

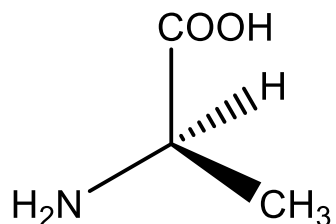
atom uhlíku se čtyřmi různými substituenty (asymetrický uhlík) = centrální (bodová) chiralita

Další typy chiralit – podle osy, podle roviny

Zrcadlové obrazy jsou enantiomery (liší se pouze směrem stáčení roviny polarizovaného světla)

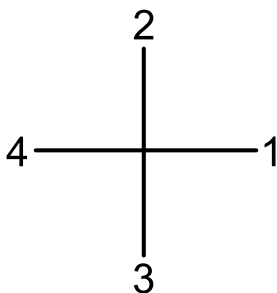


S-2-aminopropanová kyselina (*S*-alanin)
„plná“ vazba směřuje před rovinu nákresu,
„čárkovaná“ vazba směřuje za rovinu nákresu

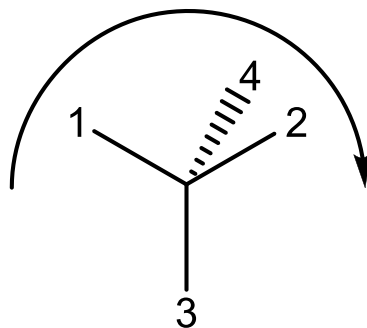


R-2-aminopropanová kyselina (*R*-alanin)
„plná“ vazba směřuje před rovinu nákresu,
„čárkovaná“ vazba směřuje za rovinu nákresu

Struktura organických sloučenin



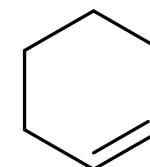
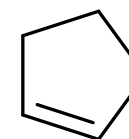
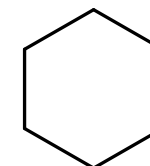
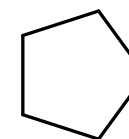
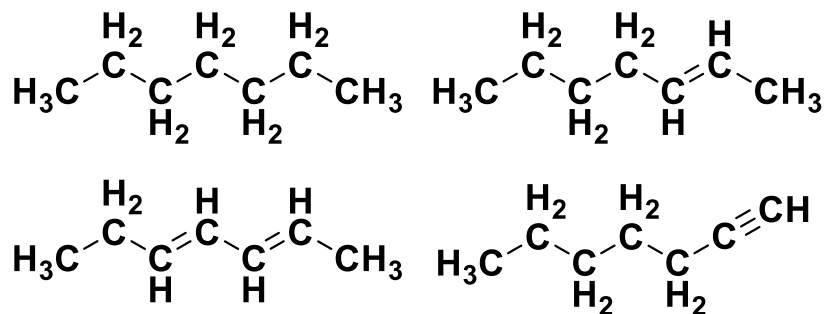
Vzorec je potřeba umístit tak, aby substituent s nejnižší prioritou směřoval od nás a zbylé tři substituenty tvořily jakýsi „volant“.



Směr otáčení od jedničky přes dvojku k trojce je buď po směru hodinových ručiček, tj. konfigurace R (výše uvedený případ), nebo proti směru hodinových ručiček, tj. konfigurace S

Základy názvosloví v organické chemii

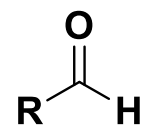
	<u>Alkany:</u>	<u>Alkeny:</u>	<u>Alkyny:</u>		<u>Cykloalkany:</u>	<u>Cykloalkeny:</u>
C1	methan			C3	cyklopropan	cyklopropen
C2	ethan	ethen	ethyn	C4	cyklobutan	cyklobuten
C3	propan	propen	propyn	C5	cyklopentan	cyklopenten
C4	butan	buten	butyn	C6	cyklohexan	cyklohexen
C5	pentan	penten	pentyn	C7	cykloheptan	cyklohepten
C6	hexan	hexen	hexyn	C8	cyklooktan	cyklookten
C7	heptan	hepten	heptyn			
C8	oktan	okten	oktyn			
C9	nonan	nonen	nonyn			
C10	dekan	decen	decyn			
C11	undekan	undecen	undecyn			
C12	dodekan	dodecen	dodecyn			



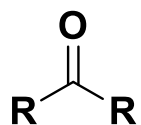
Základy názvosloví v organické chemii

Pravidla:

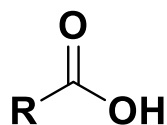
- Identifikovat funkční skupiny a jejich priority
 - Skupiny s vyšší prioritou **koncovka**
 - Nižší priorita **předpony**
 - Nejdelší řetězec – tvoří kořen názvu
 - Přirazení **lokantů**
 - Funkční skupina s nejvyšší prioritou má nejnižší číslo lokantu
- Dvojná nebo trojná vazba má číslo atomu, ze kterého vychází.
 - Pro více vazeb se volí číslování tak, aby byly lokanty co nejnižší. Pokud jsou dvě možnosti nejnižších lokantů stejné, pak má dvojná vazba přednost před trojnou



RCHO



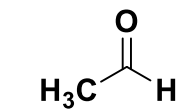
RC(O)R



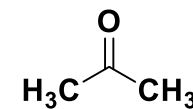
RCOOH

Nejčastější funkční skupiny:

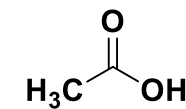
	předpona	Skupina	koncovka
Halogen	fluor-	F	
	chlor-	Cl	
	brom-	Br	
	jod-	I	
	amino-	NH ₂	
Amin	amino-	NH ₂	
Nitro	nitro-	NO ₂	
Alkohol	hydroxy-	OH	-ol
Aldehyd	oxo-	RCHO	-al
Keton	oxo-	RC(O)R	-on
Karboxyl	karboxy-	RCOOH	-ová kyselina



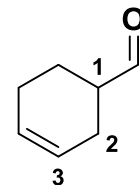
Ethanal
Acetaldehyd



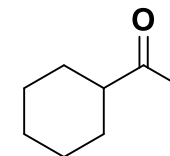
prop-2-on
Aceton



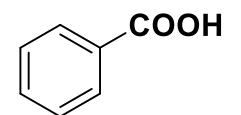
Kyselina ethanová
kyselina octová



cyklohex-3-enyl
karbaldehyd



cyklohexyl(methyl) keton



Kyselina fenylkarboxylová
kyselina benzoová

Alkany

Jsou jednoduché uhlovodíky, které nenesou žádnou funkční skupinu:
V názvosloví nesou příponu -an

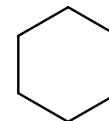
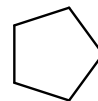
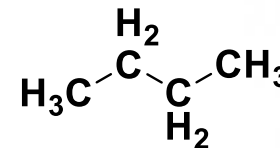
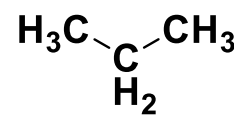
Methan, Ethan, Propan, butan, ...,

- Acyklické

Methan až butan jsou plynné látky vysoko hořlavé ve směsích se používají jako palivo.
Pentan hexan heptan se používají se jako rozpouštědla
Vyšší alkany – Parafíny

- Cyklické

Nejjednodušší je cyklopropan
Cyklohexan – rozpouštědlo



Alkany

Protože alkany nenesou žádnou funkční skupinu mají značně omezenou reaktivitu.

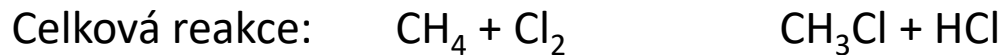
Kromě oxidace – spalování jsou nejvýznamnější **radikálove halogenace**

- **Chlorace** – hodně reaktivní
- **Bromace** – pomalé

Fluorace – jsou extrémně reaktivní

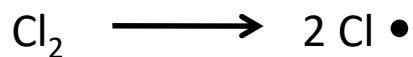
Jodace – neprobíhají

Substituce radikálová (S_R) – chlorace methanu – homolytické štěpení

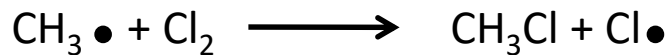


Mechanismus reakce:

1. Iniclace (radikály vznikají)

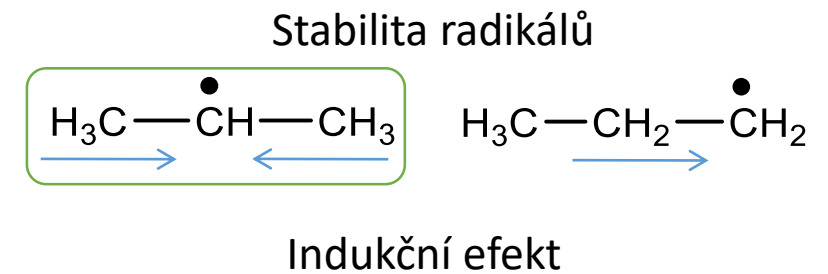
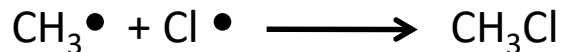


2. Propagace (radikály se udržují)



Radikál chloru vznikající v druhé reakci vstupuje zpět do první reakce (řetězová reakce)

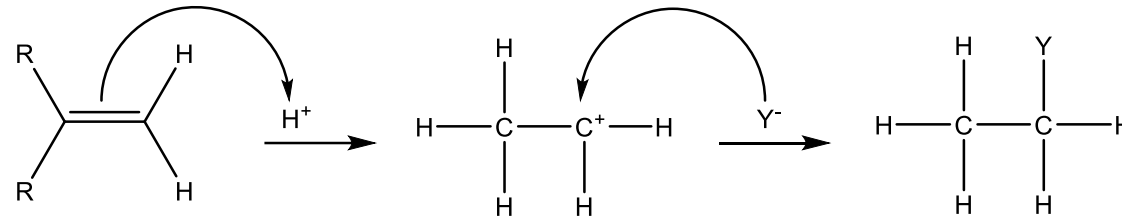
3. Terminace (radikály zanikají)



Alkeny

Přítomnost dvojný vazby činí alkeny oproti alkanům značně reaktivnější

Přebytek elektrónu má za následek, že převážně reakce probíhají mechanismem **elektrofilní adice**



H-Y:

HF, HCl, HBr, H-OSO₃H

H-OH (voda je málo kyselá, je nutná přítomnost silné minerální kyseliny – H₂SO₄)

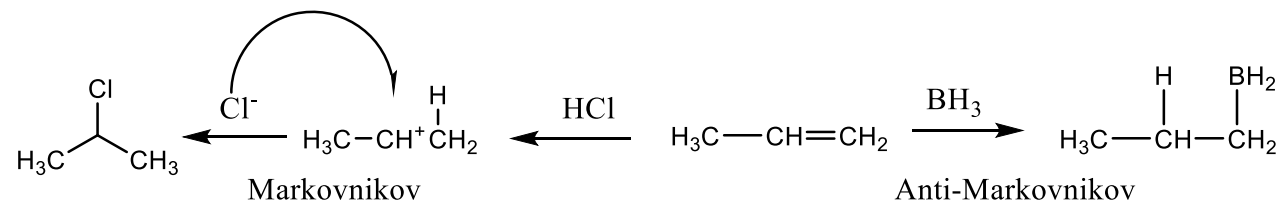
H-OR (stejně jako voda, tj. v přítomnosti H₂SO₄)

Regioselektivita elektrofilní adice na alkeny

Při adici HY na propen mohou teoreticky vzniknout dva karbokationty:



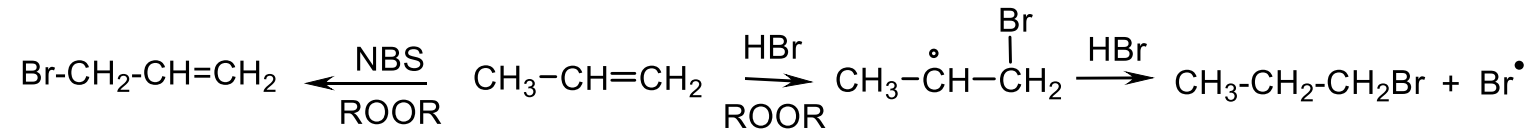
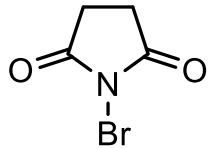
Markovnikovo pravidlo



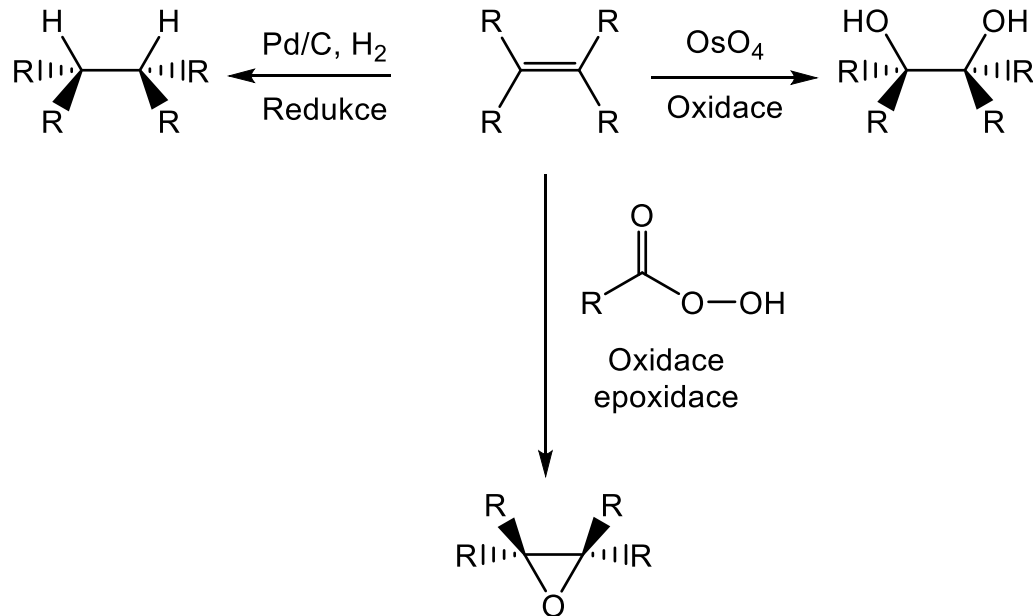
Radikálové reakce alkenů

Takto lze provést adici chloru, bromu, bromovodíku a thiolů.

V případě HBr a R-SH je reagující částicí radikál bromu nebo síry, následkem toho je regioselektivita reakce opačná než při iontové adici (Kharaschovo pravidlo).



Oxidace a redukce alkenů

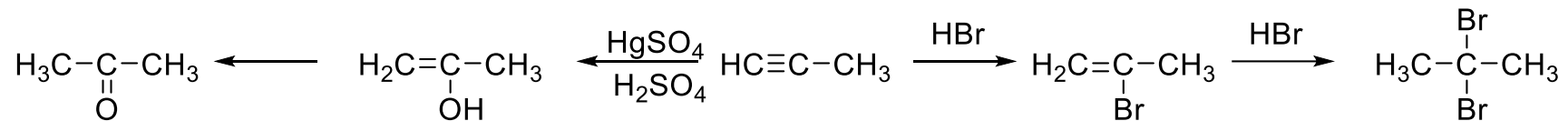


Alkyny a dieny

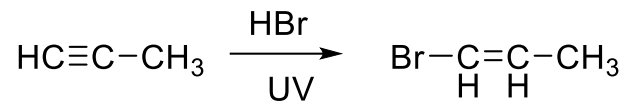
Alkyny sú tvorené jednou sigma a dvoma pí vazbami.

V zásadě na nich probíhají všechny reakce jako na **alkenech**

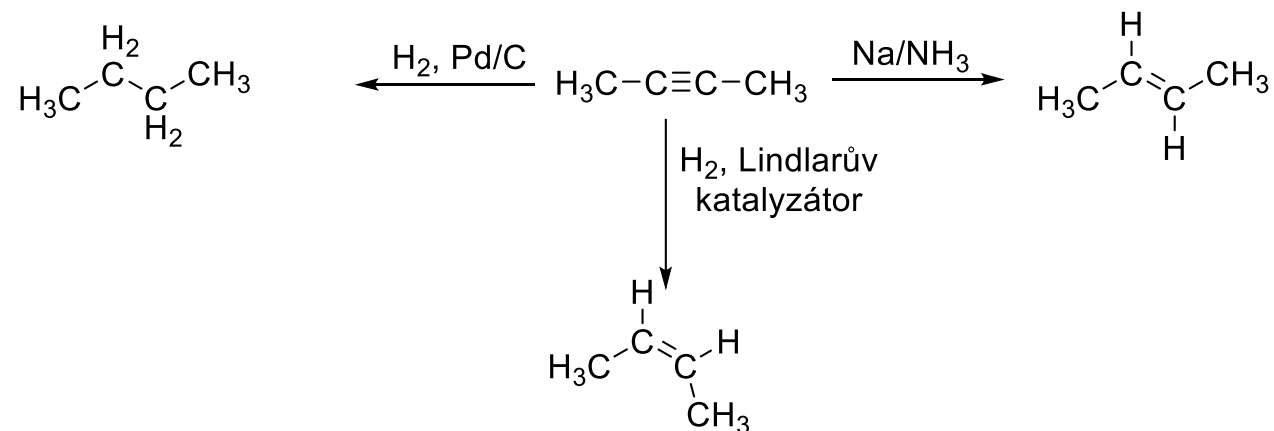
Elektrofilní adice A_E



Radikálové adice A_E



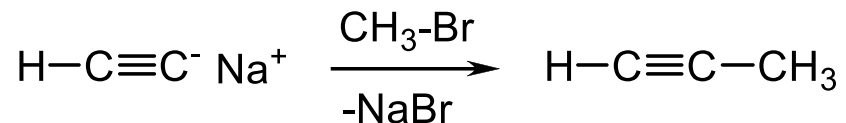
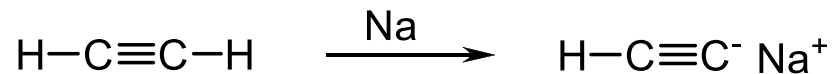
Redukce – selektivní a neselektivní hydrogenace alkynů



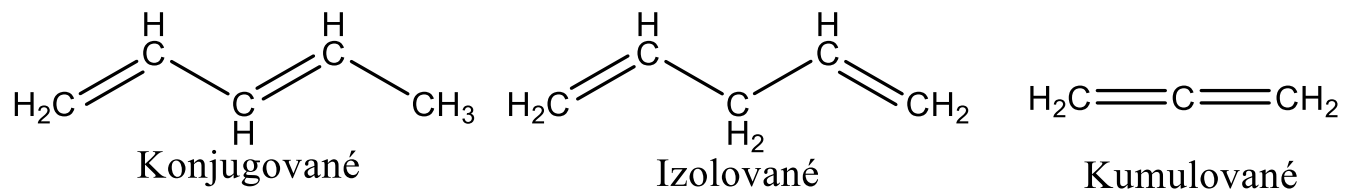
Alkyny a dieny

Alkyny C – kyseliny

Terminální alkyny mají teoreticky kyselý vodík který jde silnou bází odtrhnout a vytvořit tak formálně záporní náboj na C, co může vést k tvorbě nové C-C vazby



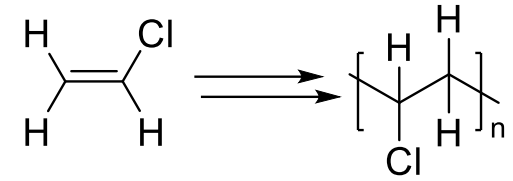
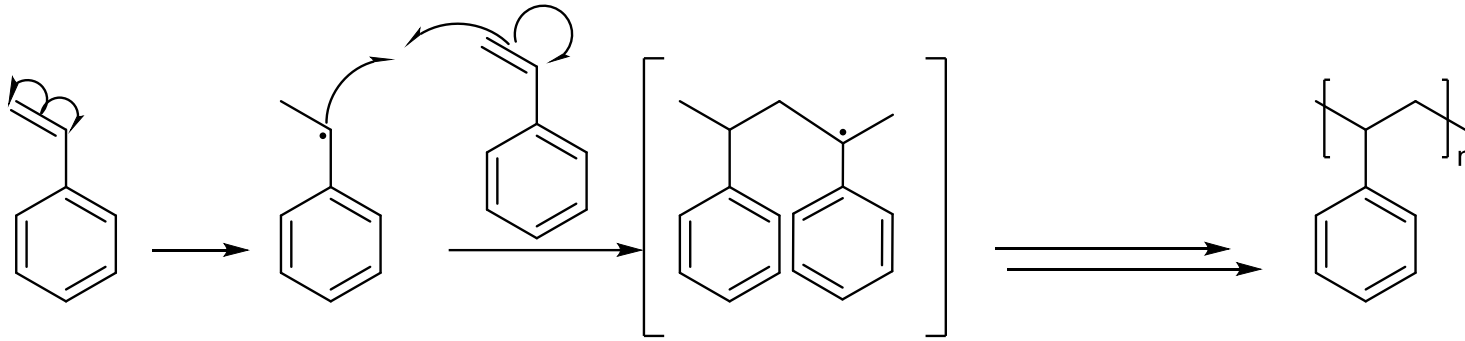
Dieny



Dieny a cykloadiční [4+2] reakce – Dielsova-Alderova reakce



Polymerační reakce



PVC



Polystyren



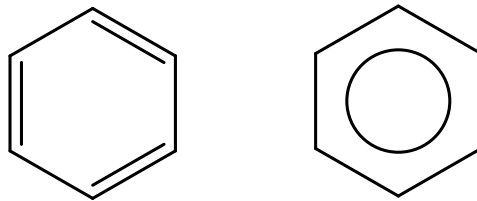
teflon

Arény

Pokud je konjugovaný systém kruhový, vede konjugace k tomu, že se zcela ztratí rozdíly mezi jednotlivými atomy a vazbami (dvojná x jednoduchá).

Aby byl systém aromatický, musí kromě výše uvedených (je cyklický a konjugovaný) podmínek, splňovat Hückelovo pravidlo. Pí elektronů v konjugaci musí být $4n+2$. Takže například pro $n = 1$ je elektronů šest (benzen), pro $n = 2$ je elektronů 10 (naftalen).

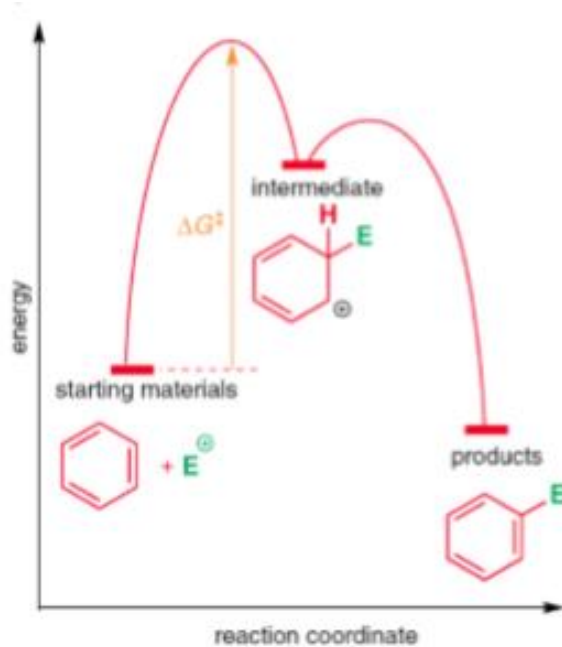
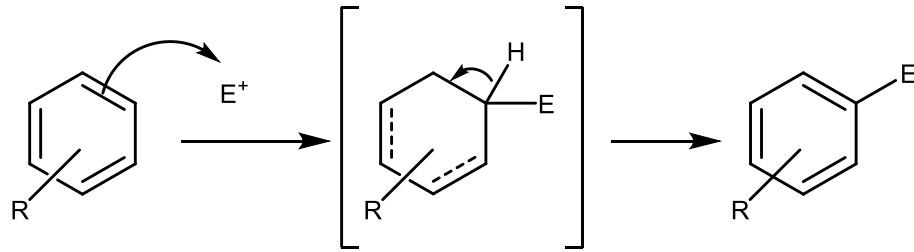
Nejtypičtějším představitelem aromátů je benzen, který je kapalný a je kancerogenní:



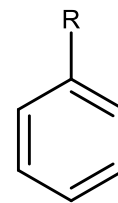
Možná jsou obě grafická znázornění. Pravý obrázek naznačuje lépe, že elektrony jsou rozprostřeny stejnoměrně v kruhu (oblak elektronů je nad cyklem i pod cyklem, který je na rozdíl od cyklohexanu zcela plochý). Současné kreslicí programy používají výhradně znázornění uvedené vlevo, z kterého se zdá, že v kruhu jsou tři jednoduché a tři dvojně vazby, což neodpovídá pravdě. Které z obou variant budete dávat přednost je na vás.

Arény

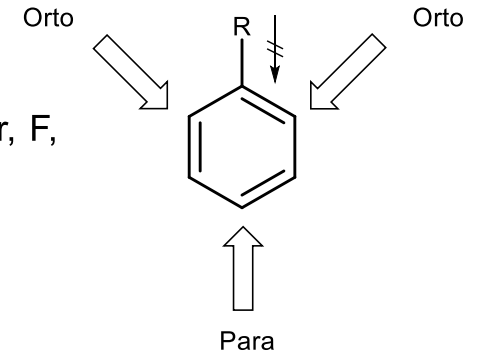
Aromáty jsou bohaté na elektrony proto jsou pro ně typické **elektrofilní aromatické substituce $S_{E}Ar$**



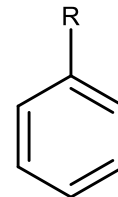
Substituenty první třídy jsou = orto, para dirigující



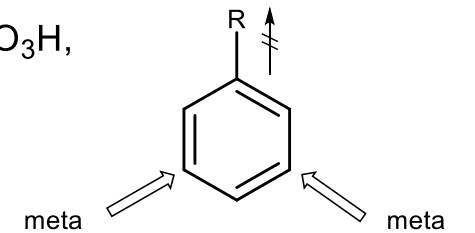
R = Alkyl, OR, NH_2 , NR_2 , Cl, Br, F,



Substituenty druhé třídy jsou = meta dirigující



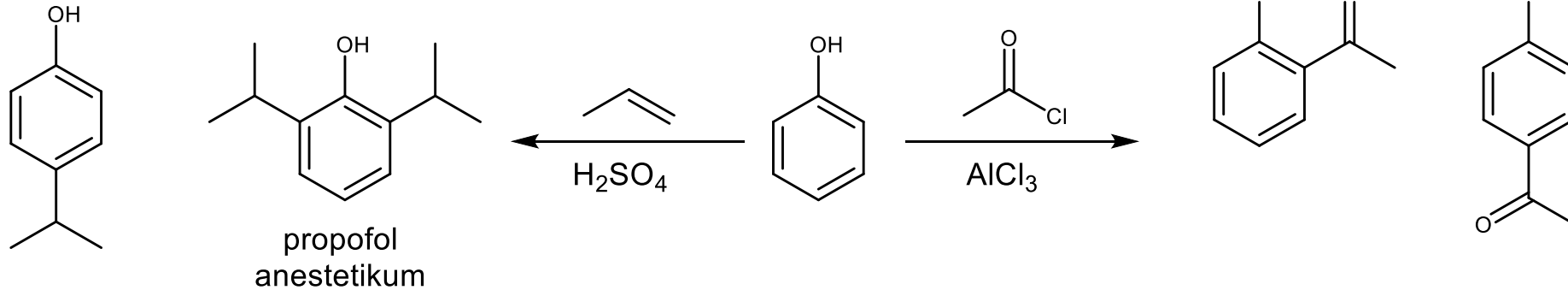
R = $OCOOR$, $COOR$, NR_3^+ , NO_2 , SO_3H ,
CN, CF_3 , CHO C(O)R



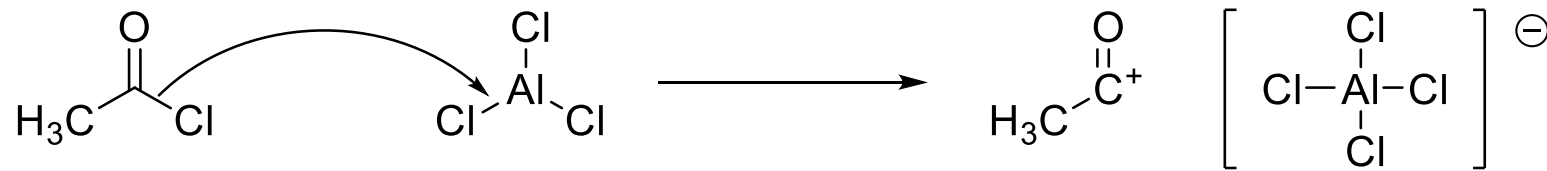
Arény

Nejčastější **Friedelova–Craftsova alkylace** a alkylace

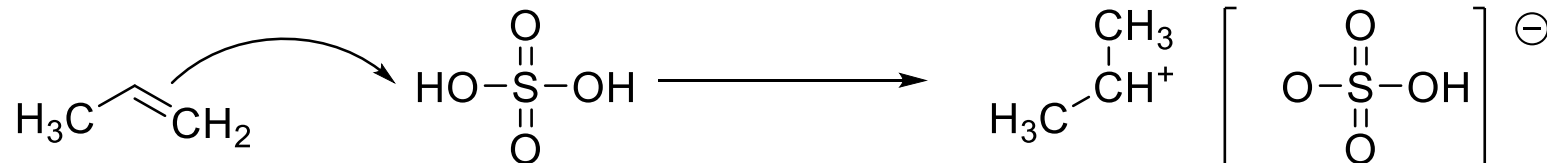
- Vyžadují přítomnost kyseliny na vznik elektrofilu E^+
- Alkylace se moc neúčívají protože dochází více násobné alkylaci
- Acylace deaktivují aromatické jádro = jsou selektivní



- **Lewisová kyselina – $AlCl_3$, $FeBr_3$**

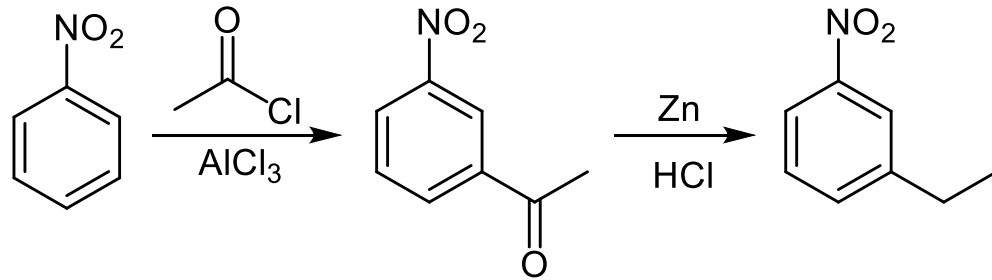


- **Brønstedová kyselina**

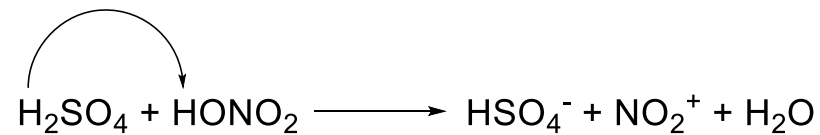
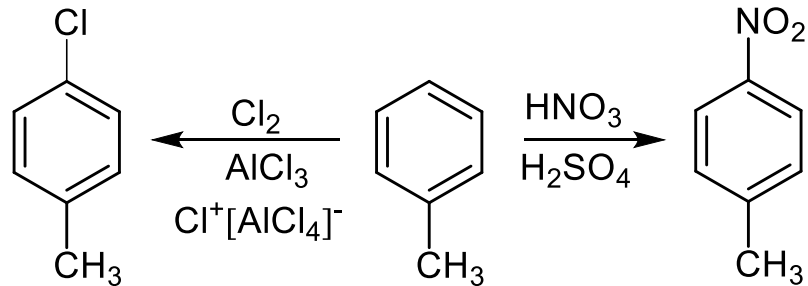


Arény reaktivita

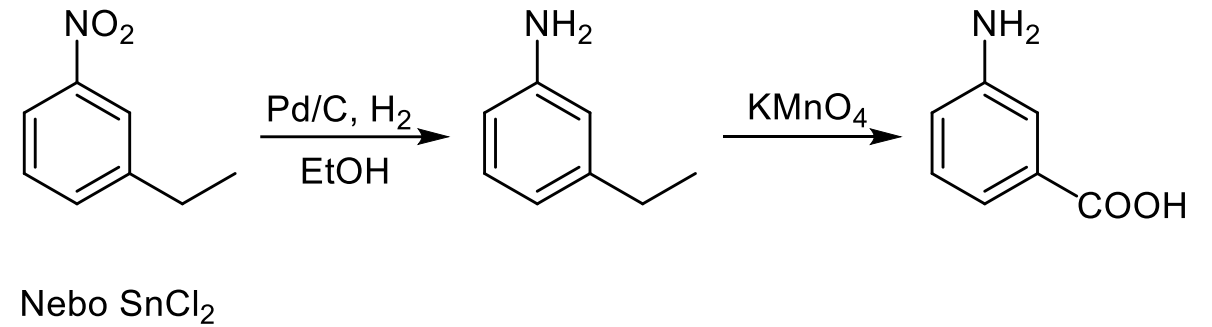
Redukce karbonilu



Chlorace a nitrace



Reakce vedle aromatického jádra



Arény – rekapitulace

Substituenty první třídy jsou:

Aminoskupina

Hydroxyl

Alkyl

Halogen (substituent první třídy, který zhoršuje další substituci)

Substituenty druhé třídy jsou:

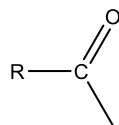
Nitroskupina

Karboxylová kyselina

Nitril

Sulfonová kyselina

Oxo skupina - acylový zbytek



Například:

Nitrace fenolu bude snazší než benzenu a bude probíhat do poloh ortho a para

Alkylace brombenzenu bude obtížnější než benzenu a bude probíhat do poloh ortho a para

Bromace nitrobenzenu bude obtížnější než benzenu a bude probíhat do poloh meta

Arény – rekapitulace

Reakce mimo aromatický kruh

Oxidace a redukce

Nitroskupinu je možno redukovat (Zn/HCl) na aminoskupinu, tím se ze substituentu II. třídy (nitroskupina) stane substituent I. třídy (aminoskupina)

Oxoskupinu (po acylaci) je možno redukovat (Zn/HCl) na alkylovou skupinu, tím se ze substituentu II. třídy (oxoskupina) stane substituent I. třídy (alkyl)

Alkyl je možno oxidovat (KMnO_4) na karboxylovou skupinu, tím se ze substituentu I. třídy (alkyl) stane substituent II. třídy (karboxyl). Tato oxidace probíhá vždy na uhlíkovém atomu vedle aromatického kruhu, který je náchylný k reakci (aromatický kruh ho „aktivuje“). Následkem toho z ethylbenzenu i z toluenu nakonec vznikne kyselina benzoová.

Halogenace

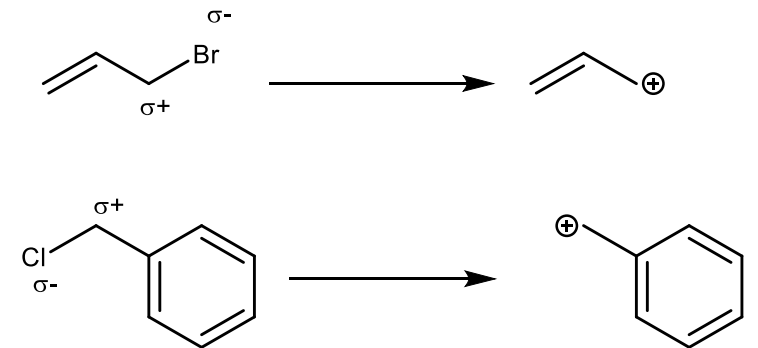
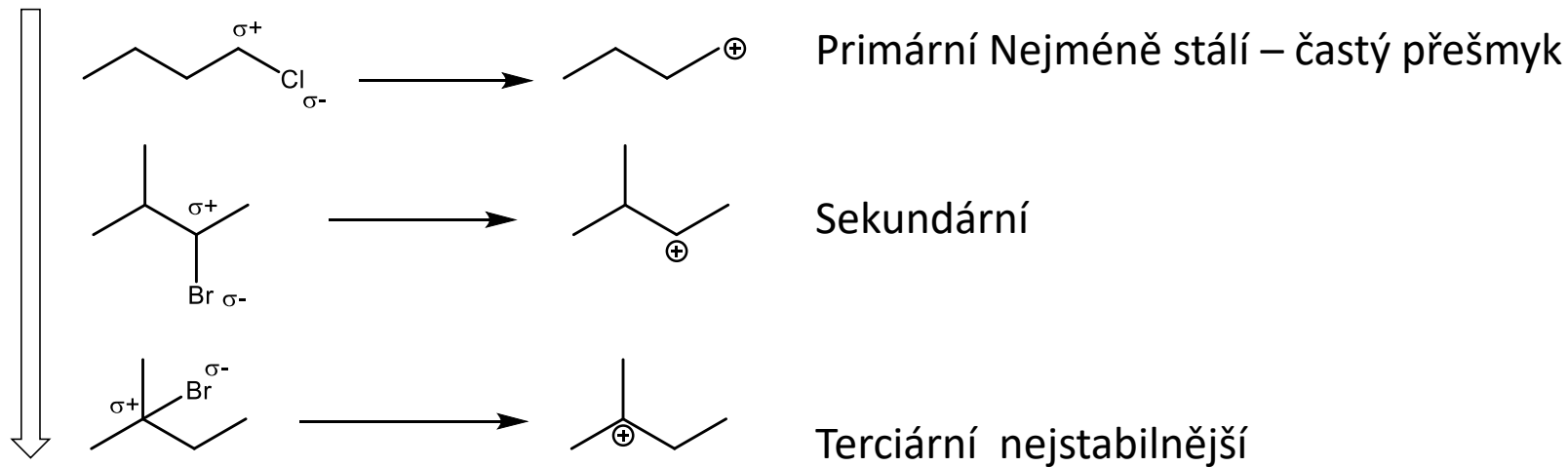
Pokud se chlorace nebo bromace provádějí bez přítomnosti Lewisovy kyseliny radikálovým mechanismem (UV záření nebo přítomnost peroxidů) dochází k substituci na uhlíkovém atomu vedle aromatického kruhu (benzylová poloha). Vznikající radikál je stabilizovaný aromatickým kruhem podobně jako v případě substituce vedle dvojně vazby (allylová poloha, viz alkeny)

Halogenidy

Obsahují jeden nebo více atomů z rady halogenů F, Cl, Br, I

- Polarizují vazbu C-X co vede k různým typům reakcí
 1. Nukleofilní substituce
 1. S_N1
 2. S_N2
 2. Konkurenční k S_N1 a S_N2 jsou Eliminace E1 a E2
 3. Reakce s kovy – organo kovy

Polarizace vazby C-X a stabilita karbokationtov

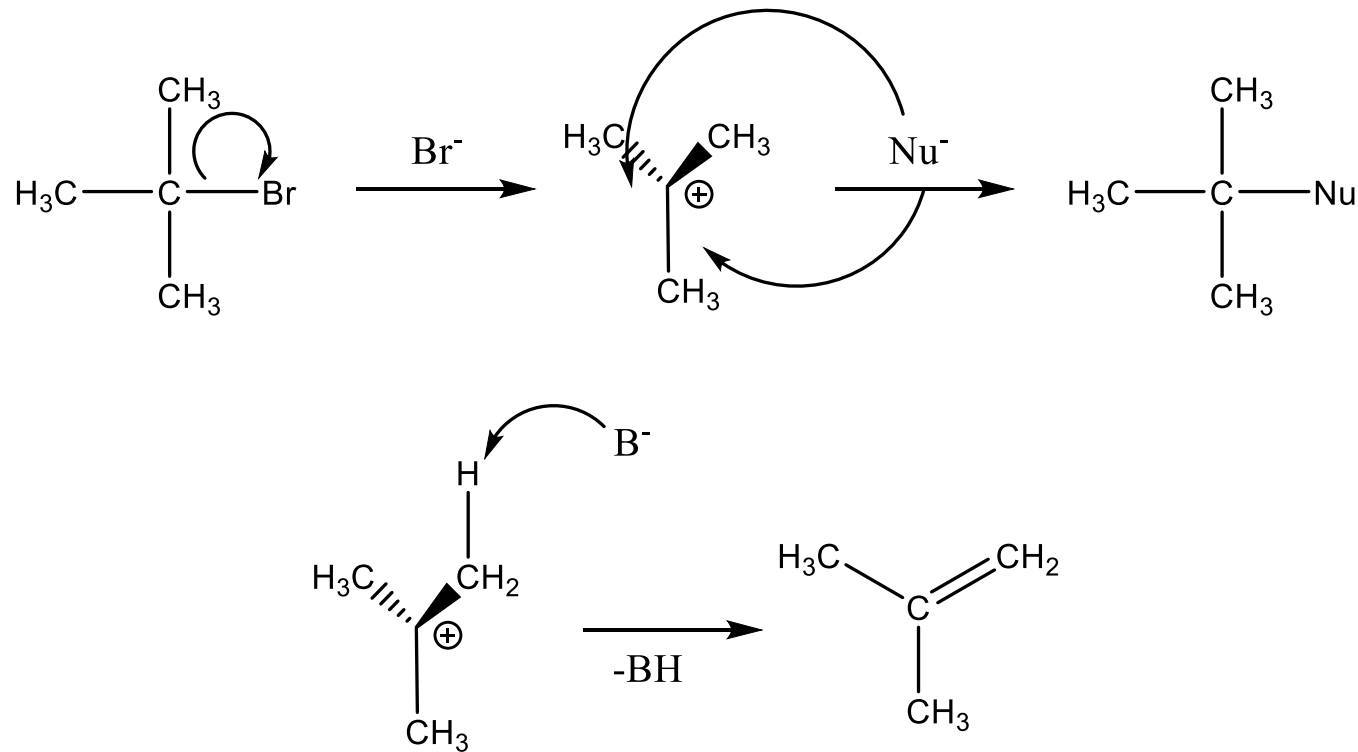


Halogenidy – Nukleofilní substituce v

S_N1

- Substituce **jedno** – molekulární
- Protické polární rozpouštědla MeOH
- Probíhá na terciárních a sekundárních halogen derivátech
- Vznik karbkationtu bez změny konfigurace
- Vedlejší reakce eliminace E1

S_N1 Mechanismus



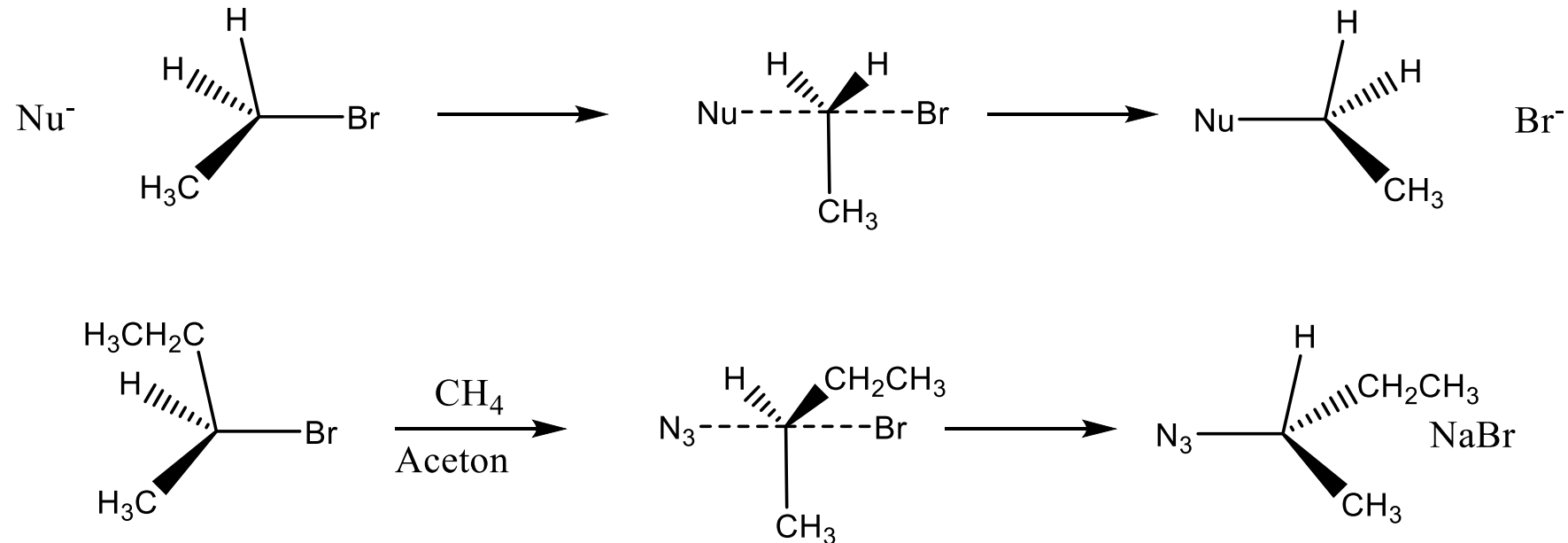
Halogenidy – Nukleofilní substituce

S_N2

Substituce **bi** – molekulární

- Probíhá na primárních a sekundárních halogen derivátech
- So změnou konfigurace - Waldenův zvrát
- Vedlejší reakce elimicnace E1 i E2 v závislosti na podmínkách

S_N2 Mechanizmus



Halogenidy – Eliminace

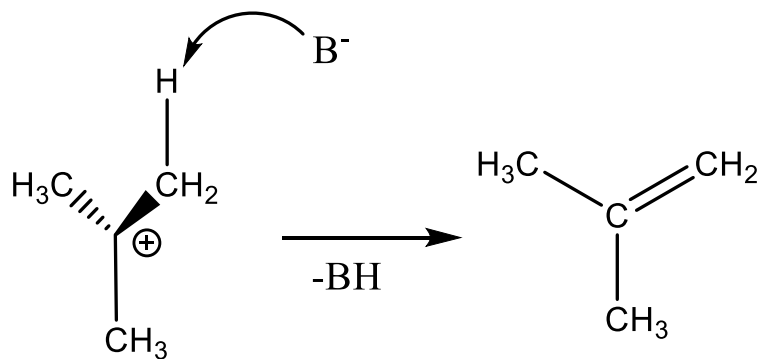
Vlivy podporující eliminaci:

- špatně přístupný atom uhlíku nesoucí halogen (nukleofil nemá „místo“, kam by se připojil)
- stericky objemná a silná báze (objemná báze se „nevejde“ na místo po halogenu a síla báze vede k tomu, že se snáze odštěpí atom vodíku)
- méně polární rozpouštědlo
- vyšší teplota

Halogenderivát	Silná báze	Slabá báze	Neutrální prostředí	Kyselé prostředí
Primární	S_N2	S_N2	X	X
Sekundární	E2	S_N2/S_N1	X	$S_N1/E1$
Terciární	E2	E2	$S_N1/E1$	$S_N1/E1$

Halogenidy – Eliminace

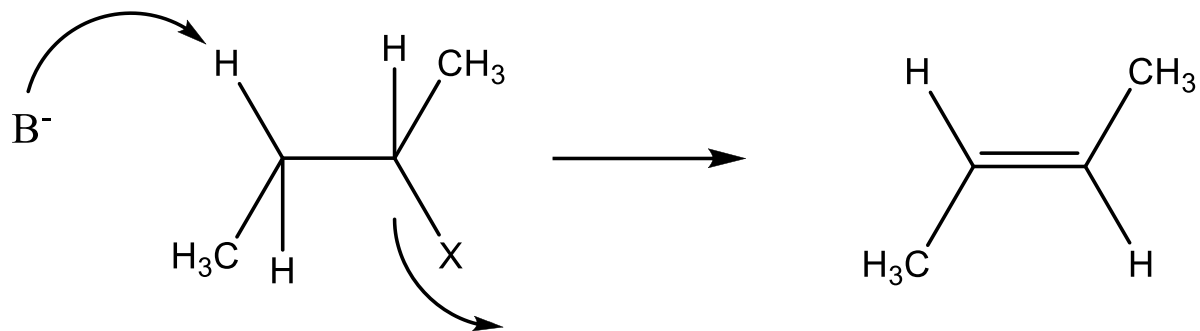
E1: Mechanismus



Stejně jako nukleofilní substituce, i eliminace může probíhat monomolekulárním mechanismem (eliminace sekundárních a terciárních halogenidů v kyselém prostředí) a bimolekulárním mechanismem (eliminace v bazickém prostředí)

Halogenidy – Eliminace

E2: Mechanizmus



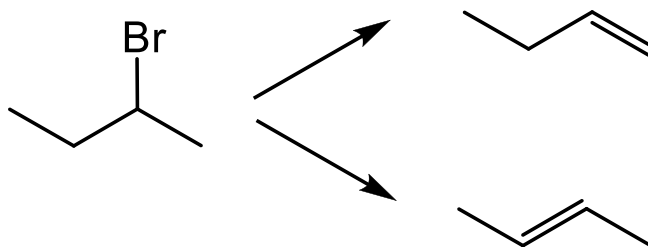
Působením bazických činidel probíhá reakce E2.

Terciární halogenderiváty podléhají eliminaci působením všech bazických činidel

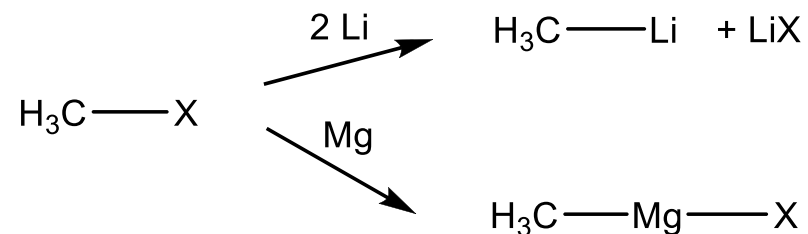
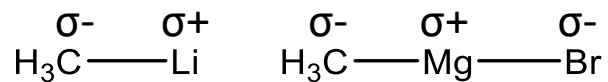
Sekundární halogenderiváty podléhají eliminaci pouze působením silných bází

Primární halogenderiváty podléhají eliminaci jen velmi těžko za vysokých teplot.

Regioselektivita eliminačních reakcí

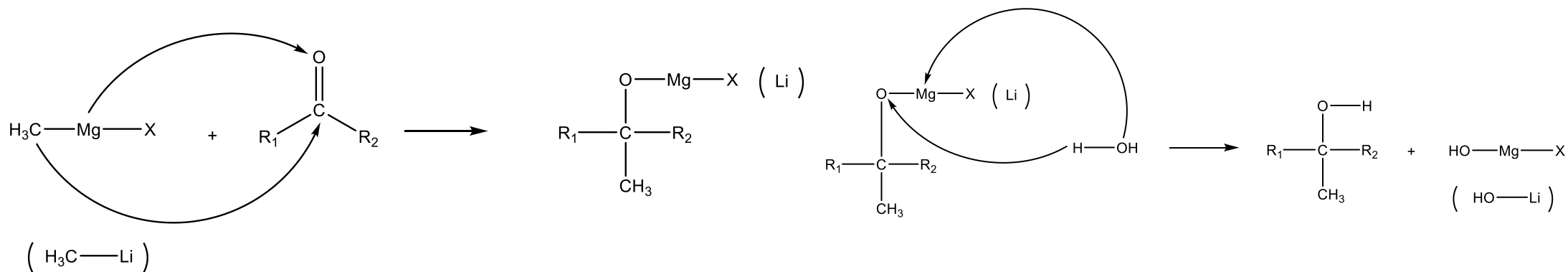


Halogenidy – Organokovy

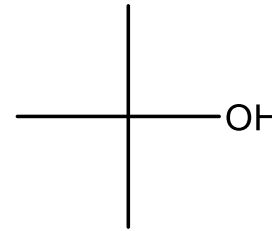
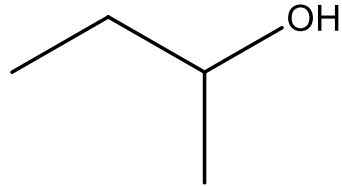
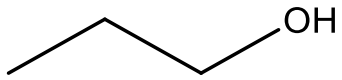


Reakce se provádí v etherech (diethylether, tetrahydrofuran), protože jsou dostatečně polární, aby umožnily reakci a neobsahují žádný „kyselý“ atom vodíku, který by rozkládal vznikající produkt

Deriváty fluoru nereagují a reaktivita ostatních halogenů roste $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$



Alkoholy



Acidobazické vlastnosti

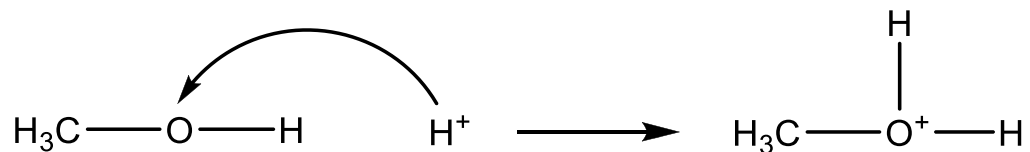


Hydroxidy jsou příliš slabé báze, proto je reakční rovnováha posunuta směrem vlevo.

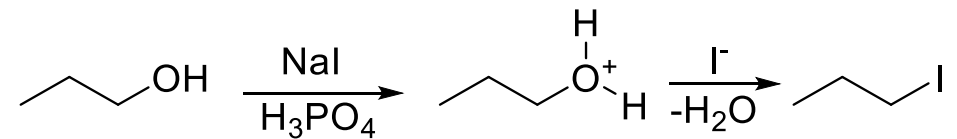
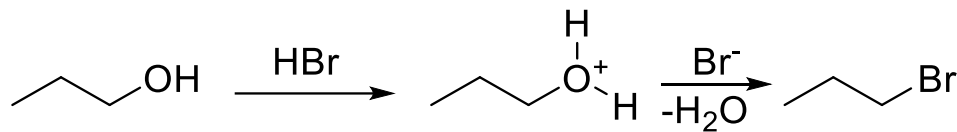
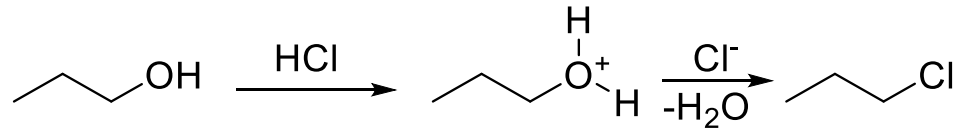
Alkoholáty lze vyrobit např. reakcí s elementárním sodíkem nebo s amidem sodným.



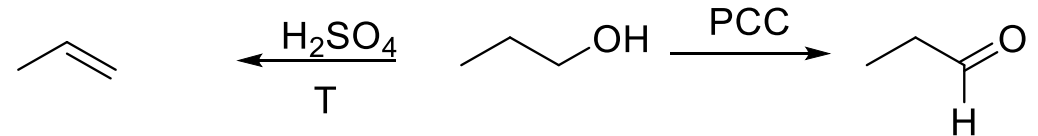
V přítomnosti minerálních kyselin dochází k protonaci hydroxylové skupiny.



Alkoholy



Další používaná činidla jsou
sulfurylchlorid (SO_2Cl_2)
chlorid fosforitý (PCl_3)
chlorid fosforečný (PCl_5)
oxychlorid fosforečný (POCl_3)

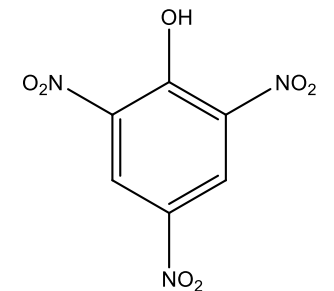


Fenoly

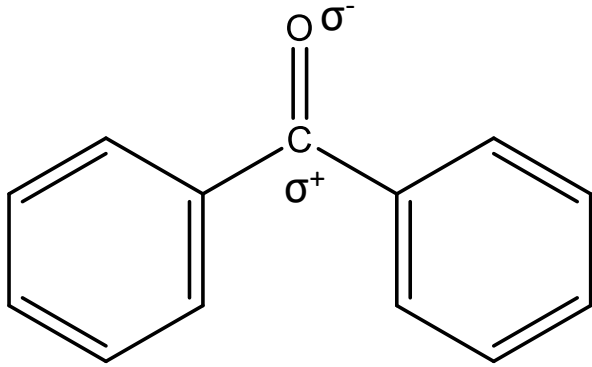
aromatické alkoholy se nazývají fenoly

jsou kyselější než alifatické alkoholy, protože vzniklý anion je stabilizován aromatickým kruhem (fenoláty je možno připravit reakcí s hydroxidy)

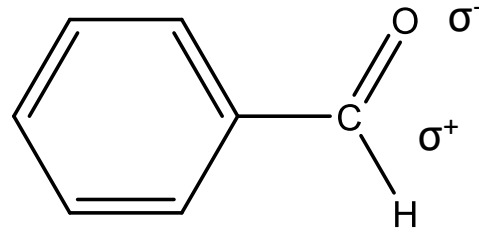
kyselost ovlivňují substituenty na aromatickém kruhu, např. 2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová) je mnohem kyselější než nesubstituovaný fenol



Karboonylové sloučeniny



Benzofeon, bifenyl ketón, bifenylmethanon



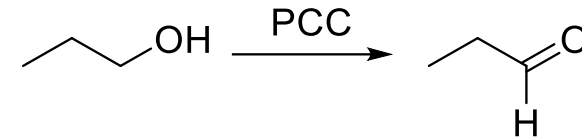
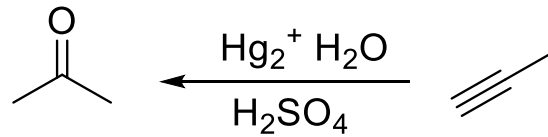
Benzaldehd, fenylmethanal

Ketony:

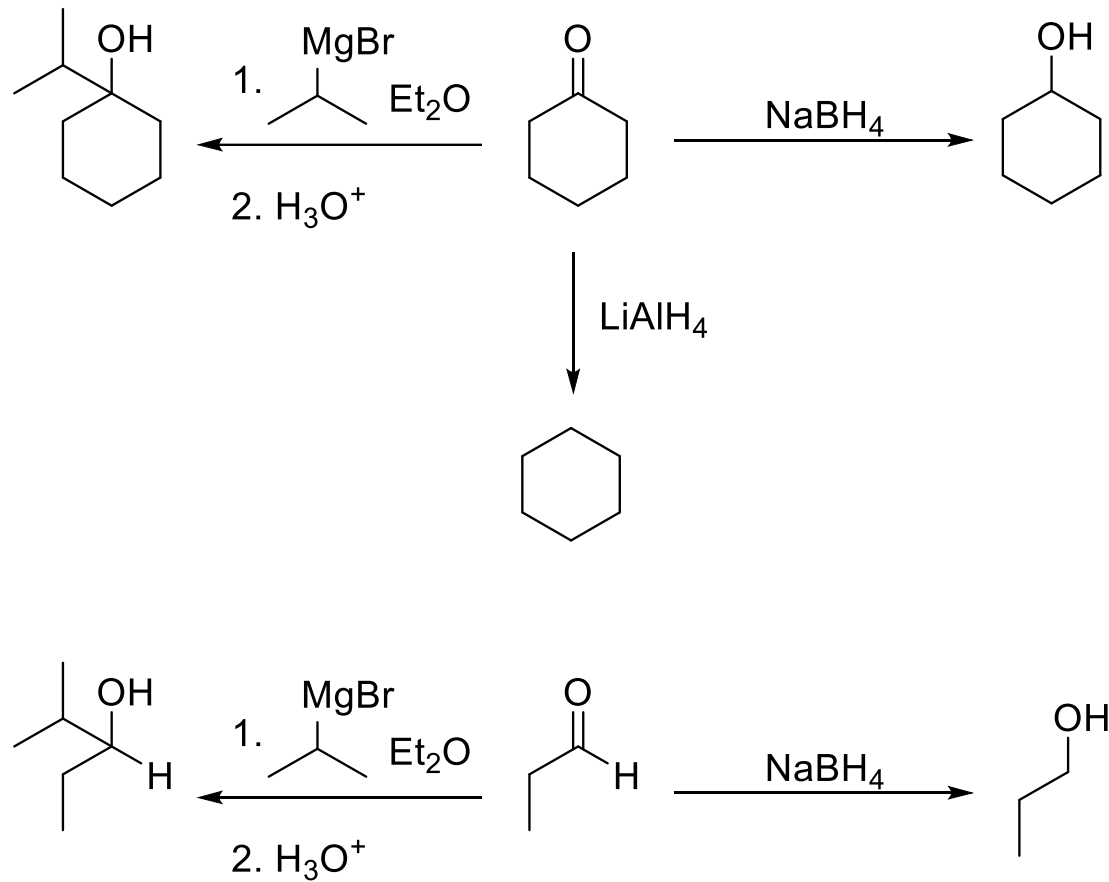
-on, -oxo-, ketón

Aldehydy:

Al-, oxo, aldenyd



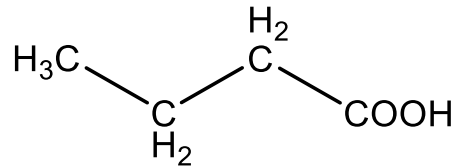
Karboonylové sloučeniny



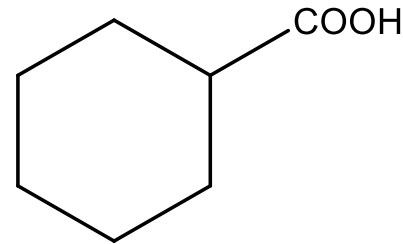
Karboxylové kyseliny

Názvosloví

pokud je karboxylová skupina součástí řetězce, sloučenina má koncovku -ová kyselina.
Pokud je mimo řetězec má sloučenina koncovku karboxylová kyselina.



butanová kyselina



cyklohexankarboxylová kyselina

Mnoho karboxylových kyselin má triviální názvy:

	monokarboxylové	dikarboxylové
C ₁	mravenčí	
C ₂	octová	šťavelová
C ₃	propionová	malonová
C ₄	máselná	jantarová
C ₅	valerová	glutarová
C ₆	kapronová	adipová

Karboxylové kyseliny

Kde jsme karboxylové kyseliny již potkali?

Adice organohořečnatých nebo organolithných sloučenin na oxid uhličitý nebo halogenidy a estery karboxylových kyselin

Produkty oxidace alkoholů

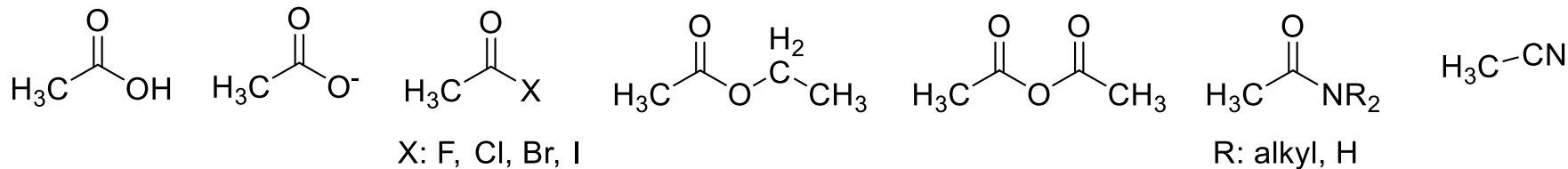
Acylace aromátů (halogenidy nebo anhydridy karboxylových kyselin)

Beyerova-Villigerova reakce (příprava esterů)

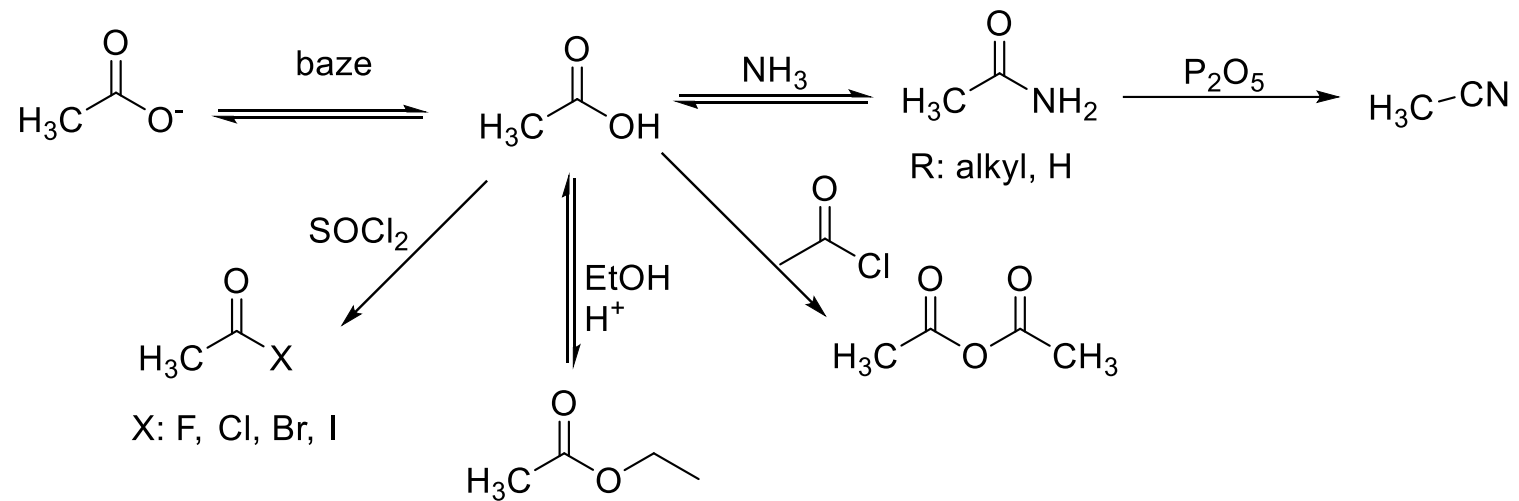
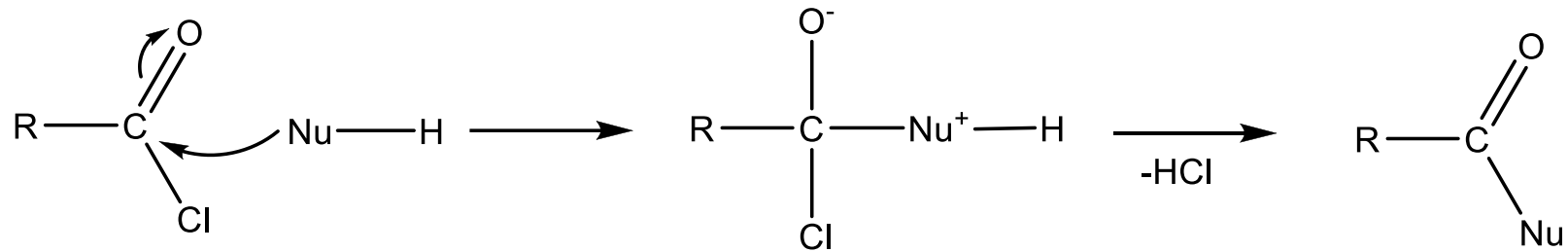
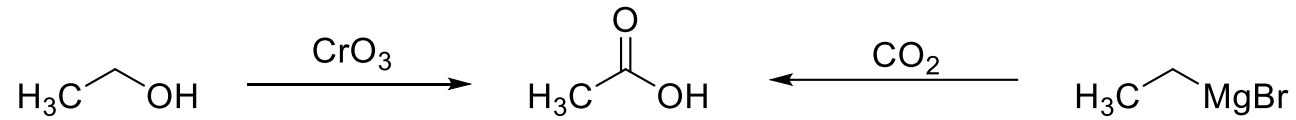
Kyselost

karboxylové kyseliny jsou méně kyselé než anorganické kyseliny

kyselost ovlivňují i případné substituenty (stejně jako u fenolů), např. kyselina trichloroctová je kyselejší než kyselina octová

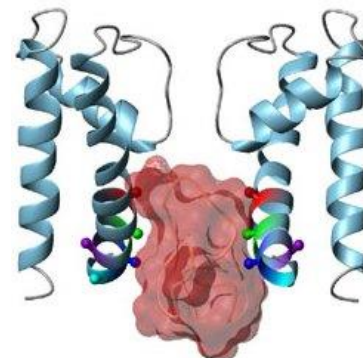
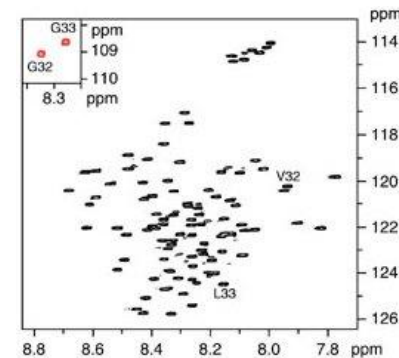
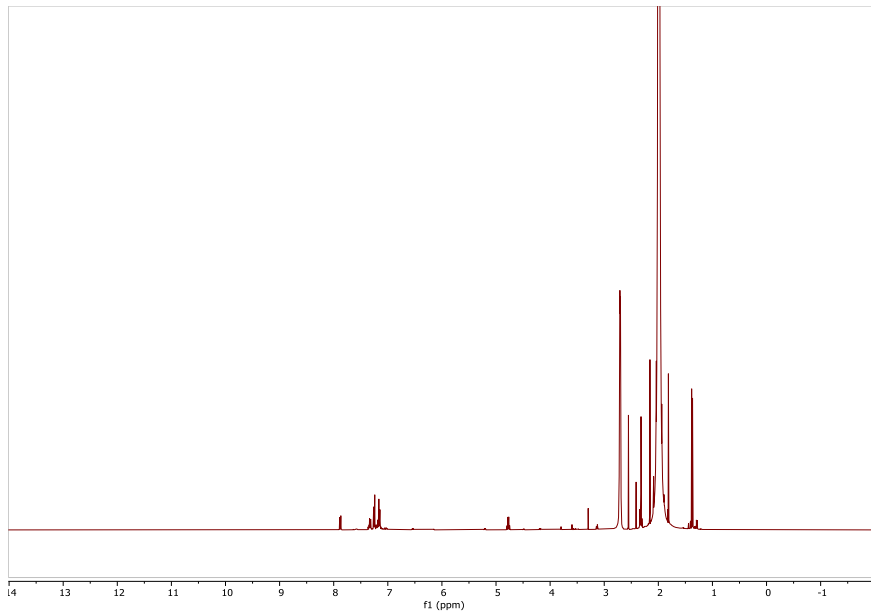


Karboxylové kyseliny



Nukleární magnetická rezonance - NMR

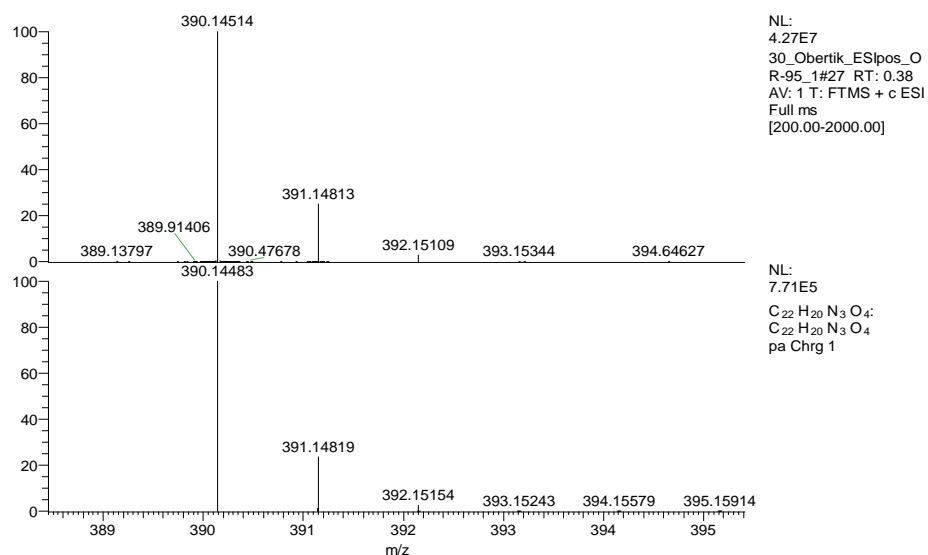
Spektroskopie nukleární magnetické resonance neboli **NMR spektroskopie** (zkratka *NMR* pochází z [angl. Nuclear magnetic resonance \(spectroscopy\)](#)) je fyzikálně-chemická metoda využívající interakce [atomových jader](#) (s nenulovým jaderným spinem, např. ^{13}C) s magnetickým polem. Zkoumá rozdělení energií jaderného spinu v magnetickém poli a přechody mezi jednotlivými spinovými stavy vyvolané působením radiofrekvenčního záření. Na základě NMR spektroskopie lze určit složení a strukturu molekul zkoumané látky i jejich množství. Moderními metodami NMR spektroskopie lze zjistit i prostorovou strukturu menších proteinů (do 25 kDa), podobně jako pomocí rentgenové strukturní analýzy.



Hmotnostní spektrometrie - MS

Hmotnostní spektrometrie (zkratka *MS* z anglického *Mass spectrometry*) je metoda analytické chemie. Hmotnostní spektrometrie pracuje s dělením podle poměru m/Q , kde m je hmotnost a Q je náboj fragmentu. Používá se pro určení hmotnosti částic, či stanovení elementárního složení vzorku nebo molekuly, a pro objasnění chemické struktury molekul, jako jsou peptidy a jiné chemické sloučeniny. Princip hmotnostní spektrometrie je založen na ionizaci chemických sloučenin, tvorbě nabitých molekul nebo fragmentů molekul a měření jejich poměru hmotnosti k náboji.

Technika má kvalitativní i kvantitativní využití. Patří mezi ně identifikace neznámých látek, určování izotopového složení prvků v molekule a stanovení struktury sloučeniny z fragmentace analytu. Další použití zahrnují kvantitativní stanovení složek ve směsích nebo studium chemie iontů v plynné fázi. Hmotnostní spektrometrie se nyní rutině používá v analytických laboratořích, které studují fyzikální, chemické nebo biologické vlastnosti chemických sloučenin.



Absorbčno emisní spektrometrie – UV/Vis

Ultrafialovo-viditelná spektroskopie (zkratka *UV/VIS spektroskopie*) je klasická metoda [analytické chemie](#) patřící mezi [elektromagnetické spektroskopické](#) metody. Je to jedna z běžných variant [spektrofotometrie](#).

V chemii se používá zejména při měření útlumu intenzity světla při průchodu roztokem podle [Lambertova–Beerova zákona](#), což při známém koeficientu absorpce měřené látky umožňuje stanovit její koncentraci v roztoku. Je obzvláště vhodná pro stanovování koncentrací organických i anorganických barviv a makromolekul. Používá se například ve [forenzní chemii](#).

Při analýze vzorků, které obsahují neznámou kombinaci látek, může být obtížné odlišit různé typy látek s podobným průběhem závislosti absorpce na [vlnové délce](#)

